AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale
SESAMES

UNIVERSITE DE METZ

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ
S.C.D.
2004 1115
S/M3 04/37
mag rouge

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Discipline : Chimie
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

Anne ROEMER

Croissance par ablation laser de films minces d'oxyde pour la réalisation de structures optiquement guidantes

Soutenue le Jeudi 16 décembre 2004 devant la Commission d'Examen composée de :

Directeur de thèse	**Eric Millon,** Professeur à l'Université de Metz.
Rapporteurs	**Guy Garry,** Ingénieur HDR, Thalès Research and Technology, Orsay. **Eric Fogarassy,** Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg.
Examinateurs	**Azzedine Boudrioua,** Maître de Conférence HDR à l'Université de Metz. **Clotilde Boulanger,** Professeur à l'Université de Metz. **Anne Dauscher,** Chargé de Recherche CNRS HDR, Ecole des Mines de Nancy.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
031 536361 2

Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser
1 Boulevard F. Arago- 57078 Metz Cedex 3 – France
Tél : 03 87 31 58 56 Fax : 03 87 31 58 51

MN 09886 1778

Ecole Doctorale
SESAMES

UNIVERSITE DE METZ

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ
S.C.D.
Entrée 2004111 S
Cote S/Mg 04/37
mag. rouge

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Discipline : Chimie
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

Anne ROEMER

Croissance par ablation laser de films minces d'oxyde pour la réalisation de structures optiquement guidantes

Soutenue le Jeudi 16 décembre 2004 devant la Commission d'Examen composée de :

Directeur de thèse	**Eric Millon,** Professeur à l'Université de Metz.
Rapporteurs	**Guy Garry,** Ingénieur HDR, Thalès Research and Technology, Orsay. **Eric Fogarassy,** Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg.
Examinateurs	**Azzedine Boudrioua,** Maître de Conférence HDR à l'Université de Metz. **Clotilde Boulanger,** Professeur à l'Université de Metz. **Anne Dauscher,** Chargé de Recherche CNRS HDR, Ecole des Mines de Nancy.

Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser
1 Boulevard F. Arago- 57078 Metz Cedex 3 – France
Tél : 03 87 31 58 56 Fax : 03 87 31 58 51

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) de l'Université de Metz dirigé par le Professeur Jean-François Muller. Je lui exprime ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour la confiance qu'il a placée en moi.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de Thèse, Monsieur Eric Millon, Professeur à l'Université de Metz pour ce qu'il m'a appris durant ces trois années de Thèse, pour ses qualités humaines, ses conseils et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

Que Messieurs Guy Garry, Ingénieur chez Thalès Research & Technology à Orsay et Eric Fogarassy, Directeur de Recherche CNRS à Strasbourg reçoivent mes sincères remerciements pour avoir accepté de juger ce travail en tant que Rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Mesdames Clotilde Boulanger, Professeur à l'Université de Metz et Anne Dauscher, Chargé de Recherche CNRS à l'Ecole des Mines de Nancy ainsi qu'à Monsieur Azzedine Boudrioua, Maître de Conférence à l'Université de Metz pour avoir accepté de faire partie de ce jury en tant qu'Examinateurs.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à plusieurs collaborations scientifiques :

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Marc Fontana au nom du Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Metz et Supelec pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire afin de pouvoir réaliser les mesures optiques. En particulier, je remercie Monsieur Azzedine Boudrioua, pour son aide et ses conseils notamment lors de la rédaction de ce manuscrit. Je ne sais comment exprimer ma gratitude à celui qui a été mon guide optique, Brice Vincent (ancien doctorant du LMOPS), qui a su faire preuve de patience en me faisant partager ses nombreuses connaissances, grâce à qui également les simulations ont pu être réalisées, le tout dans la joie et la bonne humeur.

Mes sincères remerciements vont également à toute l'équipe "parisienne" (GPS de l'Université Paris VI et LM3 de l'ENSAM), pour le chaleureux accueil qu'ils m'ont réservé

lors de chacune de mes visites, leur gentillesse et pour leur précieuse aide scientifique : Reine-Marie et Daniel Defourneau (analyses AFM) Jacques Perrière et Olivier Pons-Y-Moll (analyses RBS) ainsi que Wilfrid Seiler (analyses XRD).
Je tiens également à remercier Messieurs David Ruch et Antoine Riche du Centre de Recherche Henri Tudor à Esch/Alzette (Luxembourg) pour la collaboration que nous avons mise en place en ce qui concerne les mesures réalisées en nanoindentation.

Je suis également reconnaissante à Messieurs Gabriel Krier Ingénieur de Recherche et Lionel Vernex-Loset Ingénieur d'Etude au LSMCL pour leur aide technique et leur disponibilité tout au long de ces années.

Que Messieurs Jean-Jacques Gaumet (Maître Callagan), Benoît Maunit et Frédéric Aubriet, Maîtres de Conférence au LSMCL, soient remerciés pour leur aide et leur soutien au cours de cette Thèse dans le cadre de mes activités de monitrice.

Merci à Fidélia Boninsegna notre secrétaire pour ses conseils en tout genre, son aide administrative et son sens développé des relations humaines. Une pensée va à Martine.

Enfin, je remercie tous les gens qui m'ont aidée, supportée, encouragée ou accompagnée durant ces trois années : Otman et Laurent (ainsi que leur scanner !!!!!), Benoit (BenCo), Marco (MPF), Rachel (ex ATER ; future ex « coloc » pro), David (Dav Ruchage), Eric (Mister Gemmes), Vincent (Vinceos), Brico (el buzzardino), Natacha (Coucou Copine !!) Jérôme (Jé, in the pocket!), Pierre (Petrus), Marc (alors le japonais...), Gilles (débogueur), Jérémie (Mr Kodak), Audrey (Miss Camping), Guillaume (Guigui), Séb (limougeard par interim), Paul (p'tit nouveau), le boy's band de L'IPEM (Eric D, James, Jean-Luc et Pascal) et toutes celles et ceux que j'aurais oubliés !!!!

Liste des acronymes

Techniques

AFM : Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)
APB : Accord de Phase par Biréfringence
APDM : Accord de Phase par Dispersion Modale
CCD : Charge Coupled Device (dispositif à transfert de charge)
FWHM : Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur)
GSH : Génération de Second Harmonique
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur par organo-métalliques)
N_{eff} : indice effectif
n_e : indice extraordinaire
n_o : indice ordinaire
ONL : Optique Non Linéaire
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur assité par plasma)
PLD : Pulsed Laser Deposition (dépôt par laser pulsé)
QAP : Quasi Accord de Phase
RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy (spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford)
RUMP: Rutherford Universal Manipulation Program (programme de manipulation universelle Rutherford)
TE : Transverse Electrique
TM : Transverse Magnétique
XRD : X-Ray Diffraction (diffraction des rayons X)

Matériaux

BBO : $Ba_2B_2O_4$
BNN : $Ba_2NaNb_5O_{15}$
GdCOB : $GdCa_4O(BO_3)_3$
GGG : $Gd_3Ga_5O_{12}$
KTN : $KTa_{1-x}Nb_xO_3$
LBO : LiB_3O_5
LN : $LiNbO_3$
PT : $PbTiO_3$
PLT : $(Pb_xLa_{1-x})TiO_3$
PLZT : $(Pb_yLa_{1-y})(Zr_xTi_{1-x})O_3$
PZT : $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$
SBN : $Sr_{1-x}Ba_xNbO_6$
SCNN : $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$
YAG : $Y_3Al_5O_{12}$

Table des Matières

Introduction générale 1

Chapitre I Optique linéaire et non linéaire : éléments de théorie 4

I. Les bases de la propagation guidée 4

I.1. Principes de base : introduction de la notion d'indice de réfraction 4

I.2. Guide d'onde plan 7

I.3. Loi de propagation dans les guides d'onde plan à saut d'indice 8

I.4. Equation de propagation des modes guidés ou équation de dispersion 10

I.5. Variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du guide 13

I.6. Technique de couplage dans les guides d'onde 14

I.6. 1. Le couplage par la tranche 15

I.6. 2. Le couplage par biseau 15

I.6. 3. Le couplage par réseau 15

I.6. 4. Le couplage par prisme 16

I.7. Mise en évidence des propriétés d'optique guidée et mesure des paramètres optogéométriques 16

I.7. 1. La spectroscopie des lignes noires 16

a) Dispositif expérimental 17

b) Principe 18

I.8. Pertes optiques dans les guides d'onde 20

I.8. 1. Les pertes par radiation 20

I.8. 2. Pertes par absorption 20

I.8. 3. Pertes par diffusion 21

I.8. 4. Mesure des pertes dans les guides d'onde 21

a) Mesure des pertes par couplage-découplage par la tranche. 22

b) Mesure des pertes par couplages par prisme 22

c) Mesure des pertes par imagerie de surface 23
II. Optique non linéaire 25
II.1. Généralités 25
II.2. Effet non linéaire du second ordre : la génération de second harmonique ou « doublage de fréquence » 27
II.3. Accord de phase 32
II.3. 1. Réalisation de génération de second harmonique 34
a) Accord de phase par biréfringence (APB) [Giordmaine 1962 ; Maker 1962] 34
b) Le quasi accord de phase (QAP) 35
c) Accord de phase par dispersion modale. 36
Conclusion 36
Références bibliographiques 37

Chapitre II Les couches minces pour l'optique 38
I. Etat de l'art sur les matériaux pour l'optique 38
I.1. Les borates 40
I.2. Les semi-conducteurs 41
I.3. Matériaux laser 42
I.4. Matériaux ferroélectriques 43
I.4.1. $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ 45
I.4.2. $KNbO_3$, $KTaO_3$, $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN) 48
I.4.3. $Sr_{1-x}Ba_xNbO_6$ (SBN), $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ (SCNN), $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) 48
I.4.4. $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PZT), $(Pb_x,La_{1-x})TiO_3$(PLT) et $(Pb_y,La_{1-y})(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PLZT) 49
I.5. Bilan 50
II. Le titanate de plomb : propriétés et intérêt 51
II.1. Propriétés physico-chimiques 51
II.1.1. La structure perovskite 51
II.1.2. Le titanate de plomb 52
II.2. Propriétés optiques du $PbTiO_3$ 55
II.3. $PbTiO_3$ en couche mince 58
II.3.1. Croissance de films minces par CVD, pulvérisation radio fréquence, sol-gel etc 58

II.3.2. Croissance de films minces de $PbTiO_3$ par ablation laser 63
II.3.3. Films minces de $PbTiO_3$ à propriétés optiques 64
Conclusion 66
Références bibliographiques 68

Chapitre III Croissance de couches minces par ablation laser : dispositif expérimental et techniques de caractérisation 72
I. Eléments théoriques de l'ablation laser 72
I.1. Historique 72
I.2. L'interaction laser matière et la « pulsed-laser deposition » 73
I.3. Formation et expansion du plasma 77
I.3. 1. Formation de la couche de Knudsen [Kelly 88 ; Kelly 90] 77
I.3. 2. Expansion du plasma 78
I.4. Croissance du film mince 80
I.4. 1. Croissance de Volmer-Weber (par îlots) 80
I.4. 2. Croissance de Frank-van der Merwe (couche par couche) 81
I.4. 3. Croissance de Stranski-Krastinov (mixte) 82
I.5. Influence des paramètres de croissance (température, pression, substrat) 83
I.5. 1. Influence de la pression d'oxygène et de la température du substrat 84
I.5. 2. Influence des paramètres laser 86
II. Partie expérimentale 88
II.1. Le laser. 88
II.2. L'enceinte. 89
II.3. Les cibles de $PbTiO_3$ utilisées 91
II.4. Le choix du substrat 92
II.5. Conduite d'une expérience. 95
II.6. Avantages et inconvénients de la technique. 96
III. Techniques de caractérisation des films minces. 98
III.1. Microscopie optique 99
III.2. Microscopie à force atomique (AFM). 100
III.2. 1. Historique 100
III.2. 2. Principe 100

III.3. Analyse par faisceau d'ions : spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) ... 102
III.3. 1. Principe ... 103
III.3. 2. Canalisation d'ions. ... 107
III.4. Diffraction des rayons X. ... 110
III.4. 1. Etat cristallin et orientation des films. ... 110
a) Films amorphes et films d'orientation aléatoire. ... 110
b) Films orientés. ... 113
III.4. 2. Techniques de diffraction des rayons X utilisées ... 116
a) Historique ... 117
b) Description du montage en géométrie Bragg-Brentano (ou θ/2θ) : ... 117
c) Le balayage en ω (rocking curve). ... 118
d) Diffraction asymétrique et figure de pôle. ... 120
III.5. Spectrométrie UV-Visible ... 122
III.6. Nanoindentation ... 123
III.6. 1. Principe du test de nano indentation ... 123
III.6. 2. Méthode de Oliver et Pharr ... 124
a) Description générale ... 124
b) Courbe charge-déplacement ... 125
c) Détermination de *E* et *H* à la décharge ... 126
d) Mesures dynamiques ... 127
e) Calibrage ... 128
Conclusion ... 129
Références bibliographiques ... 130

Chapitre IV $Pb_xTi_yO_z$ / Quartz ... 133
Introduction ... 133
I. Propriétés morpho-structurales des films ... 134
I.1. Films obtenus à 550°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène ; 700°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène et 600°C sous 0,15 mbar (15 Pa) d'oxygène ... 134
I.2. Film obtenu à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène ... 138
II. Propriétés optiques des films minces de « PT »/quartz ... 141
II.1. Guidage optique. ... 142

II.2. Pertes optiques 143
Conclusion 148
Références bibliographiques 149

Chapitre V $PbTiO_3$ / MgO 150
Introduction 150
I. Composition des films 151
I.1. Influence de la pression d'oxygène 152
I.2. Influence de la température du substrat 154
II. Analyses structurales 156
II.1. Influence de la température du substrat et de la pression d'oxygène 161
II.2. Conséquence sur l'orientation des films 166
II.3. Désorientation des cristallites 167
II.4. Epitaxie des films minces 169
III. Morphologie de surface et taille des cristallites 175
IV. Propriétés optiques des films PT/MgO 180
IV.1. Propriétés optique linéaire 180
IV.1.1 Propriétés guidantes 180
a) Etude de la couche orientée majoritairement selon l'axe « c » 182
b) Etude de l'anisotropie sur un film orienté a-axis 187
c) Etude de l'anisotropie sur un film orienté à 58% selon l'axe « c » 188
IV.1.2 Mesure des pertes 191
IV.2. Propriétés optiques non linéaires : simulations de la génération de second harmonique dans $PbTiO_3$ 192
IV.2.1 Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde : équation de Sellmeier 192
IV.2.2 Accord de Phase par Biréfringence (APB) 194
IV.2.3 Le Quasi Accord de Phase (QAP) 195
IV.2.4 Accord de phase par dispersion modale (APDM) 197
IV.2.5 Bilan 203
V. Nanoindentation 203
V.1. Module de Young et dureté : définitions 204
V.2. Mesures et résultats 205

V.2.1 Démarche expérimentale 205
V.2.2 Substrat de MgO 207
V.2.3 Cible $PbTiO_3$ 208
V.2.4 Echantillons PT91 et PT92 209
Conclusion 214
Références bibliographiques 215

Conclusion générale 217

Nouveau Chapitre de la Thèse : « Valorisation des compétences » 220

Annexes

Publications

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec l'avènement des lasers, différents effets optiques nouveaux dépendant de l'intensité de la lumière ont été mis en évidence, regroupés sous le terme générique « d'optique non linéaire ». Le développement concomitant à la fois des dispositifs lasers et des télécommunications, que les opérateurs souhaiteraient tout optique, conduit à rechercher des matériaux toujours plus efficaces ou à améliorer ceux existant.

Même si l'intérêt d'une technologie non linéaire en configuration guidée est incontestable, son développement était longtemps freiné par des problèmes techniques liés à la réalisation des guides. Les composants utilisés en optique non linéaire intégrée présentent plusieurs avantages par rapport aux dispositifs réalisés « en volume » : un renforcement de l'interaction non linéaire dû au confinement de la lumière sur de longues distances de propagation, une plus grande stabilité du fait du caractère monolithique des dispositifs, un faible encombrement et une parfaite intégrabilité dans les systèmes de télécommunication.

Une source de lumière cohérente qui peut être facilement couplée à une fibre et utilisée en optique intégrée représente un des composants essentiels des dispositifs optiques. Le développement de la miniaturisation, des lasers compacts générant un faisceau dans le visible et l'infrarouge et compatible avec les fibres et l'optique intégrée, sont très intéressants du point de vue scientifique. Durant les dernières années, les diodes lasers sont devenues des sources compactes puissantes et performantes. Cependant, la qualité du faisceau de la diode laser n'atteint généralement pas celle des lasers à l'état solide. Cet inconvénient peut être surmonté en utilisant des structures ou canaux guidants plans actifs comme générateurs lasers. Ce type de composants optoélectroniques est appelé un laser guide d'onde planaire.

Les guides d'ondes planaires actifs et passifs appartiennent à des composants très prometteurs de l'optique intégrée et de l'optoélectronique pour la génération de signaux visible et infrarouge et pour le développement d'une nouvelle génération dans la technologie de l'optique intégrée dans laquelle les sources, les structures non-linéaires, les détecteurs et les guides d'ondes électroniques seront produits sur un même substrat. Pour cette raison, les guides d'ondes plans et canaux ont connu un grand intérêt durant les dernières années.

Le transfert de technologie passe indéniablement par la réalisation de couches minces de grande qualité sur des substrats adaptés aux dispositifs optoélectroniques. De ce fait, le choix du matériau à déposer ainsi que le substrat à utiliser relève d'une importance considérable. Le titanate de plomb $PbTiO_3$ (PT) est un matériau qui présente des coefficients

optiques non linéaires élevés. Cependant, son utilisation en optique n'est que sporadique malgré le nombre important d'articles publiés sur ce matériau. Le dépôt par ablation laser pulsé (ou PLD : pulsed-laser deposition) permet le transfert congruent des espèces de la cible vers le substrat et est particulièrement bien adapté pour la croissance de matériaux de structure et de composition complexes. La PLD possède en outre l'avantage de permettre la croissance de couches minces de bonne qualité cristalline et morphologique sur des substrats présentant un désaccord de maille important avec le matériau à déposer.

Le but de ce travail de Thèse a été de mettre à profit la technique de croissance par ablation laser pour la synthèse de films minces de $PbTiO_3$ sur des substrats intégrables à la technologie silicium (quartz et MgO). Tout l'enjeu de ce travail réside dans le contrôle de la cristallinité, de la composition et de la morphologie de surface des couches afin de pouvoir réaliser des guides d'ondes de bonne qualité optique en conservant les coefficients optiques du matériau massif et en minimisant les pertes optiques. En effet, l'utilisation de structure 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 laser intense en sortie. Ceci est conditionné par les pertes optiques, majoritairement dues aux phénomènes de diffusion aux interfaces (en particulier l'interface film/air). Il semble que les macroparticules telles que les gouttelettes ou les morceaux de cible pouvant être produites lors de l'élaboration de ces structures soient avec la rugosité de surface, la principale source de pertes. La diminution de ces pertes optiques passe donc indéniablement par la maîtrise des conditions de croissance des films minces.

Ainsi, dans la première partie de ce manuscrit, nous verrons les bases physiques de la propagation d'un faisceau lumineux dans une structure solide et les conditions à remplir afin de pouvoir guider la lumière. Nous introduirons les notions de modes guidés ainsi que les pertes optiques qui leur sont associées. Nous nous attacherons également à exposer les lois de l'optique linéaire et non linéaire appliquées à la génération de second harmonique ainsi que les techniques utilisables pour réaliser le doublage de fréquence dans le cas d'un matériau ferroélectrique sous forme de film mince.

Afin de situer plus précisément notre travail dans le contexte scientifique et international, le chapitre II fait état des matériaux les plus communément utilisés en optique. Ceci nous permettra de faire le point sur les propriétés et l'intérêt de l'utilisation du titanate de plomb en y rappelant ses caractéristiques physico-chimiques et optiques.

Dans la troisième partie de ce mémoire, les principes fondamentaux de l'ablation laser associés à la croissance de couches minces seront relatés et nous passerons en revue les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées au cours de ce travail.

L'avant dernier chapitre est consacré à l'étude des films minces réalisés sur substrat de quartz, fort prometteur pour l'intégration à la technologie silicium actuelle. Nous commenterons les résultats obtenus sur ces films minces tant d'un point de vue de leur qualité cristalline et morphologique, qu'optique.

Enfin, le chapitre V expose les résultats obtenus sur substrat de MgO. Nous présenterons les études réalisées en fonction des conditions de croissance des films minces (température, pression) afin d'optimiser la qualité morpho-structurale des couches. Les propriétés de guide d'onde seront présentées en fonction de l'orientation cristallographique des films minces, ainsi que les simulations réalisées dans le but de générer la seconde harmonique d'un faisceau laser. Si les propriétés physico-chimiques (composition, qualité cristalline, morphologie, rugosité de surface) des couches minces déterminent généralement leurs capacités à être utilisées de manière active (propriétés électriques, magnétiques, optiques etc), les propriétés mécaniques sont indissociables d'une éventuelle application car elles conditionnent la tenue mécanique et la résistance dans le temps du composant. Peu d'études relatives à cet aspect sont développées sur les couches minces en parallèle des propriétés d'usage (i.e. optique dans notre cas). C'est pourquoi nous avons réalisé des tests en nanoindentation sur les couches PT/MgO afin de déterminer le module de Young et la dureté de ces films minces.

Chapitre I

Chapitre I Optique linéaire et non linéaire : éléments de théorie

Un des principaux buts de l'optoélectronique est l'utilisation de photons comme entités élémentaires d'information, à l'instar de l'électron dans les circuits intégrés électroniques. Pour cela, il faut donc pouvoir transporter les photons d'un endroit du circuit où ils ont été traités à un autre endroit où ils subiront une autre opération logique ou analogique.

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à rappeler dans un premier temps les principes optiques que nous avons utilisés. Ainsi, nous verrons pourquoi et comment une onde électromagnétique se propage dans un milieu diélectrique, et introduirons notamment l'équation de propagation des modes guidés. Nous aborderons également les différents types de pertes optiques possible et enfin, puisque tel est l'objectif final de notre travail, nous introduirons comment à partir d'une onde à la pulsation ω, nous pouvons générer une onde doublée en fréquence, et ce, dans un matériau massif ainsi que dans des dispositifs intégrés tels que les films minces.

I. Les bases de la propagation guidée

I.1. Principes de base : introduction de la notion d'indice de réfraction

La lumière se propage dans les milieux diélectriques à une vitesse donnée. Cette vitesse, caractéristique du milieu traversé, détermine l'indice de réfraction n(λ) à une longueur d'onde λ donnée. On définit cet indice par la relation :

$$n(\lambda) = \frac{c}{V} \qquad \textit{Équation I-1}$$

Avec c : vitesse de la lumière dans le vide

V : vitesse de la lumière dans le milieu.

Le concept sans doute le plus important à considérer dans le guidage de la lumière, est la réfraction et la réflexion de la lumière à l'interface de deux milieux d'indices de réfraction n_1 et n_2.

On considère un milieu d'indice n_1, et un milieu d'indice n_2 (Figure I-1). Le faisceau incident subit à la fois une réflexion et une réfraction à l'interface n_1/n_2. Les angles du faisceau réfléchi et du faisceau transmis sont fonction de l'angle d'incidence et du rapport des indices des deux milieux n_1/n_2.

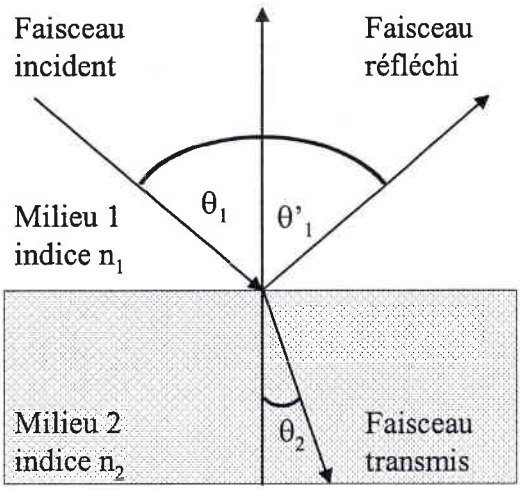


Figure I-1 : transmission et réflexion d'un faisceau lumineux.

L'angle du faisceau réfléchi est égal à l'angle du faisceau incident. L'angle du faisceau transmis suit la loi de Snell-Descartes qui est donnée par la relation:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \qquad \textit{Équation I-2}$$

Dans le cas où $n_1 > n_2$, l'augmentation de l'angle θ_1 fait croître θ_2 jusqu'à une valeur θ_1 limite pour laquelle l'angle $\theta_2 = \pi/2$. Lorsque θ_1 est supérieur à la cette valeur limite donnée par l'équation I-3, le faisceau incident est totalement réfléchi.

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \qquad \textit{Équation I-3}$$

où θ_c est l'angle critique

Les matériaux peuvent appartenir à trois catégories en fonction de leurs caractéristiques d'indices : les composés isotropes, les composés uniaxes et les composés biaxes.

Les matériaux isotropes de par leur symétrie ont les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace. Ils possèdent un indice de réfraction unique noté n (exemple : MgO).

Les composés uniaxes possèdent une structure cristalline présentant une symétrie, ce qui engendre une égalité de 2 des 3 indices principaux. Leurs indices sont notés n_o (indice ordinaire) et n_e (indice extraordinaire). C'est le cas des cristaux à maille rhomboédrique, tétragonale et hexagonale. Ces milieux n'ont plus qu'un seul axe optique d'où leur nom et les nappes des surfaces caractéristiques sont l'une sphérique et l'autre elliptique comme en témoigne la Figure I-2. Les milieux uniaxes se divisent encore en deux sous catégories :

- Les milieux uniaxes négatifs (comme le quartz et le titanate de plomb) : $n_e < n_o$;
- Les milieux uniaxes positifs : $n_e > n_o$.

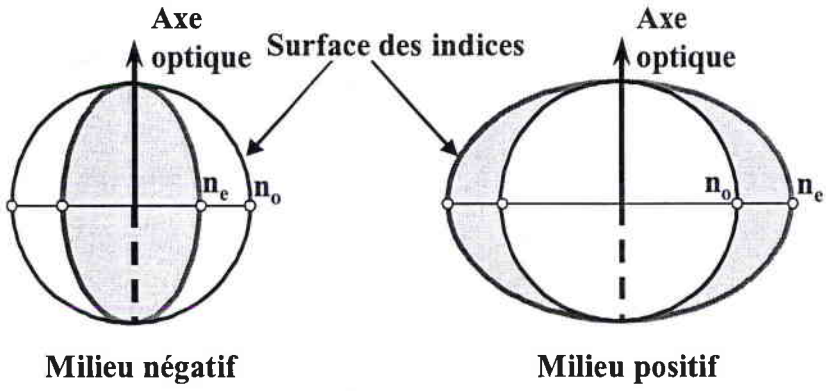


Figure I-2 : surface des indices dans les milieux uniaxes.

Enfin, les matériaux biaxes possèdent trois indices de réfraction différents et de ce fait, possèdent donc des propriétés différentes dans toutes les directions de l'espace. Leurs indices sont notés n_x, n_y et n_z.

Après ces quelques brefs rappels sur les principes de base de l'optique, nous allons désormais appliquer les lois de l'optique à un guide d'onde plan.

I.2. Guide d'onde plan

Un guide d'onde plan est constitué d'un milieu diélectrique d'épaisseur "d" et d'indice n_g, limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat (en général l'air) d'indices respectifs n_{sub} et n_{air} inférieurs à n_g (Figure I-3).

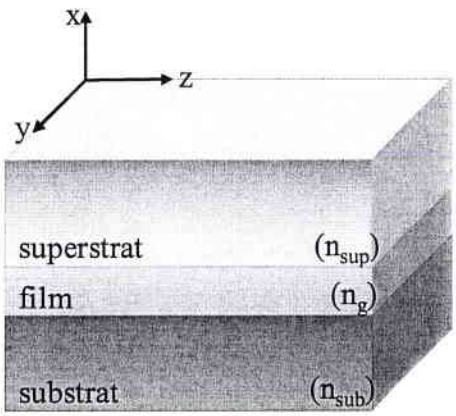


Figure I-3 : schéma d'un guide d'onde plan.

Ces guides d'onde peuvent avoir un indice de réfraction ayant un profil à saut d'indice (n_g est constant sur toute l'épaisseur : Figure I-4 a) ou à gradient d'indice (n_g varie avec la profondeur : Figure I-4 b). Bien souvent, ce sont les techniques de réalisation de ces guides qui déterminent leurs profils d'indice:

- Les couches minces déposées sur un substrat conduisent généralement à des guides à saut d'indice (Figure I-4 a).
- Les modifications locales de l'indice de réfraction dans un monocristal donnent des guides à gradient d'indice (Figure I-4 b).

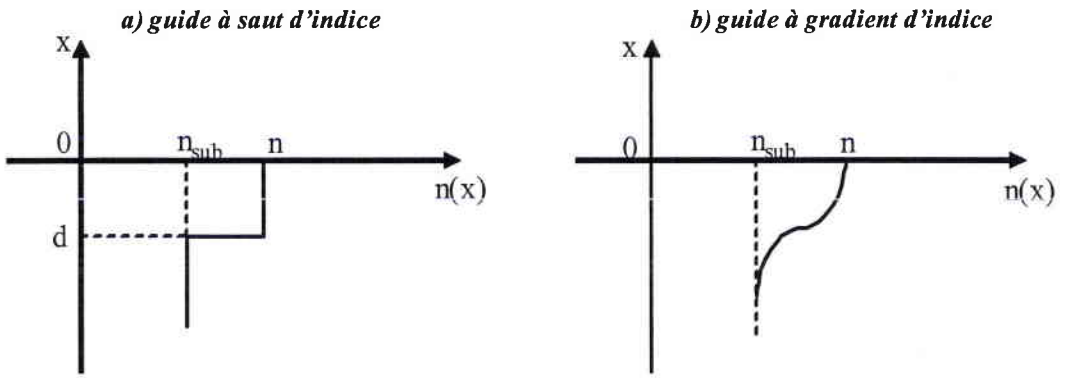


Figure I-4: profils d'indice de réfraction des guides d'onde en fonction de la profondeur x.

Si l'on choisi de traiter la propagation d'une onde dans un guide par la théorie des rayons, la lumière suivra une trajectoire curviligne dans un guide à gradient d'indice, tandis que dans un guide à saut d'indice, la lumière suivra une trajectoire rectiligne.

Dans la suite de ce travail, nous nous attacherons à l'étude des phénomènes de propagation dans un guide à saut d'indice.

I.3. Loi de propagation dans les guides d'onde plan à saut d'indice

L'étude rigoureuse de la propagation de la lumière dans un guide se fait à partir des équations de Maxwell. Nous nous contenterons ici d'en présenter une étude approchée, basée sur l'optique géométrique, qui présente l'avantage de fournir une description simple, mais correcte, de la propagation guidée de la lumière. Le processus de guidage de la lumière peut être abordé de manière simplifiée par le modèle du rayon optique.

La réflexion partielle ou totale du rayon lumineux à l'intérieur du guide est gouvernée par la loi de Descartes, comme nous l'avons évoqué précédemment.

Ainsi, à partir de ce phénomène de réflexion totale sur les deux interfaces (film-air et film-substrat), nous pouvons définir deux angles critiques θ_{air} et θ_{sub} tels que :

$$\theta_{air} = arcsin\frac{n_{air}}{n_g} \qquad \text{à l'interface film-air} \qquad \textit{Équation I-4}$$

$$\theta_{sub} = arcsin\frac{n_{sub}}{n_g} \qquad \text{à l'interface film-substrat} \qquad \textit{Équation I-5}$$

Le rayon est guidé lorsque son angle d'incidence par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques θ_{air} et θ_{sub}.

- Modes d'air : si $\theta < \theta_{air}$.

Dans ce cas, il n'y a pas de réflexion totale sur l'interface air-film (Figure I-5). Il n'y a pas de confinement de la lumière dans ce milieu, les conditions de réflexion totales ne sont pas satisfaites et la lumière est « perdue » dans le superstrat.

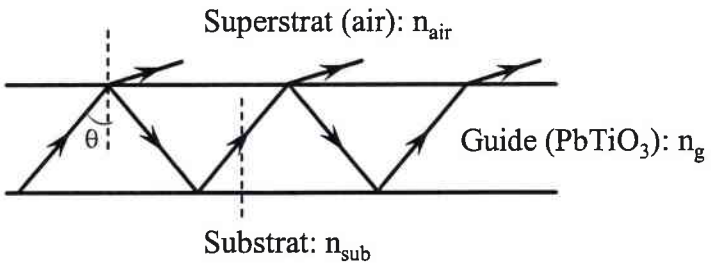


Figure I-5 : modes d'air.

- Modes du substrat : si $\theta_{air} < \theta < \theta_{sub}$,

Il n'y a pas de réflexion totale sur l'interface substrat-film, ces modes sont appelés modes du substrat ou modes fuyants (Figure I-6).

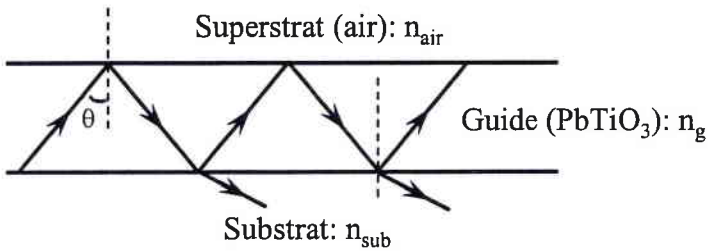


Figure I-6 : modes du substrat.

- Modes guidés : si $\theta > \theta_{sub}$.

L'onde lumineuse est alors totalement réfléchie aux deux interfaces film-air et film-substrat. La lumière est confinée dans le guide d'onde: ce sont des modes guidés (Figure I-7).

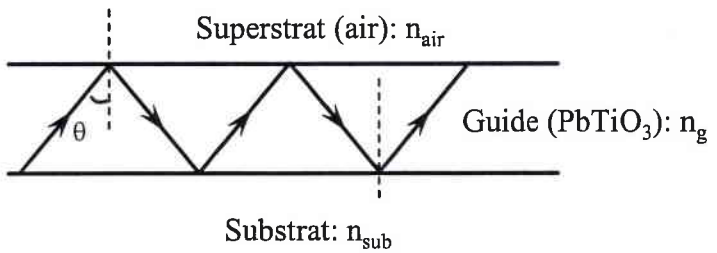


Figure I-7 : modes guidés.

Dans la suite de ce travail, nous allons nous intéresser aux modes guidés, qui permettent la propagation de la lumière dans le guide d'onde de titanate de plomb.

I.4. Equation de propagation des modes guidés ou équation de dispersion

La lumière est une onde électromagnétique. Elle possède deux composantes perpendiculaires à sa direction de propagation (Figure I-8):

- un champ électrique $\vec{E}$
- un champ magnétique $\vec{H}$

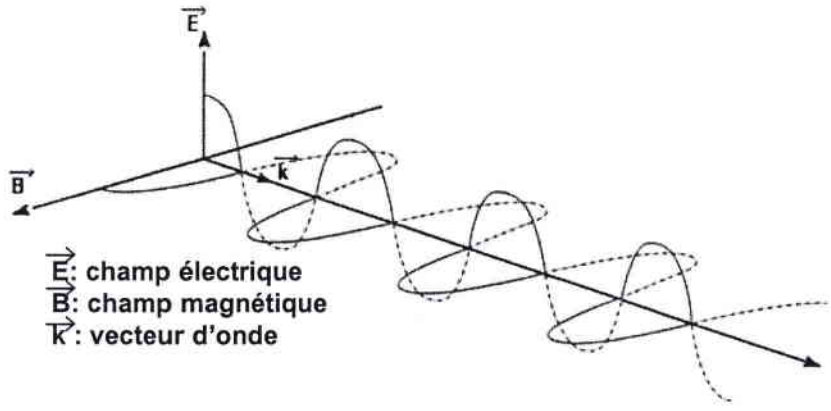


Figure I-8 : onde électromagnétique.

Ainsi, suivant la polarisation de l'onde électromagnétique (Figure I-9), deux types de propagation peuvent être obtenus :

- en mode TE (Transverse Electrique): le vecteur champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau ;
- en mode TM (Transverse Magnétique): le vecteur champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau.

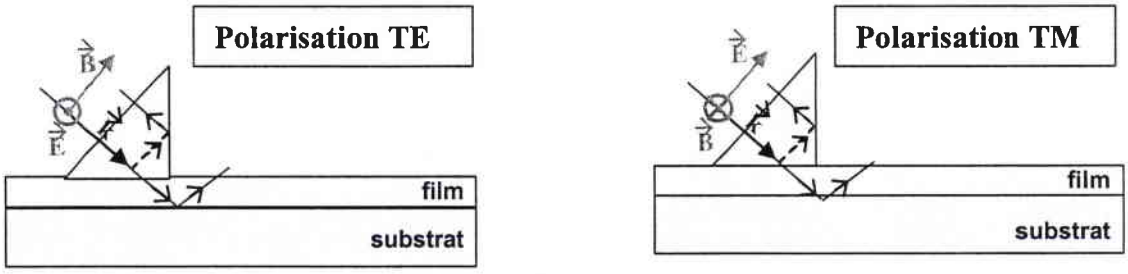


Figure I-9 : polarisation TE et TM.

Les ondes planes associées aux rayons totalement réfléchis interfèrent. Parmi tous les angles d'inclinaison, certains correspondent à la condition d'accord de phase entre les ondes successives qui crée des interférences constructives tout le long de l'axe de propagation : ce sont les modes guidés. Il y a donc un nombre limité de modes guidés.

Chaque mode se propage en voyant un indice dit indice effectif (N_{eff}) dont la valeur est comprise entre l'indice de réfraction du substrat et l'indice réel du guide, c'est-à-dire, telle que : $n_{sub} < N_{eff} < n_g$.

Ces solutions discrètes sont imposées par les conditions d'interférences constructives qui interviennent lors de la propagation dans le guide. Si l'on considère le phénomène de réflexion totale (Figure I-10), les vecteurs d'onde k_i et k_r respectivement reliés aux ondes incidente et réfléchie se décomposent selon leur composante selon x et z telle que:

$$ki_x = kn_g \sin(\theta) \qquad \textit{Équation I-6}$$

$$ki_z = kn_g \cos(\theta) \qquad \textit{Équation I-7}$$

Il en est de même pour k_r:

$$kr_x = kn_g \sin(\theta) \qquad \textit{Équation I-8}$$

$$kr_z = -kn_g \cos(\theta) \qquad \textit{Équation I-9}$$

avec k : module du vecteur d'onde dans le vide.

θ est l'angle que fait le vecteur d'onde avec la normale à l'interface cœur/milieu environnant.

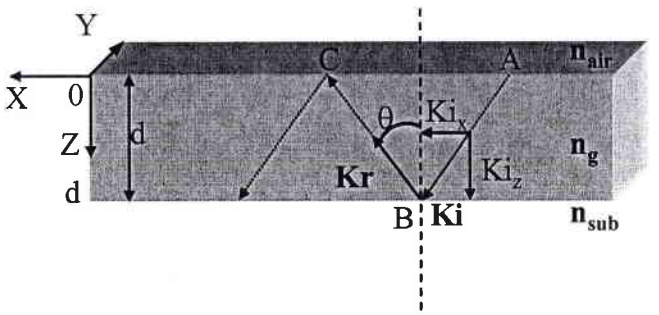


Figure I-10:schéma de la propagation guidée.

D'autre part, les modes guidés sont caractérisés par leur constante de propagation β qui est définie par :

$$\beta = \frac{\omega}{v_p} = k_0 n_g \sin\theta_m = k_0 N_{eff} \qquad \textit{Équation I-10}$$

où ω est la pulsation de l'onde, k_0 la valeur absolue du vecteur d'onde, n_g l'indice de réfraction du guide ($PbTiO_3$ dans notre cas) et v_p la vitesse de phase du mode guidé. θ ne prend que des valeurs discrètes correspondant aux angles de propagation des modes guidés. La constante de propagation normalisée – ou indice effectif du mode m – est définie par :

$$N_{eff} = \frac{\beta}{k_0} = n_g \sin\theta_m \qquad \textit{Équation I-11}$$

C'est grâce à cette équation que nous déterminerons l'indice effectif de chaque mode guidé à partir des positions angulaires (angles synchrone θ_m) obtenues en spectroscopie des lignes noires qui sera présentée par la suite.

Si l'on s'intéresse plus attentivement à la Figure I-10, on constate qu'entre le point A et le point C du parcours de l'onde, celle-ci a accumulé un déphasage de 2.k.d.ncos(θ). De plus, à la réflexion à chaque interface se rajoute un déphasage qui est fonction de la polarisation (TE ou TM). La propagation au sein de notre guide n'est donc possible que si le déphasage total est égal à un nombre entier de fois 2π. C'est cette condition couplée à la condition sur les indices effectifs vue précédemment qui détermine les modes guidés. On arrive ainsi à l'équation I-12 de dispersion des modes guidés:

$$\frac{2\pi}{\lambda} d\sqrt{n_g^2 - N_{eff}^2} = \phi_{air-g} + \phi_{g-sub} + m\pi \qquad \textit{Équation I-12}$$

où m représente l'ordre du mode de propagation (entier naturel)

N_{eff} représente l'indice effectif du mode solution,

d est l'épaisseur du guide et :

$$\phi_{g-I} = Arc\tan\left[\left(\frac{n_g}{n_I}\right)^{2\rho}\left(\frac{N_{eff}^2 - n_I^2}{n_g^2 - N_{eff}^2}\right)\right]^{1/2} \qquad \textit{Équation I-13}$$

avec I = *air* ou *sub*

ρ = 0 en TE

ρ = 1 en TM

Cette équation de propagation des modes guidés sera un outil essentiel dans toute l'étude des guides de titanate de plomb et possède une importance considérable. En effet, c'est à partir de cette équation que nous allons pouvoir déterminer les indices de réfraction et remonter à l'épaisseur des guides à partir des résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie des lignes noires.

L'équation de dispersion des modes du guide plan, dans laquelle « m » représente l'ordre du mode, montrent que la propagation dans le guide ne se fait que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation β. On appelle alors mode guidé TE (ou TM), toute onde dont la constante de propagation β est solution de l'équation de dispersion des modes TE (ou TM).

Le guide est monomode s'il n'admet qu'un seul mode guidé et multimode s'il admet plusieurs modes. Cette caractéristique du guide (monomode ou multimode) dépend de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur du guide, la différence d'indice entre le guide et le substrat et la longueur d'onde du laser utilisé.

I.5. Variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du guide

Grâce aux équations de dispersions modales établies dans le paragraphe précédent pour les modes TE et TM, nous pouvons établir les courbes traduisant la variation des indices effectifs en fonction de l'épaisseur de notre guide, et ce, à une longueur d'onde donnée et pour des valeurs d'indices de réfraction du substrat et de la couche connues.

L'équation I-14 est l'équation générale que nous avons établie dans le paragraphe I.4., et qui va nous permettre de réaliser les courbes N_{eff}= f(d) en mode TE et TM.

$$\frac{2\pi}{\lambda} d\sqrt{n_g^2 - N_{eff}^2} - Arc\tan\left(\frac{n_g^2}{n_{sub}^2}\right)^{\rho}\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_{sub}^2}{n_g^2 - N_{eff}^2}} - Arc\tan\left(\frac{n_g^2}{n_{air}^2}\right)^{\rho}\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_{air}^2}{n_g^2 - N_{eff}^2}} = m\pi$$

Équation I-14

où ρ=0 en TE

ρ=1 en TM

La Figure I-11 présente la variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur d'un guide de titanate de plomb sur MgO en modes TE et TM respectivement.

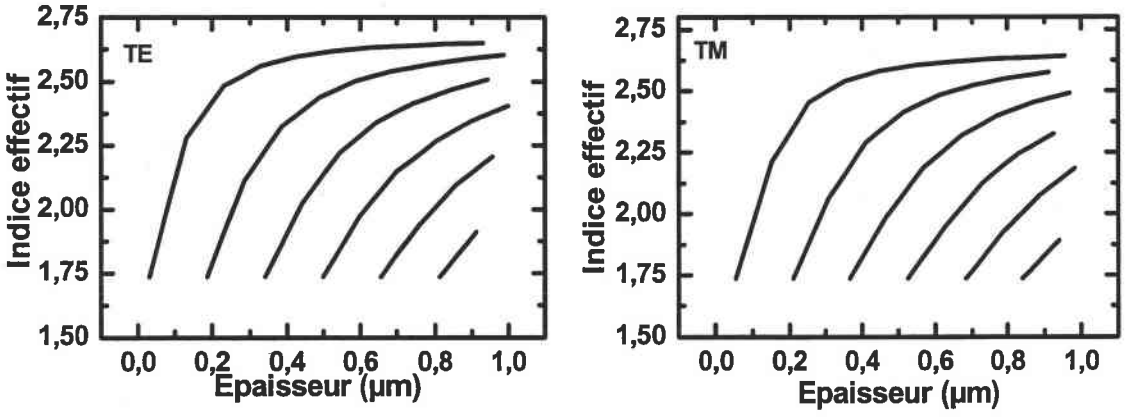


Figure I-11 : variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du guide.

Nous remarquons sur la Figure I-11 qu'en dessous d'une certaine épaisseur, il y a absence de mode guidé. Cette épaisseur porte le nom d' « épaisseur de coupure ».

D'autre part, nous remarquerons que les valeurs d'indices effectifs, que ce soit en polarisation TE ou TM, sont toujours comprises entre les valeurs des indices de réfraction de la couche et du substrat. Ainsi pour nos couches de $PbTiO_3$ (PT) sur quartz ou sur MgO, l'indice effectif vu par un mode guidé sera compris entre :

	Substrat :			Couche PT :	
$PbTiO_3$/Quartz :	1,552	<	N_{eff}	< 2,668	(en polarisation TE),
	1,543	<	N_{eff}	< 2,659	(en polarisation TM).
$PbTiO_3$/MgO :	1,735	<	N_{eff}	< 2,668	(en polarisation TE),
	1,735	<	N_{eff}	< 2,659	(en polarisation TM).

I.6. Technique de couplage dans les guides d'onde

Voici une description succincte des différents modes d'injection de la lumière dans un guide d'onde afin de pouvoir exciter les modes guidés.

I.6. 1. Le couplage par la tranche

Le couplage par la tranche peut s'effectuer à partir d'une source laser, d'une fibre optique ou d'un autre guide. Son principe est simple: le faisceau incident est focalisé sur une section droite du guide d'onde. Le transfert de l'énergie du faisceau incident à un mode guidé est obtenu en adaptant le champ $\vec{E}$ (ou $\vec{H}$) du faisceau et celui du mode guidé. Notons que cette technique ne permet pas de sélectionner un seul mode guidé puisqu'elle excite tous les modes simultanément. De plus, la mise en œuvre de ce type de couplage est assez délicate car il est nécessaire de posséder une tranche parfaitement polie, lisse, plane, et dépourvue de toute rugosité qui induirait de nombreuses pertes au niveau du faisceau incident, voire rendrait impossible le couplage.

I.6. 2. Le couplage par biseau

Cette technique consiste à amincir l'extrémité du guide d'onde sur une distance de 10 à 100 fois la longueur d'onde utilisée [Tien 1971] pour former un biseau. Elle présente un grand intérêt pour les guides d'onde à haut indice de réfraction tel que GaAs, pour lesquels il est très difficile de trouver un prisme d'indice élevé et transparent à la longueur d'onde utilisée. Cependant, cette technique reste moins utilisée que celle du couplage par prisme ou par réseau car elle est destructive (il faut tailler le biseau dans le guide), non sélective (ne permet pas d'exciter sélectivement les modes guidés) et elle présente une faible efficacité de couplage (de l'ordre de 40% seulement).

I.6. 3. Le couplage par réseau

Cette méthode consiste à graver un réseau sur la surface du guide [Dakss 1970]. Elle peut être utilisée pour coupler un faisceau laser à l'intérieur du guide ou pour découpler un mode guidé à l'extérieur de ce guide. Le principe est le suivant: le faisceau incident est diffracté par le réseau et peut exciter des modes propres au guide d'onde. Le réseau présente l'avantage de constituer un coupleur sélectif, mais sa mise en œuvre reste relativement difficile.

I.6. 4. Le couplage par prisme

La technique utilise un prisme à haut indice n_{prisme} (supérieur à l'indice de réfraction du guide) pour coupler la lumière dans le guide [Tien 1969]. Le faisceau incident arrivant sur la base du prisme est réfracté dans celui-ci. Lorsque le faisceau réfracté subit une réflexion totale, à la base du prisme en contact avec le guide d'onde (pour certains angles d'incidences θ_m), une onde évanescente est crée dans le gap d'air existant entre le prisme et le guide. Cette onde évanescente peut pénétrer, par effet tunnel optique, dans la couche guidante. Dans ce cas, un mode guidé est excité et il y a propagation guidée de l'onde lumineuse. Le transfert d'énergie s'opère si les conditions suivantes sont simultanément respectées:

- la composante longitudinale du vecteur d'onde évanescente dans la direction de propagation est égale à la constante de propagation du mode guidé à exciter: $\beta_m = kN_{eff} = kn_{prisme}\sin\theta_m$: c'est la condition d'accord de phase ;
- le faisceau laser doit avoir la même polarisation que le mode à exciter ;
- la largeur du gap d'air doit être optimale.

En optimisant la largeur du gap d'air et la section du faisceau à la base du prisme on peut améliorer le couplage et atteindre une efficacité de couplage de l'ordre de 92% [Sarid 1979 ; Yin 1983].

I.7. Mise en évidence des propriétés d'optique guidée et mesure des paramètres optogéométriques

I.7. 1. La spectroscopie des lignes noires

La méthode la plus courante permettant de caractériser un guide d'onde est la spectroscopie des lignes noires encore connue sous le nom de spectroscopie "m-lines" [Tien 1970]. Cette technique permet de mettre en évidence les différents modes guidés ainsi que de déterminer les différents paramètres optogéométriques, à savoir, l'indice de réfraction (par l'intermédiaire des indices effectifs) et l'épaisseur du guide. Ces derniers paramètres pourraient être déterminés par d'autres techniques telles que l'éllipsométrie pour l'indice, la

spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS), la profilométrie ou la microscopie à balayage pour la détermination de l'épaisseur. Cependant, la spectroscopie des lignes noires présente l'avantage par rapport à ces techniques d'être simple, efficace, précise, non destructive et relativement facile à mettre en œuvre.

a) **Dispositif expérimental**

Pour nos expériences, nous avons utilisé le dispositif expérimental développé au laboratoire MOPS de l'Université de Metz et Supelec. Celui-ci est schématisé sur la Figure I-12 ci-dessous.

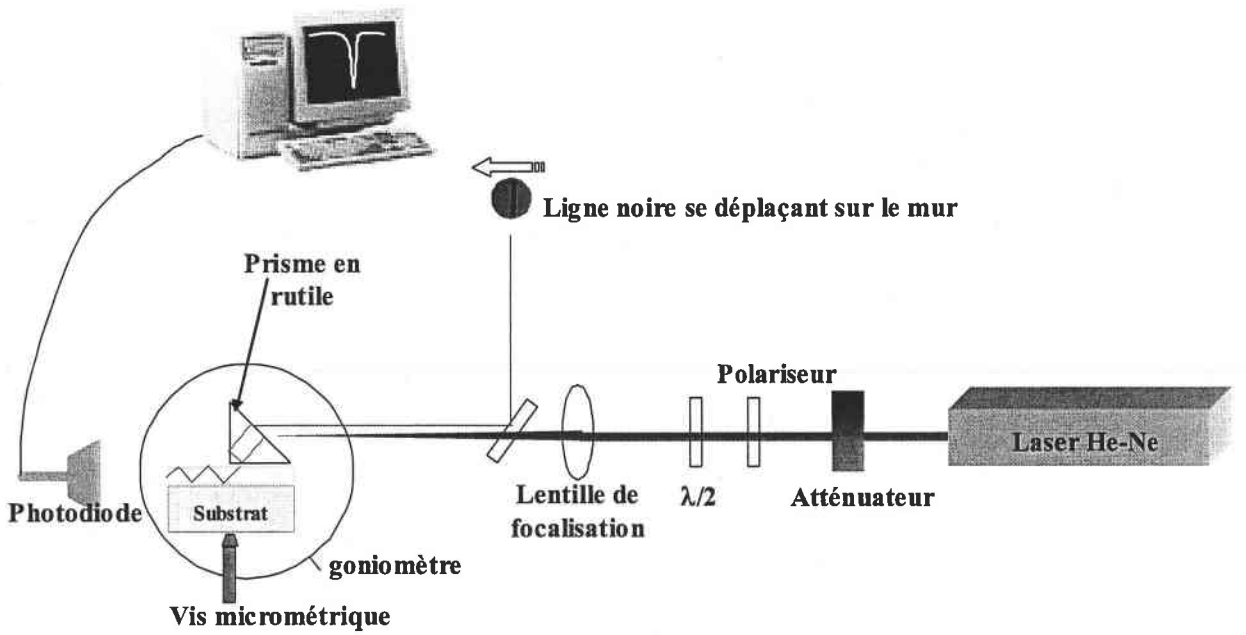


Figure I-12 : schéma du dispositif de spectroscopie des lignes noires.

Le montage comprend:

- une source laser, He-Ne émettant à 632,8 nm,
- un atténuateur pour éviter de saturer en intensité la photodiode,
- un diaphragme circulaire,
- un polariseur,
- une lame demi-onde permettant de sélectionner la polarisation TE ou TM,
- une lentille de focalisation,
- une lame semi réfléchissante permettant de réfléchir le faisceau vers le photodétecteur,

- un prisme de couplage en rutile (n_{po}=2,558, n_{pe}= 2,865 à 632,8nm ; A_p= 45°). Le prisme permet d'injecter le faisceau lumineux dans le guide d'onde grâce à son indice élevé,
- un ensemble comprenant :
  - un porte-prisme monté sur un ensemble goniomètre-translations XYZ,
  - un indexeur-rotateur permettant de commander manuellement la rotation du support et du prisme,
  - un moteur pas-à-pas piloté par une carte d'acquisition IEEE. La précision angulaire du moteur est de 0,001°,
- une vis micrométrique permettant de contrôler l'épaisseur du gap d'air entre le guide et le prisme, épaisseur déterminante pour exciter les modes guidés,
- deux goniomètres reliés à des moteurs pas à pas,
- une photodiode permettant l'acquisition du signal lumineux,
- un PC permettant l'acquisition des données et le pilotage du banc expérimental.

b) **Principe**

Le principe de cette technique est le suivant : elle consiste à mesurer l'intensité réfléchie sur la base du prisme en fonction de l'angle d'incidence à l'aide d'un couplage par prisme (cf. § I.7.4). Lorsqu'un mode guidé est excité, l'intensité réfléchie va diminuer brutalement pour un angle d'incidence donné puisque la lumière va se propager dans le guide. Ceci est illustré sur la Figure I-13 qui présente un spectre « m-lines » caractéristique d'un film de $PbTiO_3$ sur MgO mettant en évidence deux modes guidés.

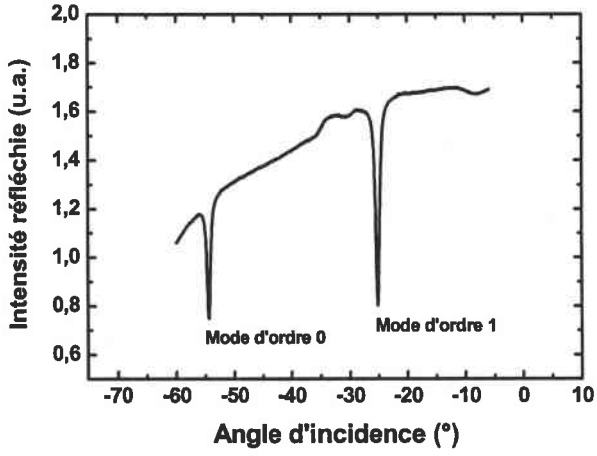


Figure I-13 : exemple de spectre de modes guidés pour un film de $PbTiO_3$/MgO.

Grâce à la valeur de l'angle d'incidence, nous remontons à l'indice effectif d'après la formule I-15:

$$N_{eff} = n_{prisme} \sin\left[A_{prisme} - \sin^{-1}\left(\frac{\sin \alpha_{eff}}{n_{prisme}} \right) \right] \quad \textit{Équation I-15}$$

avec : n_{prisme} , A_{prisme}: indice de réfraction et angle du prisme,

α_{eff} , N_{eff} : angle externe entre le faisceau incident et la normale à la face du prisme et indice effectif du mode guidé d'ordre m.

La détermination des paramètres optogéométriques de couches minces, en particulier les indices de réfraction et l'épaisseur du guide, à fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [Ulrich 1973 ; Boudrioua 1996].

A partir des indices effectifs déterminés, nous pouvons remonter à l'indice de réfraction et à l'épaisseur du guide. Pour cela, l'équation de dispersion des modes guidés peut être écrite comme une fonction du type :

$f(m, N_{eff}, n_{air}, n_{sub}, n_g, d, \lambda) = 0$

où:

- l'ordre du mode : « m » est connu,
- l'indice effectif du mode considéré « N_{eff} » peut être connu grâce à l'équation I-15 appliqué au mode d'ordre m,
- l'indice de réfraction du superstrat « n_{air} » est connu (= 1),
- l'indice de réfraction du substrat « n_{sub} » est connu (MgO ou quartz),
- λ est la longueur d'onde à laquelle les mesures sont effectuées (632,8 nm),
- d est l'épaisseur de notre guide,
- n_g est l'indice de réfraction du guide que l'on cherche à calculer.

Ainsi, si au minimum deux modes guidés sont excités, nous pouvons former un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} f(m_0, N_{eff2}, n_{air}, n_{sub}, n_g, d, \lambda) = 0 \\ f(m_1, N_{eff1}, n_{air}, n_{sub}, n_g, d, \lambda) = 0 \end{cases}$$

et obtenir l'épaisseur du guide et son indice de réfraction Si en revanche, on ne peut exciter qu'un seul mode guidé (couche trop fine par exemple), ce calcul de l'indice de réfraction devient impossible. Il reste néanmoins une solution qui consiste à injecter l'épaisseur obtenue par une autre technique, comme par exemple par la spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS).

I.8. Pertes optiques dans les guides d'onde

Il y a 3 mécanismes de pertes optiques dans les guides d'onde plans.

I.8. 1. Les pertes par radiation

Ces pertes sont dues à ce que nous avons appelé précédemment, les modes fuyants. Ce type de pertes a lieu lorsque la constante de propagation relative au mode guidé est proche de sa valeur de coupure. L'énergie transportée par le mode guidé est alors dissipée en partie dans le substrat et le superstrat.

En pratique les pertes par radiation apparaissent généralement lorsque l'épaisseur de la couche guidante est proche de l'épaisseur de coupure, ou lorsque son indice est proche de l'indice du substrat.

Les pertes par radiation sont généralement négligeables pour les modes bien confinés et au contraire élevées pour les modes d'ordre élevé.

I.8. 2. Pertes par absorption

Ces pertes sont dues à l'absorption de la lumière par le matériau constituant le guide d'onde. Bien que les mesures de pertes et les mesures optiques en général sont réalisées à une longueur d'onde pour laquelle le matériau est transparent, des défauts (joints de grains par exemple), des lacunes dans le film, ou encore des impuretés peuvent absorber la lumière à la longueur d'onde considérée.

I.8. 3. Pertes par diffusion

Enfin, il existe une dernière catégorie de pertes et non des moindres puisqu'elle va former la majeure partie (voire la totalité) des pertes optiques dans les guides d'onde. Cette catégorie est formée par les pertes par diffusion. Ces pertes proviennent de façon majoritaire des interfaces film-air et film-substrat ou encore des inhomogénéités du film.

En d'autres termes, les pertes par diffusion sont majoritairement dues à la rugosité de surface, paramètre déterminant au bon couplage de la lumière dans le guide à l'interface film-air. Cette rugosité entraîne la diffusion hors du guide d'une partie du signal. Elles peuvent également provenir de modifications locales de structure ou de composition (croissance colonnaire, nucléation inhomogène, discontinuité d'indice ou d'épaisseur), d'impuretés (poussières), de contraintes résiduelles (craquelures), d'interactions entre le film et le substrat…

I.8. 4. Mesure des pertes dans les guides d'onde

Nous allons définir un nouveau paramètre, qui est le coefficient d'atténuation du guide et qui sera noté « a ». Ce coefficient représente les pertes optiques et s'exprime en $dB.cm^{-1}$ et se déduit grâce à la décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur de propagation du guide.

Ainsi, si I_0 représente l'intensité au point de couplage et $I(x)$ est l'intensité au point d'abscisse x dans la direction de propagation, alors nous pouvons écrire la loi de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha.x) \qquad \text{Équation I-16}$$

où α est le coefficient d'absorption du matériau (en cm^{-1}) et x la variable d'espace (en cm) dans la direction de propagation. Le coefficient d'absorption qui s'exprime en cm^{-1} peut être relié au coefficient d'atténuation qui lui s'exprime en $dB.cm^{-1}$ par la relation I-17 (cf. Annexes) en tenant compte de la définition du décibel :

$$a = 4{,}3.\alpha \qquad \text{Équation I-17}$$

A présent, nous allons passer rapidement en revue les trois principales méthodes permettant de mesurer les pertes optiques, basées sur la mesure de l'intensité propagée en fonction de la position le long du guide.

a) **Mesure des pertes par couplage-découplage par la tranche**

Cette méthode [Kip 1995] consiste à réaliser un couplage par la tranche et à comparer la transmittance de plusieurs guides d'ondes de différentes tailles pour déterminer le coefficient d'atténuation « a ». La lumière est injectée dans le guide en utilisant un objectif de microscope voire une fibre optique et l'intensité transmise est mesurée à la sortie du guide (Figure I-14).

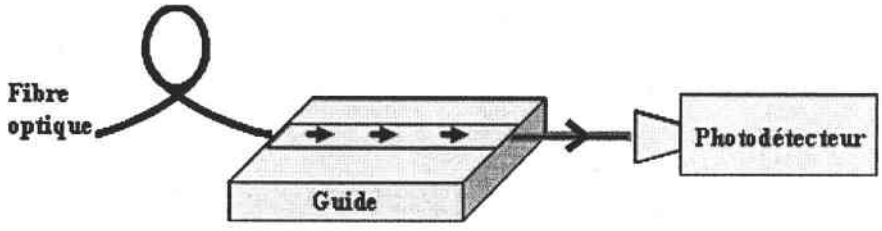


Figure I-14 : mesure des pertes par couplage par la tranche.

Les principaux inconvénients de cette technique sont les suivants :

- Elle est délicate à mettre en œuvre. Il est indispensable de polir les tranches du guide (qui doivent être d'excellente qualité optique) sans altérer la couche. Ceci n'est réalisable que si l'on dispose de matériels sophistiqués et performants en salle blanche.
- C'est une méthode destructive.
- Elle est non sélective en mode.

b) **Mesure des pertes par couplages par prisme**

Cette méthode consiste à coupler et découpler la lumière à l'aide de deux prismes. Le premier sert à injecter la lumière dans le guide. Il est maintenu fixe. Le deuxième sert à découpler cette lumière pour mesurer l'intensité guidée et peut être déplacé le long du guide. Plusieurs mesures permettent de déterminer le coefficient d'atténuation en fonction de la

longueur « L » entre les deux prismes. Cette technique est adaptée pour plusieurs types de guides d'ondes, mais reste moins précise que les autres car il est difficile de reproduire avec fiabilité les mêmes conditions de découplage à chaque fois. Cette méthode peut également être réalisée à l'aide d'un seul prisme (Figure I-15) permettant le couplage du faisceau dans le guide, la mesure de l'intensité transmise se fait alors directement au niveau de la tranche du guide à l'aide d'un photodétecteur [Boudrioua 1997].

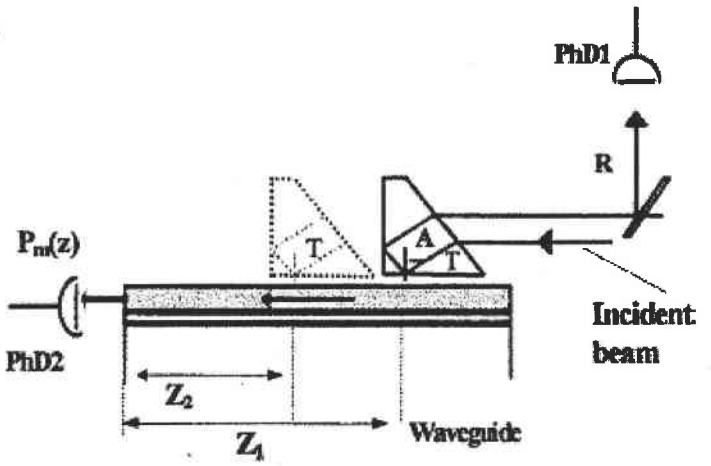


Figure I-15 : mesure des pertes par couplage par prisme [Boudrioua 1997].

c) **Mesure des pertes par imagerie de surface**

C'est cette technique que nous avons utilisée afin de quantifier les pertes optiques sur nos guides d'ondes. Cette étude se base sur la mesure de la décroissance de la lumière découplée par diffusion le long de son trajet dans le guide pour chaque mode guidé pris séparément. Pour cela, deux méthodes sont envisageables. Soit une photographie du guidage est prise (Figure I-16) puis analysée par traitement informatique, soit on mesure directement à l'aide d'un détecteur situé au-dessus du film mince la décroissance exponentielle de l'intensité de la lumière diffusée le long du guide [Shi 2000].

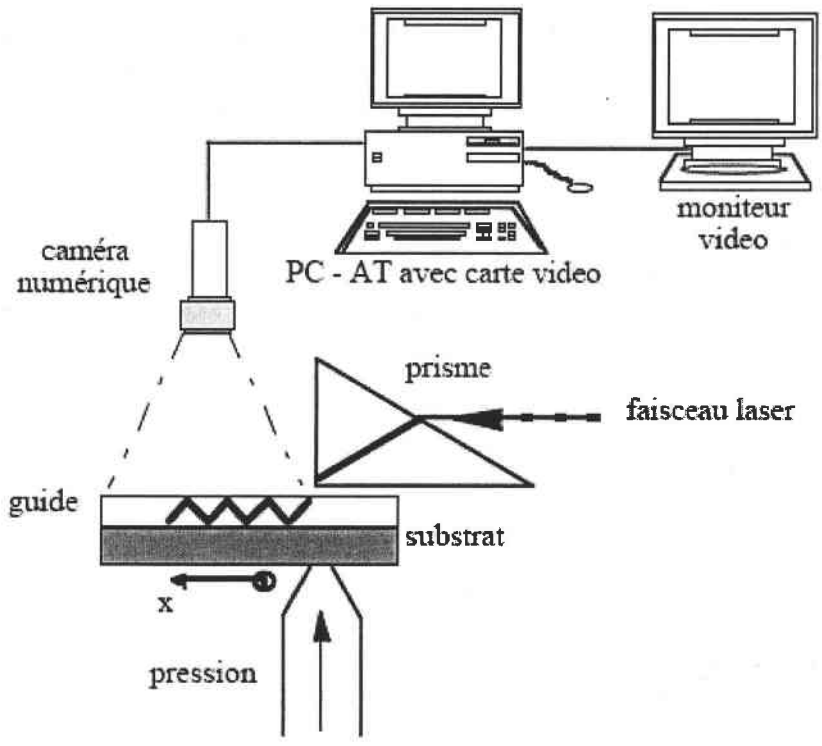


Figure I-16 : montage expérimental permettant la mesure des pertes optiques.

Deux hypothèses sont faites afin de simplifier les mesures: on considère d'une part que la lumière diffusée est proportionnelle à l'intensité guidée à la même position [Layadi 1996] et d'autre part on suppose la diffusion uniforme le long du guide.

Cette technique de mesure est bien adaptée aux guides dont l'atténuation est de l'ordre de 1 à 10 $dB.cm^{-1}$. Il est bien entendu nécessaire que l'intensité diffusée le long du guide soit suffisante pour être détectée par la camera CCD [Strasser 1992]. Cependant, cette méthode n'est plus adaptée lorsque les pertes ont lieu principalement par absorption ou lorsque les pertes par diffusion sont faibles, car on ne peut plus supposer que l'intensité diffusée est proportionnelle à l'intensité propagée dans le guide en raison du rapport signal sur bruit.

En pratique, un couplage par prisme permet, en adaptant l'angle d'incidence du faisceau, d'exciter un mode guidé. La position angulaire est alors maintenue fixe afin de sélectionner le mode considéré. La ligne de propagation qui correspond à la lumière découplée par diffusion perpendiculairement à la direction de propagation est imagée à l'aide d'une caméra CCD (reliée à un ordinateur) puis numérisée en vue de son traitement. Ainsi l'intensité lumineuse diffusée par chaque point de la ligne de propagation est codée en terme de niveau de gris. On mesure ensuite le grandissement de la caméra en remplaçant l'échantillon par une règle graduée. Enfin le coefficient d'atténuation « a » en $dB.cm^{-1}$ est déterminé grâce à l'ajustement de la courbe expérimentale en considérant que la lumière

diffusée en un point est proportionnelle à l'intensité guidée au même point. En l'absence de défauts locaux, l'intensité lumineuse I de la ligne de propagation décroît exponentiellement selon la loi donnée par l'équation I-16.

Après avoir rappelé les principes de la propagation guidée et les méthodes de mesure des propriétés opto-géométriques du guide, nous allons désormais nous attacher à étudier les bases de l'optique non linéaire (ONL).

II. Optique non linéaire

II.1. Généralités

De façon générale, nous pouvons associer à toute onde lumineuse, une polarisation $\vec{P}$ qui s'exprime selon :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}^l + \vec{P}^{nl} \qquad \textit{Équation I-18}$$

où $\vec{P}_0$ est la polarisation spontanée ;

$\vec{P}^l$ est la polarisation linéaire ;

$\vec{P}^{nl}$ est la polarisation non linéaire.

L'optique non linéaire, regroupe l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse diélectrique d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique. Physiquement, à l'interaction d'un matériau avec le champ électromagnétique macroscopique associé à une onde lumineuse correspond une densité de polarisation $\vec{P}$, proportionnelle au champ $\vec{E}$ (réponse optique linéaire) dans des conditions d'éclairement peu intense. Cette polarisation linéaire s'exprime sous la forme:

$$\vec{P}^l = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) \qquad \textit{Équation I-19}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide ;

$\vec{P}^l$ est la polarisation linéaire ;

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité diélectrique linéaire , tenseur d'ordre 2.

Dans des conditions d'éclairement intense (exemple : source laser pulsée dont l'irradiance est supérieure à 100 MW/cm²), la polarisation $\vec{P}$ est une fonction des puissances croissantes du champ $\vec{E}$ (réponse optique non linéaire). Ceci est dû au fait que les lasers produisent des champs électriques dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules. Il s'en suit une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre qui est à l'origine de la non linéarité optique dans les milieux diélectriques. En d'autres termes, l'optique non linéaire consiste en l'étude des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique sous l'effet d'un rayonnement intense. La polarisation $\vec{P}$ doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique $\vec{E}$ [Butcher 1990]. La densité de polarisation s'exprime alors sous la forme générale:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \left[\varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E}(\omega) + \chi^{(2)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi^{(3)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + ...)\right] \quad \textit{Équation I-20}$$

où $\vec{P}^{l} = \varepsilon_0\chi^{(1)}\vec{E}(\omega)$ est la polarisation linéaire du matériau ;

$\vec{P}^{nl} = \varepsilon_0\left(\chi^{(2)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi^{(3)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + ...\right)$ est la polarisation non linéaire ;

ε_0 est la permittivité diélectrique du vide ;

et $\chi^{(n)}$ est la susceptibilité non-linéaire d'ordre n (tenseur de rang (n+1)).

Cette équation est obtenue dans l'hypothèse où les longueurs d'onde impliquées sont loin de toute résonance. Elle peut être détaillée si l'on considère les trois directions de l'espace. En désignant par $\vec{i}$, $\vec{j}$ et $\vec{k}$ les trois directions d'un repère défini dans le matériau diélectrique, la partie non linéaire de (I.20) peut alors s'écrire sous la forme d'un produit tensoriel :

$$\vec{P}_i^{nl} = \varepsilon_0 \sum \chi^{(2)}_{i,j,k}\vec{E}_j\omega_{(l)}\vec{E}_k\omega_{(2)} + ... \qquad \text{Équation I-21}$$

Dans l'équation (I.21) seule la partie quadratique de la polarisation non linéaire est exprimée de façon formelle. Selon l'ordre du tenseur, plusieurs effets sont possibles comme le résume le Tableau I-1 ci-après.

Ordre	Susceptibilité	Effet	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires, Réfraction	Propagation guidée Prisme
2	$\chi^{(2)}$	Génération de second harmonique Conversion de fréquence Effet Pockels	Doubleurs de fréquences Amplification et oscillateur paramétrique optique Modulateurs électro-optiques
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique Mélange à 4 ondes Effet Kerr optique	Spectroscopie Effet Raman stimulé Portes optiques ultra-rapides

Tableau I-1: principaux phénomènes linéaires, non linéaires et leurs applications.

Le doublage de fréquence, ou génération de second harmonique est caractérisé par un tenseur d'ordre trois et une susceptibilité d'ordre 2, qui est la susceptibilité non linéaire du matériau.

II.2. Effet non linéaire du second ordre : la génération de second harmonique ou « doublage de fréquence »

Lors de l'étude de la génération de second harmonique (GSH) où $\omega_1=\omega_2=\omega$ et $\omega_3=2\omega$, l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière peut alors être représentée comme sur la Figure I-17 :

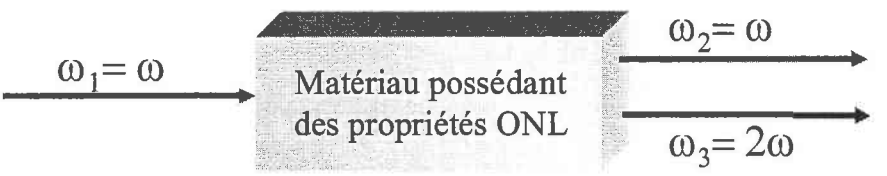


Figure I-17: GSH dans un matériaux à propriétés non-linéaires.

La GSH, permet le doublage de la fréquence d'une onde se propageant dans le milieu non-linéaire considéré. L'onde fondamentale de pulsation ω interagit avec le matériau pour produire un rayonnement cohérent à 2ω. La première observation de génération de second harmonique a été réalisée par Franken et ses collaborateurs, peu de temps après l'invention du laser, à partir d'un cristal de quartz illuminé par un laser à rubis [Franken 1961]. Le rendement de conversion du faisceau incident (694,3nm) en rayonnement de second harmonique (~347,1nm) était alors très faible soit de l'ordre de 10^{-8}. Le faisceau transmis par le cristal non-linéaire est dispersé à l'aide d'un prisme afin d'isoler la composante à 2ω. L'image du faisceau doublé, normalement présente sous la flèche (Figure I-18), a malheureusement été effacée car confondue avec une tache lors de l'édition du manuscrit par *Physical Review Letters.*

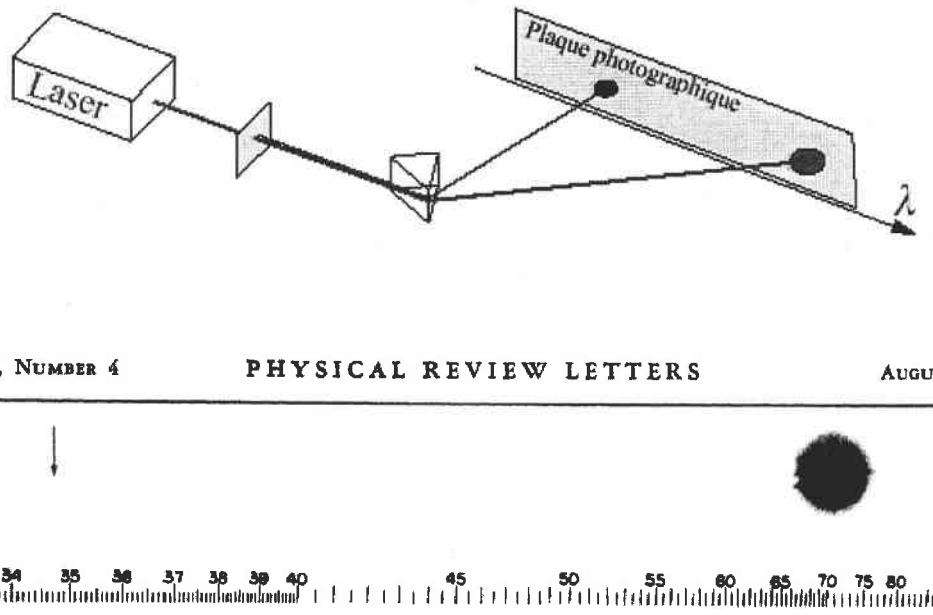


Figure I-18 : première génération de second harmonique par Franken et al. [Franken 1961].

Il est important de rappeler que les phénomènes de génération de second harmonique ne peuvent avoir lieu que dans un matériau non centro-symétrique car leur $\chi^{(2)}$ est non nul.

A ce stade, il est commode d'introduire une notation contractée pour le tenseur de susceptibilité non linéaire. Les deux derniers indices j et k sont réduits à un seul, selon la convention suivante:

j,k	11	22	33	23, 32	31,13	12,21
l	1	2	3	4	5	6

Tableau I-2 : tableau des correspondances pour la notation contractée.

Il s'ensuit donc une expression de la susceptibilité sous forme de matrice 3x6. D'autre part, certains auteurs utilisent la notation d_{il} au lieu de la susceptibilité d'ordre 2. La relation qui les lie est la suivante :

$$d_{il}(-2\omega,\omega,\omega) = \frac{1}{2}\chi^{(2)}_{i,j,k}(-2\omega,\omega,\omega) \qquad \textit{Équation I-22}$$

Ainsi, d_{ijk} devient d_{il} selon le

Tableau I-2 et représente le coefficient de génération de second harmonique. Grâce à ces considérations, on peut écrire la polarisation non-linéaire sous la forme:

$$\begin{vmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \cdot \begin{vmatrix} (E_x(\omega))^2 \\ (E_y(\omega))^2 \\ (E_z(\omega))^2 \\ 2(E_y(\omega))(E_z(\omega)) \\ 2(E_z(\omega))(E_x(\omega)) \\ 2(E_x(\omega))(E_y(\omega)) \end{vmatrix} \qquad \textit{Équation I-23}$$

Cependant, les coefficients d_{il} de l'Equation I-22 ne sont pas tous indépendants. En effet, d'après les relations de permutations de D.A. Kleinman [Kleinman 1962] et suivant les groupes de symétrie des cristaux, il est possible de réduire le nombre de coefficient indépendant de la matrice pour peu que l'on en choisisse convenablement le système d'axe.

Ainsi, le tenseur non linéaire du composé d'intérêt $PbTiO_3$ appartenant au groupe de symétrie P4/mmm sera de la forme:

$$\begin{vmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{vmatrix} (E_x(\omega))^2 \\ (E_y(\omega))^2 \\ (E_z(\omega))^2 \\ 2(E_y(\omega))(E_z(\omega)) \\ 2(E_z(\omega))(E_x(\omega)) \\ 2(E_x(\omega))(E_y(\omega)) \end{vmatrix} \qquad \textit{Équation I-24}$$

Les coefficients non linéaires $d_{il}^{(2\omega)}$ de $PbTiO_3$, valent (à 1064nm) [Yariv 1984]:

$$|d_{15}| = 41{,}7 \pm 0{,}6 \quad \text{pm/V}$$
$$|d_{31}| = 47{,}1 \pm 0{,}3 \quad \text{pm/V}$$
$$|d_{33}| = 9{,}3 \pm 0{,}2 \quad \text{pm/V}$$

Pour comprendre l'importance de la polarisation dans les processus non linéaires, il faut utiliser l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non linéaire. Le point de départ pour l'établissement de l'équation des ondes non linéaires est l'ensemble des équations de Maxwell qui décrivent la propagation des ondes dans un milieu matériel. Dans la situation d'un milieu non magnétique où les densités de charges et de courant macroscopique sont nulles (ce qui est généralement le cas en optique), celles-ci prennent la forme :

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = \vec{\nabla}.\vec{B} = 0 \qquad \textit{Équation I-25}$$
$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad \textit{Équation I-26}$$
$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \textit{Équation I-27}$$

Dans ces équations, $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont les champs électrique et magnétique, $\vec{D}$ est le vecteur déplacement électrique et μ_0 la perméabilité du vide. Le vecteur $\vec{D}$ est défini par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}^{nl} \qquad \textit{Équation I-28}$$

avec ε_0 : permittivité diélectrique du vide ;

ε_r : permittivité relative du matériau ;

$\vec{P}^{nl}$: polarisation non linéaire induite donnée par l'équation II-24.

En calculant le rotationnel de $\vec{E}$ (Equation I-26), à partir des équations I-27 et I-28 et nous obtenons après simplification l'équation I-29 qui caractérise la propagation d'une onde dans un milieu non linéaire.

$$\Delta\vec{E} - \frac{\varepsilon_r}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2\vec{P}^{nl}}{\partial t^2} \quad \textit{Équation I-29}$$

La résolution de cette équation permet de calculer, les expressions des champs électriques des ondes harmoniques et par conséquent leur puissance. Par souci de simplicité, nous n'allons pas présenter le détail mathématique permettant d'obtenir la puissance de l'onde du second harmonique (P_{SH}) en fonction de la puissance de l'onde fondamentale (P_F) mais directement son expression (Equation I-30) dans le cas de matériaux massifs (ou « dans le volume ») [Yariv 1984] :

$$P_{SH} = 8\frac{\mu_0^{3/2}\sqrt{\varepsilon_0\omega_F^2}}{\varepsilon_F\sqrt{\varepsilon_{SH}}} d_{eff}^2 L^2 \frac{P_F^2}{A}\sin c^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right) \quad \textit{Équation I-30}$$

avec : μ_0 est la perméabilité du vide,

d_{eff} est la susceptibilité non linéaire effective du matériau,

ε_F est la permittivité relative du milieu non linéaire à la fréquence fondamentale,

ε_{SH} est la permittivité relative du milieu non linéaire à la fréquence harmonique,

ω_F : pulsation de l'onde à la fréquence fondamentale,

L est la longueur d'interaction,

A est la surface d'interaction entre l'onde fondamentale et le milieu non linéaire,

Dans le cas d'un guide d'onde, la relation I-30 s'écrit :

$$\frac{P_{SH}}{P_F} = \left[\frac{2\omega_F^2}{N_{effF}^2 N_{effSH} c^3 \varepsilon_0}\right]\left(d_{eff}^2 L^2\right)\frac{P_F}{A_{OVL}}\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta kL\right)}{\left(\frac{1}{2}\Delta kL\right)^2} \quad \textit{Équation I-31}$$

$$\textit{avec : } A_{OVL} = \frac{1}{I_{OVL}^2} \quad \textit{Équation I-32}$$

où N_{effF} est l'indice effectif de l'onde fondamentale d'ordre m, N_{effSH} celui de l'onde à 2ω d'ordre m, c est la vitesse de la lumière, L la longueur du milieu non linéaire traversé, d_{eff} la susceptibilité non linéaire effective, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, Δk représente le désaccord de phase et sera présenté dans le prochain paragraphe.

I_{OVL} représente l'intégrale de recouvrement entre le mode fondamental et le mode harmonique. Cette intégrale de recouvrement est importante puisque sa valeur rend compte du taux de conversion et de l'efficacité de la génération de second harmonique. D'après l'équation I-31, on remarque que pour avoir une efficacité de conversion importante, il est nécessaire d'avoir :

- une faible surface d'interaction qui se traduit dans le cas de guide d'onde par le paramètre A_{OVL} ;
- une longueur d'interaction grande (ou du moins la plus importante possible) ;
- un d_{eff} élevé ;
- le coefficient ΔkL (le désaccord de phase) nul.

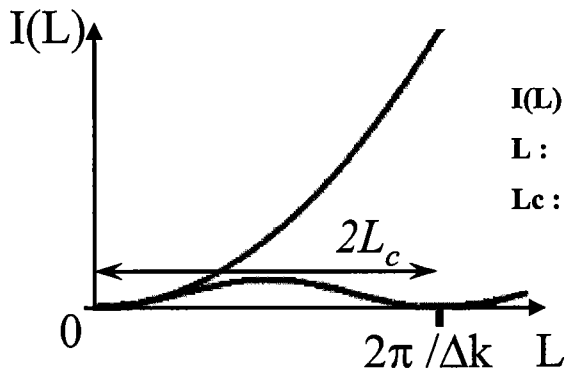
II.3. Accord de phase

Nous venons de présenter le paramètre le plus important dans la génération de second harmonique, qui est l'accord de phase.

En effet, à cause de la différence de vitesse de phase entre l'onde à la fréquence fondamentale et celle à la fréquence double, le transfert d'énergie de l'onde à la fréquence fondamentale vers l'onde à la fréquence double varie lors de la propagation. Après une distance égale à la longueur de cohérence L_c qui est donnée par l'équation I-33, la différence de phase est égale à $\pi/2$.

$$L_C = \frac{\pi}{\Delta k} \qquad \textit{Équation I-33}$$

Cette longueur de cohérence est la longueur au-delà de laquelle la puissance de second harmonique cesse d'augmenter (Figure I-19) en raison des interférences destructives entre le faisceau engendré à un endroit, et celui qui a été engendré plus en amont dans le cristal.



I(L) : intensité de second harmonique ;
L : longueur de propagation ;
Lc : longueur de cohérence.

Figure I-19 : longueur de cohérence.

Ce phénomène limite fortement l'épaisseur utilisable, pour le cristal non-linéaire, et donc la puissance de second harmonique engendrée. Ainsi pour obtenir un taux de conversion optimal, et afin de maximiser l'efficacité d'une interaction de conversion de fréquence il est nécessaire de s'affranchir de ce processus en se plaçant dans des conditions telles que $\Delta k = 0$, ce qui correspond à la condition dite d'accord de phase. Cet accord de phase consiste à mettre en phase l'onde fondamentale et l'onde harmonique. Le désaccord de phase, Δk, peut s'écrire :

$$\Delta k = k^{(SH)} - 2k^{(F)} \qquad \text{Équation I-34}$$

où $k^{(SH)}$, correspond au vecteur d'onde de l'onde à la fréquence double et $k^{(F)}$ celui de l'onde à la fréquence fondamentale.

Les milieux privilégiés pour réaliser l'accord de phase sont ceux qui présentent une biréfringence naturelle, en particulier les cristaux. Pour un couplage paramétrique donné, caractérisé par les fréquences et les directions de polarisation des ondes en interaction, l'ensemble des directions d'accord de phase constitue des surfaces qui "s'enroulent" autour des axes optiques ou des axes principaux du repère optique, le rendement de conversion pouvant varier d'une direction à l'autre.

Dans le chapitre V, nous décrirons les simulations réalisées à l'aide de ce formalisme dans le cadre du doublage de fréquence en utilisant des couches minces de $PbTiO_3$.

II.3. 1. Réalisation de génération de second harmonique

Nous allons faire une description rapide des processus permettant la génération de second harmonique : les résultats correspondants seront détaillés dans le chapitre V.

a) Accord de phase par biréfringence (APB) [Giordmaine 1962 ; Maker 1962]

Cette technique consiste à utiliser un cristal non-linéaire biréfringent de telle sorte à utiliser la biréfringence naturelle du matériau.

Nous avons vu d'après l'équation I-34 que : $k^{(SH)}=2k^{(F)}$,

Si l'on sait que : $k^{(F)} = \omega\sqrt{\mu\varepsilon_0}n^F$ *Équation I-35*

L'équation I-34 devient donc :

$$n^{SH} = n^F \qquad \textit{Équation I-36}$$

D'après l'équation I-36, les indices de réfraction à la fréquence fondamentale et à la fréquence de second harmonique doivent être égaux. Dans les matériaux dispersifs, les indices ordinaire et extraordinaire diminuent lorsque la longueur d'onde augmente (équation de Sellmeier cf. chapitre V). Ce phénomène ne peut donc satisfaire l'équation I-34. Il existe pourtant une solution qui est appelé « accord de phase par biréfringence » et qui consiste à utiliser deux ondes de polarisations différentes.

La Figure I-20 illustre l'accord de phase dans le cas du niobate de lithium $LiNbO_3$ [Vincent 2003]. Le niobate de lithium (LN) est un matériau uniaxe négatif tout comme le titanate de plomb ce qui signifie que $n_o>n_e$.

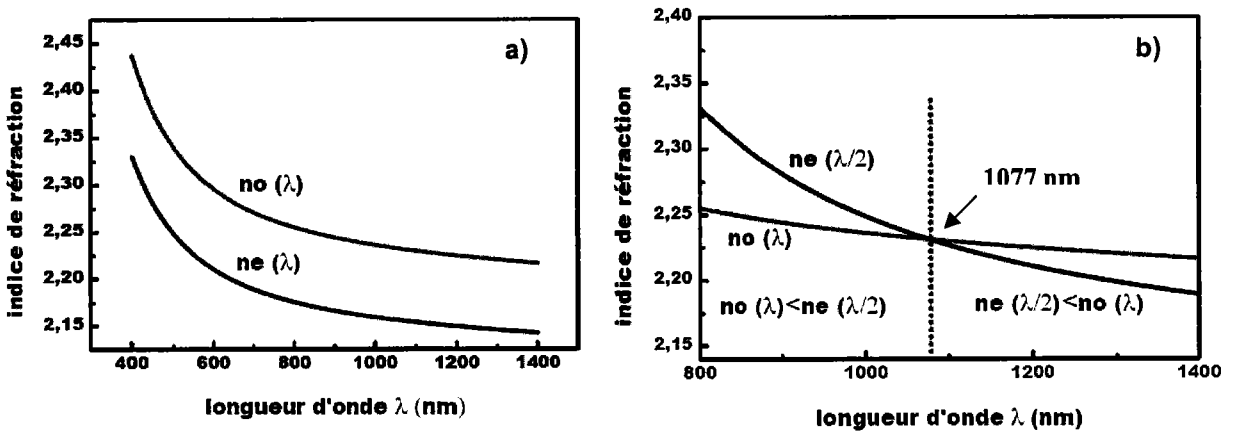


Figure I-20 : Détermination de la longueur d'onde d'accord de phase par biréfringence pour $LiNbO_3$ [Vincent 2003].

Après avoir réalisé, d'après les équations de Sellmeier, les courbes de dispersion chromatique des indices de réfraction du LN (Figure I-20 a), la courbe correspondant à l'indice extraordinaire est transformée de telle sorte que les longueurs d'onde correspondantes à chaque valeur des indices pour cette courbe soient multipliées par 2. Ceci explique pourquoi la plage de longueurs d'onde passe de 400/1400 nm à 800/1400 nm. En effet, lorsque ce type d'opération est réalisé, il est nécessaire de se situer dans le domaine de validité de l'équation de Sellmeier, entre 400 et 1400 nm dans le cas de $LiNbO_3$.

La longueur d'onde d'accord de phase (1077 nm pour LN) est obtenue à l'intersection des deux courbes (Figure I-20 b). L'accord de phase par biréfringence dans $LiNbO_3$ est possible à 1077 nm si l'onde fondamentale est polarisée suivant l'indice ordinaire et l'onde harmonique suivant l'indice extraordinaire.

L'avantage de cette technique pour réaliser l'accord de phase est qu'elle ne nécessite aucune étape supplémentaire dans la préparation des échantillons une fois la synthèse réalisée.

Dans le chapitre V, nous appliquerons cette méthode afin de connaître la longueur d'onde d'accord de phase par biréfringence pour le $PbTiO_3$ et ainsi réaliser les mesures.

b) **Le quasi accord de phase (QAP)**

Le principe du QAP est de changer périodiquement le signe du coefficient non linéaire à chaque longueur de cohérence. On introduit ainsi un déphasage de π à chaque « interface » qui vient exactement compenser le déphasage $\Delta k L_C = \pi$ résultant de la propagation. Le but est

donc en pratique, de renversement périodiquement le signe du $\chi^{(2)}$ en inversant les domaines ferroélectriques, ce qui oblige l'onde fondamentale et son harmonique à rester en phase.

c) Accord de phase par dispersion modale

Cette dernière technique est spécifique aux guides d'onde et consiste à sélectionner un mode spécifique dans une polarisation précise à une longueur d'onde donnée, qui est la longueur d'onde d'accord de phase.

Dans un guide d'onde, nous pouvons être en présence de deux modes. Un correspondant à la longueur d'onde fondamentale et un correspondant à la longueur d'onde harmonique. Ces deux modes ont le même indice effectif. Pour satisfaire à cette condition, ces modes doivent alors être d'ordre différent. Le mode d'ordre le plus faible concerne la longueur d'onde fondamentale tandis que le mode d'ordre élevé est celui de l'onde harmonique. Nous verrons dans le chapitre V, les simulations réalisées afin de satisfaire cette condition et obtenir une longueur d'onde d'accord de phase.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir toutes les notions et les principes de base de l'optique guidée qui nous serviront dans la suite de ce travail. Les conditions nécessaires à remplir afin de pouvoir propager une onde dans un milieu diélectrique et l'équation de propagation qui la gouverne ont été présentées. Les techniques expérimentales permettant la caractérisation des propriétés de guidages ont également été exposées. Enfin, les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes non linéaires d'ordre 2 ont été explicitées afin de saisir les paramètres importants et les techniques permettant la génération de second harmonique présentées dans le chapitre V.

Références bibliographiques

[Boudrioua 1996] : A. Boudrioua, Thèse de doctorat, Université de Metz (1996).

[Boudrioua 1997] : A. Boudrioua, J.C. Loulergue, *Optics Communications* **137** (1997) 37.

[Butcher 1990] : P.N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Non-Linear Optics* Cambridge University Press, 1990.

[Dakss 1970] : M.L. Dakss, L. Kuhn, P.F. Heidrich, B.A. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 523.

[Franken 1961] : Franken P.A., Hill, A.E., Peters C.W., Weinreich W., *Phys. Rew. Lett.* **7** (1961) 118.

[Giordmaine 1962] : J.A. Giordmaine *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 19.

[Haruma 1992] : H. Haruma, Y. Segawaga, H. Nishihara, *Electron. Lett.* **28** (1992) 1912.

[Kip 1995] : D. Kip, S. Aulkemeyer, P. Moretti, *Optic. Lett.* **20** (1995)1256.

[Kleinman 1962] : D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126** (1962).

[Layadi 1996] : A. Layadi, A. Vonsovici, R. Orobtchouk, D. Pascal, A. Koster, *Optics communications* **146** (1996) 31.

[Maker 1962] : P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff et C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 21.

[Sarid 1979] : D. Sarid, *Applied Optics* **18** (1979) 2921.

[Shi 2000] : W. Shi, C.Fang, F. Li, Q. Pan, Q. Gu, D. Xu, H. Wei, J. Yu, *Optics and laser engineering* **33** (2000) 21.

[Strasser 1992] : T.A. Strasser, M.C. Gupta, *Applied Optics* **31** (1992) 2041.

[Tien 1969] : P.K. Tien, R. Ulrich, J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **14** (1969) 291.

[Tien 1970] : P.K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* **60** (1970) 1325.

[Tien 1971] : P.K. Tien, J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971) 378.

[Ulrich 1973] : R. Ulrich, T. Torge, *Appl. Opt.* **12** (1973) 2901.

[Vincent 2003] : B. Vincent, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2003.

[Yariv 1984] : A. Yariv, P. Yeh, *Optical waves in crystals*, John Wiley & Son, ISBN 0-471-09142-1 (1984).

[Yin1983] : Z.Y. Yin, B.K. Garside, *Applied Optics* **22** (1983) 1023.

Chapitre II

Chapitre II Les couches minces pour l'optique

L'optique intégrée se positionne comme un complément indispensable des fibres dans les systèmes de communication optique avec pour objectif de rassembler sur un même support des composants tels que diviseurs de faisceaux, coupleurs, multiplexeurs de longueur d'onde, amplificateurs, etc.

I. Etat de l'art sur les matériaux pour l'optique

Peu après l'invention du premier laser, S.K. Kurtz et T.T. Perry [Kurtz 1968] ont publié une étude réalisée sur la plupart des matériaux présentant des propriétés optiques intéressantes. Cette étude a consisté à répertorier et classer les matériaux en 5 classes distinctes en fonction de leurs coefficients optiques non linéaires par rapport au quartz (matériau de référence pendant de nombreuses années) et la présence ou non d'un accord de phase possible pour la génération de second harmonique.
Les cinq classes sont les suivantes :

- Classe A : accord de phase pour la génération de second harmonique ; coefficient non linéaire important (beaucoup plus important que celui du quartz) ;
- Classe B : accord de phase pour la génération de second harmonique ; coefficient non linéaire faible (du même ordre de grandeur que celui du quartz) ;
- Classe C : pas d'accord de phase possible pour la génération de second harmonique ; coefficient non linéaire supérieur à celui du quartz ;
- Classe D : pas d'accord de phase possible pour la génération de second harmonique ; coefficient non linéaire égale ou plus petit que celui du quartz ;
- Classe E : composés centrosymétriques.

Les résultats obtenus par S.K. Kurtz et al. sont présentés dans le Tableau II-1 en fonction des différentes « classes » auxquels appartiennent les matériaux. Nous n'exposerons ici que les résultats obtenus en terme d'indice de réfraction et d'intensité $I^{2\omega}$ de la seconde harmonique générée sur les matériaux les plus intéressants pour notre étude.

Matériau	Classe de symétrie	$I^{2\omega}/I^{2\omega}_{quartz}$	Indice de réfraction	Classe
$LiNbO_3$	3m	600	n_o= 2,286 n_e= 2,200	A
HIO_3	222	300	n_x= 2,0103	A
KIO_3	n.s.	1200/2400	n_x= 1,700 n_y= 1,828 n_z= 1,832	A
$LiIO_3$	n.s.	300	n.s.	A
$KNbO_3$	mm2	2000	n~2,4	A
$PbTiO_3$	4mm	2400	n.s.	A
$RbClO_3$	3m	20	n_x= 1,4674 n_y= 1,4684 n_z= 1,4715	B
ZnO	6mm	15	n_o= 2,056 n_e= 2,072	C
BaTiO3	4mm	130	n.s.	C
CdTe	$\bar{4}3m$	25	n_x= 1,658 n_y= 1,662 n_z= 1,668	C

n.s.= non specifié

Tableau II-1: résumé des intensités de GSH obtenues par Kurtz et al. [Kurtz 1968].

D'après les données résumées ci-dessus, le titanate de plomb $PbTiO_3$ paraît être un excellent candidat pour la génération de second harmonique puisqu'il possède le meilleur rendement de puissance avec l'iodate de potassium. En outre ses indices de réfraction sont les plus élevés, ce qui permet en toute théorie un meilleur confinement optique de la lumière dans le guide et un choix de substrat plus étendu pour la réalisation de couches minces.

Nous allons à présent passer en revue les principaux matériaux réalisés en couches minces ayant des propriétés optiques.

I.1. Les borates

Les borates sont des composés très intéressants du point de vue optique puisque leurs groupements anioniques sont considérés comme étant l'unité structurale de base la plus importante et responsable de leurs propriétés optiques non linéaires. Ils sont généralement utilisés pour leurs propriétés de doubleurs de fréquence ou d'auto-doubleurs de fréquence (émission laser + doublage de fréquence). Parmi les plus couramment utilisés en optique, nous pouvons citer β-BaB_2O_4 (BBO) ou LiB_3O_5 (LBO). En ce qui concerne les matériaux auto-doubleurs, leur structure s'est développée sur la base de la huntite $CaMg(CO_3)_4$ à partir de laquelle, le carbone est substitué par du bore, le calcium par des terres rares comme l'yttrium, et le magnésium par le scandium, le gallium ou l'aluminium. Ainsi, $Nd:YAl_3(BO_3)_4$ (NYAB) est devenu un matériau fort prometteur, mais malheureusement la difficulté à faire croître ce cristal le rend bien souvent inhomogène, et limite ses applications commerciales. Par la suite le composé $GdCa_4O(BO_3)_3$ (GdCOB) [Aka 1996] dopé au néodyme ou à l'ytterbium et le $Yb:BaCaBO_3F$ [Schaffer 1996] ont fait leur apparition. Ces deux matériaux n'ont pas la structure de la huntite et peuvent être élaborés par la méthode de Czochralski à partir d'un mélange stoechiométrique en présence d'un excès en B_2O_3.

Bien que ces matériaux soient très intéressants du fait de leur non linéarité optique, le problème reste leur intégration sous forme de films minces dans la technologie silicium. En effet, leurs indices de réfraction sont assez faibles (entre 1,4 et 1,7) ce qui limite le choix de substrats potentiellement utilisables pour des applications optiques. De plus, outre le fait que le substrat permette une croissance cristalline de qualité, il est nécessaire que son intégration à la technologie silicium reste aisée à mettre en œuvre. Or bien souvent, le substrat le plus compatible et présentant le meilleur compromis reste le saphir cristallisé dont la structure complique son intégration aux circuits tout optique. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de H.B. Liao et al. [Liao 1997], qui ont mesuré un coefficient de génération de second harmonique d_{22}= 1,2 pm/V (soit 54% de la valeur du coefficient d_{22} sur le matériau massif) sur des films de βBaB_2O_4 orientés selon l'axe « c » et réalisés par PLD à 700°C ou par pulvérisation magnétron à 800°C sur substrat de saphir. Plus récemment, sans aller jusqu'aux mesures optiques non linéaires, A. Essahlaoui et al. [Chety 2001 ; Essahlaoui 2002] ont mesuré des pertes de l'ordre de 5 dB/cm sur des guides d'onde de GdCOB réalisés par PLD sur substrat de quartz. Les indices de réfraction déterminés par la spectroscopie des lignes

noires sont très proches des valeurs attendues malgré la qualité cristalline des couches qui reste faible.

I.2. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs (SC) sont généralement étudiés pour leurs effets laser, électro-optique, ou leurs propriétés optiques non linéaires dans le cas des SC de type III-V. Les composés de type II-VI sont quant à eux plus souvent utilisés pour leur effet Kerr optique qui correspond à la propriété de certains matériaux de posséder un indice de réfraction dépendant linéairement de l'intensité du laser les traversant. L'effet Kerr intervient notamment dans des phénomènes tels que l'auto-focalisation, l'auto-modulation de phases et de fréquence, la propagation d'impulsions solitons, les dispositifs de commutation et de traitement du signal optique etc. Ces matériaux offrent une grande sensibilité et une grande variété de longueur d'onde dans le proche infra-rouge.

Nous pouvons citer parmi les composés les plus fréquemment étudiés ZnO, qui permet d'obtenir des couches d'excellente qualité morpho-structurale. Sa croissance est aussi plus aisée de part l'absence d'éléments volatils tels que le plomb ou le lithium qui perturbent la congruence des dépôts. Les propriétés optiques des films de ZnO réalisés par pulvérisation magnétron ont été déterminées sur films minces orientés selon <0001> et présentant une rugosité de surface de 10 nm (rms) pour une épaisseur de 800 nm. Les indices de réfraction ne sont pas spécifiés et l'analyse optique ne fait apparaître qu'une étude de pertes. Ainsi, A. Ashida et al. [Ashida 2004] mettent en avant l'influence de la cristallinité (liée à la température du substrat) et de la taille des grains sur les pertes qui restent cependant élevées (minimum : 8 dB/cm pour le mode TE_0). Les coefficients optiques non linéaires ont été déterminés sur des couches orientées selon l'axe « c » par X.Q. Zhang et al. [Zhang 2004 a] et réalisées par épitaxie par jet moléculaire sur substrat de saphir à 500°C sous $1{,}3.10^{-4}$ Pa. La génération de second harmonique a été réalisée à 1064 nm sur des films de différentes épaisseurs. Les coefficients non linéaires ainsi déterminés (d_{33}= -83,7 pm/V ; d_{31}= 14,7 pm/V ; d_{15}= 15,2 pm/V) sont de l'ordre de 14 fois supérieurs à ceux du matériau massif (d_{33}= -5,86 pm/V ; d_{31}= 1,76 pm/V ; d_{15}= 1,93 pm/V). Les auteurs attribuent cette augmentation des indices à la bonne qualité cristalline et à la taille des grains dans le film. Dans les films, les cristallites ont une structure colonnaire hexagonale entraînant l'absence de paroi de domaine

("domain walls") dans la direction Z ce qui augmente l'effet macroscopique des processus de second ordre.

La génération de second harmonique a aussi été réalisée à partir de films minces obtenus par épitaxie par jet moléculaire de AlGaAs/AlAs [Leo 2001] à 1319 nm par dispersion modale ainsi que par quasi-accord de phase à 1658 nm sur des couches de GaN périodiquement polarisées sur substrat de saphir avec une couche tampon de nitrure d'aluminium [Chowdhury 2003]. L'intensité de la seconde harmonique générée est de 9 µW à partir d'un faisceau à la longueur d'onde fondamentale de 7 mW, soit un taux d'éfficacité de conversion de 12,76% $W^{-1}cm^{-2}$. Ces résultats sont prometteurs pour la suite des travaux sur les semi-conducteurs.

I.3. Matériaux laser

Les composés utilisés pour l'émission laser à l'état massif sont également étudiés en vue de réaliser des dispositifs intégrés basés sur des matériaux en couches minces. Sont donnés ci-après deux exemples relatifs à ces composés.

- Ti : saphir (Ti :Al_2O_3)

L'intégration des lasers Ti :saphir sous forme de films minces a été expérimentée par M. Jelinek. Ainsi, des films minces de saphir dopé titane ont été élaborés sur substrat de saphir et de quartz (0,3 à 1 µm d'épaisseur) par ablation laser [Jelinek 1998]. Les films d'environ 10 µm d'épaisseur sur substrat de saphir réalisés à 1050°C sont monocristallins et présentent a priori une faible rugosité de surface d'après l'auteur qui ne donne pas de valeur. Cependant, la majeure partie de l'étude concerne les films déposés sur quartz en vue d'une intégration aux circuits optiques intégrés. Sur substrat de quartz, les couches minces (0,2 à 1 µm d'épaisseur) sont amorphes à 500°C mais deviennent polycristallines après recuit à 800-1100°C. Malgré la faible qualité cristalline des films sur quartz, des propriétés de guidage ont été mises en évidence, associées à des pertes optiques de 6,5 dB/cm, pour les meilleures valeurs obtenues. L'indice de réfraction des couches a pu être modifié par traitement thermique ou par modification du taux de dopage en titane dans le film.

➢ Nd : $Gd_3Ga_5O_{12}$ (Nd :GGG) ; Nd : $Y_3Al_5O_{12}$ (Nd :YAG).

Les cristaux utilisés dans les lasers à l'état solide ont été synthétisés sous forme de films minces par ablation laser [Gill 1996 ; Vainos 1998 ; Barrington 2000]. En effet, les propriétés lasers n'étant plus à démontrer sur de telles structures, l'enjeu scientifique est donc de transposer la technologie aux circuits optoélectroniques. Les dépôts se rapprochent de l'homoépitaxie puisque le plus souvent, le matériau dopé est déposé sur substrat non dopé : Nd :GGG/GGG et Nd :YAG/YAG et Ti :saphir/(0001)saphir même si l'on trouve des couches « minces » GGG/YAG. En effet, afin de remédier à la faible différence d'indice de réfraction entre le film et le substrat, les couches sont bien souvent relativement épaisses (entre 5 et 15 µm en moyenne). Ceci permet d'augmenter l'efficacité de couplage et le bon confinement optique à l'intérieur de ces guides. Lors de la réalisation de telles structures des fluences laser de l'ordre de 2,5 à 4 J/cm² sont produites par des lasers KrF (248 nm). Les températures de substrat sont également très élevées par rapport à celle généralement utilisées (jusqu'à 1390°C dans le cas de Ti :Al_2O_3/Al_2O_3). Les émissions lasers ont été démontrées aux alentours de 1060 nm dans le cas de Nd :GGG ou Nd :YAG, 800 nm concernant le Ti :saphir, ou encore 937 pour le Nd :GGG et les pertes sont le plus souvent de l'ordre de 6 dB/cm.

I.4. Matériaux ferroélectriques

Du fait de leur très grande polarisabilité, les matériaux ferroélectriques présentent des constantes diélectriques et des indices de réfraction élevés. De plus, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, leur appartenance à une classe de symétrie polaire entraîne la non-centrosymétrie de leur structure et la non nullité des propriétés tensorielles d'ordre impair. Les ferroélectriques sont donc également piézo-électriques, électro-optiques et présentent des coefficients non linéaires optiques non nuls. Toutes ces propriétés sont renforcées par la ferroélectricité et leurs constantes caractéristiques sont souvent plus élevées que dans les matériaux non centrosymétriques, non ferroélectriques, comme le quartz par exemple.

Afin de pouvoir juger de l'intérêt du titanate de plomb parmi les matériaux ferroélectriques existants, nous avons répertorié les matériaux les plus couramment utilisés dans le Tableau II-2 ci-après. Les valeurs ont été mesurées sur monocristaux monodomaines ou sur céramiques (dans ce dernier cas, le résultat est indiqué entre parenthèses). Les données optiques sont relatives à la radiation visible λ= 632,8 nm.

Composé	P_r (pC/m^2)	T_0 (°C)	ε_{ii} relatif	d_{kn} (pC/N)	n_i	r_{nk} (pm/V) à 632,8 nm et température ambiante	$d^{(2)}$ (pm/V)
Perovskites							
$BaTiO_3$	26	-90 ; 5 ; 130	ε_{11}= 2000 à 4000 ε_{33}= 160 à 700 (1000à 7000)	d_{31}= 33 à 103 (78) d_{33}= 85 à 316 (190) d_{15}= 392 (265)	n_1= 2,41 n_2= 2,36	r_{13}= 14,5 r_{33}= 103 r_{42}= 1700	d_{33}= 6,7 d_{31}= 18
$PbTiO_3$	57	490	ε_{11}= 210 (230) ε_{33}= 126 (170)	d_{31}= 2,5 (-4,4) d_{33}= 11,7 (51) d_{15}= 6,5 (53)	n_1= 2,668 n_2= 2,659	r_{13}= 13,8 r_{33}= 5,9	d_{33}= **9,4** d_{31}= **47**
$KNbO_3$	31	-10 ; 225 ; 435	ε_{11}= 160 ε_{11}= 1000 ε_{33}= 55	d_{15}= 215 d_{24}= 159	n_1= 2,279 n_2= 2,329 n_3= 2,167	r_{33}= 64 r_{23}= 1,3 r_{13}= 28 r_{51}= 105 r_{42}= 308	d_{33}= 24,4 d_{32}= - 16 d_{31}= 14
Octaèdres et plans d'oxygène							
$LiNbO_3$	71	1210	ε_{11}= 84 ε_{33}= 30	d_{15}= 68 d_{31}= - 1 d_{22}= 21 d_{33}= 6	n_1= 2,272 n_2= 2,187	r_{33}= 30,8 r_{22}= 6,7 r_{13}= 9,6 r_{15}= 32	d_{33}= 36 d_{13}= 15,3
$LiTaO_3$	50	655	ε_{11}= 51 ε_{33}= 45	d_{15}= 26 d_{31}= - 2 d_{22}= 7 d_{33}= 8	n_1= 2,180 n_2= 2,176	r_{13}= 7 r_{51}= 20 r_{33}= 30,3	d_{33}= 20 d_{31}= 2
Bronzes de tungstène : $Sr_{1-x}Ba_xNbO_6$ (SBN) et $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)							
SBN	30 à 40	160 à 400	ε_{33}= 180 à 3400	n.s.	n_1= 2,312 n_2= 2,299	r_1= 67 (*) r_{51}= 42 (*) r_{33}= 1340	n.s.
BNN	40	300, 560	ε_{33}= 246 ε_{33}= 242 ε_{33}= 51	n.s.	n_1= 2,322 n_2= 2,312 n_3= 2,218	r_{11}= 15 r_{42}= 90 r_{33}= 48 r_{51}= 90	d_{31}= 16 d_{32}= 22 d_{33}= 16
Oxydes de structure complexe : $KTiOPO_4$ (KTP) et KH_2PO_4 (KDP)							
KTP	17	934	n.s.	n.s.	n_1= 1,763 n_2= 1,772 n_3= 1,864	r_{33}= 36 r_{23}= 16 r_{13}= 10 r_{51}= 7,3 r_{42}= 9,3	d_{31}= 1,4 d_{32}= 2,65 d_{33}= 10,7
KDP	4,8 à -170	- 150	ε_{11}= 58 ε_{33}= 48	d_{14}= 1,28 d_{36}= 20,9 (20°C) d_{36}= 1470 (-150°C)	n_1= 1,506 n_2= 1,466	r_{63}= 8,8 r_{41}= 8,6	D_{14}= 0,52

Tableau II-2 : ferroélectriques les plus courants et leurs caractéristiques [Godefroy 1996 ; Scott 1992].

Les abréviations utilisées dans le tableau sont :

- Pr : pour la polarisation rémanente (ou spontanée) ;
- T_0 : pour la température de transition d'ordre électrique. Le matériau est ferroélectrique en dessous de cette valeur et paraélectrique au-dessus ;
- ε_{ii} relatif : pour la constante diélectrique relative ;
- d_{kn} (pC/N) : pour le coefficient piézo-électrique ;
- n_i : pour l'indice de réfraction ;
- r_{nk} (pm/V) : pour le coefficient électro-optique ;
- $d^{(2)}$ (pm/V) : pour le coefficient non linéaire optique.

Les applications en optique nécessitent d'excellents monocristaux (sans défauts), des céramiques transparentes dans le domaine de longueurs d'onde envisagé ou des couches minces parfaitement cristallisées et orientées. Elles utilisent les effets électro-optiques dans la modulation de la lumière, les larges coefficients non linéaires optiques pour les doubleurs de fréquence et les effets photo-réfractifs dans le mélange deux ondes et quatre ondes avec la réalisation de modulateur spatial ou de miroir à conjugaison de phase. Nous allons à présent analyser plus en détail les applications et les réalisations faites jusqu'alors avec ce type de matériaux.

I.4.1. $LiTaO_3$, $LiNbO_3$

Le tantalate de lithium $LiTaO_3$ est intéressant puisqu'il possède un seuil de dommage élevé (> 500 MW/cm² avec une source émettant des impulsions nanosecondes). Ses propriétés de doublage de fréquence ont été démontrées en 1996 par F. Armani-Leplingard et al. [Armani-Leplingard 1996] sur des films minces élaborés par pulvérisation magnétron sur substrat de saphir. Pour réaliser la génération de second harmonique, l'accord de phase par dispersion modale et le quasi-accord de phase ont été utilisés à 1065 nm et 1046 nm respectivement. Les pertes mesurées sur le guide d'onde de $LiTaO_3$ utilisé pour l'accord de phase par dispersion modale sont de 6,5 dB/cm, et celles du film utilisé pour le QAP sont de 10 dB/cm après traitement du film par échange protonique pour le renversement de domaine (5 dB/cm avant l'opération).

Enfin, le composé le plus largement étudié est le niobate de lithium (LN). $LiNbO_3$ a déjà été largement utilisé pour permettre la génération de second harmonique grâce à des

guides diffusés, échangés et récemment, en utilisant des guides implantés périodiquement polarisés [Vincent 2003]. L'étude autour de $LiNbO_3$ ne cesse de progresser. Ainsi très récemment, Cantelar et al. [Cantelar 2003] ont mis en évidence à l'aide d'un laser émettant à 920 nm (Ti :saphir), la génération simultanée de trois faisceaux laser : bleu, vert et rouge. Le guide APPLN (niobate de lithium apériodiquement polarisé de 4 µm d'épaisseur pour 1 cm de longueur de propagation) est obtenu dans un premier temps par la méthode de Czochralski grâce à un mélange congruent de $LiNbO_3$ ([Li]/[Nb] = 0,945) dopé avec de l'oxyde d'erbium (Er_2O_3) et d'ytterbium (Yb_2O_3). Le guide est alors rincé à l'aide d'une solution HF : HNO_3 diluée (1:2 en volume) pendant une heure et contrôlé par microscopie optique avant d'être poli afin de réaliser le guide d'onde canal par diffusion d'ions Zn^{2+}. Le faisceau laser infra-rouge peut exciter les ions Yb^{3+} ou interagir avec le coefficient non linéaire d_{33} de $LiNbO_3$. Un faisceau blanc est ainsi généré et peut être décomposé par un prisme en quatre spots intenses distinctement séparés : bleu, vert, rouge ainsi qu'un spot qui apparaît blanc (résidu du spot infra-rouge) dû à la saturation du dispositif d'imagerie. Le spot bleu est dû à la génération de second harmonique à 920 nm (efficacité maximale : 0,04 % $W^{-1}cm^{-1}$ de l'onde fondamentale), les spots rouge et vert sont dûs à un transfert d'énergie selon des processus d'effet Auger (« upconversion ») entre les ions Er^{3+} et Yb^{3+}. Nous pouvons également citer les travaux d'une équipe chinoise [Chen 2004] qui vient de publier une étude présentant la génération d'un faisceau laser bleu à partir d'un cristal de $LiNbO_3$ dopé à 6,5% molaire en MgO. Le dopage par MgO a pour effet d'augmenter le seuil d'endommagement laser de LN. Le cristal est réalisé à partir de la méthode de Czochralski, puis polarisé périodiquement à l'aide d'électrode liquide en chlorure de sodium. Le doublage de fréquence est réalisé sur un cristal de 15mm × 10 mm × 1 mm à l'aide d'un laser Ti :saphir (820 nm ; 80 fs ; 82 MHz). Le faisceau bleu généré (27,8 mW à partir d'un faisceau dont la puissance fondamentale est de 270 mW) a un profil circulaire aux limites des conditions de diffraction, entraînant la non apparition d'effets photoréfractifs (les performances sur les dispositifs ne seront pas limitées). L'efficacité de conversion est nettement améliorée par rapport au composé $LiNbO_3$ congruent (CLN) (Figure II-1), ce que les auteurs imputent à la diminution des effets photoréfractifs qui limitaient les applications de génération de puissance.

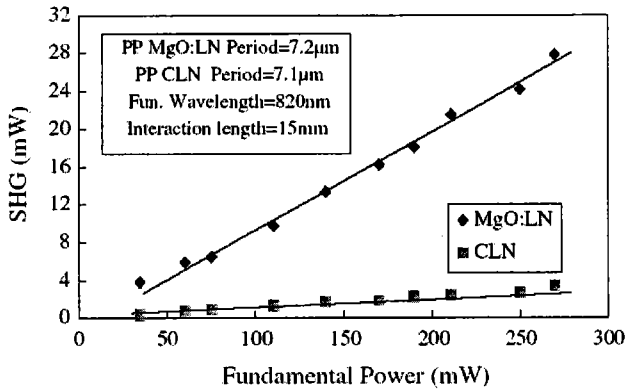


Figure II-1: puissance de GSH générée sur des cristaux de MgO :$LiNbO_3$ et $LiNbO_3$ à température ambiante [Chen 2004].

La transcription de ces effets sous forme de films minces a intéressé de nombreuses équipes. Nous pouvons citer P. Aubert et al. [Aubert 1995] qui ont réalisé des films épitaxiés de $LiNbO_3$ par ablation laser sur saphir. Les propriétés guidantes ont été démontrées sur des films de 120 nm présentant une rugosité de surface de 2 nm. Les indices de réfraction du film mince, n_o= 2,31±0,02 et n_e= 2,24±0,04 (contre respectivement 2,289 et 2,201 pour le matériau massif), ont été déterminés par couplage par prisme. En 1998, D.W. Kim et al. [Kim 1998 D.W.] ont publié une étude poussée sur les propriétés optiques non linéaires de films minces réalisés par PLD. Ces couches minces de $LiNbO_3$ ont été déposées sur substrats de saphir orientés selon l'axe (0001) et (11$\underline{2}$0). Les pertes sur ces guides sont de 3 dB/cm. Sur les films (1000)$LiNbO_3$/(0001)Al_2O_3, les susceptibilités optiques non linéaires ainsi que les valeurs des coefficients électro-optiques sont proches de celles du matériau massif. Cependant, lorsque ces couches sont déposées sur substrat de saphir(11$\underline{2}$0), deux types de films sont formés, distingués par deux orientations cristallographiques différentes : (0001)$LiNbO_3$/saphir(11$\underline{2}$0) et (11$\underline{2}$0)$LiNbO_3$/saphir(11$\underline{2}$0). Les susceptibilités non linéaires de ces deux types de films sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature, mis à part pour le coefficient d^{eff}_{22} des guides (0001)$LiNbO_3$/saphir(11$\underline{2}$0) qui est quasi nul. Les coefficients électro-optiques des films (0001)$LiNbO_3$/saphir(11$\underline{2}$0) sont également nuls alors que le film orienté (11$\underline{2}$0) présente un coefficient électro-optique r_{22} important (2,38 pm/V).

I.4.2. $KNbO_3$, $KTaO_3$, $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN)

Les composés à base de potassium présentent l'avantage de posséder une polarisation spontanée élevée et des coefficients électro-optiques et non linéaires intéressants. Cependant, $KNbO_3$ est un composé qui présente 3 transitions de phase, d'où 4 structures cristallographiques différentes. Au dessus de sa température de Curie, ce composé cristallise sous forme cubique (il n'y a pas de coefficient non linéaire du fait de sa symétrie). La première transition de phase apparaît à 701K (427,85°C) où il devient quadratique (d_{31} et d_{33}), puis il adopte une structure orthorhombique (d_{31} ; d_{32} et d_{33}) à 488K (214,85°C) pour finalement devenir rhomboédrique (d_{22} ; d_{31} et d_{33}) à 210K (-63,15°C). Dans les différentes structures cristallines de $KNbO_3$, le comportement linéaire est déterminé par les groupes KO_{12} et non les octaèdres NbO_6 (LiO_6 et NbO_6 pour $LiNbO_3$) [Xue 1998]. Ainsi, l'équipe de R.F. Xiao [Xiao 1996] a mis en évidence les propriétés de guides d'onde de $KNbO_3$ sur substrat de silice fondue ou de verre recouvert d'ITO (Indium Tin Oxide). Ces substrats amorphes n'étant pas favorables à la croissance de couches bien cristallisées, les films préparés par la méthode sol gel ont subi un recuit à 500 et 600°C. Malgré ce traitement thermique la cristallisation n'est que très partielle et les films sont polycristallins voire amorphes même après recuit à 500°C. Les indices déterminés par la spectroscopie des lignes noires sont plus faibles (1,8185) que ceux du matériau à l'état massif (n_x= 2,1685 ; n_y=2,2803 et n_z=2,3299) et il n'est pas fait de distinction entre les trois indices. Cependant, les propriétés de guidage ont été démontrées et la polarisation spontanée maximale est de 20 $\mu C/cm^2$ ce qui équivaut aux deux tiers de la valeur théorique (30 $\mu C/cm^2$). Le coefficient non linéaire d_{eff} a été évalué à 0,523 pm/V et est ainsi environ 1,5 fois plus grand que celui du quartz laissant présager une éventuelle application en optique non linéaire.

I.4.3. $Sr_{1-x}Ba_xNbO_6$ (SBN), $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ (SCNN), $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)

Des films minces de $Sr_{0,60}Ba_{0,40}NbO_6$ (SBN) ont été réalisés par le procédé sol gel [Xu 1991] sur substrats de silice fondue, silicium et GaAs. Les films sur substrat de silice fondue sont polycristallins et peuvent être orientés grâce à l'application d'un champ électrique (1 kV/mm) parallèle à la surface du film pendant le traitement thermique à 850°C. La mesure des propriétés optiques de ces films concerne l'indice de réfraction du film sur silice fondue qui est relativement proche de celui du matériau massif (~2,31±0,01) à 632,8 nm, et le

coefficient électro-optique linéaire (~30 pm/V ; moins élevé que pour le composé sous forme de cristal).

Très récemment, Y.L. Zhang et al. [Zhang 2004 b] ont élaboré des couches épitaxiées de $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ (SCNN) sur substrat de MgO par ablation laser. Les films ainsi réalisés sont orientés selon l'axe « c ». Leurs propriétés optiques ont été déterminées par spectroscopie UV-visible entre 200 et 900 nm et montrent que ces films présentent une transition interbande selon un mode d'oscillateur électronique.

Enfin, des propriétés de guidage optique ont également été démontrées sur des films BNN ($BaNaNb_5O_{15}$) réalisés par PLD sur substrat de MgO/Si [Guo 1996]. Les indices de réfraction du composé BNN considéré dans cet article comme uniaxe ont été déterminés par spectroscopie des lignes noires à 632,8 nm et sont légèrement inférieurs (n_o= 2,284 ; n_e= 2,289) aux valeurs théoriques. Cette différence est attribuée par les auteurs à la déformation élastique du film et sa nature polycristalline.

I.4.4. $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PZT), $(Pb_x,La_{1-x})TiO_3$(PLT) et $(Pb_y,La_{1-y})(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PLZT)

Par substitution d'atomes de plomb et/ou de titane, plusieurs composés dérivent de la structure de $PbTiO_3$. Nous pouvons trouver $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PZT), $(Pb_x,La_{1-x})TiO_3$ (PLT) ou encore $(Pb_y,La_{1-y})(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PLZT), pour des valeurs de x et y comprises entre 0 et 1. Les propriétés des composés PZT, PLT et PZLT dépendent fortement de la valeur de x et y. Les indices de réfraction par rapport à $PbTiO_3$ sont diminués alors que les coefficients électro-optiques augmentent et se situent aux alentours de 100 à 400 pm/V.

$Pb(Zr,Ti)O_3$ est un composé largement étudié pour ses propriétés ferroélectriques. L'indice de réfraction dépendant fortement de la teneur en zirconium, il est difficile d'en donner une valeur exacte au vu des résultats approchés donnés dans la littérature. Cependant, le fait de substituer au composé initial des atomes de titane par des atomes de zirconium, abaisse l'indice de réfraction du matériau. Ainsi à 632,8 nm, l'indice des PZT se situe entre celui du PT (2,66) et celui du $PbZrO_3$ (PZ) qui vaut suivant les auteurs entre 2,30 [Peng 1992] et 2,46 [Foster 1997]. Pour $PbZrO_3$ la biréfringence naturelle du composé est diminuée (0,001 à 0,007 suivant la quantité de zirconium présent contre 0,009 pour $PbTiO_3$). Des guides d'ondes ont été réalisés par différents auteurs mais il est a priori difficile de diminuer les pertes optiques qui sont souvent supérieures à 10 dB/cm. Nous pouvons citer K. Nashimoto et al. [Nashimoto 1998] qui en réalisant des couches minces par épitaxie en phase solide de PZT

sont parvenus à une valeur de 4 dB/cm pour le mode TE_0 sur $SrTiO_3$, alors que sur substrat dopé de Nb :$SrTiO_3$ (qui présente l'avantage de pouvoir réaliser des structures à déflection de faisceau par effet électro-optique) ces pertes s'élèvent à 17,5 dB/cm au minimum. Le coefficient électro-optique mesuré est nettement plus faible que la valeur théorique. Plusieurs auteurs ont réalisés des études comparatives en fonction de la teneur en Zr dans le PZT [Foster 1997 ; Moret 2002]. A titre indicatif, les indices de réfraction de films minces élaborés par MOCVD sur substrats de $SrTiO_3$ passent de 2,675 pour PT à 2,607 pour PZT (20/80), puis 2,505 pour PZT (80/20) et enfin 2,46 pour PZ [Foster 1997].

Les propriétés optiques de (Pb,La)TiO_3 ont été étudiées à partir de films minces de 600 nm d'épaisseur réalisés par pulvérisation magnétron radiofréquence sur substrat de saphir cristallisé et orienté selon (0001). A. Boudrioua et al. [Boudrioua 1999] rapportent à 632,8 nm des valeurs de 2,3745±0,0004 et 2,2705±0,0006 pour les indices ordinaire et extraordinaire respectivement (en accord avec les valeurs rapportées antérieurement), des pertes d'environ 5 dB/cm, et un coefficient électro-optique, r_{33}= 55 pm/V, qui est bien inférieur aux valeurs attendues pour de tels composés même s'il reste néanmoins supérieur à la valeur maximale obtenue pour $LiNbO_3$ (31 pm/V). Les propriétés non linéaires ont été investiguées [Zhao 1996] sur des films de PLT réalisés par un processus de décomposition organométallique (OMD). Ces films de 600 nm d'épaisseur présentent une phase perovskite sur substrat de quartz. De plus, les auteurs ont mis en évidence le changement de structure (tétragonale vers cubique) lorsque la composition en lanthane varie de 5 à 30% molaire. La génération de second harmonique a été réalisée en utilisant un laser Nd :YAG (1064 nm ; 10 ns ; 10 Hz). Ces auteurs ont démontré que le rendement du processus non linéaire engagé était de $3{,}0.10^{-7}$ esu.

I.5. Bilan

Nous venons de passer en revue une série de matériaux présentant chacun un avantage certain concernant leurs propriétés optiques. A ce stade, le choix du matériau doit prendre en compte plusieurs facteurs comme :

- le savoir faire du laboratoire ;

- la compatibilité, en terme d'indice de réfraction, entre le matériau et les substrats (plus l'indice du matériau à déposer sera élevé, plus le choix de substrat sera étendu) ;

- la structure cristalline des substrats (afin d'élaborer des couches d'excellente qualité optique) et leur intégration possible dans les structures en couches minces pour la technologie silicium ;

- la maîtrise de la croissance de phases bien définies (absence de phases « parasites ») ;

- l'état de l'art et les difficultés rencontrées dans la littérature (surmontables ou non).

Au vu de toutes ces considérations, notre choix s'est porté sur le titanate de plomb qui présente l'avantage de posséder des indices de réfraction élevés (donc laisse entrevoir un large panel de substrats envisageables). Sa biréfringence est supérieure à celle des composés ferroélectriques à base de plomb (PZT, PLT...), ce qui peut présenter un atout lors de la réalisation du doublage de fréquence. $PbTiO_3$ ne présente qu'une seule transition de phase contrairement à $KNbO_3$ et les phases pyrochlores pouvant apparaître sont a priori maîtrisables en fonction du choix des substrats. En outre, le savoir faire du laboratoire sera un avantage certain dans la réalisation de films minces de $PbTiO_3$ [Chaoui 1998 ; Chaoui 1999a ; Chaoui 1999b], avec pour perspective au vu des propriétés des composés dopés en zirconium ou lanthane de passer à PLT ou PZT. Enfin, d'après le Tableau II-1, la puissance générée par la seconde harmonique est la plus élevée ce qui est potentiellement encourageant.

II. Le titanate de plomb : propriétés et intérêt

II.1. Propriétés physico-chimiques

II.1.1. La structure perovskite

Le titanate de plomb fait partie de la famille des perovskites de structure générale ABO_3, où A et B sont des cations de valence comprises entre +I et +III, et entre +III et +VI respectivement. Le plus souvent, le cation A a une valence de +II et le cation B de +IV. Dans le cas d'une symétrie cubique, les cations A (rayon ionique supérieur à celui des cations B) sont situés au sommet du cube, les cations B au milieu du cube et les atomes d'oxygène, au centre des faces. La structure perovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A comme le montre la Figure II-2.

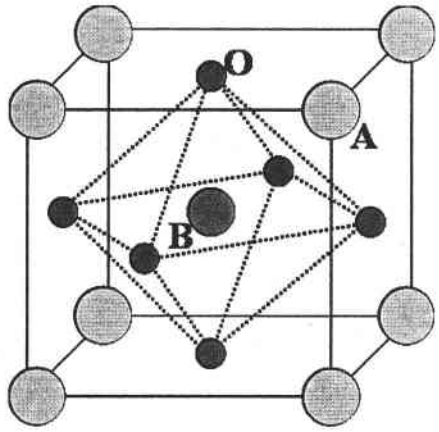


Figure II-2 : structure perovskite cubique.

Dans le titanate de plomb, les atomes A sont des atomes de plomb et les B sont des atomes de titane.

II.1.2. Le titanate de plomb

La structure cristalline des matériaux est bien souvent déterminante quant à leurs propriétés physiques. Ainsi, sur les 32 classes de symétrie existantes (Figure II-3), 21 sont non centrosymétriques, c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas de centre de symétrie par rapport au centre de la maille. Parmi ces 21 familles non centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques. L'application d'une force mécanique sur ce type de matériau engendre l'apparition de charges électriques créées par la déformation du matériau. Dix d'entres elles sont pyroélectriques, c'est-à-dire que leur moment dipolaire spontané varie avec la température. Enfin, on appelle ferroélectrique, une catégorie de cristaux pyroélectriques pour lesquels le sens de la polarisation peut être renversé sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment intense. La réalisation de structures périodiquement polarisées utilisées dans le doublage de fréquence par quasi-accord de phase n'est possible que si le matériau présente des propriétés ferroélectriques afin d'inverser périodiquement le signe de la susceptibilité non linéaire.

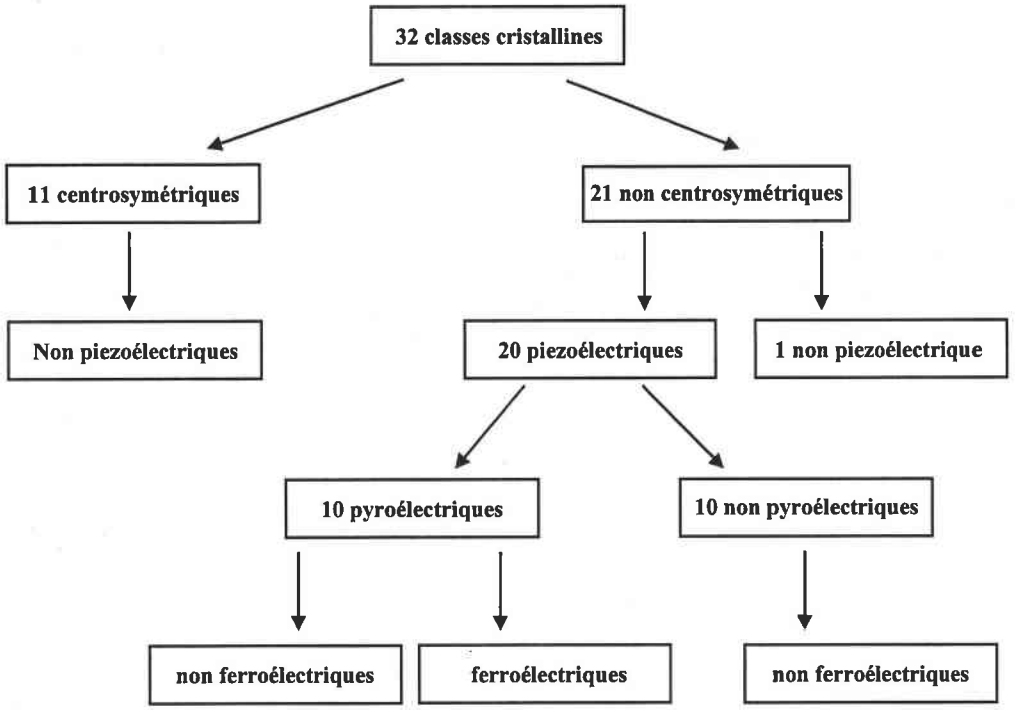


Figure II-3 : classes cristallines

D'autre part, l'application d'un champ électrique sur les matériaux ferroélectriques donne également lieu à l'apparition d'un cycle d'hystéresis. Ainsi lorsqu'un champ $\vec{E}$ est appliqué, une polarisation est induite, lorsque le champ $\vec{E}$ est coupé, il subsiste une polarisation rémanente.

A l'intérieur du cristal ferroélectrique, l'orientation de la polarisation est assurée par la symétrie cristalline. Il est composé de régions uniformément polarisées appelées domaines ferroélectriques. Ces domaines sont séparés par des frontières appelées parois de domaines. Deux domaines adjacents sont caractérisés par leurs moments dipolaires orientés dans des directions différentes en fonctions de la symétrie cristalline. On peut noter des domaines à 90° et 180° dans une structure quadratique. Les ferroélectriques sont des matériaux très performants pour divers types d'applications : diélectriques pour condensateurs, convertisseurs électromécaniques, détecteurs infrarouges, modulateurs électro-optiques, générateurs de second harmonique, mémoires, actuateurs....

Le titanate de plomb $PbTiO_3$ est reconnu en tant que ferroélectrique en 1950 par son analogie structurale avec $BaTiO_3$. Il appartient au groupe de symétrie P4/mmm et présente une transition de phase à haute température (490°C). La phase haute température (> 490°C)

est de structure cubique, alors que celle à plus basse température (<490°C) présente une structure tétragonale (Figure II-4).

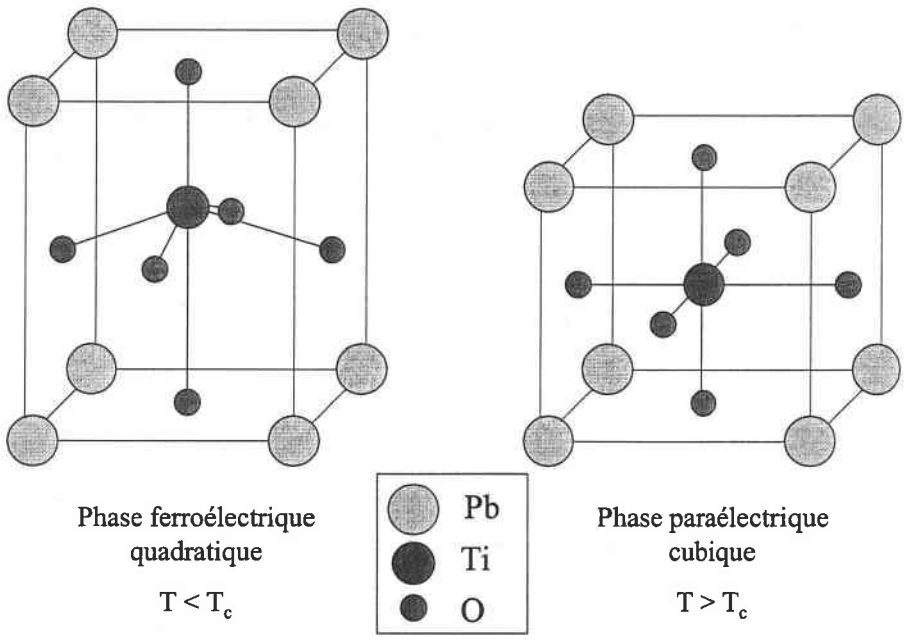


Figure II-4: structure cristallographique du $PbTiO_3$ en dessous et au dessus de la température de Curie.

Cette différence de structure est primordiale pour les applications envisagées en optique. En effet, la phase cubique est centrosymétrique et, de ce fait, ne possède pas de coefficient non linéaire. La maîtrise de la structure cristalline des films sera donc un facteur déterminant pour leurs propriétés optiques. Dans $PbTiO_3$ la coordinence du titane est de 6 octaèdrique et celle du plomb de 12. Les rayons ioniques dans ces coordinences valent respectivement pour Pb^{2+}, Ti^{4+} et O^{2-} : 1,20 ; 0,68 et 1,32 Å.

Cependant, le titanate de plomb est également susceptible de cristalliser sous forme de phases pyrochlores $Pb_2Ti_2O_{6-x}$ et $PbTi_3O_7$. La phase $Pb_2Ti_2O_{6-x}$ possède la même stoechiométrie que la phase perovskite $PbTiO_3$ lorsque x=0. De ce fait, il convient de rester prudent quant à la nature des phases en présence lorsque l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS) conduit à un rapport Pb/Ti égal à 1. $Pb_2Ti_2O_{6-x}$ est une phase généralement déficiente en oxygène, métastable et de couleur jaune. Elle cristallise sous forme cubique (a= 10,40 Å) et appartient au groupe d'espace Fd3m. La phase pyrochlore $PbTi_3O_7$ est quant à elle déficitaire en plomb et se décompose au-delà de 850°C en TiO_2 (rutile) et $PbTiO_3$. Ce composé a une structure monoclinique (a= 10,73 Å ; b= 3,81 Å ; c= 6,58 Å ; β= 98,08°).

Le Tableau II-3 répertorie les principales raies caractéristiques de $PbTiO_3$ présentes sur un diagramme de diffraction X obtenus avec raie K_α du cuivre.

$PbTiO_3$ quadratique	*2θ*	*I*	*h*	*k*	*l*
a= 3,89930 Å	21,394	25	0	0	1
c= 4,15320 Å	22,783	50	1	0	0
c/a= 1,065	31,452	100	1	0	1
	32,436	55	1	1	0
	39,188	40	1	1	1
$PbTiO_3$ cubique	*2θ*	*I*	*h*	*k*	*l*
a= 3,96100 Å	22,433	35	1	0	0
	31,925	100	1	1	0
	39,366	40	1	1	1

Tableau II-3 : principales raies de diffraction X de $PbTiO_3$ [Fiche ASTM – JCPDS 6-452 et 40-99 (cf. Annexes)].

$PbTiO_3$ se présente sous forme de poudre ou pastille jaune brunâtre, dont la masse volumique est de 7,52 g/cm^3. De plus, il présente une forte polarisation spontanée (P_s=75µC/cm²), une constante diélectrique élevée ε_r= 200 et un coefficient de dilatation thermique α de 11,86.10^{-6} K^{-1}.

II.2. Propriétés optiques du $PbTiO_3$

- *Domaine de transparence*

Le domaine de transparence du titanate de plomb est sans doute l'une des caractéristiques optiques les plus importantes. En effet, afin que le matériau puisse absorber l'énergie photonique, l'ablation laser doit être pratiquée à une longueur d'onde qui se situe hors du domaine de transparence $PbTiO_3$. En revanche, les applications optiques (guidage, doublage de fréquence…) doivent être réalisées à des longueurs d'onde incluses dans ce domaine afin que l'onde lumineuse puisse se propager au sein du guide.

Malgré l'abondance des publications sur $PbTiO_3$, il est très difficile de trouver un spectre d'absorption dans la littérature. Nous avons réalisé le spectre d'absorption de $PbTiO_3$ au laboratoire à l'aide d'un spectromètre UV-visible muni d'une sphère d'intégration décrit dans le chapitre III. La plage de longueur d'onde balayée par l'appareil s'étend de 190 nm à 1100 nm et les résultats pour une pastille de céramique fabriquée et commercialisée par la société CERAC sont présentés sur la Figure II-5.

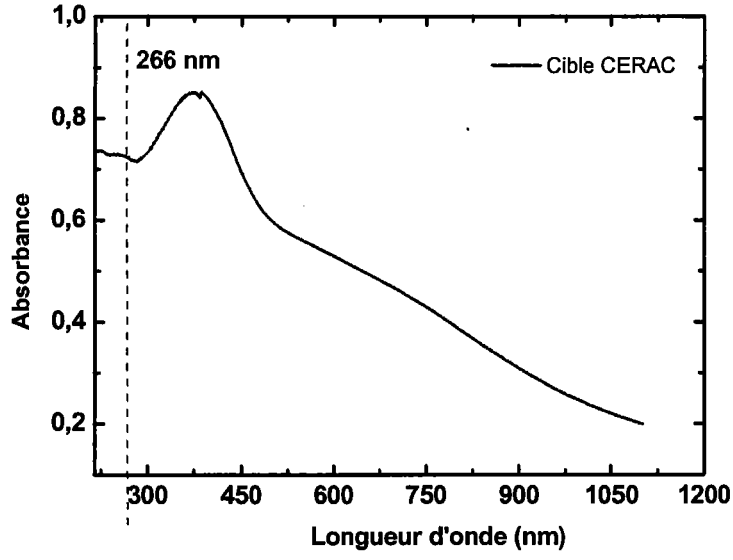


Figure II-5: spectres d'absorption de $PbTiO_3$.

En théorie, un monocristal de $PbTiO_3$ absorbe pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm. Cependant, le spectre de la Figure II-5 a été réalisé à partir d'une céramique qui possède des défauts et des impuretés entraînant une absorption résiduelle dans le visible.

- *Indice de réfraction*

La Figure II-6 représente les courbes de dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes sont réalisées grâce à l'équation de Sellmeier que nous verrons plus en détail dans le chapitre V, mais dont il est important de signaler qu'elle n'est valable que dans la plage de longueur comprise entre 450 à 1150 nm [Singh 1972, Handbook of optics].

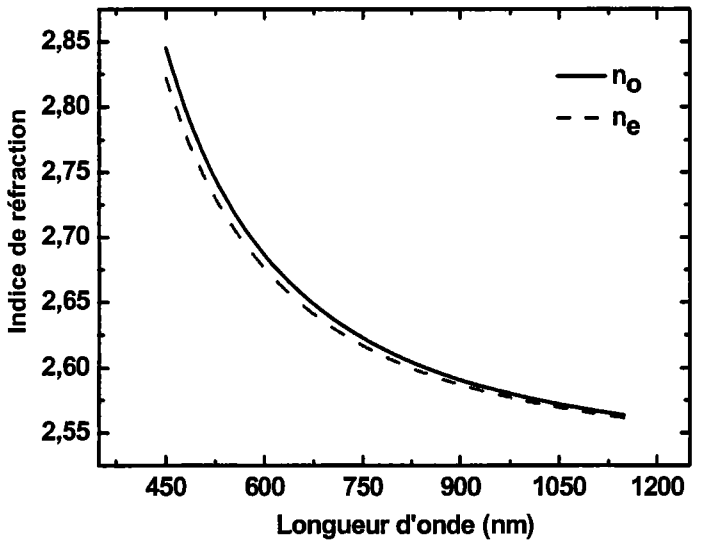


Figure II-6 : variation de l'indice de réfraction de $PbTiO_3$ en fonction de la longueur d'onde.

Si l'on s'intéresse plus précisément au comportement des indices de réfraction du titanate de plomb à 632,8 nm (Figure II-7), longueur d'onde à laquelle les mesures en spectroscopie des lignes noires ont été réalisées, nous obtenons des indices de n_e=2,659 pour l'indice extraordinaire et n_o=2,668 pour l'indice ordinaire. Nous sommes dans le cas d'un matériau uniaxe négatif $n_o > n_e$, qui peut être expliqué par la distribution électronique.

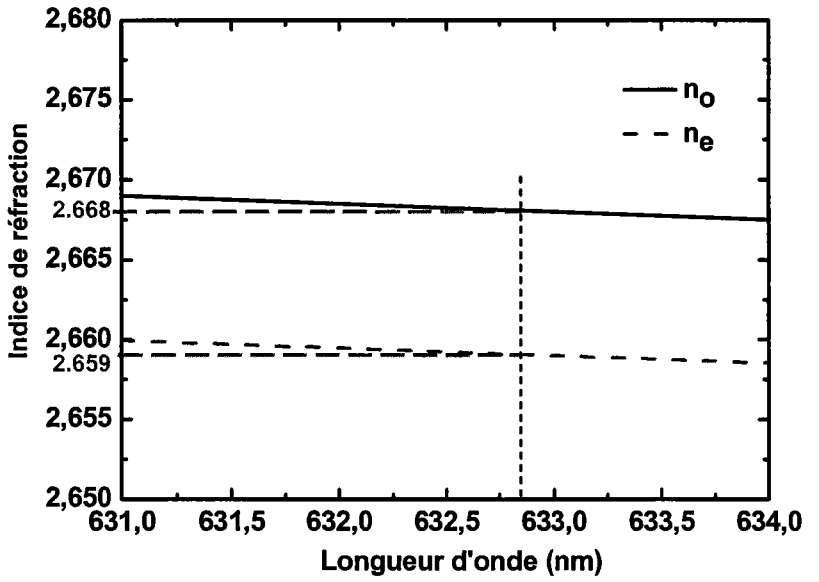


Figure II-7: Indices de réfraction de $PbTiO_3$ à 632,8 nm.

En résumé, $PbTiO_3$ possède les indices de réfraction les plus élevés des composés que nous avons passés en revue (si l'on excepte les semi-conducteurs dont les indices sont généralement situés aux alentours de 3). Cependant, la biréfringence naturelle ($\Delta n = n_e - n_o$) du titanate de plomb est faible (0,009) et peut nuire à la réalisation d'un accord de phase par biréfringence (APB). Ce problème peut être surmonté par un doublage de fréquence utilisant un autre type d'accord de phase, d'autant plus que lors de l'APB, la longueur d'onde fondamentale est fixe et devrait se situer aux alentours de 900/950 nm afin de générer un faisceau dans le domaine de longueur d'onde du visible correspondant au bleu.

- *Coefficients optiques non linéaires*

Les coefficients de génération de second harmonique pour le titanate de plomb et le niobate de lithium sont répertoriés dans le Tableau II-4 ci-après. Si l'on compare les coefficients de $PbTiO_3$ et $LiNbO_3$, on remarquera tout l'intérêt du titanate de plomb dans le domaine du doublage de fréquence puisque ses coefficients sont nettement plus élevés que ceux de $LiNbO_3$ qui est connu pour ses propriétés non linéaires.

Coefficients de GSH	d_{15}(pm/V)	d_{13}(pm/V)	d_{33}(pm/V)
$PbTiO_3$	± (37,9±5,7) [Singh 1972]	± (42,8±6,4) [Singh 1972]	± (8,5±1,4) [Singh 1972]
$LiNbO_3$	± 4,3 [Kremer 1999]	±27,0 [Chah.1997]	± 4,7 [Chah 1997]

Tableau II-4 : coefficients optiques non linéaires de PT et de LN.

II.3. $PbTiO_3$ en couche mince

II.3.1. Croissance de films minces par CVD, pulvérisation radio fréquence, sol-gel etc

Comme nous l'avons vu précédemment, la phase possédant des propriétés optiques intéressantes est la phase quadratique (ferroélectrique et non centrosymétrique). La maîtrise de sa croissance est donc nécessaire afin de pouvoir exploiter les propriétés du matériau, de

même que celle de son orientation et l'absence de phase pyrochlore. Dans la plupart des articles publiés, le pourcentage d'orientation selon un des axes n'est pas normalisé par rapport aux valeurs d'intensité des raies de diffraction des fiches ASTM. Ces auteurs introduisent un coefficient α qui est défini comme :

$$\alpha = \frac{I(001)}{I(001) + I(100)}$$

où I(001) et I(100) représentent respectivement les intensités des raies correspondant au plan de diffraction (001) et (100).

La littérature fait état de films minces de $PbTiO_3$ d'excellente qualité structurale sur substrat de $SrTiO_3$. Ces films épitaxiés, réalisés par MOCVD [Li 1994 ; Hsu 1995] ou pulvérisation magnétron [Dogheche 1998], sont fortement orientés selon l'axe « c ». Il est évident qu'au vu de la structure perovskite du titanate de strontium et de ses paramètres de maille (a=3,905 Å), ce substrat est sans doute le plus adapté à la croissance de films minces de titanate de plomb. Cependant, il est très important de remarquer que les raies correspondant au plan (100) de $PbTiO_3$ (tétragonal) et (100) de $SrTiO_3$ ont la même position sur les diagrammes de diffraction X. De ce fait, les résultats publiés par certains auteurs sont à prendre avec précaution en fonction de l'étude menée en diffraction des rayons X (XRD) (réalisation ou non de « rocking curve » sur cette raie). La Figure II-8 présente à titre d'exemple le diagramme XRD obtenu par Z. Li et al. [Li 1994] d'un film réalisé par MOCVD sur substrat de $SrTiO_3$ à 700°C.

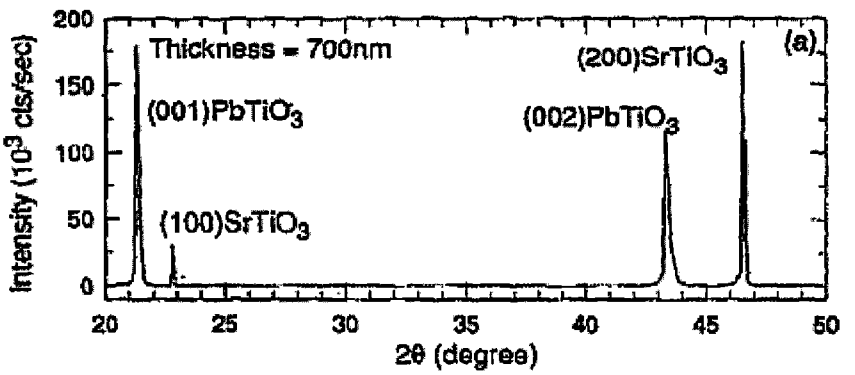


Figure II-8 : diagramme de diffraction X d'un film de $PbTiO_3/SrTiO_3$ [Li 1994].

Afin de lever l'ambiguïté sur la raie située à 2θ= 22,8° (qui est attribuée sur la Figure II-8 au plan (100) du substrat) les auteurs ont réalisés une analyse en « rocking curve » sur cette raie et les résultats sont présentés sur la Figure II-9.

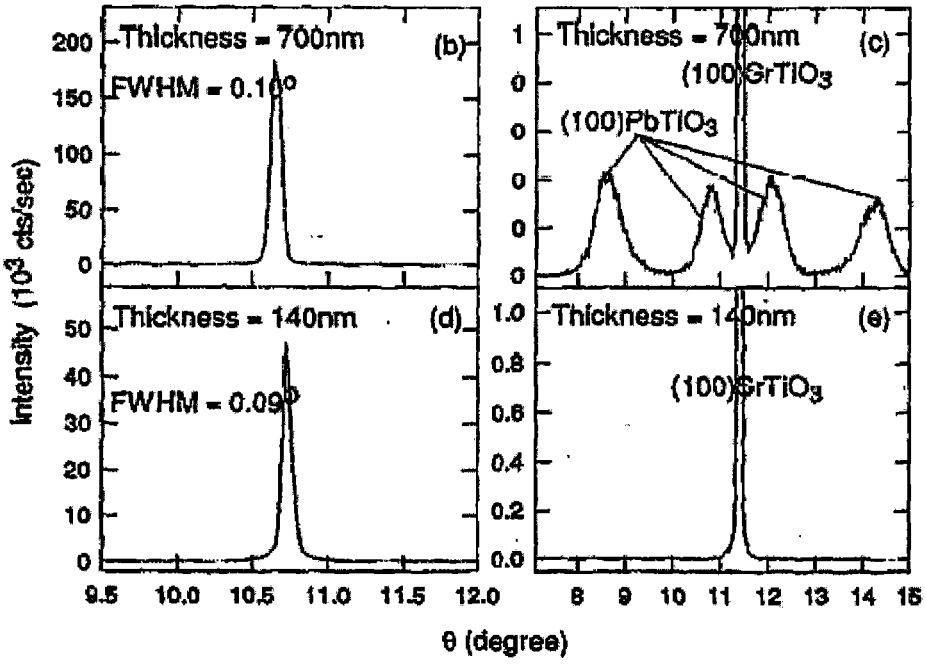


Figure II-9: diagrammes de diffraction X en « rocking curve » réalisés sur la raie correspondant au plan (001)[b et d] ; et celle à 2θ = 22,8° [c et e].

Le problème évoqué est clairement explicité puisque sur le diagramme correspondant au film de 140 nm (Figure II-9 d et e), la raie à 22,8° correspond bien à une raie du substrat alors que pour le film de 700 nm d'épaisseur (Figure II-9 b et c), la raie ne correspond donc pas exclusivement au substrat (ce qui n'apparaît pas sur la Figure II-8).

De très bons résultats ont également été obtenus sur des substrats d'oxyde de magnésium. X.T. Chen et al. [Chen 1992] ont élaboré, par MOCVD, des couches orientées selon l'axe « c » avec un coefficient α au maximum égal à 0,98. Il n'est pas fait état de relation d'épitaxie dans les films ainsi élaborés mais l'indice de réfraction (n= 2,64) déterminé par la méthode des enveloppes est assez proche des indices théoriques de $PbTiO_3$. Nous pouvons regretter que cette valeur ne tienne pas compte de la polarisation de la lumière et qu'elle ne soit qu'approchée. D'autre part, les films réalisés sur substrat de MgO sont monophasés mais ne présentent jamais d'orientation exclusive selon l'axe « c » [Iijima 1986 ; Chen 1992 ; Choi 1999].

D'autres substrats ont été utilisés comme l'oxyde de magnésium recouvert de platine [Nishida 2003 a], le saphir amorphe [Zhao 2002], le silicium [Ignacio 2003], le verre [Cheng 2000] ou encore le pyrex [Urlacher 1999]. Parmi les éléments marquants de ces études, nous pouvons citer les pertes obtenues par C. Urlacher et al. qui s'élèvent à 7,2±0,8 dB/cm sur des films polycristallins et biphasés. Cheng et al. [Cheng 2000] ne donnent pas de valeur numérique de pertes optiques mais les considèrent comme importantes sur leurs films polycristallins élaborés par le procédé sol gel et dont les indices sont de 2,244 et 2,248 en polarisation TE et TM respectivement.

En définitive, les meilleurs résultats obtenus à notre connaissance sont ceux de E. Dogheche et al. [Dogheche 1998] sur des films de 280 nm d'épaisseur, réalisés par pulvérisation magnétron. Ces guides ont une rugosité de surface (Ra) de 1 nm et sont parfaitement cristallisés. En effet, sur substrat de $SrTiO_3$, les films orientés exclusivement selon l'axe « c » (bien qu'il ne soit cependant pas fait état d'analyses XRD en géométrie de « rocking curve » sur la raie correspondant au substrat) présentent un indice global de réfraction déterminé par la méthode des enveloppes de 2,61 à 632,8 nm. Cette valeur est plus faible que les indices du matériau massif, mais reste cependant parmi les meilleures obtenues. Enfin, les valeurs de pertes mesurées sont déjà faibles (2,2 dB/cm) et l'objectif de les minimiser d'avantage constitue déjà en soi un réel challenge.

Tout l'enjeu de ce travail sera donc de réaliser des couches guidantes de $PbTiO_3$, possédant des propriétés structurales et optiques (indice de réfraction et pertes) meilleures que celles obtenues par E. Dogheche sur des couches de PT sur $SrTiO_3$.

Le Tableau II-5 ci-après résume les principaux résultats obtenus par différentes techniques de dépôt de films minces de $PbTiO_3$.

Technique de dépôt	Réferences	Substrat	Temp.(°) [P_{O2}]	Caractéristiques des films
MOCVD	Chen 1992	MgO(100)	500 [2kPa]	Orientation selon l'axe « c » (α= 0,98) ; Pb/Ti=1,2 ; n= 2,64
	Li 1994	$SrTiO_3$(100)	700	Orientation selon l'axe « c » à 100% pour des films de 140 nm d'épaisseur ; au delà apparition de la raire (100) ; Courbe n_o=f(λ) en accord avec la littérature
PECVD	Nishida 2003 a	Pt(111)/MgO(100) Pt(100)/MgO(100) Pt(111)/MgO(111)	546 [10Pa]	3 orientations pour les films : Film A : PT(100)/Pt(111)/MgO(100); Film B: PT(001)/Pt(100)/MgO(100); Film C : PT(111)/Pt(111)/MgO(111) Epaisseur des films 600nm; RMS : film A : 97 nm ; film B : 6,87 nm ; film C : 69 nm cycle d'hystérésis pour le film B avec Pr= 18μC/cm² et Ec= 50kV:cm
Pulvérisation magnétron	Iijima 1986	MgO	550	α = 98 pour le film réalisé à 1 Pa. Coefficient pyroélectrique γ, constante diélectrique relative ε_r ε_r décroît et γ augmente lorsque α augmente. ε_r =97 ; γ = 2,5.10^{-8} C/cm²K. α=0,8; ε_r =180 ; γ = 1,8.10^{-8} C/cm²K pour $PbTiO_3$ massif
	Choi 1999	MgO(001)	570 [3,3 Pa]r	Recuit à 700°C pendant 8h dans une atmosphère de PbO. Seules les raies correspondant aux plans (001) et (100) apparaissent, films epitaxiés
	Dogheche 1998	$SrTiO_3$ (100)	550	Film orienté à 100% selon l'axe « c ». n= 2,61 à 632,8 nm, rugosité = 1nm (Ra) Pertes : 2,2 ± 0,2 dB/cm
	Zhao 2002	Sapphire amorphe	535 [2 Pa]	Film orienté : (111)$PbTiO_3$ Indice de réfraction à différentes longueurs d'onde : à 584 nm : 2,75 ; à 733 : 2,62
Sol Gel	Urlacher 1999	Pyrex	600	Film polycristallin, biphasé (perovskite et pyrochlore) Atténuation de la lumière à 632,8 nm est de 7,2 ± 0,8 dB/cm
	Cheng 2000	verre	500	Film polycristallin Indice de réfraction du film n= 2,1 (méthode des enveloppes) n_{TE}= 2,244 ; n_{TM}= 2,248 (m-lines) Pertes élevées : aucune valeur numérique spécifiée
	Ignacio 2003	Si(100)	400-700	A 700°C, film polycristallin ; phase perovskite pure ; taille de grains : 193 nm A 600°C, film polycristallin perovskite + PbO, taille de grains : 213nm

Tableau II-5 : principaux résultats obtenus sur des films minces de $PbTiO_3$ par différentes techniques de croissance.

II.3.2. Croissance de films minces de $PbTiO_3$ par ablation laser

De nombreuses études ont été menées afin de réaliser des films minces de titanate de plomb par ablation laser (Tableau II-6). Les films obtenus sur substrat de MgO par différentes techniques nécessitent des températures de croissance généralement plus élevées que sur substrat de platine ou de titanate de strontium. Tabata et al. [Tabata 1991] ont mené une étude comparative sur substrat de $SrTiO_3$ et MgO et sont parvenus à la conclusion qu'une température de 450°C est nécessaire à l'apparition de la phase perovskite sur substrat de MgO contre 350°C sur substrat de $SrTiO_3$. Cette différence peut être attribuée au désaccord de maille entre les trois matériaux. En effet, à température ambiante, le désaccord de maille entre $PbTiO_3$ et $SrTiO_3$ n'est que de 0,3% (a_{PT}= 3,899 Å et a_{ST}= 3,905 Å) contre 7,6% (a_{MgO}= 4,213 Å) concernant le substrat de MgO. D'autre part, la structure cristalline des substrats est en faveur du titanate de strontium qui possède une structure perovskite alors que MgO a une structure cubique de type NaCl. .

En 1998, Kang et al. [Kang 1998], ont également réalisé une étude comparative concernant la réalisation de films minces de $PbTiO_3$ sur substrat de MgO et $SrTiO_3$. Ils ont notamment étudié l'effet de la pression d'oxygène sur la rugosité des films montrant qu'il existe une gamme de pression pour laquelle la rugosité de surface est minimale. Entre 200 et 250 mtorr (26 Pa et 33 Pa), les films présentent une surface dense et lisse. En dessous de cette gamme, à 150 mtorr (20 Pa) les particules hautement énergétiques se recondensent à la surface du film engendrant une surface rugueuse dont la densité de particules est élevée. A pression plus élevée (350 mtorr (46 Pa)), les particules migrent à la surface du film sur de faibles distances à cause d'un manque d'énergie et forment des grains fins. Enfin, sur la gamme de pression définie, il n'y a plus de recondensation des particules absorbées et elles ont encore suffisamment d'énergie pour migrer vers des sites plus stables, ce qui engendre une diminution de la rugosité de surface. Kang et al. expliquent de la même façon que la température améliore la cinétique de cristallisation. Ainsi, l'élévation des températures de dépôt augmente les taux de migration des particules absorbées sur des sites plus stables, améliorant ainsi la cristallinité. D'autre part, au dessus de la température de Curie, aucune distinction ne peut être faite entre les plans (100) et (001), puisque le titanate de plomb est dans sa phase paraélectrique sous forme cubique. L'orientation selon l'axe « c » constatée dans les dépôts de films minces de $PbTiO_3$ sur substrat de MgO s'explique par une transition de phase (cubique vers tétragonale) lors du refroidissement [Batzer 1996, Nishida 2003 b].

Référence	Conditions de croissance							Résultats
	Longueur d'onde (nm)	Fréquence (Hz)	Fluence (J/cm²)	Pression (Pa)	Température (°C)	Substrat	Cible	
Imai 1991	193	10	1,7	0,13	400	Si	$PbTiO_3$ + 10% PbO	Films polycristallins, Apparition de la phase perovskite à 400°C
Tabata 1991	193	10	1	13	450	MgO	$PbTiO_3$	Pb/Ti= $f(P_{O2})$ films 100% c-axis sur $SrTiO_3$ films c- + a-axis sur MgO
					380	SrTiO3		
Tabata 1993	193	10	1	13	550	Pt/MgO	$PbTiO_3$	α=95 ; Polarisation rémanente de 80μC/cm² ; champ coercitif de 280 kV/cm à 1μm d'épaisseur
Tabata 1994	193	10	1	1	550	Pt(100)/MgO(100)	$PbTiO_3$	Films orienté à 100% selon l'axe « c » Idem pour Pr et E
Palkar 1996	248	10	3,5	26	750-800	Si (100)	$PbTiO_3$	(00l) uniquement taille des grains augmente de 0,05 à 0,15μm quand la température augmente de 500 à 800°C
Kang 1998	193	10	1	33	650	MgO (001)	$PbTiO_3$ + 3%PbO	$PbTiO_3$ [100]//MgO [100] $PbTiO_3$ (001)//MgO {001} $PbTiO_3$ [100]//MgO <001>
				26	600	$SrTiO_3$(001)		
Kim 1998	248	10	n.s.	33	650	MgO (001)	$PbTiO_3$+ 3%PbO	Relation d'épitaxie: n s
Chaoui 1999 a	266	10	1,5	30	550	Pt	$PbTiO_3$+ 10%PbO	Orientation aléatoire
Kim 2004 a Kim 2004 b	193	n.s.	1,2	6,6	650	Pt(001)/MgO(001)	n.s.	(h00) et (00l) avec orientation selon l'axe « c ». Epitaxie : PT(001)//Pt(001)//MgO(001) d_{33} =70pm.V^{-1} ;

Tableau II-6: Films minces de $PbTiO_3$ réalisés par ablation laser (n.s. : non spécifié)

II.3.3. Films minces de $PbTiO_3$ à propriétés optiques

Après avoir passé en revue les principaux films minces de $PbTiO_3$ réalisés par ablation laser ou d'autres techniques de dépôt de films minces, nous allons faire le point sur les résultats optiques ayant été obtenus jusqu'à présent.

Les principaux résultats numériques concernant les propriétés de guidage dans des films minces de titanate de plomb sont exposés dans le Tableau II-7 ci-dessous.

Référence	Technique de croisssance	Indice de réfraction à 632,8 nm	Remarques	Pertes (dB/cm)
Chen 1992	MOCVD	2,64	_	n.s.
Wood 1992	Sol gel	2,57	Epaisseur : 0,13 µm	n.s.
		2,60	Epaisseur : 0,26 µm	n.s.
		2,55	Epaisseur : 0,52 µm	n.s.
Urlacher 1999	Sol gel	n.s.	Films biphasés	7,2 ± 0,2
Dogheche 1998	Pulvérisation magnétron	n_0=2,61	100% (001) $PbTiO_3$	2,2 ± 0,2
Cheng 2000	Sol gel	n_{TE}= 2,244	Film polycristallin	n.s.
		n_{TM}= 2,248		
Zhao 2002	Pulvérisation magnétron	Entre 2,75 et 2,62	100% (111) $PbTiO_3$	n.s.

Tableau II-7: propriétés optiques de films minces de $PbTiO_3$ (n.s.= non spécifié)

X.T. Chen et al. [Chen 1992] ont réalisé des films minces de $PbTiO_3$ sur substrat de MgO par MOCVD. Ces auteurs ont obtenu une valeur du paramètre α de 0,98 semblable à celle obtenue par K. Iijima et al. en pulvérisation magnetron [Iijima 1986]. L'étude menée par cette équipe n'est pas complète puisque les relations d'épitaxie ne sont pas mentionnées, et les auteurs donnent une valeur d'indice de réfraction globale de la couche de 2,4. Cette valeur obtenue est plus faible que la valeur des indices de réfraction du titanate de plomb et la méthode des enveloppes utilisée ne permet pas de différencier les deux indices de réfraction. En effet, le principe de cette méthode est de réaliser le spectre UV-visible d'un film mince déposé sur un substrat transparent. En utilisant le même substrat comme référence lors de l'enregistrement en transmission, le spectre du film est obtenu. A partir de la courbe expérimentale ainsi réalisée, les indices de réfraction du film, son coefficient d'extinction ainsi que son épaisseur peuvent être déduits. Cependant, comme ces mesures sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible la lumière n'est pas polarisée et les indices de réfraction ne peuvent pas être distingués dans le cas de matériaux uniaxes ou biaxes.

Par la suite, V.E. Wood et al. [Wood 1992], ont publié des travaux sur des films réalisés par la technique sol gel. Dans ce cas, les films polycristallins de $PbTiO_3$ sont réalisés sur substrat de saphir. V.E. Wood et al. ont démontré les propriétés guidantes des films minces en utilisant la spectroscopie des lignes noires, mais il n'est pas fait état des mesures de pertes.

Plusieurs auteurs tels que X.T. Chen et al., V.E. Wood et al., Z. Li et al. [Chen 1992 ; Wood 1992 ; Li 1994], ne présentent que la courbe d'un indice global de réfraction de $PbTiO_3$, déterminée par la méthode des enveloppes par exemple, ce qui ne rend pas l'étude optique très intéressante. Nous trouvons cependant souvent la valeur d'un indice de réfraction à 632,8 nm, puisque c'est à cette longueur d'onde que sont données les références optiques.

C. Urlacher et al. [Urlacher 1999] font état de fortes pertes optiques (7,2 ±0,2 dB/cm à 632,8 nm) sur des films réalisés par la technique sol-gel sur substrat amorphe de pyrex. Les films obtenus sont biphasés et présentent des raies de diffraction de $PbTi_3O_7$ qui peuvent notamment expliquer les fortes pertes optiques.

En 2000, S.D. Cheng et al. [Cheng 2000] ont réalisé des films minces de $PbTiO_3$ sur substrat de verre ayant une structure polycristalline sans orientation préférentielle. Ainsi les indices mesurés en polarisation TE et TM ne peuvent pas être attribués à l'indice ordinaire ou extraordinaire. De plus, les auteurs spécifient que les valeurs de pertes sont très importantes et ne peuvent pas être mesurées. Les pertes seraient d'après Cheng et al. dues à la diffusion de la lumière à l'interface film/substrat et à une diffusion interne engendrée par les grains du film et à sa porosité.

En 2002, Q. Zhao et ses collaborateurs [Zhao 2002] synthétisent des films orientés à 100% selon l'axe (111) par pulvérisation magnétron radio-fréquence sur substrat de saphir amorphe. La rugosité de surface n'est pas évoquée et les mesures de propriétés guidantes ont été réalisées à plusieurs longueurs d'onde. Nous pouvons déduire d'après les résultats obtenus qu'à 632,8 nm, l'indice de réfraction est compris entre 2,75 (indice à 584 nm) et 2,62 (à 733 nm).

Conclusion

Les principaux matériaux inorganiques utilisés ou présentant des propriétés intéressantes en optique linéaire et non linéaire ont été présentés dans ce chapitre. Bien que la revue effectuée soit assez complète, elle n'est pas exhaustive, seuls les matériaux les plus

caractéristiques ont été détaillés. Le titanate de plomb $PbTiO_3$ est un bon candidat au vu de ses différentes propriétés et de la qualité des couches pouvant être obtenue. Cependant, s'il s'avère que la meilleure qualité cristalline de films minces a été obtenue sur substrat de titanate de strontium, l'intégration de ce substrat dans une technologie silicium reste cependant difficile. D'autres substrats comme le quartz ou l'oxyde de magnésium sont beaucoup plus adaptés à un transfert de technologie vers ce genre de dispositifs, mais leur compatibilité physico-chimique (paramètres de maille, structure) avec $PbTiO_3$ est moins bonne que celle du titanate de strontium. Ce frein à la réalisation de couches minces sur substrats moins adaptés peut être surmonté par la technique de dépôt par ablation laser comme nous le verrons dans la suite de ce travail et notamment grâce à la présentation de cette technique dans le chapitre qui suit.

Références bibliographiques

[Aka 1996] : G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, J.M. Benitez, F. Salin, J. Godard, *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.* **33** (1996) 727.

[Armani-Leplingard 1996] : F. Armani-Leplingard, J.J. Kingston, D.K. Fork, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3695.

[Ashida 2004] : A. Ashida, H. Ohta, T. Nagata, Y. Nakano, N. Fujimura, T. Ito, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 1673.

[Aubert 1995] : P. Aubert, G. Garry, R. Bisaro, J. Olivier, J. Garcia Lopez, C. Urlacher, *Microelectronic Engeneering* **29** (1995) 107.

[Barrington 2000]: S.J. Barrington, T. Bhutta, D.P. Shepherd, R.W. Eason *Optics Communication* **185** (2000) 145.

[Batzer 1996] : R.S. Batzer, B. M. Yen, D. Liu, H. Chen, H. Kubo, G.R. Bai, *J.Appl.Phys.* **80** (1996) 6235.

[Boudrioua 1999]: A. Boudrioua, J.C. Loulergue, E. Dogheche, D. Remiens, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 1780.

[Cantelar 2003] : E. Cantelar, G.A. Torchia, J.A. Sanz-Garcia, P.L. Pernas, G. Lifante, F. Cusso, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2991.

[Chah 1997] : K. Chah, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 1997.

[Chaoui 1998] : N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, *Chem. Mater.* **19** (1998) 3888.

[Chaoui 1999 a]: N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, H.N. Migeon, *Applied Surface Science* **138** (1999) 256.

[Chaoui 1999 b] : N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, H.N. Migeon, *Mat. Chem. Phys.* **59** (1999) 114.

[Chen 1992] : X.T. Chen, H. Yamane, K. Kaya, *J.Phys. III France* **2** (1992) 1439.

[Chen 2004] : Y. Chen, J. Guo, X. Liu, C. Lou, J. Yuan, Y. Luo, J. Xu, S. Chen, *Optics communications* **238** (2004) 201.

[Cheng 2000]: S.D. Cheng, C.H. Kam, Y. Zhou, W.X. Que, Y.L. Lam, Y.C. Chan, W.S. Gan, *Thin Solid Films* **375** (2000) 109.

[Chety 2001]: R. Chety, E. Millon, A. Boudrioua, J.C. Loulergue, A. Dahoun, J. Perrière, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 657.

[Choi 1999]: W.K. Choi, S.K. Choi, H.M. Lee, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 4677.

[Chowdhury 2003]: A. Chowdhury, H. M. Ng, M. Bhardwaj, N. G. Weimann, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 1077.

[Dogheche 1998]: E. Dogheche, B. Jaber, D. Rémiens, *Applied Optics* **37** (1998) 4245.

[Essahlaoui 2002]: A. Essahlaoui, A. Boudrioua, J.C. Loulergue, R. Chety, E. Millon, J. Perriere, *Optical Materials* **19** (2002) 389.

[Foster 1995] : C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 2607.

[Foster 1997]: C.M. Foster, G.R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L.A. Wills, E. Carr, J. Amano, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2349.

[Gill 1996]: D.S. Gill, A.A. Anderson, R.W. Eason, T.J. Warburton D.P. Shepherd, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 10.

[Godefroy 1996] : G. Godefroy, Ferroélectricité, Technique de l'Ingénieur, E 1870, 1996.

[Guo 1996]: X.L. Guo, Z.G. Liu, S.N. Zhu, S.B. Xiong, Y.Y. Zhu, J.M. Liu, *Journal of Crystal Growth* **167** (1996) 378.

[Handbook of optics] : Handbook of Optics, second edition, Vol II, McGraw-Hill, New York 1995.

[Hsu 1995] : W.-Y. Hsu, R. Raj, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 792.

[Ignacio 2003]: C. Ignacio, A.R. Soares, K. Yukimitu, J.C.S. Moraes, J.A. Malmonge, V.B. Nunes, S.I. Zanette, E.B. Araujo, *Materials Science and Engineering A* **346** (2003) 223.

[Iijima 1986] : K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, I. Ueda, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 361.

[Imai 1991] : T.Imai, M. Okuyama, Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 2163.

[Jelinek 1998]: M. Jelinek, R.W. Eason, J. Lancok, A.A. Anderson, C. Grivas, C. Fotakis, L. Jastrabik, F. Flory, H. Rigneault, *Thin Solid Films* **322** (1998) 259.

[Kang 1998] : Y.M. Kang, S.C. Bae, J.K. Ku, S. Baik, *Thin Solid Films* **312** (1998) 40.

[Kim 1998]: S.Kim, Y.Park, Y. Kang, W. Park, S. Baik, A.L. Gruverman, *Thin Solid Films* **312** (1998) 249.

[Kim 1998 D.W.]: D.W. Kim, S.H. Lee, T.W. Noh, *Materials science & Engineering B* **56** (1998) 251.

[Kim 2004 a]: Y.K. Kim, K. Lee, S. Baik, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 236.

[Kim 2004 b] : Y.K. Kim, S.S. Kim, H. Shin, S. Baik, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5085.

[Kremer 1999] : R. Kremer, Thèse de l'Université de Metz, 1999.

[Kurtz 1968]: S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798.

[Leo 2001]: G. Leo, M. Secondini, M. Morabito, A. De Rossi, G. Assanto, A. Fiore, V. Berger, M. Calligaro, J. Nagle, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1472.

[Li 1994]: Z. Li, C.M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G.R. Bai, P.M. Baldo, L.E. Rehn, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1106.

[Liao 1997]: H.B. Liao, R.F. Xiao, P.Yu, G.K.L. Wong, *Journal of Crystal Growth* **174** (1997) 434.

[Moret 2002]: M.P. Moret, M.A.C. Devillers, K. Wörhoff, P.K. Larsen, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 468.

[Nashimoto 1998]: K. Nashimoto, S. Nakamura, H. Moriyama, M. Watanabe, E. Osakabe, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 303.

[Nishida 2003 a]: K. Nishida, G. Matuoka, M. Osada, M. Kakihana, T. Katoda, *Applied Surface Science* **216** (2003) 318.

[Nishida 2003 b] : K. Nishida, T. Sugino, M. Osada, M. Kakihana, T. Katoda, *Applied Surface Science* **216** (2003) 312.

[Palkar 1996]: V.R. Palkar, S.C. Purandare, S.P. Pai, S. Chattopadhyay, P.R. Apte, R. Pinto, M.S. Multani, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1582.

[Peng 1992] : C.H. Peng, J.F. Chang, S. Desu, *Mater.Res. Soc. Symp. Proc.* **243** (1992) 21.

[Schaffer 1996]: K.I. Schaffer, L.D. DeLoach, S.A. Payne, *IEE J. Quantum Electron.* **32** (1996) 741.

[Scott 1992]: J.P. Scott, C.A. Paz De Aranjo, L.D. McMillan, *Integrated Ferroelectrics - Condensed Matter news*, **1** (1992) 16.

[Singh 1972]: S.Singh, J.P. Remeika, J.R. Potopowicz, *Appl. Phys. Lett.* **20** (1972)135.

[Tabata 1991] : H. Tabata, T. Kawai, S. Kawai, O. Murata, J. Fujioka, S.-I. Minakata, *Appl.Phys.Lett.* **59** (1991) 2354.

[Tabata1993]: H. Tabata, O.Murata, T. Kawai, S. Kawai, M. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 5611.

[Tabata 1994]: H.Tabata, O. Murata, T.Kawai, S.Kawai, M.Okuyama, *Appl. Phys .Lett.* **64** (1994) 428.

[Urlacher 1999]: C. Urlacher, O. Marty, J.C. Plenet, J. Serughetti, J. Mugnier, *Thin Solid Films* **349** (1999) 61.

[Vainos 1998]: N.A. Vainos, C. Grivas, C. Fotakis, R.W. Eason, A.A. Anderson, D.S. Gill, D.P. Shepherd, M. Jelinek, J. Lancok, J. Sonsky, *Applied Surface Science* **127-129** (1998) 514.

[Vincent 2003]: B. Vincent, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2003.

[Wood 1991]: V.E. Wood, J.R. Busch, S.D. Ramamurthi, S.L. Swartz, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 4557.

[Xiao 1996]: R.F. Xiao, H.D. Sun, H.S. Siu, Y.Y. Zhu, P.Yu, G.K.L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1996) 164.

[Xue 1998]: D. Xue, S. Zhang, *Chemical Physic Letters* **291** (1998) 401.

[Xu 1991]: Y. Xu, C.J. Chen, R. Xu, J.D. Mackenzie, *Physical Review B* **44** (1991) 35.

[Zhao 1996]: Q. Zhao, Y. Liu, W. Shi, W. Ren, L. Zhang, X. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 458.

[Zhao 2002]: Q. Zhao, Z.X. Fan, Z.S. Tang, X.J. Meng, J.L. Song, G.S. Wang, J.H. Chu, *Surface and Coatings Technology* **160** (2002) 173.

[Zhang 2004 a]: X.Q. Zhang, Z.K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, *Thin Solid Films* **450** (2004) 320.

[Zhang 2004 b]: Y.L. Zhang, C.L. Mak, K.H. Wong, C.L. Choy, *Thin Solid Films* **449** (2004) 63.

Chapitre III

Chapitre III : Croissance de couches minces par ablation laser : dispositif expérimental et techniques de caractérisation

I. Eléments théoriques de l'ablation laser

I.1. Historique

C'est en 1960 que Theodore H. Maiman, de la compagnie *Hugues Aircraft*, réalise le premier laser à rubis (Cr^{3+}:Al_2O_3) [Maiman 1960]. Immédiatement après cette mise au point, un nombre important d'études théoriques et expérimentales ont eu lieu sur l'interaction d'un laser intense avec la matière solide, liquide ou en phase gazeuse. Citons par exemple F. Breech et L. Cross, qui, en 1962 ont utilisé pour la première fois un laser à rubis pour vaporiser et exciter des atomes à partir d'une surface solide [Breech 1962]. La facilité avec laquelle les matériaux se vaporisaient, a très vite suggéré que les lasers intenses pourraient être utilisés pour déposer des films minces. Cette idée a été mise en évidence et démontrée quelques années plus tard par H.M. Smith et A.F. Turner en 1965, qui ont réalisé le premier dépôt en couche mince par ablation laser en utilisant une source à rubis [Smith 1965], ce qui a donné naissance à la technique PLD ou « Pulsed-Laser Deposition ». Durant une vingtaine d'années, cette technique ne va pas se développer très rapidement. Des expériences ont été réalisées, mais de façon sporadique, et les résultats ont été bien moins abondants que ceux obtenus avec d'autres techniques de dépôt de films minces. Moins de 100 articles ont été publiés durant cette période. Le premier essor de la PLD a lieu au milieu des années 70 lorsque sont développés les lasers à « Q-switch » électroniques délivrant de fortes irradiances et qui vont ainsi permettre un élargissement de la sélection des matériaux. Les premières installations technologiques sont créées pour les dépôts par laser. Quelques groupes de recherche (la plupart en ex-URSS) obtiennent de remarquables résultats sur la fabrication de structures sous forme de films minces en utilisant la technologie laser. A cette époque, c'est surtout la PLD des semi-conducteurs qui prédomine.

Ce ne sera qu'en 1987 que la PLD va littéralement prendre son essor avec la réalisation de films minces de supraconducteurs à haute température critique (« YBaCuO »)

par D. Dijkkamp et al. [Dijkkamp 1987]. C'est à cette période que vont également être réalisés les premiers films sous atmosphère réactive (O_2, N_2, H_2) [Cheung 1988, Fogarassy 1990 a ; Fogarassy 1990 b] comme nous le verrons par la suite.

Dans les années 1990, toutes les potentialités de la PLD sont mises en évidence avec la réalisation de films minces épitaxiés (oxydes, nitrures, métaux, DLC...) de superréseaux, d'hétérostructures... On assiste également au développement des sources laser haute puissance en régime nanoseconde (laser UV, Q-switch, haute cadence....) et l'on commence à comprendre les mécanismes d'interaction laser – matière. Plus récemment, dans les années 2000, on assiste à un développement technologique toujours en pleine croissance avec cette fois :

- les dépôts sur substrat de grande surface,
- l'utilisation de sources laser à impulsion ultra courte (picoseconde, femtoseconde),
- le développement de quelques dispositifs industriels (magnétomètre SQUID),
- la fabrication de nouvelles phases : phases métastables ou hors équilibre, nanomatériaux.

I.2. L'interaction laser matière et la « pulsed-laser deposition »

Lorsqu'un faisceau laser est focalisé sur un matériau, il se produit sous certaines conditions (notamment si l'énergie du laser est suffisante) une interaction laser – matière. Les processus mis en jeu lors de cette interaction dépendent fortement de la quantité d'énergie reçue par le matériau, que l'on peut quantifier selon la fluence (énergie par unité de surface pour une impulsion laser) ou l'irradiance (qui tient en plus compte de la durée d'une impulsion).

La fluence est l'énergie par unité de surface et elle s'exprime par la relation :

$$F = \frac{E}{S} \qquad \textit{Équation III-1}$$

avec F : la fluence ($J.cm^{-2}$) ;

E : l'énergie du laser (J) ;

S : la surface irradiée (cm^2).

L'irradiance, quant à elle, est une énergie par unité de surface et de temps, et se calcule grâce à l'équation III-2.

$$I = \frac{E}{\tau \times S} \qquad \textit{Équation III-2}$$

avec I : l'irradiance ($W.cm^{-2}$)

E : l'énergie du laser (J)

τ : la durée d'une impulsion laser (s)

S : la surface irradiée (cm^2)

Il existe trois grandes catégories de régime d'interaction:

- pour $I<10^6$ W/cm^2: l'énergie qui est déposée par le laser va activer des processus chimiques ou photochimiques à la surface du matériau. On est dans un régime de désorption, la sublimation est négligeable.
- Pour $10^6<I<5.10^7$ W/cm^2 : la vaporisation du matériau devient plus importante, il y a éjection d'espèces neutres mais cette « vapeur de matériau » à la surface de la cible reste transparente pour le laser.
- Pour $I>5.10^7$ W/cm^2: dans ce cas, il y a fusion et vaporisation très rapide du matériau. La « vapeur de matériau » va absorber l'énergie photonique, jusqu'à atteindre un seuil, à partir duquel il se forme un plasma dense constitué d'ions, d'espèces neutres, d'agrégats, et d'électrons.

Le seuil d'ablation des céramiques se situant généralement aux alentours de 5.10^7 $W.cm^{-2}$, la PLD est gouvernée par des mécanismes évoqués dans la 3ème catégorie. Les processus engagés pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau sont de deux types [Catherinot 1996] : thermique et photochimique.

- Lors des processus thermiques, il y a un transfert direct de l'énergie du faisceau laser aux électrons. Ce phénomène est caractéristique de l'ablation de métaux par un faisceau laser infra-rouge. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie qu'ils retransmettent au réseau par un couplage électron - phonon sous forme de chaleur.
- Les processus photochimiques que l'on rencontre typiquement lors de l'interaction d'un faisceau laser ultraviolet avec un polymère se décomposent en trois étapes : dans un premier temps, le matériau absorbe les photons UV. Puis il y a rupture des liaisons les plus faibles (à condition que l'énergie photonique du laser soit de l'ordre de

grandeur de l'énergie de liaison des atomes ou molécules du matériau). Et enfin a lieu l'ablation du matériau.

Les processus engagés lors de l'interaction entre un faisceau laser et la matière visant à faire croître un film mince de céramique sont majoritairement de nature thermique. Ainsi, lorsque le faisceau laser est focalisé sur la surface d'un matériau, une partie du laser est réfléchie (plus ou moins importante en fonction du coefficient de réflexion du matériau) et le reste est absorbé comme nous l'avons dit ci-dessus par les électrons, qui vont la relaxer par des collisions avec les atomes constituant la cible. Cette énergie est alors transformée en vibrations du réseau (phonons), donc en chaleur qui se propage dans le matériau jusqu'à une profondeur de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Si l'on cherche à obtenir l'évolution de la propagation de la chaleur en fonction du temps, il faut résoudre l'équation de la chaleur à une dimension (Equation III-3) ci-dessous.

$$C_p \rho \left(\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} \right) = G(z,t) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{th} \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right) \qquad \textit{Équation III-3}$$

C_p : chaleur spécifique du matériau ($J.g^{-1}.K^{-1}$) ;

ρ : densité du matériau ($g.m^{-3}$) ;

T(z,t) : température à la profondeur z et à l'instant t (K) ;

K_{th} : conductivité thermique du matériau ($J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$) ;

G(z,t) : terme de source de chaleur par unité de volume et de temps à l'altitude z et à l'instant t ($W.m^{-3}$).

L'épaisseur du matériau affectée thermiquement (P_{th}) est différente de l'épaisseur pénétrée par le faisceau et se définit par la relation III-4 :

$$P_{th} = 2\sqrt{k\tau} \qquad \textit{Équation III-4}$$

où τ est la durée d'une impulsion laser et k la diffusivité thermique du matériau qui peut reliée à la conductivité thermique K_{th} par la relation III-5 :

$$k = \frac{K_{th}}{\rho c} \qquad \textit{Équation III-5}$$

avec ρ la masse volumique du matériau et c sa capacité calorifique.

Dans l'équation III-3, le terme G(z,t) s'exprime en fonction de $\phi(t)$ qui est le profil temporel de l'énergie de l'impulsion laser, du coefficient d'absorption α du matériau à la longueur d'onde λ, et du coefficient de réflexion R selon l'équation III-6 :

$$G(z,t) = \phi(t)(1-R)\alpha e^{-\alpha z} \qquad \textit{Équation III-6}$$

Cette équation permet de traduire l'atténuation de l'absorption de la cible en fonction de la profondeur z. Cette absorption est généralement décrite par la loi de Beer-Lambert (Equation III-7) :

$$I_{(z)} = I_0 e^{-\alpha z} \qquad \textit{Équation III-7}$$

L'épaisseur de la couche notée δ, encore appelée épaisseur de peau pénétrée par le rayonnement laser est reliée au coefficient d'absorption du matériau « α » par l'équation III-8 :

$$\delta = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \qquad \textit{Équation III-8}$$

avec δ : en cm

α : en cm^{-1}

A titre d'exemple, l'épaisseur affectée thermiquement (P_{th}) est de 0,5 µm pour le titane et 2 µm pour l'aluminium à 1064 nm avec un laser dont la durée d'impulsion s'élève à 10 ns. L'épaisseur pénétrée par le faisceau est quant à elle beaucoup plus faible, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [Andre 1992].

Pour les matériaux céramiques comme $PbTiO_3$, le coefficient d'absorption est plus important dans l'UV (cf. chapitre II Figure II-5). Afin de favoriser les phénomènes d'absorption de l'énergie photonique, les expériences de dépôt par ablation laser pulsé ont été réalisées à 266 nm. Nous allons à présent nous intéresser aux mécanismes de création et d'expansion du plasma.

I.3. Formation et expansion du plasma

I.3. 1. Formation de la couche de Knudsen [Kelly 88 ; Kelly 90]

Les espèces composant la vapeur produite au dessus de la cible ont des vitesses dont la moyenne vectorielle n'est pas nulle : on dit alors qu'elles ne sont pas en équilibre translationnel. Cet équilibre ne peut être atteint qu'après quelques collisions, c'est-à-dire sur une distance de quelques libres parcours moyens. L'épaisseur sur laquelle va s'établir cet équilibre s'appelle la couche de Knudsen [Noorbatcha 1987]. Cette couche a les dimensions du faisceau laser et est principalement constituée d'ions et d'électrons [Ready 1971], mais on y trouve également des espèces neutres.

La forte densité d'espèces régnant dans la couche de Knudsen (10^{19}-10^{21} cm^{-3}) [Fuchs 1990] favorise les collisions entre les espèces, donnant lieu à deux types de phénomène :

- l'ionisation photonique.
- et l'effet « Bremsstrahlung inverse »

➢ L'ionisation photonique

L'ionisation photonique n'est autre qu'un mécanisme de gains d'électrons. Les atomes représentés par le symbole A absorbent simultanément un certain nombre n de photons tel que l'énergie absorbée soit supérieure ou égale au potentiel d'ionisation de l'atome A :

$$A + n.\, h\nu \rightarrow A^+ + e^-$$

Cependant, cette ionisation est d'autant plus efficace que le nombre n de photon est faible, donc par voie de conséquence, cette ionisation est favorisée pour des photons énergétiques, donc de longueur d'onde courte, ou encore si les atomes sont dans un état « d'excitation » A* (diminution de l'énergie potentielle d'ionisation).

Ainsi, bien souvent a lieu plutôt que l'absorption multi photonique, l'absorption d'un seul photon à partir des états excités des atomes neutres selon [Thomann 1997] :

$$A^* + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$$

➢ L'effet « Bremsstrahlung inverse »

Les atomes neutres et les ions présents dans la couche de Knudsen sont excités par collisions avec un électron, lui-même issu de l'excitation d'une espèce par absorption d'un photon d'énergie hν.

La quantité d'électrons dans la couche de Knudsen augmente donc fortement, tout comme celle d'ions qui peuvent à leur tour absorber un photon et exciter une espèce neutre. On parle alors d'avalanche électronique et c'est ainsi que se forme le plasma caractérisé par une température de l'ordre de 2.10^4 K [Hermann 1998].

I.3. 2. Expansion du plasma

Nous allons considérer l'expansion du plasma sous vide, et verrons dans le paragraphe III.1.5 l'influence de l'introduction d'un gaz au sein de la chambre d'ablation.
L'énergie du rayonnement laser absorbée est immédiatement convertie en énergie cinétique des particules éjectées. Cette approche est basée sur les travaux de R.K. Singh et al. [Singh 1990] qui ont mis en équation l'évolution des dimensions du plasma isotherme.

➢ 1ère Phase : pour $t < \tau$: expansion monodimensionnelle.

L'évolution des dimensions caractéristiques X, Y et Z du plasma dans les trois directions de l'espace en fonction du temps, est donnée par l'équation III-9.

$$X\left(\frac{1}{t}\frac{dX}{dt}+\frac{d^2X}{dt^2}\right)=Y\left(\frac{1}{t}\frac{dY}{dt}+\frac{d^2Y}{dt^2}\right)=Z\left(\frac{1}{t}\frac{dZ}{dt}+\frac{d^2Z}{dt^2}\right)=\frac{kT_0}{m} \qquad \textit{Équation III-9}$$

La résolution de ces équations laisse apparaître une évolution monodimensionnelle dans la direction perpendiculaire à la cible. Ceci vient du fait que dans cette direction, la dimension du plasma durant les instants initiaux est très petite (de l'ordre de la profondeur de pénétration du faisceau laser, c'est-à-dire, de l'ordre du micromètre ou moins) devant les dimensions du spot dans le plan de la cible (quelques centaines de micromètres). Par conséquent, les gradients de vitesse dans la direction normale à la surface de la cible sont beaucoup plus élevés que dans une direction parallèle et donc l'expansion est favorisée dans cette direction, conduisant à un régime d'expansion pratiquement monodimensionnel.

➢ 2ème Phase : pour $t > \tau$: expansion dans les 3 directions.

A la fin de l'impulsion laser, l'énergie thermique du plasma (panache) est convertie en énergie cinétique, ce qui permet aux particules d'atteindre des vitesses de déplacements élevées devant la vitesse du son. On considère alors l'expansion comme adiabatique (ni gains, ni pertes d'énergie pour le plasma).

On procède de la même façon que précédemment ; on écrit les relations de distribution de la densité, celles de la distribution de pression, de la vitesse d'expansion du plasma, les équations de quantité et de conservation de la quantité de mouvement, puis, l'expression de la conservation de l'énergie, et celle de l'état adiabatique. Par souci de simplicité, ces équations ne sont pas présentées ici. De plus, on suppose que le plasma a la même température en tout point de son volume V=X.Y.Z., à un même instant t. Enfin, on arrive à la relation III-10 ci-dessous décrivant l'évolution des dimensions du panache :

$$X(t)\left(\frac{d^2X}{dt^2}\right) = Y(t)\left(\frac{d^2Y}{dt^2}\right) = Z(t)\left(\frac{d^2Z}{dt^2}\right) = \frac{kT_0}{m}\left[\frac{X_0Y_0Z_0}{X(t)Y(t)Z(t)}\right]^{\gamma-1} \quad \textit{Équation III-10}$$

où X_0, Y_0, et Z_0 sont les dimensions du plasma à $t=\tau$ et γ est le rapport des capacités calorifiques spécifiques à pression et volume constants.

Tout comme précédemment, ce sont les gradients de vitesse qui vont dicter l'évolution des dimensions du plasma.

La dimension du plasma suivant l'axe X perpendiculaire à la cible est petite devant les dimensions du spot laser (pour des temps de quelques dizaines de nanosecondes), ce qui a pour conséquence de favoriser l'accélération suivant X. Ainsi l'équation reste à une dimension pendant quelques centaines de nanosecondes, nécessaires à l'équilibrage des gradients de vitesse dans les trois directions. Une fois que les gradients atteignent des valeurs comparables dans les trois directions de l'espace, l'expansion se poursuit sans direction privilégiée, donc dans les trois dimensions de l'espace.

La Figure III-1 récapitule de façon schématique les principales étapes de la formation du plasma.

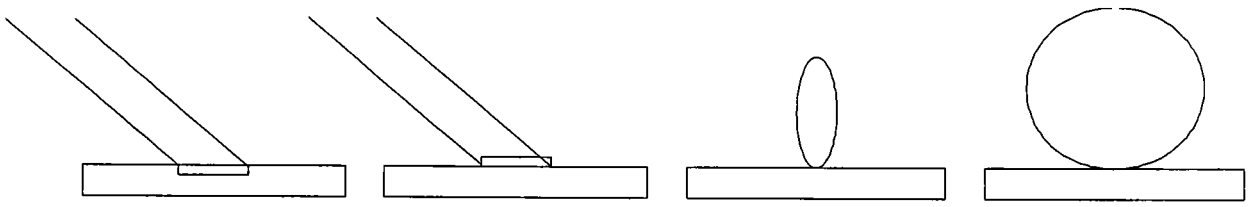


Figure III-1 : les quatre étapes du processus de l'ablation laser sous vide suivant les modèles de Singh, Dawson et Kools.

Après cette quatrième étape, le plasma est globalement neutre. Son taux d'ionisation est d'environ 1/1000. Les espèces éjectées ont des vitesses de quelques dizaines de kilomètres par seconde et se déplacent environ deux fois plus rapidement lorsqu'elles sont situées sur le front d'expansion qu'au cœur du plasma. L'énergie moyenne des espèces du front d'expansion du plasma est d'une centaine d'électron volts alors qu'au cœur elle est de quelques dizaines d'électron volts. Les espèces contenues dans la plume vont venir se déposer à la surface du substrat et ainsi engendrer sa croissance.

I.4. Croissance du film mince

En PLD, trois modes de nucléation et de croissance du film sont possibles [Chrisey 1994]:

- croissance 3D par îlots (modèle de Volmer-Weber)
- croissance 2D couche par couche (modèle de Franck-van der Merwe)
- croissance 2D de couche entière suivie par la nucléation et la croissance d'îlots 3D (modèle de Stranski-Krastinov).

Dans sa revue sur la théorie de la nucléation et la croissance de film, Greene [Greene 1993] montre que la sélection de l'un de ces 3 modes de croissance dépend de la thermodynamique des énergies de surface (film et substrat) et de l'énergie de l'interface film-substrat.

I.4. 1. Croissance de Volmer-Weber (par îlots)

La Figure III-2 illustre les différents processus de nucléation qui peuvent avoir lieu.

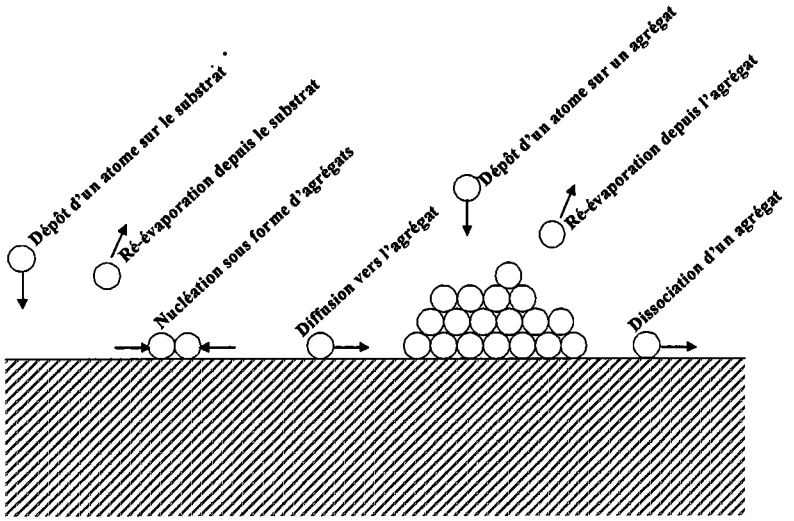


Figure III-2 : diagramme schématique des processus de nucléation d'après [Chrisey 1994].

La densité des atomes constitutifs du film et arrivant sur le substrat ou sur des agrégats préexistants, est fonction des paramètres de dépôt. Ces atomes peuvent, par la suite :

- diffuser sur la surface du substrat ou d'agrégats déjà existants,
- rencontrer des obstacles (d'autres atomes mobiles ou agrégats),
- se lier à des agrégats préexistants,
- être ré-évaporés du substrat ou d'un agrégat,
- ou être détachés d'un agrégat et se retrouver sur la surface du substrat.

La balance entre les processus de croissance et de « dissolution » pour un agrégat donné, est gouvernée par l'énergie libre totale de l'agrégat, relative à l'assemblage des atomes pris individuellement.

I.4. 2. Croissance de Frank-van der Merwe (couche par couche)

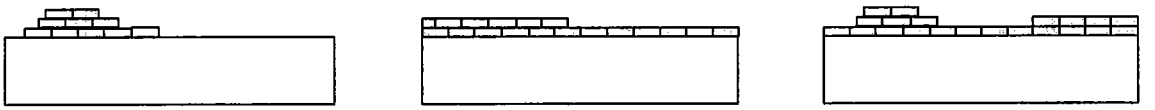
Cette croissance a lieu lors d'un dépôt sur une surface propre de substrat constitué du même matériau que celui de la cible (homoépitaxie). Pour le dépôt de films sur des substrats différents, la nucléation de monocouche entière est avantagée par des liaisons fortes entre le substrat et le film, une faible énergie de surface du film et une forte énergie de surface du substrat. La croissance de monocouche pleine induit la nucléation et la croissance d'îlots, mais d'une épaisseur seulement égale à celle d'une monocouche. Ces îlots croissent pour compléter essentiellement la coalescence avant que des agrégats ne se développent sur la

prochaine couche du film. Aux endroits où il n'existe pas de barrière d'énergie libre pour qu'ait lieu la nucléation, la formation d'îlots ne requiert que la rencontre de deux (ou plus) proches atomes mobiles pour former une entité qui elle ne sera pas mobile. De manière générale, l'augmentation de la densité d'îlots correspond à un abaissement du taux de dépôt ou de la température du substrat, comme c'est le cas pour la croissance d'agrégats 3D. Cependant, les mécanismes qui y conduisent sont différents. Pour un système dont la nucléation se fait avec des agrégats 2D sur un substrat, le degré pour lequel on a la croissance de film de monocouche entière dépendra de la densité de clusters formés (nucléés). Une forte densité de nucléation va tendre à compléter des monocouches, puisque les atomes en phase vapeur viennent frapper directement les petits agrégats et ainsi, s'additionner aux bords de ces clusters pour rencontrer par la suite les atomes mobiles et pouvoir former une nouvelle couche.

I.4. 3. Croissance de Stranski-Krastinov (mixte)

Ce mode de formation de film a été observé pour une grande variété de systèmes, citons par exemple Ag/W, Ag/Si [Venables, 1986], Ge/Si [Tsai 1992]. Dans ce type de dépôt, les atomes qui arrivent sur le substrat nu forment en premier lieu une monocouche, puis, par la suite, sur cette couche se forment des clusters, typiquement après qu'une à cinq monocouches aient été déposées. Au vu de ce que nous venons de dire concernant la croissance homoepitaxiale (matériau déposé et substrat identiques), cette conversion en croissance de cluster peut sembler inhabituelle, mais s'explique pourtant aisément. En effet, la caractéristique la plus probable pouvant expliquer qu'il y ait nucléation de clusters 3D sur une couche est une augmentation des contraintes des couches dues à la différence de paramètres de maille avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci a été démontré par les dépôts de Ge/Si où la nucléation a lieu au bout d'une à deux monocouches. En effet, de fortes liaisons chimiques entre le film et le substrat peuvent alors être impliquées, ce qui altère l'énergie de surface des premières couches. Cependant le mécanisme conduisant à ce type particulier de croissance pour un système particulier (les mêmes facteurs cités que pour les croissances de Frank-van der Merwe et de Volmer-Weber) contrôlera la nucléation et la croissance des couches initiales et des îlots suivants.

La Figure III-3 présente schématiquement les trois modes de croissance des films minces.



Volmer-Weber | Franck van der Merwe | Stranski-Krastanov

Figure III-3 : modes de croissance des films minces.

Le matériau se déposera donc selon l'un des trois modes de croissance que nous venons d'évoquer en fonction de l'énergie libre par unité de surface du système substrat-vide ($\gamma_{sub\text{-}vide}$), film-vide ($\gamma_{film\text{-}vide}$) et substrat-film ($\gamma_{sub\text{-}film}$). Ainsi :

- Si $\gamma_{sub\text{-}vide} < \gamma_{film\text{-}vide} + \gamma_{sub\text{-}film}$, on aura une croissance de type Volmer-Weber, c'est-à-dire une croissance par îlots (3D)
- Si $\gamma_{sub\text{-}vide} > \gamma_{film\text{-}vide} + \gamma_{sub\text{-}film}$, on aura une croissance de type Franck Van der Merwe, c'est-à-dire dire couche par couche (2D).
- Enfin, si les $\gamma_{film\text{-}vide}$ et $\gamma_{sub\text{-}film}$ deviennent dépendants de l'épaisseur, la croissance peut alors se modifier pour passer d'une croissance 2D à une 3D. C'est le mode mixte ou la croissance de Stranski-Krastinov.

Dans la majorité des cas, en PLD, les croissances sont des hétéroépitaxies afin de bénéficier des propriétés du substrat (dans notre cas, la différence d'indice de réfraction dans le but d'une utilisation en tant que guide d'onde). De ce fait, il y a une importante différence entre les énergies libres de surface des deux matériaux, ce qui engendre la plupart du temps une croissance 3D par îlots. Ceci a été démontré par F Cracium et al. [Cracium 1998] lors de l'élaboration de couches minces de $Pb(Zr,Ti)O_3$ sur silicium.

I.5. Influence des paramètres de croissance (température, pression, substrat)

La condensation du plasma sur le substrat donne naissance à un dépôt dont l'épaisseur augmente avec la succession des interactions laser-matériau : on obtient ainsi une couche mince.

Le film obtenu doit répondre à des critères de qualité d'un point de vue chimique et morphologique. Ceux-ci sont gouvernés par de nombreux paramètres et résumés dans le Tableau III-1 ci-dessous.

	Paramètres
La cible	Etat de surface, cristallinité, densité
Le substrat	Surface, température, distance en regard de la cible
Le laser	Longueur d'onde, durée d'une impulsion, profil du faisceau, fluence
L'environnement	Gaz : pression et nature (oxydant ou inerte)

Tableau III-1 : principaux paramètres influençant la qualité des films.

Un grand nombre de paramètres est ainsi à prendre en compte lors de l'élaboration de couches minces, tant d'un point de vue de leurs applications futures (choix du substrat) que pour améliorer la qualité cristalline des couches (choix du substrat, gaz environnant ou encore énergie laser) ou pour diminuer la rugosité de surface (choix de la longueur d'onde, de l'énergie laser...).

I.5. 1. Influence de la pression d'oxygène et de la température du substrat

Lorsque le dépôt d'un matériau est réalisé sous vide, il est fréquent de constater une sous-stœchiométrie du film par rapport à la cible en oxygène et/ou en éléments volatils. Afin de limiter ce phénomène, il est nécessaire d'effectuer le transport des espèces éjectées sous atmosphère contrôlée, par l'apport d'un gaz [Fogarassy 1990 a ; Fogarassy 1990 b ; Horwitz 1991, Tanaka 1994, Amirhaghi 1995, Chaoui 1999].

L'apport en gaz oxydant, permet également de favoriser et stabiliser une certaine phase cristallographique d'un matériau comme par exemple la phase perovskite qui présente des propriétés ferroélectriques alors que la phase pyrochlore n'en possède pas. A titre d'exemple Horwitz et al. [Horwitz 1991] ont montré que dans le cas de films minces de $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ sur substrat de MgO, le fait d'augmenter la pression en oxygène entraînait une

diminution de la phase pyrochlore en faveur de la phase perovskite. Malgré cette diminution, la phase pyrochlore ne disparaît jamais entièrement lors de l'étude citée.

De nombreux auteurs se sont intéressés aux mécanismes d'incorporation de l'oxygène dans les films minces de supraconducteurs tel qu'« YBaCuO » [Predtechensky 1993], que « BiSrCaCuO » [Gomez San Roman 1996] ou plus récemment sur la perovskite $PbTiO_3$ [Chaoui, 1999]. Ainsi, ces auteurs ont montré que 55% de l'oxygène dans le film provient directement de l'ablation de la cible (dans le cas d'une cible d'oxyde) et les 45% restant sont d'une part incorporés suite à des réactions de transfert en phase gazeuse avec l'oxygène de confinement (processus dit « dynamique ») et d'autre part, introduits par des processus d'oxydation dit « statiques » au cours de l'étape de refroidissement après la synthèse du film en PLD. Notons que suivant le matériau déposé, la pression d'oxygène imposée lors du refroidissement n'a pas la même conséquence au niveau de la quantité d'oxygène introduit. Par exemple, les films minces de céramiques supraconductrices nécessitent des pressions d'oxygène élevées lors du refroidissement (5.10^4 Pa pour « BiSrCaCuO ») [Gomez San Roman 1996] afin d'obtenir une couche mince satisfaisante sur le plan de la supraconductivité. Dans ce cas, l'oxygène provient à 90% de l'étape de refroidissement [Perez Cazero 1996] alors que sa teneur n'excède pas 45% lorsque le film est refroidi sous vide. Cette proportion est également obtenue pour $PbTiO_3$, pour lequel Chaoui et al. [Chaoui 1999] ont montré qu'il était nécessaire d'effectuer un refroidissement sous 0,3 mbar (30 Pa) afin de garder la structure perovskite.

Lors de l'élaboration de films minces, une température élevée est souvent requise pour permettre à la phase souhaitée de cristalliser. Par exemple dans notre cas, à très faible température la phase pyrochlore prédomine sur la phase perovskite. Cependant, une élévation de la température entraîne une perte en éléments volatils. On comprend alors aisément qu'il est impératif de jouer à la fois sur la température (principal facteur influençant la cristallographie du film) et sur la pression en oxygène (facteur influençant fortement la teneur en éléments volatils). La présence en oxygène (dans le cas d'oxyde) permet de restituer la stoechiométrie en oxygène du film, de par son effet oxydant. Son second rôle et non des moindres, est de confiner la plume (plasma), induisant plus de collisions, ce qui augmente la réactivité mutuelle des espèces éjectées. Le transfert d'espèces volatiles telles que le plomb [Tabata 1991, Etzold 1992 Petersen 1992, Chaoui 1999], le potassium [Yilmaz 1991], ou encore le lithium [Shibata 1992, Wen 1997 Morcrette 1998] en est ainsi amélioré.

I.5. 2. Influence des paramètres laser

➢ La fluence laser

Pour un matériau donné et irradié à une longueur d'onde déterminée, la fluence du laser sur la cible va essentiellement jouer un rôle sur la taille et la densité des particules produites à la surface du film. En général, il existe un seuil de fluence laser en deçà duquel les particules sont rarement observées. Par exemple dans le cas du matériau « YBCO », le seuil de fluence laser à partir duquel apparaissent les premières particules est de 0,9 J/cm² lorsqu'un laser XeCl (308 nm ; 20 ns) est utilisé [Blank 1992]. Au-delà de ce seuil, la densité de particules émises augmente rapidement avec la fluence du laser. Lorsque la fluence devient élevée (7-8 J/cm²) l'augmentation est moins rapide et un palier est atteint, indiquant un phénomène de saturation (Figure III-4).

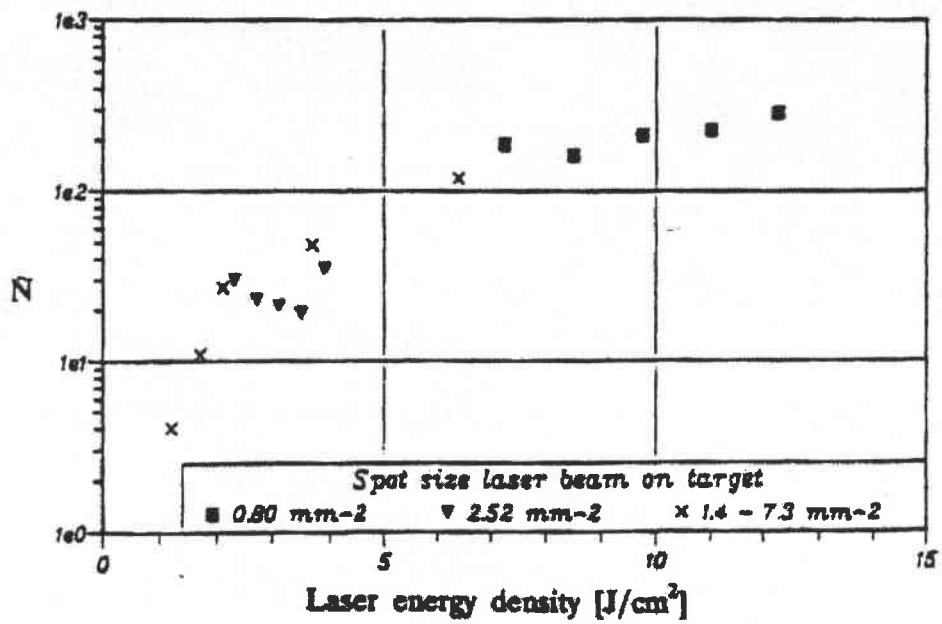


Figure III-4 : nombre de particules émises en fonction de la fluence laser pour un film d'« YBCO » réalisé avec un laser XeCl [Blank 1992].

Cette constatation peut être attribuée au phénomène de saturation lié au processus d'ablation [Smith 1992]. Par exemple, le phénomène d'écrantage de la cible par le plasma est un des mécanismes qui réduit le taux d'ablation, et est souvent rencontré dans les dépôts de films réalisés à des longueurs d'onde élevées [Dyer 1989].

➢ La longueur d'onde

La longueur d'onde détermine l'absorption de l'énergie laser par la cible et peut de ce fait induire la production de nombreuses gouttelettes si elle n'est pas adaptée. Ceci est illustré par la Figure III-5 correspondant à un film d'« YBCO », pour lequel l'absorption est plus importante dans l'UV.

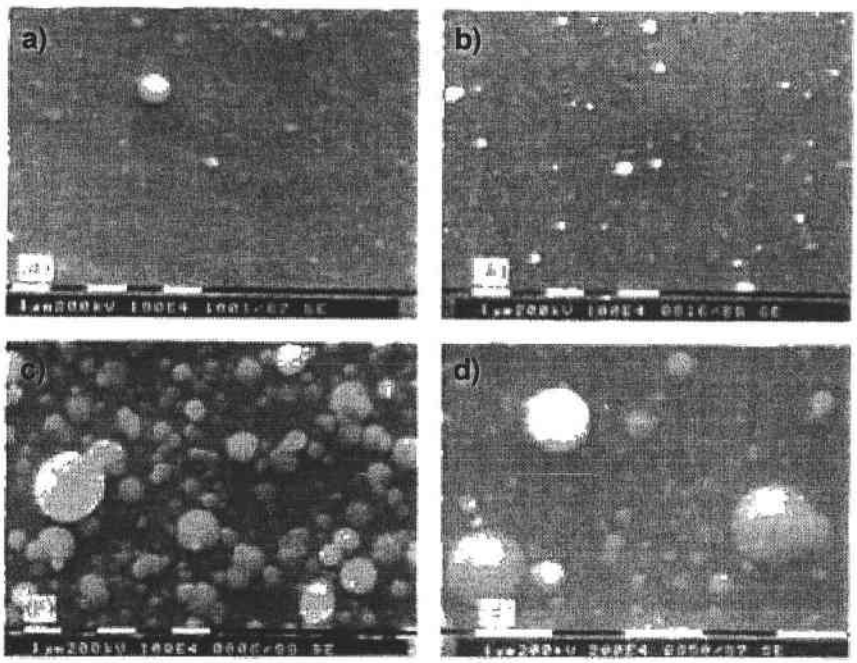


Figure III-5 : images réalisées par microscopie électronique à balayage de films d'« YBCO » réalisés à : a) 266 nm ; b) 355 nm ; c) 533 nm ; d) 1064 nm [Kautek 1991].

Il apparaît clairement sur cette figure que les films réalisés à 266 et 355 nm présentent une densité de particules beaucoup plus faible que ceux réalisés à des longueurs d'onde plus élevées.

Ainsi, la qualité morphologique des films minces est fortement influencée par les paramètres laser tels que la fluence et la longueur d'onde d'ablation. Même si la topographie de surface est importante quelle que soit l'application envisagée, elle requiert toute son importance lorsqu'il s'agit de réaliser des guides d'onde. En effet, elle permet d'une part un bon couplage du faisceau laser dans le guide (dans le cas d'un couplage par prisme réalisé à la surface du film) et d'autre part, elle limite les pertes optiques par diffusion dues à la présence de défauts de surface. S.J. Barrington et al. [Barrington 2000] ont montré que la présence de particules sur des guides d'onde ayant des propriétés d'émission laser (Nd : GGG) augmente les pertes ainsi que les seuils de déclenchement laser.

Les expériences de PLD ont été réalisées à une fluence de 1J/cm² afin de limiter la production de ces macroparticules et obtenir une surface lisse et homogène comme nous le verrons dans le paragraphe III.1. consacré à la microscopie optique. D'autres part, l'utilisation d'une cible fabriquée industriellement par la société Inland Europe et son polissage régulier ont également permis de diminuer la production de gouttelettes et l'éjection de morceaux de cible.

II. Partie expérimentale

Dans cette partie, nous allons décrire le matériel utilisé ainsi que les procédures expérimentales mises en oeuvre.

II.1. Le laser

Le laser utilisé au cours de ces travaux est un laser pulsé Nd :YAG, de longueur d'onde fondamentale 1064 nm, quadruplé en fréquence de marque Quantel (type YG581). La longueur d'onde de 266 nm à laquelle nous avons travaillé est délivrée après passage du faisceau à travers deux cristaux de KDP. Le Tableau III-2 regroupe les principales caractéristiques du laser Nd-YAG utilisé au laboratoire.

Paramètre	**Nd : YAG**
Longueur d'onde (nm) (4ème harmonique)	266
Energie par photon (eV)	4,7
Energie maximale par pulse (mJ)	100
Durée de l'impulsion (ns)	10
Cadence de tir (Hz)	5
Diamètre du faisceau (sortie laser) (cm)	0.6
Diamètre du faisceau sur la cible (mm)	1x1
Profil	gaussien

Tableau III-2 : caractéristiques du laser Nd-YAG utilisé.

Expérimentalement, nous avons mesuré l'énergie du laser à l'aide d'une cellule à effet pyroélectrique de marque Scientech (model Astral AC 25UV) reliée à un lecteur digital de la

même marque de série Astral AD30. La mesure précise de l'énergie est importante puisqu'elle conditionne la valeur de la fluence appliquée à la surface de la cible (cf. § I.5.2.).

La fluence peut être modifiée en faisant varier l'énergie laser pour un diamètre d'impact donné, ou à énergie constante, en modifiant le diamètre d'impact du laser sur la cible.

II.2. L'enceinte

L'enceinte utilisée au LSMCL est représentée schématiquement sur la Figure III-6 ci-dessous.

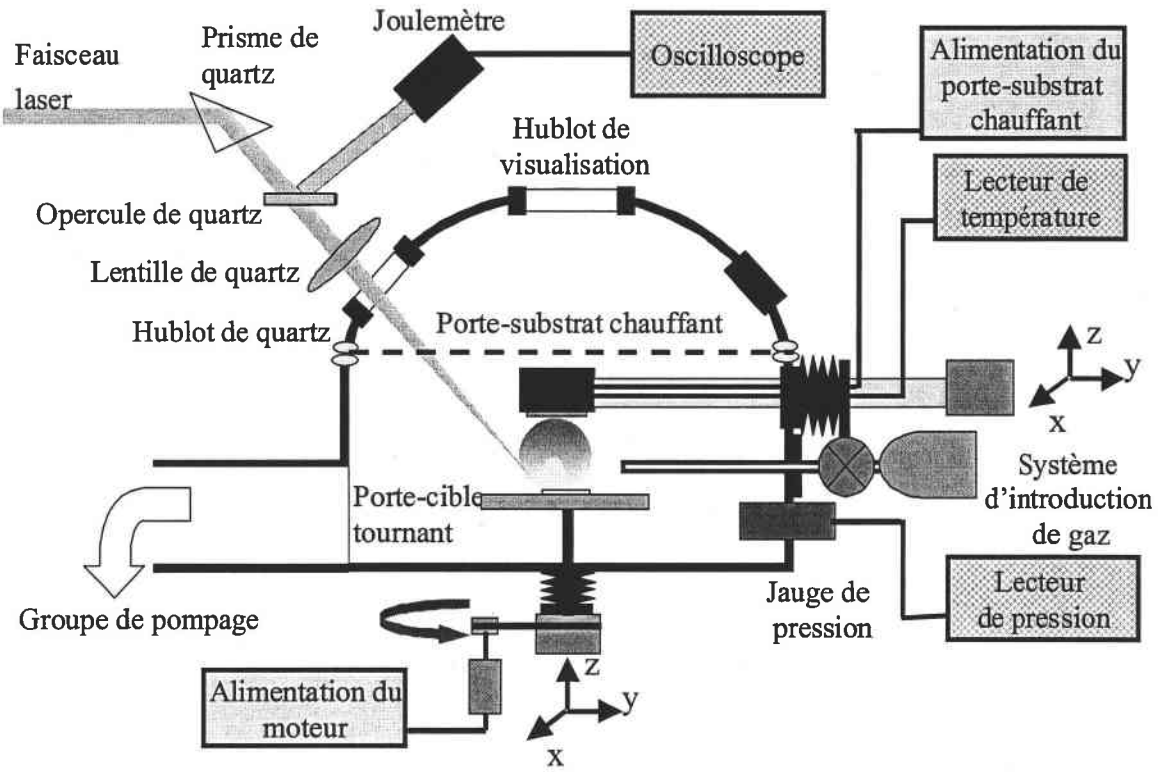


Figure III-6 : Dispositif schématique de l'enceinte d'ablation.

Le corps de l'enceinte, de diamètre interne 200 mm et de hauteur 100 mm, est en acier inoxydable. La partie inférieure de forme cylindrique et fermée à sa base, comporte le porte-substrat et le porte-cible. Quant à la partie supérieure servant de couvercle, elle permet le passage du faisceau laser par l'intermédiaire d'un hublot en quartz. L'herméticité entre les deux parties est assurée par un joint viton. Le faisceau laser vient irradier la cible à 45° par

rapport à sa normale, après avoir été dévié par deux prismes de renvoi et focalisé. Le contrôle en énergie est suivi tout au long du dépôt à l'aide d'une cellule pyroélectrique (cf. §II.1.)

Le groupe de pompage se compose d'une pompe primaire à palette Leybold-Heraeus D4B (débit 1,33 l/s) qui assure le pompage primaire de l'enceinte ainsi que l'évacuation de la pompe turbo-moléculaire Leybold-Heraeus 151CF-DN100 (débit 145 l/s). Les pressions de l'ordre de 10^{-5} mbar sont accessibles en vide dynamique.

Pour le contrôle de la pression au sein de l'enceinte d'ablation, nous disposons d'une jauge de marque Balzers PKR 250 de type «Compact FullRange Gauge ». Celle-ci permet d'effectuer des mesures de la pression atmosphérique jusqu'à 10^{-7} Pa (1.10^{-10}mbar). C'est une jauge de type Pirani à cathode froide. Elle fait partie de la famille des manomètres thermiques. Cette jauge est reliée à un lecteur numérique de pression Balzers TPG 251.

Un processus d'introduction de gaz offre la possibilité de travailler sous atmosphère contrôlée (notamment en oxygène en ce qui concerne la présente étude).

Le porte-cible en aluminium est animé d'une rotation continue grâce à un moteur alimenté par un générateur (stabilisé Metrix ITT AX 322). Il peut être réglé en x, y et z. 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 non en un seul endroit, ce qui détériorerait trop la cible, avec le risque de rendre l'ablation moins efficace par la formation de cratères profonds.

Une résistance chauffante en platine est intégrée au porte-substrat, et trois manipulateurs permettent le réglage de ce dernier en x, y et z. La température du porte-substrat au sein de l'enceinte est fonction de l'intensité délivrée par l'alimentation électrique (générateur électrique stabilisé de type ELC AL 823). Les valeurs de la tension et de l'intensité à appliquer pour avoir la température souhaitée sont déduites des mesures d'étalonnage réalisées par Meca 2000 au cours de la Thèse de N. Chaoui [Chaoui 1998]. Ces mesures ont été réalisées au centre du porte-substrat et à la périphérie de la sole. D'après les travaux de Angleraud [Angleraud 1995], il apparaît que la température du substrat à puissance donnée, se détermine approximativement par la moyenne arithmétique des mesures de température à la périphérie et au centre du porte-substrat. N. Chaoui a donc déterminé cette moyenne arithmétique sur laquelle nous nous sommes basés pour déterminer la température correspondant à une puissance donnée. Les courbes sont présentées sur la Figure III-7 ci-après.

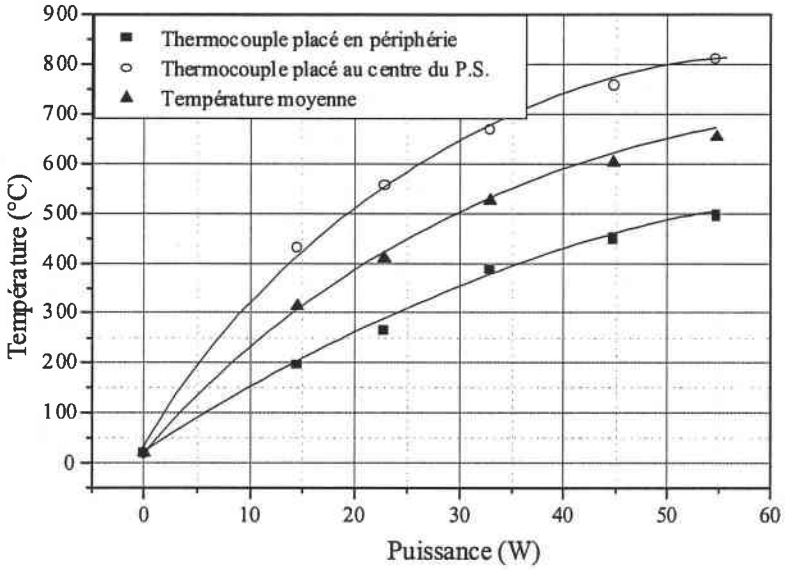


Figure III-7 : température du substrat en fonction de la puissance de l'alimentation.

Au cours de ces trois années de thèse, le porte-cible chauffant est tombé plusieurs fois en panne. Il a donc fallu changer, à différents moments les cosses du système de chauffage, ou encore les fils de cuivre situés à l'intérieur de l'enceinte reliant le fil de platine au système d'alimentation électrique. D'autre part, étant donné que le thermocouple n'est plus en état de fonctionner, les valeurs de températures données dans ce mémoire sont donc approximatives. Néanmoins il est tout à fait réaliste de les comparer entre elles, et les écarts entre les températures sont représentatifs des variations (accroissement ou diminution) des températures demandées.

II.3. Les cibles de $PbTiO_3$ utilisées

Dans un premier temps, les cibles ont été préparées au laboratoire, suite aux travaux de N. Chaoui et R. Chety. Un enrichissement en plomb de 10%, 5%, puis 3% dans la cible a permis de combler les déficits de cet élément volatil observés dans les films. Cependant, chaque cible réalisée pouvait être utilisée pour produire environ 5 films (suivant la fluence et la durée du dépôt). De ce fait, même si les cibles sont réalisées de façon scrupuleuse et avec minutie, leur composition peut varier d'une cible à l'autre engendrant des variations au niveau des paramètres expérimentaux. De plus, les cibles « home-made » ne présentent pas une

densification suffisante car elles ne peuvent subir de traitement sous presse à chaud. Leur utilisation a pour conséquence de détériorer la qualité des films et notamment leur morphologie de surface (forte rugosité de surface et morceaux de cible sur les films). C'est pourquoi nous avons acheté une cible commerciale stoechiométrique de qualité PRAXAIR (99,99%) auprès d'Inland Europe.

II.4. Le choix du substrat

Le choix du substrat est primordial lorsque l'on veut déposer des matériaux sous forme de couche mince. D'une part, le substrat va influencer la croissance du film mince en fonction de ses propriétés (phase cristalline, paramètres de maille...) mais il va également pouvoir conditionner les futures applications des films réalisés. Ainsi, lorsque l'unique objectif est de démontrer la faisabilité de dépôt de matériaux sous forme de couche mince, un panel très vaste de substrats peut être envisagé. Cependant, lorsqu'une application spécifique du film est envisagée, certaines contraintes sur le substrat peuvent apparaîtrent (isolant/conducteur, indice de réfraction...). A ce niveau, la structure cristalline du substrat peut également entrer en compte, favorisant l'orientation des atomes du film dans le plan du substrat.

Le désaccord de maille (« lattice mismatch »), noté Δa/a, entre le film et le substrat est une donnée qui est souvent prise en compte dans le choix du substrat. En effet, plus le désaccord de maille est faible, plus la probabilité de faire croître une couche bien cristallisée et parfaitement orientée, pouvant aller jusqu'à l'épitaxie sera importante. Une sélection judicieuse du substrat peut donc permettre de maîtriser une la croissance cristalline des films.

Le désaccord de maille est calculé grâce à la formule III-11 ci-dessous :

$$\Delta a/a = \frac{a_{sub} - a_{film}}{a_{sub}} \times 100 \qquad \textit{Équation III-11}$$

où a_{sub} représente le paramètre de maille du substrat ;

a_{film} représente le paramètre de maille du film.

Sur ce point la PLD est une technique adaptée et reconnue pour la croissance de films minces sur des substrats présentant un désaccord paramétrique important (~ 10%). Citons

pour exemple la croissance épitaxiale de platine (a= 3,9240 Å) sur MgO (a= 4,213 Å) [Morcrette 2000] malgré un désaccord paramétrique de 7%.

Les premières couches de $PbTiO_3$ ont été effectuées sur substrat de silicium pour des raisons économiques. L'utilisation du silicium nous a permis de réaliser des études préliminaires de l'influence des principaux paramètres de croissance (fluence, température du substrat, pression d'oxygène). Au vu des applications envisagées en optique linéaire et non linéaire, nous avons par la suite choisi des substrats plus appropriés.

Le Tableau III-3 ci-après présente les substrats les plus couramment utilisés lors de croissance de films minces ainsi que leurs paramètres de maille et le désaccord de maille qui existe avec $PbTiO_3$. Les substrats de SiO_2/Si sont obtenus après oxydation thermique de substrats nus de silicium. La couche de silice ainsi formée est alors amorphe.

Substrat	**Indice de réfraction**	**système cristallin**	**Paramètre de maille (Å)**	**Désaccord de maille** Δa/a (%)	
				axe a de PT (a= 3,899)	axe c de PT (c= 4,153)
SiO_2 /Si	n= 1,450	amorphe	–	–	–
$SrTiO_3$	n= 2,399	cubique	a=b=c= 3,90	0,3	-6,4
Pt	n= 2,34	cubique	a=b=c= 3,92	0,76	-5,87
MgO	n= 1,735	cubique	a=b=c= 4,21	7,6	1,4
Si	n= 3,882	cubique	a=b=c= 5,43	28,4	23,6
SiO_2: Quartz	n_0= 1,5518 n_e= 1,5428	hexagonal	a= 4,91	20,8	15,5
			c= 5,40	27,9	23,1
Saphir : Al_2O_3	n_0= 1,766 n_e= 1,543	rhomboédrique	a=b= 4,75	18,1	12,6
			c= 12,99	70,1	68,1

Tableau III-3 : caractéristiques des substrats potentiellement utilisables.

Au vu des données présentées dans le Tableau III-3, les substrats présentant les meilleurs accords de maille avec $PbTiO_3$, sont le titanate de strontium, le platine et l'oxyde de magnésium. Les croissances cristallines d'ores et déjà réalisées sur ces substrats ont en effet montré de bons résultats. Afin de s'affranchir dans un premier temps de l'aspect économique, nous avons comparé les substrats de MgO et $SrTiO_3$ de façon plus approfondie en tenant compte de la contrainte thermique qui peut apparaître aux interfaces et de l'indice de réfraction de ces composés (Tableau III-4).

Matériau	MgO	$SrTiO_3$	$PbTiO_3$	
			a	c
Paramètre de maille en fonction de la température (Å)				
à température ambiante	4,213	3,905	3,899	4,153
à 485°C	4,238	3,924	3,953	4,019
à 490°C	4,238	3,924	3,969	n.s.
à 700°C	4,251	3,934	3,979	n.s.
Désaccord de maille $f = (a_s - a_f)/a_s$				
à 700°C	6,84%	-1,13%		
à 490°C	6,78%	-1,13%		
à 485°C	7,21%	-0,73%		
à température ambiante	8,05%	0,15%		
Contrainte thermique $\varepsilon = [\alpha_f^{(C)} - \alpha_s]\Delta T$ *ou* $\varepsilon = [\alpha_f^{(T)} - \alpha_s]\Delta T$				
Entre 700°C et 490°C	$-3{,}44.10^{-4}$	$2{,}05.10^{-4}$		
Entre 490°C et 20°C	$6{,}48.10^{-3}$	$7{,}47.10^{-3}$		

Tableau III-4 : désaccord de maille et contrainte thermique entre $PbTiO_3$ et MgO ou $SrTiO_3$. α est le coefficient d'expansion thermique. D'après C.M. Foster [Foster 1995]

Au vu des résultats présentés dans le Tableau III-4, le titanate de strontium présente un avantage concernant l'accord de maille avec $PbTiO_3$ par rapport à l'oxyde de magnésium. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la condition nécessaire pour qu'une onde puisse être guidée dans un film mince est que l'indice de réfraction du substrat soit inférieur à l'indice de la couche, c'est-à-dire aux indices de $PbTiO_3$, qui valent respectivement 2,659 et 2,668 pour les indices extraordinaire et ordinaire. En outre, plus la différence d'indice est importante entre le film et le substrat, meilleur sera le confinement optique dans le guide. La différence d'indice entre $SrTiO_3$ et MgO est importante ($\Delta n = 0{,}664$) et au vu de la différence de paramètres de maille qui reste acceptable entre les deux composés (MgO et $PbTiO_3$), c'est MgO qui a été choisi afin de réaliser les guides d'onde.

Enfin, en considérant les propriétés optiques uniquement, force est de constater que le substrat cristallisé possédant l'indice de réfraction le plus bas, et qui sera a priori celui qui permettrait d'obtenir les meilleures propriétés de couplage en optique guidée est le quartz. Ce dernier présente également l'avantage d'une intégration aisée aux dispositifs silicium, son utilisation représenterait un atout certain dans l'incorporation aux circuits optiques.

En définitive, deux substrats ont été sélectionnés afin d'envisager deux pistes de travail à savoir :

- privilégier une importante différence d'indice grâce à un substrat peu compatible à une croissance cristalline de qualité mais plus aisée à mettre en œuvre dans les circuits optiques : le substrat de quartz ;
- trouver un compromis entre paramètres cristallographiques permettant une croissance épitaxiale et un substrat dont l'indice reste faible : le substrat de MgO.

II.5. Conduite d'une expérience

- Nettoyage des substrats.

Les substrats de silicium monocristallins et de quartz sont nettoyés suivant le protocole ci-après, afin d'éliminer les résidus de poussières dus au clivage des « wafers » :

- un bain aux ultrasons dans le méthanol pendant 15 minutes,
- un bain aux ultrasons dans l'éthanol pendant 15 minutes,
- un séchage délicat au papier optique ou à l'aide d'une bombe d'air sec.

Les monocristaux de MgO, ont été utilisés en l'état.

Les substrats sont ensuite fixés dans l'enceinte, en vis à vis de la cible. Les réglages laser sont réalisés après chaque changement de sillon d'ablation, ou encore après polissage de la cible afin de s'assurer que le substrat est bien centré au dessus de la cible. Ces essais sont réalisés sur silicium.

- Montée en température de la chambre d'ablation.

Dans un premier temps, un vide primaire est réalisé dans la chambre d'ablation. Lorsque le vide atteint une pression inférieure à environ $8{,}5.10^{-2}$ mbar (8,5 Pa), la pompe turbo moléculaire est mise en service jusqu'à l'obtention d'une pression inférieure à 9.10^{-6} mbar (9.10^{-4} Pa). A ce stade de l'expérience, le chauffage du substrat débute par la mise sous tension de l'alimentation prévue à cet effet. Une première intensité de l'ordre de 2 ampères est appliquée tout en contrôlant la montée en pression dans l'enceinte due à des phénomènes de dégazage du substrat et de la chambre d'ablation. Le chauffage est ainsi augmenté régulièrement en fonction de la variation de pression régnant dans la chambre de telle sorte qu'elle ne s'élève jamais au dessus de 1.10^{-5} mbar (1.10^{-3} Pa). Lorsque la température désirée

est atteinte, le chauffage est maintenu fixe pendant 15/30 minutes afin d'assurer une température homogène à la surface du substrat.

- Introduction de l'oxygène.

Une fois la température stabilisée, la vanne tiroir reliant l'enceinte aux pompes est fermée de manière à laisser un pompage résiduel permettant de maintenir un débit de gaz à la pression désirée. Le réglage fin et simultané de la vanne tiroir et de la vis micrométrique d'introduction d'oxygène conduit à maintenir une pression dynamique dans l'enceinte.

- Descente en température.

Une fois l'étape d'ablation terminée, le laser est arrêté et le substrat est refroidi en diminuant l'intensité de l'alimentation du porte substrat jusqu'à zéro ampère. Le film est ainsi refroidi sous atmosphère d'oxygène à la pression à laquelle a été effectuée l'expérience.

- Précautions.

L'énergie est mesurée plusieurs fois au cours de l'expérience à l'aide de la cellule, ce qui interrompt quelques secondes le faisceau laser. De même, la pression est contrôlée très souvent (toutes les 15 minutes environ suivant sa stabilité).

II.6. Avantages et inconvénients de la technique

La PLD présente de nombreux avantages, notamment au niveau de sa mise en œuvre aisée, de sa souplesse ainsi que de sa facilité d'utilisation. Le coût d'un dispositif, qui dépend beaucoup du type de laser utilisé, est de l'ordre de 150 k€ (enceinte classique de laboratoire + laser excimère 1 J).

Mais, l'avantage certain de cette technique, est incontestablement le fait qu'elle est adaptée à tous les types de matériaux et là où d'autres techniques connaissent leur limite, la PLD en tire son avantage. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.5.1. la PLD assure un transfert congruent des espèces dans des conditions expérimentales précises. Ceci permet un transfert stoechiométrique des espèces de la cible vers le substrat, notamment en ce qui concerne les espèces volatiles (Pb, Li…).

Cette technique est donc parfaitement adaptée à la croissance de couches minces de matériaux complexes, ou contenant des éléments volatils. C'est le cas du $PbTiO_3$, ou encore du $GdCa_4O(BO_3)_3$ (GdCOB) sur lequel j'ai moi-même débuté mon stage de DEA.

D'autre part, l'énergie des espèces éjectées qui peut atteindre une centaine d'électron volts dans le plasma autorise la croissance de films minces dans des conditions hors équilibre thermodynamique contrairement aux autres techniques PVD et CVD.

Cependant, la PLD présente quelques inconvénients : les vitesses de dépôt (0,01-0,1 nm / pulse), la taille (1 à 2 cm^2) des substrats et l'épaisseur des films (1 à 2 µm) sont limitées pour les dispositifs de laboratoire. Un autre inconvénient par rapport à des techniques de dépôt PVD, réside dans la production de gouttelettes, ou la présence de morceau de cible à la surface du film mince (cf. §I.5.2.).

Néanmoins, la PLD est une technique prometteuse, tant au niveau de la recherche fondamentale et appliquée à petite échelle, qu'au niveau industriel. A titre d'exemple, la Figure III-8, illustre le dispositif de B. Schey et al. [Schey 1999] pour le dépôt de films minces d'« YBCO » sur des substrats de grande taille, en l'occurrence des substrats de 8 centimètres.

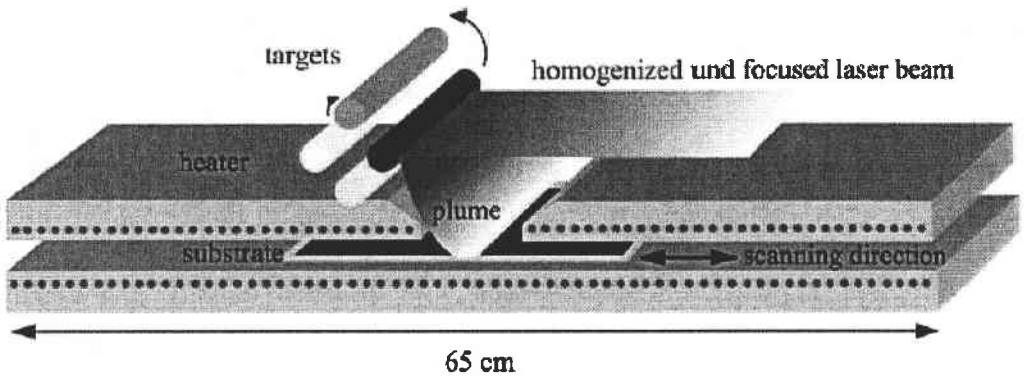


Figure III-8 : dispositif PLD à grande échelle [Schey 1999].

D'autre part, la PLD subit une évolution technologique puisque, depuis quelques années, elle est également pratiquée à l'aide de lasers possédant des impulsions ultra courtes (femtoseconde, picoseconde), ou à très haute cadence de tirs (kHz, MHz), ou encore à l'aide de lasers de très haute énergie (10 J).

III. Techniques de caractérisation des films minces

Les films minces synthétisés ont pour objectif d'être utilisés dans des dispositifs d'optique intégrée. Dans le domaine de l'élaboration de matériaux, deux phases sont à prendre en compte. La première est naturellement la croissance proprement dite des couches ; la seconde, sans doute tout aussi importante concerne la caractérisation des mêmes couches, de sorte à s'assurer de leur qualité.

Grâce à la forte collaboration qui existait déjà entre notre laboratoire, le Groupe de Physique du Solide (Paris VI), le Laboratoire de Microstructure et Mécanique des Matériaux de l'ENSAM Paris et le Laboratoire Matériaux Optique Photonique et Système (Université de Metz et Supelec), nous avons pu obtenir les principales informations concernant la composition, la morphologie de surface, la structure, et les propriétés optiques linéaires de nos couches. Plus récemment, nous avons instauré une collaboration afin de réaliser des tests de nanoindentation au Laboratoire Henri Tudor au Luxembourg pour obtenir les propriétés mécaniques des couches minces élaborées (module de Young et dureté).

Plusieurs objectifs ont été fixés concernant la qualité des couches à obtenir. Tout d'abord, d'un point de vue cristallographique, les films doivent être monophasés, avec pour seule phase, la phase perovskite tétragonale, qui confère au film mince les propriétés attendues. D'autre part, la réalisation de films épitaxiés possédant des domaines de cohérence cristallins les plus larges possible devrait, a priori, améliorer la qualité optique des couches. Le but étant de se rapprocher au maximum du cas parfait du monocristal afin de diminuer le nombre de joints de grains pouvant être sources de pertes optiques. Enfin, un dernier facteur pouvant induire des pertes optiques et qu'il sera nécessaire de contrôler est la morphologie de surface. Une forte rugosité de surface et/ou la présence de défauts (gouttelettes, morceaux de cible), peut induire un mauvais couplage du faisceau laser dans le film, puisque celui-ci se fait non pas par la tranche mais à la surface du film (cf. chapitre I).

III.1. Microscopie optique

C'est la première méthode de caractérisation effectuée au laboratoire après chaque expérience. Une fois le film réalisé et refroidi, nous avons pris un cliché de la surface de la couche afin d'avoir une idée de l'état de surface de notre dépôt.

Notre instrument (Leitz Metallux 3) possède deux objectifs X5 et X50 qui permettent d'atteindre des valeurs de grandissement de respectivement 50 et 500. Une caméra CCD et une imprimante thermique nous permettent d'obtenir des photographies de grandissement 82 et 820 respectivement avec une résolution de l'ordre du micromètre. Le microscope optique a été utilisé pour l'observation de l'état de surface du film obtenu et pour la mise en évidence de la présence ou non de gouttelettes.

La Figure III-9 ci-dessous présente les clichés de trois films présentant une morphologie de surface différente.

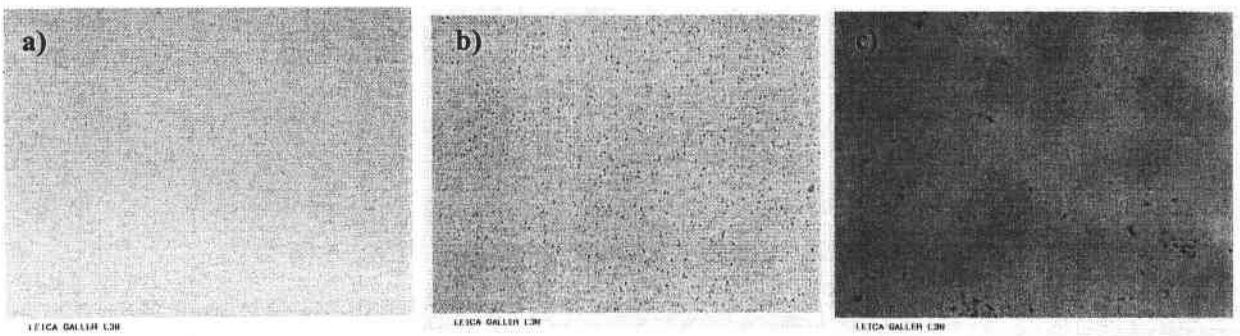


Figure III-9 : micrographies optiques de la surface de films minces de $PbTiO_3$ (grossissement × 820).

La micrographie d'un film réalisé à 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa) et à 1J/cm² est présentée sur la Figure III-9 a. La surface est homogène, il n'y a pas de gouttelettes contrairement au film présenté sur la Figure III-9 b élaboré dans les mêmes conditions mais pour une fluence laser de 2 J/cm². Enfin, la Figure III-9 c est représentative d'une surface caractérisée par la présence de morceaux de cible, problème que nous avons résolu lorsque les dépôts ont été réalisés avec la cible de $PbTiO_3$ commerciale (Figure III-9 a et b). La maîtrise des conditions de croissance permettant le contrôle de la morphologie de surface (Figure III-9 a) est un atout majeur en PLD. Elle est d'autant plus importante dans la réalisation de guides d'onde puisqu'elle permet d'envisager une diminution des pertes par diffusion dans le cas d'une surface telle que celle présentée sur la Figure III-9 a.

Cependant, cette technique de caractérisation n'est pas suffisante pour nous permettre de quantifier la présence de ces particules à la surface du film. Pour affiner cette analyse et pour obtenir une valeur représentant la rugosité de surface de la couche, nous avons utilisé la microscopie à force atomique.

III.2. Microscopie à force atomique (AFM)

III.2. 1. Historique

C'est en 1986 que le premier microscope à force atomique voit le jour. G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber [Binnig, 1986] ont mis au point cet appareil pour combler la lacune du microscope à effet tunnel inventé quatre ans plus tôt par le même G. Binnig et son compatriote H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Dans le cas du microscope à effet tunnel (STM), l'échantillon doit être conducteur alors que cette condition n'est pas limitante pour l'AFM.

III.2. 2. Principe

La microscopie à force atomique fait partie de la famille des microscopes à sonde locale. Une sonde de petite taille est placée à proximité de la surface. Cette sonde balaye la surface et le reflet de l'interaction onde-surface renvoie à une image en deux ou trois dimensions. Dans le cas de l'AFM, la sonde est une pointe métallique et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Il existe trois familles de microscopie à force atomique actuellement :

- la microscopie en mode contact: dans ce cas, la pointe est placée au contact de la surface étudiée.
- la microscopie en mode non-contact ou résonnant: la pointe est placée à quelques dizaines de nanomètres de la surface à analyser.
- la microscopie en mode intermittent: la pointe vient au contact de la surface de manière intermittente.

Les images AFM, ont été réalisées par R.M. Defourneau au Groupe de Physique des Solides (Paris 6), dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires. Nous avons travaillé en mode contact, avec un appareil de type Park Instrument dont les pointes sont

constituées de nitrure de silicium (Si_3Ni_4). Le principe de cette analyse consiste à mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et les atomes de la surface.

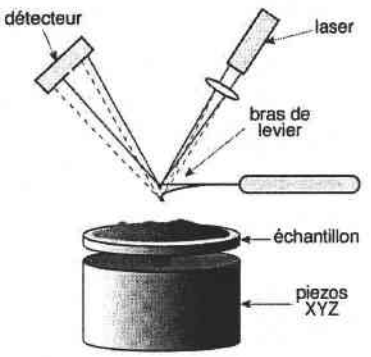


Figure III-10 : principe de fonctionnement d'un AFM.

La pointe est solidaire d'un bras de levier et l'échantillon est déplacé devant la pointe. Quand deux atomes (celui de la pointe et celui de la surface) se font face, ils s'attirent par interaction de Van der Waals ; dans l'espace entre deux atomes de la surface, la force d'attraction est moindre. En mesurant la déflexion du bras du levier, on obtient une mesure directe de la force pointe-substrat. La déflexion du bras du levier peut être mesurée par microscopie tunnel, interférométrie optique ou plus simplement par la déflexion d'un faisceau laser réfléchi par un miroir monté à l'arrière du bras de levier. Le faisceau réfléchi tombe sur deux diodes électroluminescentes en opposition ; une petite déviation du faisceau donnera un signal différentiel aisément mesurable. Des forces aussi faibles que 10^{-9}N peuvent ainsi être détectées.

L'AFM permet d'accéder à une mesure quantitative de la rugosité des films, ainsi qu'à la morphologie et à la taille des grains. Trois types de rugosité peuvent ainsi être définies :

- **R_a (Average Roughness)** : c'est la valeur moyenne de la rugosité par rapport au plan moyen de l'échantillon et elle est définie par :

$$R_a = \frac{1}{S}\iint Z(x,y)dxdy \qquad \textit{Équation III-12}$$

avec S : aire de l'image,

Z(x,y) : hauteur du point (x,y) par rapport au plan moyen.

- **R_{pv} (Rugosité pic-valley)** : elle correspond à la différence de hauteur entre le point le plus haut (Z_{max}) et le point le plus bas (Z_{min}) et s'écrit :

$$R_{pv} = Z_{max} - Z_{min} \qquad \textit{Équation III-13}$$

- **R_{rms} (Root Mean Square)** : elle est définie comme étant un écart type par rapport à la rugosité moyenne de la surface et peut s'écrire :

$$R_{rms}^2 = \frac{1}{S}\iint\left[Z^2(x,y) - \overline{Z}^2\right]dxdy \qquad \textit{Équation III-14}$$

avec S : aire de l'image,

Z(x,y) : hauteur du point (x,y) par rapport au plan moyen,

$\overline{Z}$ (x,y) : valeur moyenne de la hauteur.

C'est la R_{rms} (que nous noterons « rms ») qui est généralement utilisée et que nous avons choisie comme critère de mesure. Les surfaces analysées sont généralement des carrés de 1x1µm² ou 2x2 µm², de sorte à comparer des plages qui aient à chaque fois la même surface.

L'étape suivante consiste à contrôler la composition des couches, de façon à optimiser les conditions de dépôt et obtenir des films dont la stoechiométrie respecte celle du titanate de plomb $PbTiO_3$. Cette étape est indispensable, notamment afin de vérifier la teneur en plomb. Cette analyse de composition a été réalisée par spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford.

III.3. Analyse par faisceau d'ions : spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

L'analyse par rétrodiffusion élastique d'ions, Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), est une technique puissante d'analyse compositionnelle mais nécessite de disposer d'un accélérateur de particules. Nos échantillons ont été analysés par cette technique à l'Université Paris VI au sein du Groupe de Physique des Solides à l'aide d'un accélérateur de type Van de Graaff. L'acquisition des spectres a été réalisée par J. Perrière ou O. Pons-Y-Moll, et l'exploitation et le traitement des données par moi-même.

III.3. 1. Principe

L'expérience consiste à irradier le matériau à analyser avec un faisceau d'ions ($^4He^+$ dans notre cas, de section 1 mm² environ), monocinétique et de haute énergie (1,6 à 2,1 MeV). Les particules α sont rétrodiffusées par collisions élastiques avec les noyaux des atomes du film, puis elles sont comptées, et leur énergie est analysée par un détecteur. L'information recueillie se présente comme un spectre en énergie du nombre de particules rétrodiffusées (Figure III-11).

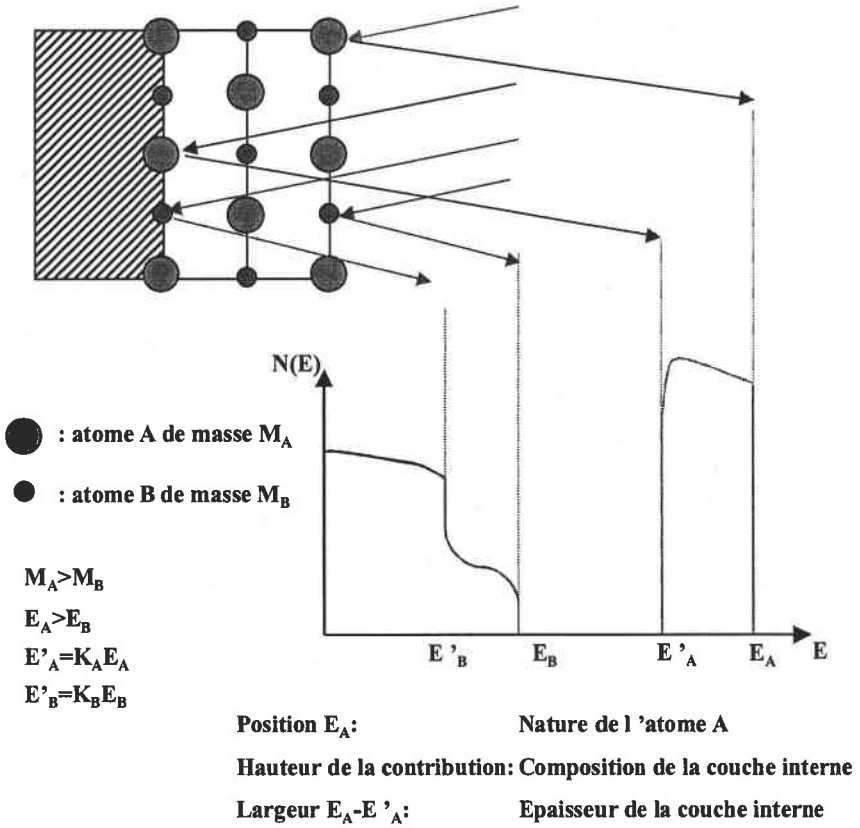


Figure III-11: Principe de l'analyse par faisceau d'ions (RBS). Interprétation d'un spectre RBS.

L'énergie de rétrodiffusion dépend de la masse des atomes contenus dans le film ainsi que de l'angle de détection θ comme le montre l'équation III-15:

$$K = \frac{E_r}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_{at} - M_{He} \sin^2\theta} + M_{He} \cos\theta}{M_{He} + M_{at}} \right)^2 \qquad \textit{Équation III-15}$$

K : facteur cinématique ;

E_r : énergie des particules α (He^+) rétrodiffusées ;

E_0 : énergie incidente des particules α ;

M_{at} : Masse de l'atome considéré ;

M_{He} : Masse de l'atome d'hélium (M_{He}= 4) ;

θ : angle de détection (165° dans notre cas).

Les particules α rétrodiffusées par les éléments les plus lourds apparaissent à haute énergie, à basse énergie celles rétrodiffusées par les plus légers. La probabilité de rétrodiffusion élastique d'une particule α par un atome du film est représentée par la section efficace de Rutherford de l'atome en question (notée σ), et est proportionnelle au carré du numéro atomique cet atome (Equation III-16).

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_{He} Z_{at} e^2}{4E_0} \frac{1}{\sin^4 \theta/2} \right)^2 \qquad \textit{Équation III-16}$$

où σ(θ) : section efficace de Rutherford ;

Z_{He} : numéro atomique de la particule α incidente (Z_{He}= 2) ;

Zat : numéro atomique de l'atome du film considéré ;

E_0 : énergie des particules α incidentes ;

θ : angle de rétrodiffusion ;

e : charge élementaire.

Ainsi, grâce à l'équation III-16, on comprend mieux pourquoi l'analyse RBS est d'autant plus sensible que l'atome est lourd. La résolution du spectre de rétrodiffusion augmente donc avec les masses croissantes.

Puisque ce facteur traduit la probabilité de rétrodiffusion des ions He^+ par un atome « A », il va de ce fait déterminer la hauteur des contributions liées à chaque atome, contribution qui dépendra également de la composition totale du film en cet atome « A ».

Les ions $^4He^+$ qui ne sont pas rétrodiffusés par les atomes de surface perdent de leur énergie par interaction avec les électrons du milieu. Leur profondeur de pénétration est inférieure à 1 µm. Cette perte d'énergie dépend des pouvoirs d'arrêt des divers éléments et donc de la composition du film étudié. Il existe ainsi une relation énergie-profondeur pour chaque élément.

Cette technique permet ainsi de déterminer la composition élémentaire et l'épaisseur des films élaborés par PLD. L'épaisseur (en cm), déduite du nombre d'atomes par cm² calculé par le logiciel RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program : RUMP [Doolittle 1985]), est donnée par l'équation III-17.

$$e = \frac{n_{(at/cm^2)} \cdot M_{(g/mol)}}{n_{(at/molécule)} \cdot N \cdot d} \qquad \textit{Équation III-17}$$

e : épaisseur (cm)

$n_{(at/cm^2)}$: nombre d'atomes par cm²

$M_{(g/mol)}$: masse molaire du composé

$N_{(at/molécule)}$: nombre d'atomes par motif formulaire

N : nombre d'Avogadro ($6{,}02.10^{23}$)

d : masse volumique ($g.cm^{-3}$)

Le calcul de l'épaisseur nécessite de connaître la masse volumique du film. Etant donné que nous ne pouvons pas la connaître, nous prendrons en première approximation celle du titanate de plomb massif, soit 7,52 g/cm^3. Si l'épaisseur du film est inférieure à 1µm, sa valeur est donnée à 10 nm près dans le meilleur des cas.

Appliquée à nos films, la RBS permet d'accéder au rapport Pb/Ti grâce à la simulation RUMP mais également à partir de la hauteur des pics attribués au plomb et au titane par l'intermédiaire de l'équation III-18.

$$\frac{Pb}{Ti} = \frac{H_{Pb}}{H_{Ti}} \left(\frac{Z_{Ti}}{Z_{Pb}} \right)^2 \qquad \textit{Équation III-18}$$

avec :Pb/Ti : rapport des coefficients stœchiométriques

H_{Pb}, H_{Ti} : hauteur des pics de plomb et de titane

Z_{Pb}, Z_{Ti} : numéro atomique du plomb et du titane (Z_{Pb}= 82 ; Z_{Ti}= 22)

En effet, le rapport Pb/Ti est donné par cette équation simple qui peut être utilisée dans le cas où la paramétrisation des spectres par le logiciel RUMP est délicate (présence de gouttelettes) (Figure III-12).

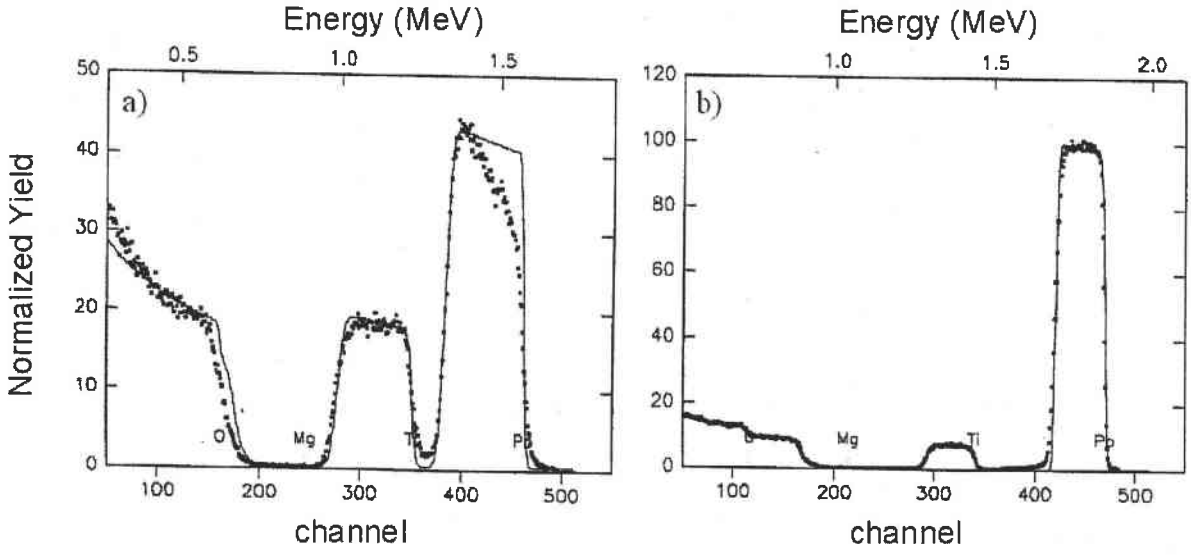


Figure III-12 : spectre RBS de $PbTiO_3$/MgO réalisé à 700°C
a) sous vide ; b) sous 0,3 mbar d'oxygène.

Le spectre du film réalisé à 700°C (épaisseur : 182 nm ; RMS de 2,3 nm) (Figure III-12 a) sous vide présente un massif asymétrique pour l'élément plomb. D'après le spectre, le film présente une composition en plomb inhomogène sur sa profondeur avec un affaiblissement de la teneur en plomb vers la surface. D'autre part, la simulation du spectre expérimental n'épousant pas la forme du spectre correspondant au film sur la base du pic, une morphologie de surface perturbée par la présence de gouttelettes ou de morceaux de cibles peut être suspectée et pourra être confortée par l'analyse AFM. Sur la Figure III-12 a, le rapport Pb/Ti (0,17) est obtenu grâce à la simulation RUMP à l'interface/film substrat (en profondeur). A l'opposé, le film réalisé sous 0,3 mbar d'oxygène (épaisseur : 174 nm ; RMS de 1 nm) (Figure III-12 b), épouse bien la simulation réalisée avec une couche de composition $Pb_1Ti_1O_3$ et 1300 atomes/cm². Le rapport Pb/Ti est dans ce cas égal à 1. Il n'y a pas d'hétérogénéité en profondeur et la surface n'est a priori pas perturbée par des défauts.

Lorsque la qualité du film est insuffisante (forte rugosité, couche poreuse), des « phénomènes de charges » peuvent apparaître (Figure III-13) sur des substrats isolants (MgO par exemple).

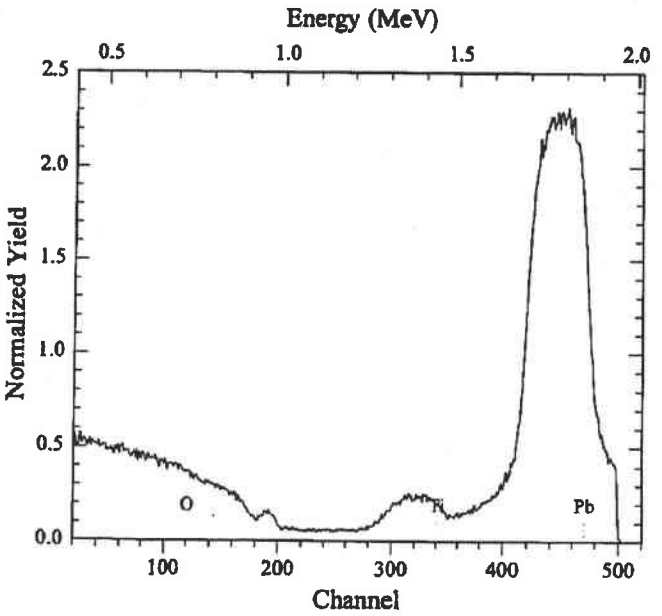


Figure III-13 : spectre RBS présentant des phénomènes de charge.

Force est de constater que deux films réalisés sur le même substrat (MgO) peuvent présenter ou non ces phénomènes de charge. L'écoulement des charges est normalement assuré par le film et le substrat. Pour des films réalisés sur substrat isolant, les charges ne s'écoulent plus que par le film. Ainsi, lorsque le film présente une bonne qualité de surface et structurale, la conduction est bonne et la décharge s'opère sans problème (Figure III-12 a ou b). Cependant, lorsque le film présente une rugosité de surface élevée, des trous, qu'il est poreux voire craquelé, l'écoulement se fait beaucoup plus difficilement et ce phénomène de charge peut apparaître. Le spectre présenté sur la Figure III-13 correspond à un film ayant été analysé en RBS après avoir subi des mesures en nanoindentation. Les deux techniques de mesures s'opèrent autant que faire se peut au milieu de la surface du film. Il est donc possible que le film ait été abîmé par les tests mécaniques et ne soit plus apte à un écoulement régulier des charges.

III.3. 2. Canalisation d'ions

La technique de canalisation permet d'évaluer le degré de cristallinité d'un échantillon et de localiser des impuretés ou des défauts présents dans la maille cristalline.

Lorsque le faisceau incident n'est plus orienté de façon aléatoire par rapport au cristal, mais aligné selon un axe ou un plan cristallin, son interaction avec les atomes du matériau subit des changements importants. Les particules incidentes sont dirigées par les rangées

atomiques qui se comportent comme des guides pour les ions énergétiques le long des canaux du cristal. La probabilité pour ces particules « dirigées », appelées particules canalisées, de rencontrer un atome dans la structure est extrêmement réduite par rapport aux particules orientées dans une direction aléatoire du cristal. Quand le faisceau incident est bien aligné par rapport à une direction cristallographique de bas indice, la fraction des ions canalisés peut atteindre 95 à 98 %, ce qui correspond à une diminution très importante du rendement de rétrodiffusion. Ce rendement varie en fonction : (a) de l'amplitude des vibrations thermiques des atomes autour de leur position d'équilibre, (b) du désordre cristallin présent dans l'échantillon. Il est en fait très sensible à des déplacements des atomes de leurs positions régulières dans la maille.

Quand le faisceau pénètre dans un cristal parallèlement à une direction de canalisation, on peut schématiquement le séparer en deux composantes principales :

- une composante non canalisée χ_R qui n'est pas influencée par l'arrangement périodique des atomes du cristal,
- et une composante canalisée ($1-\chi_R$) qui est guidée le long de la direction cristalline considérée par des collisions corrélées avec les rangées d'atomes.
- La Figure III-14 ci-après indique une troisième composante, χ_S, relativement faible

($<10^{-4}$), qui présente les particules rétrodiffusées.

Un spectre (Figure III-14 a) enregistré en direction aléatoire (« random ») montre une situation dans laquelle le faisceau incident n'est aligné avec aucune direction spécifique du cristal : il n'y a pas de composante canalisée. Ce cas est identique à une analyse RBS « classique » sur un échantillon polycristallin ou amorphe. Par contre, un spectre enregistré en géométrie de canalisation est obtenu à partir d'un faisceau orienté le long d'une direction cristallographique de bas indice, pour laquelle une fraction importante (98%) des particules est canalisée (Figure III-14 a). Dans ce cas, le rendement normalisé vaut 2% de sa valeur en direction aléatoire.

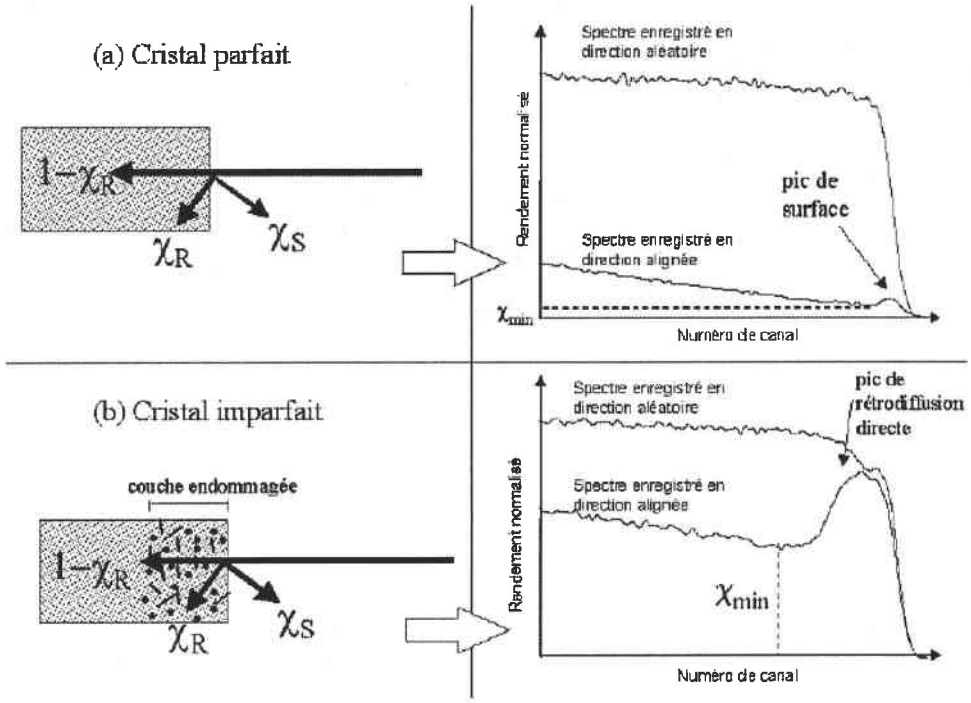


Figure III-14 : illustrations schématiques d'un ion canalisé, d'un ion décanalisé χ_R, et de la rétrodiffusion directe χ_R dans un cristal parfait (a), et dans un cristal imparfait (b). Les spectres correspondants enregistrés en directions alignéés et aléatoires sont également représentés et indiquent le rendement de canalisation minimum χ_{min}.

Au fur et à mesure que le faisceau pénètre dans l'échantillon, il subit une décanalisation qui est caractérisée sur le spectre RBS par une augmentation du rendement en fonction de la profondeur. Le pic situé à la surface du spectre est dû à la diffusion des ions incidents par des atomes de surfaces de l'échantillon. La partie du spectre localisée immédiatement derrière le pic de surface correspond au minimum de la composante aléatoire du faisceau (χ_{min}).

Le processus de canalisation étant sensible à l'arrangement des atomes dans le cristal, cette technique permet de détecter une perturbation de la structure cristalline. La présence d'imperfections (Figure III-14b) induit deux effets distincts : une augmentation de la composante aléatoire du faisceau (χ_R) du fait du nombre accru de particules décanalisées, une augmentation de χ_S due à la présence d'atomes déplacés de leur position habituelle sur le trajet du faisceau. Le spectre en direction aléatoire n'est pas modifié par la présence de défauts de structure. Par contre, le rendement de rétrodiffusion en canalisation est plus important que celui concernant le cristal vierge.

Cependant, la qualité cristalline des films minces ne peut être étudiée de façon précise que si l'on réalise une analyse en diffraction des rayons X.

III.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique qui nous a permis d'accéder à la qualité cristalline des couches élaborées. Elle permet de mettre en évidence les phases cristallisées présentes dans le film, d'en déduire leurs orientations préférentielles et éventuellement l'existence d'une texture voire de relations d'épitaxie.

III.4. 1. Etat cristallin et orientation des films

Avant de passer aux définitions des différents types de cristallinité possibles des échantillons, nous allons faire un très bref rappel sur les notations utilisées en cristallographie.

Un plan cristallin est défini par ses indices de Miller hkl, entiers positifs, négatifs ou nuls. Un plan se note (hkl) ; une famille (ou « forme ») de plans équivalents se note {hkl}. Par exemple, dans une structure cubique, {100} représente l'ensemble (ou n'importe lequel) des plans (100), (010), (001) (-1,0,0), (0,-1,0) et (0,0,-1). Normalement le signe '-' se place au-dessus du nombre correspondant. La distance réticulaire d_{hkl} est la distance séparant les différents plans (hkl) déduits les uns des autres par translations du réseau.

Une direction [hkl] (h, k et l entiers positifs, négatifs, ou nuls) est définie par le vecteur $u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c}$ où $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ sont les vecteurs de base du réseau. D'une façon générale [hkl] n'est pas perpendiculaire à (hkl). La famille des directions équivalentes se note < hkl>. Un axe de zone hkl est la normale (passant par l'origine) au plan (hkl). Il ne coïncide donc pas habituellement, sauf cas particulier (cubique), avec la direction [hkl].

Trois cas doivent être considérés: la croissance aléatoire, la croissance texturée, ou encore la croissance épitaxiée.

a) Films amorphes et films d'orientation aléatoire

➢ *Films amorphes*

Ils sont identiquement équivalents à une poudre. Cette situation peut se présenter quelle que soit la nature cristalline du substrat. Si le diagramme de diffraction X ne présente que les réflexions du substrat (Figure III-15), ceci dénote une absence de structure cristalline,

le film est alors amorphe ou la quantité de phases cristallisées éventuellement présentes est trop faible pour être détectée (moins de 2%).

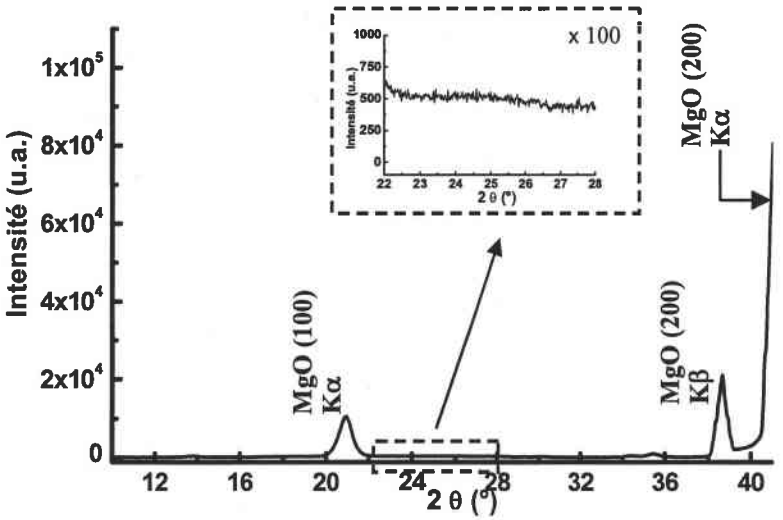


Figure III-15 : diagrammes de diffraction X d'un film de $PbTiO_3$ amorphe.

➢ *Films d'orientation aléatoire*

La Figure III-16 , schématise un échantillon dont l'orientation des divers cristallites selon l'axe a, b ou c est complètement aléatoire.

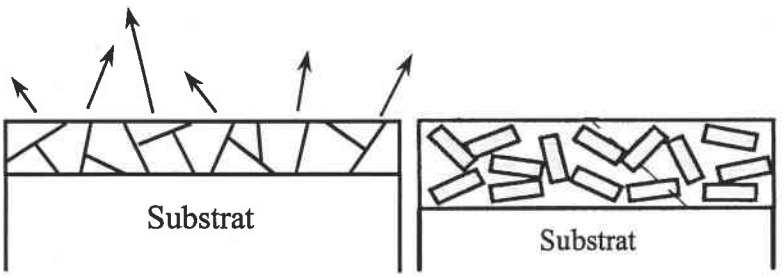


Figure III-16 : orientation aléatoire.

Dans ce cas, on parle de film polycristallin sans orientation préférentielle. Sur le diagramme de diffraction X, on verra apparaître les réflexions correspondant à toutes les orientations possibles sans cohérence les unes par rapport aux autres (Figure III-17).

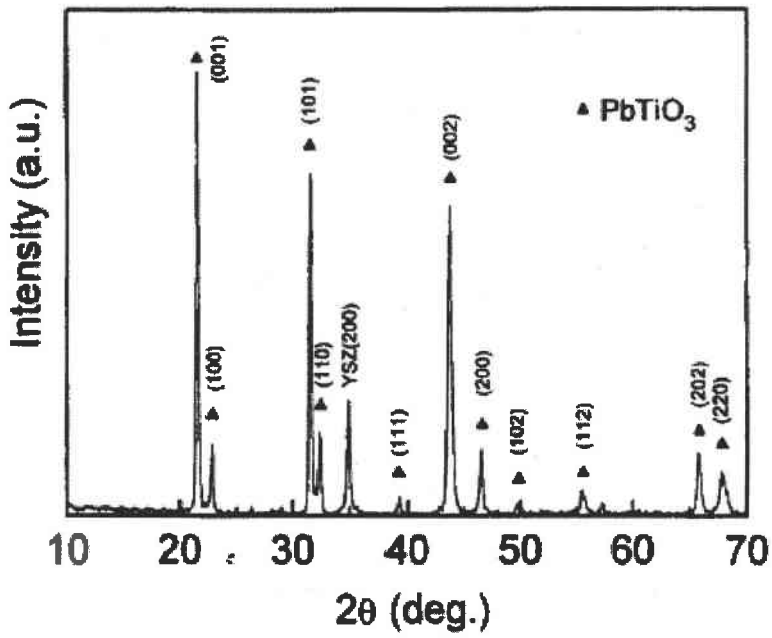


Figure III-17 : diagramme de diffraction X d'un film de $PbTiO_3$ polycristallin sur substrat de YSZ [Yu 1995].

Un paramètre important dans l'étude structurale des films minces cristallisés consiste à déterminer la taille des grains. Ce paramètre est d'autant plus important qu'il détermine la densité de joints de grains pouvant être à l'origine de pertes optiques dans les guides d'onde. La taille des grains dans le plan du film peut être déterminée par une technique microscopique comme l'AFM ou le microscope électronique à balayage (MEB) par exemple. La taille des grains dans le sens perpendiculaire au plan, peut être calculée grâce à l'équation III-19, dite équation de Scherrer, à partir des raies de diffraction obtenues lors de l'étude en diffraction des rayons X.

$$D = \frac{K\lambda}{\sqrt{(\Delta^2_{hkl} - \Delta^2_{instr.})}} \times \frac{1}{\cos\theta} \quad \textit{Équation III-19}$$

où Δ_{hkl} correspond à la largeur à mi-hauteur (fwhm) (en radian) de la raie correspondant au plan (hkl) considéré, $\Delta_{instr.}$ est la largeur à mi-hauteur correspondant à la limite instrumentale (en radian), K est un facteur fonction de la forme des cristallites (K=0,9 dans le cas présent), λ la longueur d'onde de travail (λ_{Cu}= 1,5418 Å).

La Figure III-18 illustre de façon schématique les informations pouvant être obtenues sur un film orienté exclusivement selon l'axe $\vec{c}$.

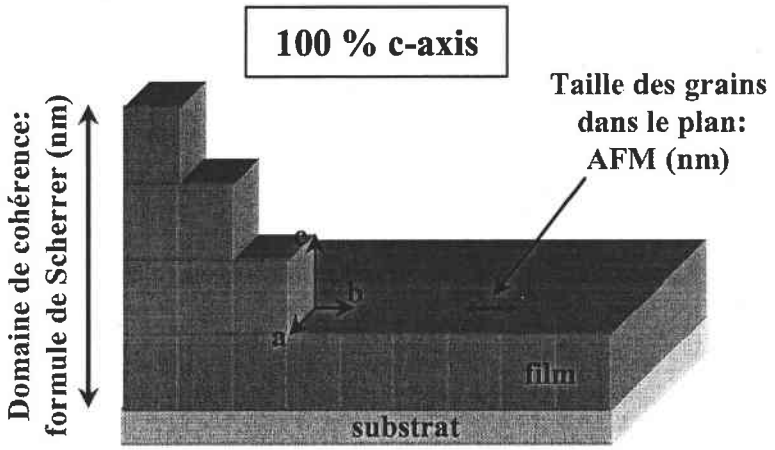


Figure III-18 : informations collectées sur la taille des grains.

La taille des grains dans le plan est obtenue par microscopie à force atomique et celle dans la direction perpendiculaire au plan par le calcul de l'équation de Scherrer en prenant en compte la raie correspondant au plan (001).

b) Films orientés.

Si une direction de croissance du film est privilégiée, le film est alors orienté. Il s'agit normalement de la direction de croissance du film. Dans l'exemple donné sur la Figure III-19, la direction $\vec{c}$ est normale au plan du substrat. Dans cet exemple le film est orienté selon l'axe $\vec{c}$. Cela signifie que l'ensemble des cristallites s'aligne dans le plan du substrat avec leur axe $\vec{c}$ perpendiculaire à ce plan.

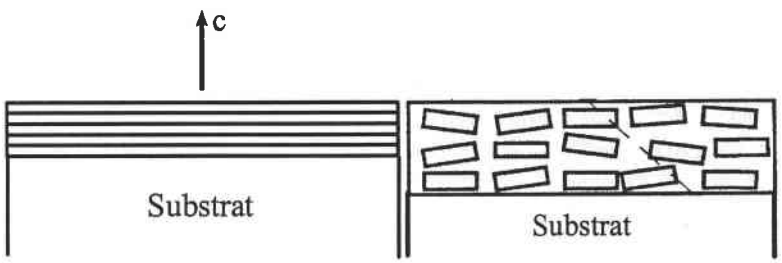


Figure III-19 : film orienté préférentiellement selon un axe de croissance.

La Figure III-20 présente un diagramme de diffraction X d'un film orienté de $PbTiO_3$ sur substrat de MgO. Ce film est orienté majoritairement selon l'axe $\vec{c}$. En effet, deux types

de familles peuvent être distinguées sur le diagramme de diffraction (les familles appartenant aux plans (h00) et (00l)), ce qui signifie que le film est orienté selon les deux directions préférentielles $\vec{c}$ et $\vec{a}$. En fait, les cristallites du film sont orientés à 77% selon l'axe $\vec{c}$ (23% selon l'axe $\vec{a}$).

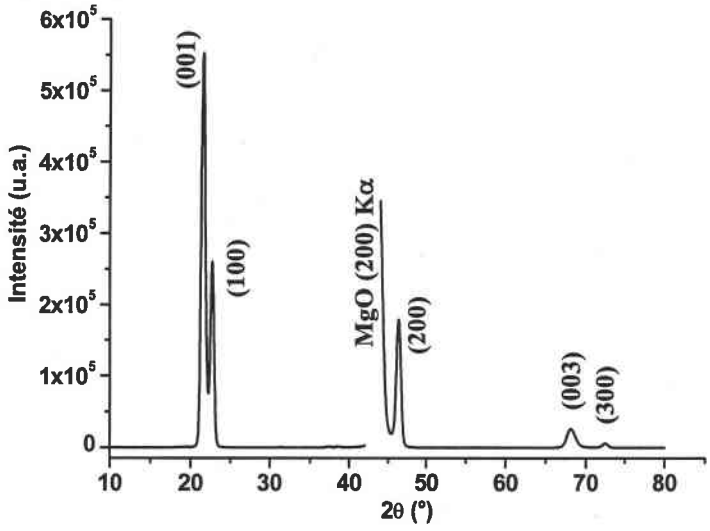


Figure III-20 : diagramme de diffraction X d'un film de $PbTiO_3$ sur MgO orienté à 77% selon l'axe c.

La valeur de 77% est obtenue en normalisant l'intensité des raies de diffraction obtenues expérimentalement par rapport aux intensités relatives théoriques de la fiche JCPDS-ICDD. Les intensités sont ensuite ramenées à un pourcentage d'orientation relatif aux autres raies en présence. Ce calcul sera détaillé dans le chapitre V.

Deux cas doivent être distingués lorsqu'un film est orienté. Le film est soit texturé, soit épitaxié.

- *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 (Figure III-21).

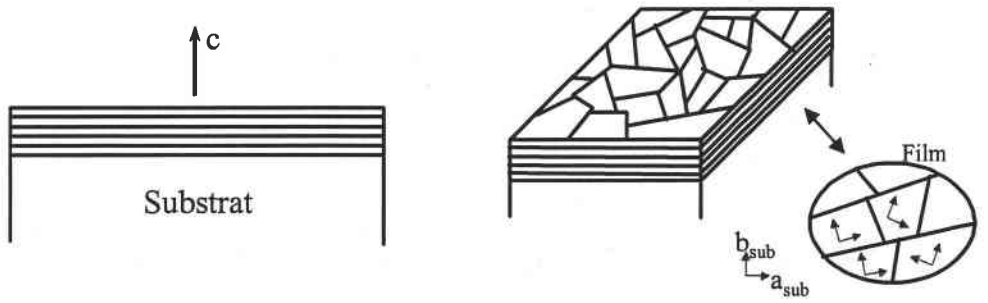


Figure III-21 : film texturé.

Cette situation se rencontre lorsque le matériau présente une direction de croissance fortement privilégiée (par exemple lorsque la densité atomique est importante dans des plans cristallographiques particuliers). On peut alors observer une texture même sur des substrats amorphes. Une « mesure » de la désorientation des grains par rapport à l'axe de texture peut être obtenue en réalisant un diagramme de diffraction en géométrie de « rocking curve » sur la raie correspondant à la direction de croissance envisagée (cf. § III.4.2.e).

➢ *Films épitaxiés*

Dans le cas de films épitaxiés (Figure III-22), 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 reprend notre exemple, les axes « a » des différents cristallites sont tous parallèles entre eux, de même que ceux de « b ». Ces axes « a » et « b » ont donc une orientation particulière dans le plan.

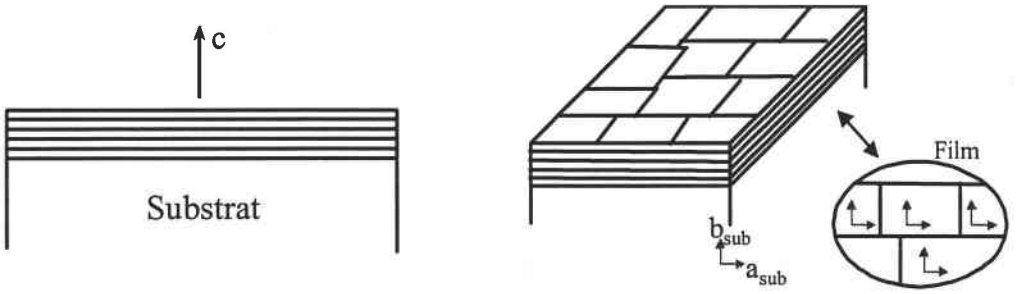


Figure III-22 : film épitaxié.

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. Dans l'exemple donné sur la Figure III-22, les relations s'écrivent :

$[001]_{film}$ // $[001]_{sub}$ ou $(001)_{film}$ // $(001)_{sub}$

$[100]_{film}$ // $[100]_{sub}$ et $[010]_{film}$ // $[010]_{sub}$

Dans le meilleur des cas, le film est monodomaine donc monocristallin. Généralement cette situation n'est pas atteinte : par extrapolation, on parle d'un film « monocristallin » alors qu'en réalité les films considérés comme étant d'excellente qualité cristalline sont constitués de « domaines monocristallins ».

On peut également dire qu'un film épitaxié est un film dont la structure cristalline prolonge celle du substrat. Dans le cas idéal, les colonnes atomiques du film prolongent celles du substrat sans aucun accident à l'interface. On conçoit alors l'importance de la nature du substrat pour aboutir à ce schéma. Il existe deux cas idéaux pour lesquels la croissance texturée ou épitaxiée est largement avantagée:

- lors de croissance homoépitaxiale (le substrat et le film étant constitué du même matériau, leurs paramètres de maille sont identiques) ;
- lors de croissance hétéroépitaxiale, lorsque le substrat et le film ne diffèrent que par la valeur de leur paramètre c (au vu des exemples pris ici).

Une analyse en diffraction X en configuration θ/2θ (Bragg Brentano) ne permet pas de présager de ce qui se passe dans le plan du film. La levée de cette indétermination a lieu en utilisant une configuration asymétrique.

III.4. 2. Techniques de diffraction des rayons X utilisées

L'étude cristallographique a été réalisée à au laboratoire LM3 de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris avec Wilfrid Seiler. L'acquisition des diagrammes de diffraction X a été réalisée par W. Seiler et l'exploitation et l'interprétation des données et diagrammes par moi-même. Le diffractomètre « 4 cercles » X'Pert (Philips), possède quatre axes de rotation indépendants, et permet de travailler dans des configurations différentes. Nous avons utilisé la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde λ= 1,5418 Å. L'appareil a été utilisé :

- en géométrie « Bragg-Brentano » (identification des phases et des orientations cristallines) ;
- en géométrie « rocking curve » (qualité de l'orientation des grains les uns par rapport aux autres) ;
- en géométrie asymétrique pour la réalisation de figure de pôles (relations d'orientations entre film et substrat).

a) Historique

Après la découverte des rayons X en 1895 par Röntgen, ce n'est qu'en 1912 que Laue eut l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances entre atomes dans la matière (de l'ordre de l'angström), des figures ou des taches de diffraction ont ainsi été observées, confirmant la structure périodique des milieux cristallisés.

Les premières structures cristallines simples ont été déterminées par W.H. et W.L. Bragg en 1913. L'interaction des rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue.

b) Description du montage en géométrie Bragg-Brentano (ou θ/2θ)

La Figure III-23 illustre de façon schématique le fonctionnement et le principe d'un diffractomètre conventionnel.

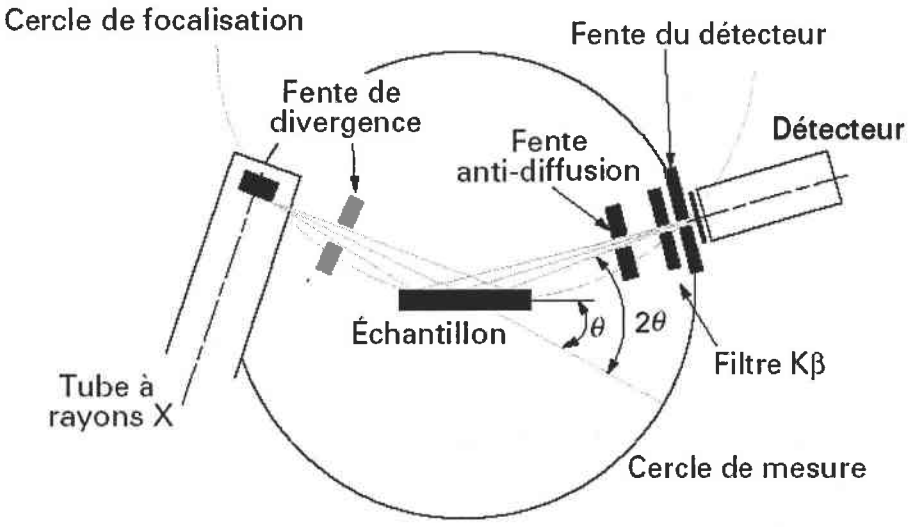


Figure III-23 : schéma d'un diffractomètre.

Le diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon.

Le faisceau divergent, issu d'un tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement « d » correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ/2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ, tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placé sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ. La largeur à mi-hauteur Δθ donne la cohérence selon la direction de croissance (c'est-à-dire la longueur L_{perp} sur laquelle les plans d_{hkl} diffractent de manière cohérente).

Un diffractomètre classique ne permet pas de travailler dans les trois directions de l'espace, il faut utiliser un diffractomètre quatre cercles disposant de quatre angles de déplacement couvrant ainsi toutes les directions de l'espace (Figure III-24).

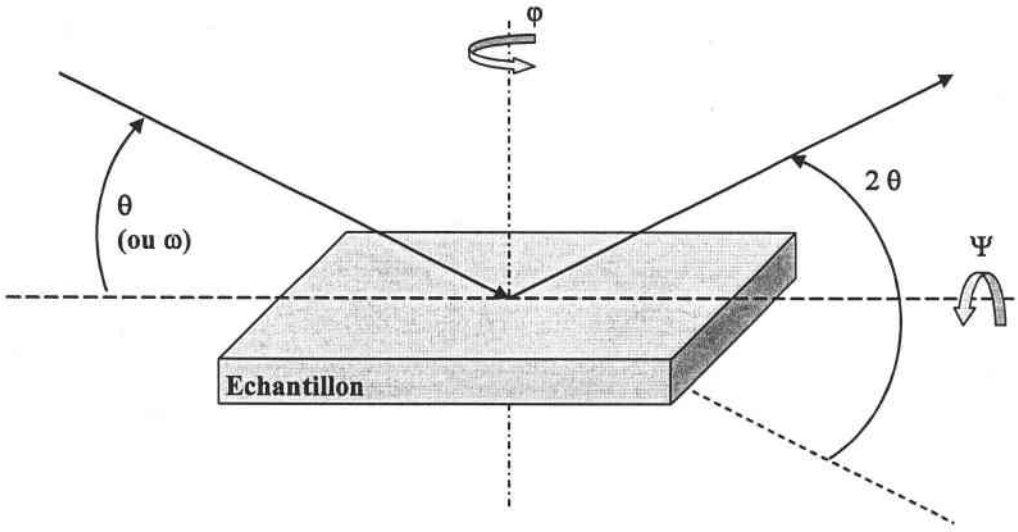


Figure III-24 : Différents angles de diffraction sur un diffractomètre 4 cercles.

c) Le balayage en ω (rocking curve)

On fixe 2θ à la valeur d'un angle de diffraction d'un pic intense du matériau considéré ; le balayage en ω permet de mesurer la dispersion angulaire des cristallites suivant l'axe de croissance et ainsi, d'évaluer le degré d'orientation des cristallites dans le film (Figure III-25).

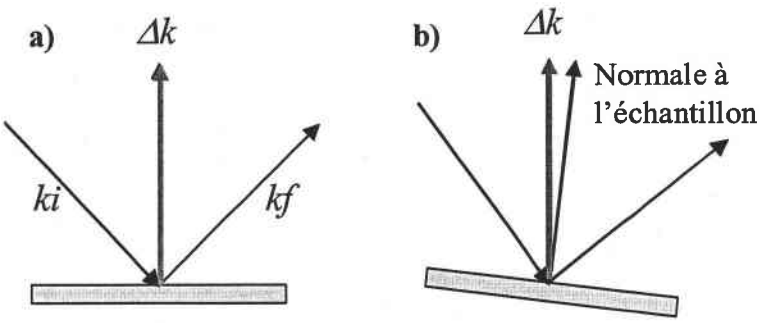


Figure III-25 : principe de mesure en géométrie dite de « rocking curve ».

La largeur à mi-hauteur (Δω) du pic enregistré fournit une valeur quantitative de cette dispersion, encore appelé mosaïcité (qui correspond à la désorientation cristallographique selon l'axe de croissance) et permet d'avoir des renseignements sur la cohérence planaire.

La Figure III-26 illustre l'influence de l'orientation des grains sur les diagrammes de diffraction X en géométrie de « rocking curve » de deux films de $PbTiO_3$.

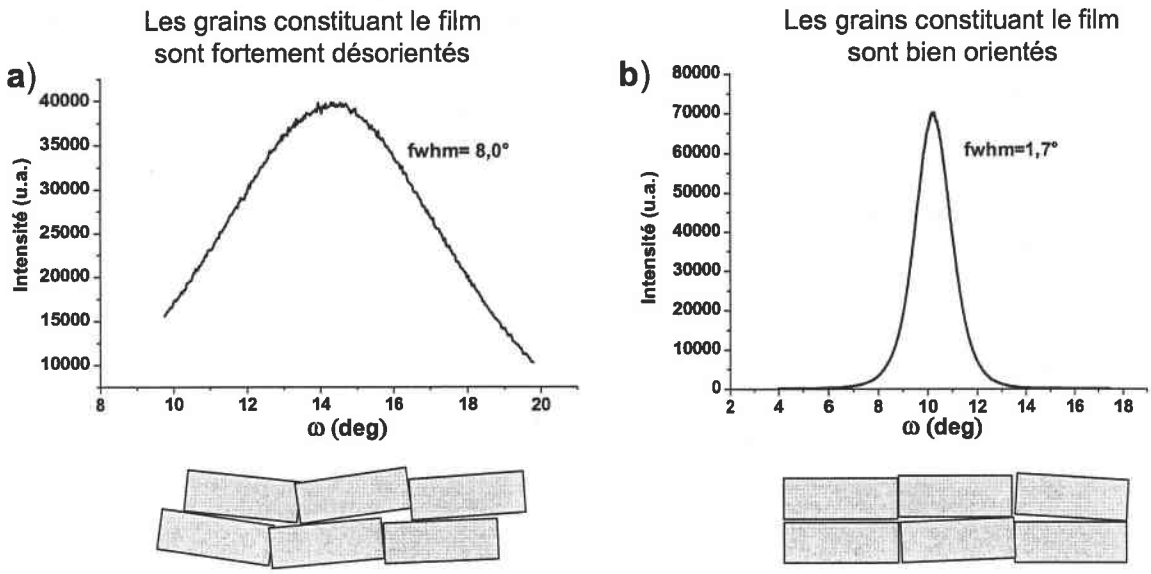


Figure III-26 : influence de l'orientation des grains sur les diagrammes en géométrie dite de « rocking curve ».

Lorsque les grains sont fortement désorientés, on assiste à un élargissement des pics de rocking curve (Figure III-26 a). Lorsque le film est très bien orienté (voire épitaxié), le pic est fin (Figure III-26 b). Dans le cas de monocristaux, la largeur à mi-hauteur des pics (fwhm) est de l'ordre de 0,2° (ce qui est le cas pour le substrat de MgO utilisé).

Grâce à la diffraction en géométrie dite de « rocking curve », nous avons pu attribuer des pics indéterminés comme étant des raies interdites du substrat ou encore des résidus de la raie K_β du cuivre. En effet, lorsque le « fwhm » d'un pic est de l'ordre de 0,2° le pic est attribué au substrat monocristallin de MgO. Lorsque la valeur du « fwhm » est inférieure à 4° (>1°), le pic est au contraire attribué à une raie d'une phase présente dans le film.

d) Diffraction asymétrique et figure de pôle

L'utilisation d'un diffractomètre de texture (goniomètre à 4 cercles) donne accès à l'organisation des axes cristallographiques dans le plan du matériau étudié et permet ainsi de différencier la texture de l'épitaxie. On travaille alors en configuration asymétrique.

Afin de déterminer si l'échantillon est épitaxié ou non, deux configurations peuvent être utilisées : le balayage en φ (φ scan) ou les figures de pôles.

➢ *le balayage en phi*

Le mouvement φ est un mouvement de rotation autour de la normale à l'échantillon (axe de croissance d'une couche mince). Ce mouvement φ balaye une plage de 360°. Le principe est d'amener en position de diffraction des familles de plans dont la normale n'est pas perpendiculaire au substrat.

Par exemple, prenons le cas d'un film de $PbTiO_3$ (structure quadratique) orienté selon l'axe « c ». On réalise un balayage en φ autour d'une réflexion asymétrique, par exemple autour de la réflexion 110. La réflexion 110 est obtenue en amenant le plan (110) en position de Bragg, c'est à dire en tournant l'échantillon d'un angle ψ. On réalise alors un balayage de 360° en φ, qui fera apparaître 4 réflexions correspondant aux quatre directions de la symétrie quadratique, et espacées de 90°.

➢ *les figures de pôles*

Le principe des figures de pôles est le même que celui du balayage en phi. Une figure de pôles n'est autre qu'une cartographie de balayage φ mesurée à différents angles ψ. Le principe d'acquisition est le même.

Dans cette configuration, en plus des deux mouvements en θ et 2θ, deux mouvements supplémentaires ψ et φ permettent une étude cristallographique de l'échantillon dans les trois directions de l'espace. La rotation φ s'effectue toujours autour de la normale à la surface de l'échantillon. L'axe de basculement ψ est défini par l'intersection entre le plan de la surface de l'échantillon et le plan de diffraction. Le principe consiste à choisir un plan (hkl) oblique par rapport au plan de croissance du film. Le mouvement en φ permet d'amener ce plan en position de Descartes lorsque le détecteur est positionné à la valeur correspondante en 2θ et l'échantillon basculé d'un angle ψ pour observer la diffraction. Le balayage angulaire en φ, à ψ, θ et 2θ constants, permet d'évaluer de quelle façon la famille de plans réticulaires choisie diffracte.

Si une famille de plan (hkl) d'un cristallite est placée au centre O d'une sphère, la normale à cette famille de plan (hkl) passant par le centre O coupe la sphère au point P (Figure III-27). Une projection stéréographique de ce point P sur le plan équatorial donne le point P'.

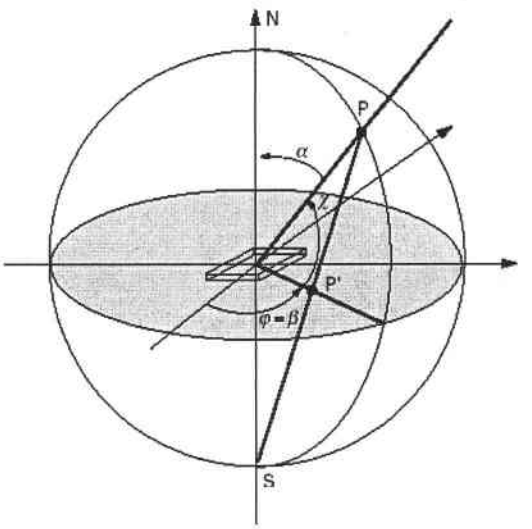


Figure III-27 : projection stéréographique utilisée pour la construction de figure de pôle.

La présence d'un fond continu de niveau constant pour toute valeur de φ est caractéristique d'une texture (Figure III-28a) tandis que l'existence de pics de diffraction à certains azimuts précis est la signature d'une croissance épitaxiale (Figure III-28 b).

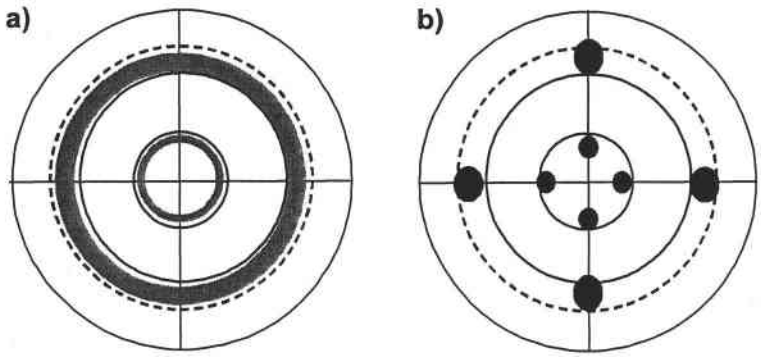


Figure III-28 : exemples de figures de pôles pour un échantillon à symétrie quadratique tel que $PbTiO_3$ pour : a) un film orienté, et b) un film épitaxié.

Ainsi, lorsqu'un film est texturé, il existe tout un ensemble de cristallites équivalent à un monocristal en rotation autour de l'axe de croissance : on aura donc diffraction pour un angle ψ défini (angle entre la normale au substrat et la normale au plan étudié), quelle que soit la valeur de φ, d'où la présence de cet anneau.

Dans le cas d'un film épitaxié, il n'y aura diffraction que pour certaines valeurs de ψ et φ, puisqu'il est équivalent à un monocristal. La position azimutale des différents types de diffraction ainsi que leur symétrie de répartition, permet de relever les différentes orientations des axes cristallographiques dans le plan de surface du substrat et ainsi de déterminer rigoureusement les relations d'épitaxie existant entre le film et le substrat. Il est parfois nécessaire d'effectuer des balayages angulaires en φ sur plusieurs plans réticulaires afin de lever toute ambiguïté.

III.5. Spectrométrie UV-Visible

Nos analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Perkin-Elmer, modèle Lambda 14. Cet appareil permet de faire des analyses sur un intervalle de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (190 nm) à l'infrarouge (1100 nm). Deux sources lumineuses sont nécessaires pour couvrir cet intervalle. La première est une lampe au deutérium qui permet de générer un faisceau ultraviolet entre 190 et 350 nm; la seconde est une lampe halogène couvrant une gamme s'étendant de 350 à 1100 nm. Un ordinateur permet le pilotage de l'appareil, l'acquisition et le traitement des données.

Deux configurations sont utilisables : la configuration « liquide » (utilisée par exemple pour déterminer un indice de réfraction par la méthode des enveloppes) et la configuration

« solide ». La configuration « solide » permet de travailler en réflexion à l'aide d'une sphère d'intégration dont le revêtement intérieur est constitué de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Lorsqu'une analyse est réalisée dans cette configuration, la première étape consiste à réaliser une ligne de base à l'aide de la pastille de $BaSO_4$. La pastille de référence est alors remplacée par l'échantillon et le spectre obtenu à l'aide d'un balayage réalisé en longueur d'onde.

Cet appareillage a été mis à profit afin de réaliser les spectres d'absorption UV-visible des cibles de titanate de plomb utilisées.

III.6. Nanoindentation

Les tests réalisés en nanoindentation sont le fruit d'une collaboration mise en place depuis peu entre le LSMCL et le laboratoire Henri Tudor au Luxembourg. Ces mesures ont été réalisées par Antoine Riche.

III.6. 1. Principe du test de nanoindentation

Le test de nanoindentation est un test de dureté instrumenté à l'échelle du nanomètre. Pendant qu'un indenteur (Figure III-29) dont la géométrie est connue, pénètre puis ressort d'un matériau, la charge qui lui est appliquée et son déplacement sont mesurés en continu.

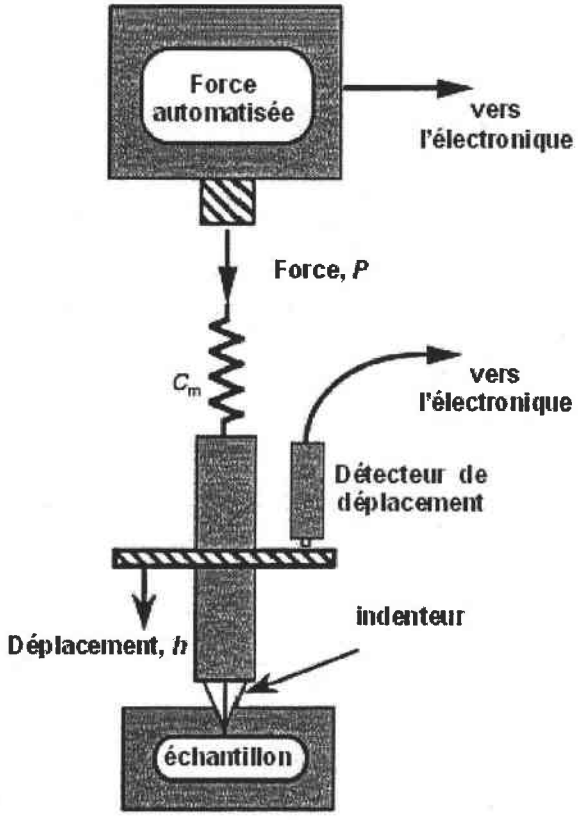


Figure III-29 : schéma de principe d'un indenteur instrumenté.

A partir des courbes charge-déplacement ainsi obtenues, les propriétés mécaniques du matériau peuvent être déduites. Dans notre cas, les courbes sont exploitées à l'aide du modèle de Oliver et Pharr [Oliver 1992] permettant de déduire le Module de Young (E) et la dureté (H) du matériau indenté.

III.6. 2. Méthode de Oliver et Pharr

a) Description générale

Une indentation uniaxiale pour un indenteur conique parfait est schématiquement représentée sur la Figure III-30.

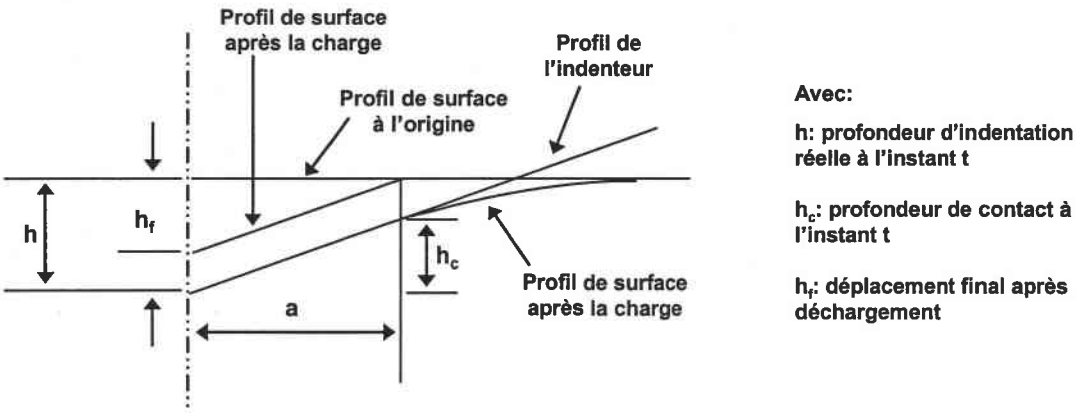


Figure III-30 : représentation schématique d'une indentation.

Lorsque l'indenteur pénètre dans le matériau, une déformation élastique et plastique se produit, imprimant une marque de dureté de la forme de la pointe et à une profondeur de contact h_c. Le rayon de contact est alors « a ». Lorsque l'indenteur est retiré, seule la partie élastique du déplacement est recouvrée, ce qui permet de séparer les propriétés élastiques et plastiques du matériau.

Les mesures de nanoindentation ont été effectuées à l'aide d'une tête d'indenteur de type DCM, plus sensible que les têtes de type XP. La force pouvant être appliquée à l'aide d'une tête DCM peut atteindre 10 mN contre 500mN pour les têtes XP généralement utilisées lorsque le matériau analysé n'est pas connu. Les résultats sont alors affinés grâce à la tête DCM. Avant chaque manipulation, un étalon constitué de silice refondue est utilisé.

b) Courbe charge-déplacement

Une représentation schématique d'une courbe charge (P) – déplacement (h) pour un cycle de chargement et de déchargement est représentée sur la Figure III-31. Les valeurs représentatives sont la charge maximale P_{max}, le déplacement (ou profondeur) maximal h_{max}, le déplacement final après déchargement h_f et la pente de la partie supérieure de la courbe de déchargement $S = dP/dh$. La quantité S ayant la dimension d'une force par unité de longueur est appelée raideur de contact élastique ou raideur élastique.

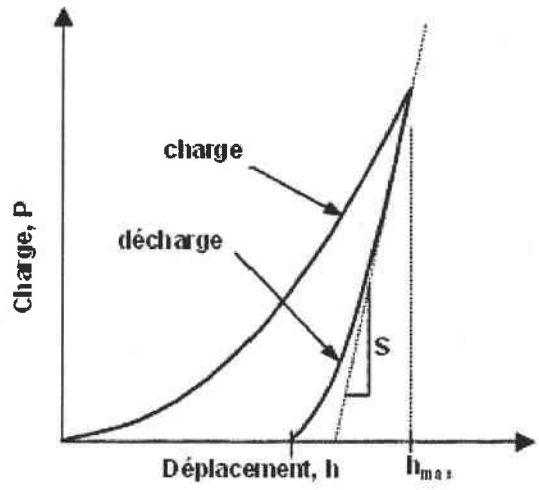


Figure III-31 : représentation schématique d'une courbe charge-déplacement d'un cycle de chargement et de déchargement.

c) Détermination de *E* et *H* à la décharge

La méthode de Oliver et Pharr s'appuie sur la modélisation d'une partie de la décharge de la forme suivante :

$$P = B(h - h_f)^m \qquad \textit{Équation III-20}$$

où B, m et h_f sont déterminés à l'aide d'une méthode des moindres carrés. En dérivant cette équation et en calculant sa valeur pour $h = h_{max}$, on obtient la raideur de contact :

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{max}} = Bm(h_{max} - h_f)^{m-1} \qquad \textit{Équation III-21}$$

La profondeur de contact est déterminée de la manière suivante :

$$h_C = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \qquad \textit{Équation III-22}$$

où ϵ est une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur (égale à 0.75 dans le cas d'un indenteur Berkovich). Cette équation est dérivée de la théorie élastique du contact de Hertz. Connaissant la géométrie exacte de l'indenteur, on peut ensuite calculer l'aire de contact à l'aide de la fonction d'aire f :

$$A_c = f(h_c) \qquad \textit{Équation III-23}$$

Pour un indenteur Berkovich idéal, $f(h) = 24{,}56\ h^2$. Cependant pour les indenteurs réels, cette fonction est plus complexe et nécessite un calibrage

Ainsi, on peut déduire la dureté H grâce à la relation suivante :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \qquad \textit{Équation III-24}$$

En s'appuyant sur la théorie du contact élastique, le module réduit peut également être déduit :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A_c}} \qquad \textit{Équation III-25}$$

où β dépend de la géométrie de l'indenteur (égal à 1.034 dans le cas d'un indenteur Berkovich).

On déduit le module de Young E (ou module d'élasticité) du matériau à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \qquad \textit{Équation III-26}$$

où E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'indenteur et E et ν ceux du matériau. Cette équation sous-entend que l'on connaisse le coefficient de Poisson du matériau pour calculer son module de Young.

d) Mesures dynamiques

La mesure dynamique de la raideur de contact ou CSM (« Continuous Stiffness Measurement ») est réalisée en appliquant de petites oscillations de hautes fréquences au signal de chargement (Figure III-32).

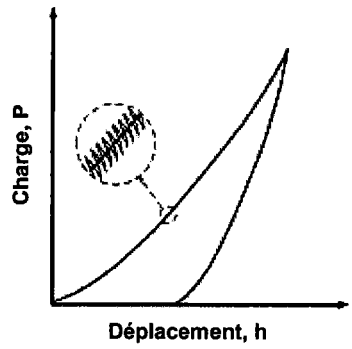


Figure III-32 : courbe charg- déplacement en mode dynamique.

Elle permet ainsi une mesure continue de la raideur de contact à l'aide du déphasage entre les signaux de charge et de déplacement. On peut alors en déduire les valeurs de la dureté et du module de Young en fonction de la profondeur d'indentation en généralisant les formules précédentes de la façon suivante :

$$h_c^* = h - \varepsilon \frac{P}{S^*},\ A_c^* = f(h_c^*),\ H^* = \frac{P}{A_c^*},\ E_r^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S^*}{\sqrt{A_c^*}},\ \frac{1}{E_r^*} = \frac{1-\nu^2}{E^*} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

où P et h sont la charge appliquée et l'enfoncement mesuré à un instant donné.

e) Calibrage

Plusieurs calibrages sont nécessaires :

- la raideur du bâti : le déplacement mesuré correspond en réalité au déplacement de la pointe et du bâti. Connaissant la raideur du bâti, on peut déduire le déplacement réel à l'aide d'un modèle de deux ressorts en série [Hay 2000].
- la dérive thermique : ce calibrage permet de prendre en compte l'effet de la dilatation ou de la contraction thermique de l'échantillon et/ou de l'appareil [Hay 2000].
- la fonction d'aire : un modèle a été proposé par Hay et Pharr [Hay 2000].

Oliver et Pharr ont proposé une méthode permettant de calibrer en même temps la raideur de bâti et la fonction d'aire [Oliver 1992].

La nanoindentation a été utilisée sur les échantillons de PT/MgO afin d'obtenir les caractéristiques mécaniques des films minces : le module de Young E et la dureté H.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les principes fondamentaux et théoriques de l'ablation laser appliquée à la croissance de couches minces. Les paramètres tels que la pression d'oxygène dans la chambre d'ablation, le choix ou la température du substrat, ou encore la fluence laser ont été discutés et nous avons montré l'importance qu'ils pouvaient avoir sur la qualité des films élaborés. Ils conditionnent en effet leur composition, leurs qualités cristalline et morphologique qu'il est impératif de maîtriser si les couches minces sont destinées à être utilisés dans des dispositifs fonctionnels. Afin de s'assurer des propriétés évoquées ci-dessus, nous avons également passé en revue les différentes techniques de caractérisation utilisées durant ce travail.

D'autres techniques comme la spectroscopie de photoélectrons X pourraient également être mises à profit pour étudier les environnements chimiques locaux des éléments Pb et Ti dans les couches minces. Ce développement pourra faire l'objet d'un travail ultérieur qui ne s'inscrit pas dans le cadre précis de cette thèse.

Références bibliographiques

[Amirhaghi 1995] : S. Amirhaghi, Y.H.Li, *Mater.Sci.Eng. B* **34** (1995)192.

[Andre 1992] : J.C. Andre, A.B. Vannes, R. Planche, P. Gobin «Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications», DOPEE 88, Impression Melun (1992).

[Angleraud 1995] : Angleraud B, Thèse de doctorat, Limoges (1995).

[Barrington 2000] : S.J. Barrington, T. Bhutta, D.P. Shepherd, R.W. Eason, *Optics Communications* **185** (2000) 145.

[Binnig 1986]: Binnig G, Quate C.F., Gerber C., *Phys. Rev. Lett.* **12** (1986) 930.

[Blank 1992] : D.H.A. Blank, R.P.J. IJsselsteijn, P.J. Out, H.J.H. Kuiper, J. Floksura, H. Rogalla, *Mater. Sci. Eng.* **B13** (1992) 67.

[Breech 1962] : F. Breech, L . Cross, *Appl. Spectrosc.* **16** (1962) 59.

[Catherinot 1996]: Catherinot A., communication orale, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, 1996

[Chaoui 1999] N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, H.N. Migeon, *Mat. Chem. Phys.* **59** (1999) 114.

[Chaoui 1998]: N. Chaoui, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1998

[Cheung 1988]: J. T. Cheung and H. Sankur, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15** (1988) 63 dans *Pulsed Laser Deposition of thin films*, chapitre 6, Ed. John Wiley (1994).

[Cracium 1998] : F. Cracium, P. Verardi, M. Dinescu, F. Dinelli, O. Kolosov, *Thin Solid Films* **336** (1998) 281.

[Chrisey 1994] : D.B.Chrisey et G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Ed. John Wiley (1994).

[Doolittle 1985], L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Methods B* **9** (1985) 344.

[Dijkkamp 1987] : D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 619.

[Dyer 1989] : P.E. Dyer, R.D. Greenough, A. Issa, P.H. Key, *Appl. Surf. Sci.* **43** (1989) 387.

[Etzold 1992]: K.F. Etzold, R.A. Roy, K.L.Saenger, *Pater. Res. Soc. Symp. Proc.* **243** (1992) 73.

[Fuchs 1990] : C. Fuchs, E. Fogarassy, *Mat. Res. Symp. Proc. Pittsburg* (1990) 517.

[Fogarassy 1990 a] : E. Fogarassy, C. Fuchs, A. Slaoui, J.P. Stoquert, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 664.

[Fogarassy 1990 b] : E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs, J.P. Stoquert, *Appl. Surf. Sci.* **46** (1990) 195.

[Foster 1995] : C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, L. Merkle, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 2607.

[Gomez San Roman 1996] : R. Gomez San Roman, R. Perez Cazero, C. Maréchal, J.P. Enard, J. Perrière, *J. Appl. Phys.* 80 (1996)1787.

[Green 1993] : J.E. Green, Multicomponent and Multilayered Thin Films fos Advanced Microtechnologies, NATO/ASI Series E **234** (1993).

[Hay 2000] : J.L. Hay, G.M. Pharr, *ASM Handbook Mechanical testing evaluation* **8,** 10th edition (2000) 232.

[Hermann 1998] : J.Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D.Hong, *J. Appli. Phys.* **83** (1998) 691.

[Horwitz 1991] : J.S. Horwitz, K.S. Grabowski, D.B. Chrisey, R.E. Leuchtner, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1565.

[Kautek 1990]: W. Kautek, B. Roas, L. Schultz, *Thin Solid Films* **191** (1990) 317.

[Kelly 1988] : Kelly R., Dreyfus R.W., *Surf. Sci.* 198 (1988) 263.

[Kelly 1990] : Kelly R, *J. Chem. Phys.* (1990) 5047.

[Maiman] : T.H.Maiman, *Nature* **187** (1960) 483.

[Morcrette 1998] : M. Morcrette, P. Barboux, J. Perriere, T. Brousse, *Solid State Ionics* **112** (1009) 249.

[Morcrette 2000] : M. Morcrette, A. Gutierrez-Llorente, W. Seiler, J. Perrière, A. Laurent, P. Barboux, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5100.

[Noorbatcha 1987] : I.Noorbatcha, R. Lucchese, Y. Zeiri, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 5816.

[Oliver 1992] : W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564.

[Perez Cazero 1996] : R. Perez Cazero, R. Gomez San Roman, C. Marechal, J.P. Enard, J. Perrière, *Appl. Surf. Sci.* **96-98** (1996) 697.

[Petersen 1992] : G.A. Petersen, J.R. McNeil, *Thin Solid Films* **220** (1992)87.

[Predtechensky 1993] : M.R. Predtechensky, A.N. Smal, B.A. Kolesov, V.P. Ivanov, *Appl. Supercond.* **1** (1993) 2005.

[Ready 1971] : J.F. Ready, *Effects of hugh power laser ablation*, Academie, New York, 1971.

[Schey 1999] : B. Schey , W. Biegel, M. Kuhn, B. Stritzker, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 419.

[Shibata 1992] : Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, Y. Kawai, S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1000.

[Singh 1990] : Singh R.K., Narayan J., *Phys. Rev. B* **41** (1990) 13.

[Smith 1965] : H.M. Smith et A.F. Turner, *Appl. Optics* **4** (1965) 147.

[Tabata 1991] : H. Tabata, H. Kawai, S. Kawai, O. Murata, J. Fujioka, S.I. Minakata, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2354.

[Tanaka 1994] : H. Tanaka, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3b part2, L451, (1994).

[Thomann 1997] : Thomann A.L., Boulmer-Leborgne C. et Dubreuil B., *Plasma Sources Science Technology* **6** (1997) 298.

[Venables 1986] : J.A. Venables, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4** (1986) 870.

[Tsai 1992]: C.J. Tsai, H.A. Atwater, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **286** (1992) 127.

[Yilmaz 1991] : S. Yilmaz, T. Venkatesan, R. Gerhard-Multhaupt, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2479.

[Yu 1995]: T. Yu, Y.F. Chen, L. Shun, J.X. Chen, N.B. Ming, *Solid State Communications* **96** (1995) 477.

[Wen 1997] : S.W. Wen, K. Von Rottkay, M. Rubin, *Proc. Electrochem.Soc.* **PV 96-24** (1997) 54.

Chapitre IV

Chapitre IV $Pb_xTi_yO_z$ / Quartz

Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est de réaliser des guides d'onde de titanate de plomb possédant des propriétés optiques intéressantes afin de pouvoir les utiliser pour la génération de second harmonique. Pour parvenir à ce but, la croissance des couches doit être optimisée afin de générer des films minces de $PbTiO_3$ dont la composition relève de celle du matériau massif sous forme de cristal. De plus, à l'instar des cristaux massifs polis utilisés actuellement dans les dispositifs, le contrôle de la rugosité de surface des films minces est un facteur clé qui influence grandement le couplage du faisceau dans la couche ainsi que le coefficient d'atténuation.

Tout l'enjeu de cette Thèse réside dans la réalisation de structures qui soient transposables aux dispositifs optiques intégrés. C'est pourquoi, après avoir déposé des films minces sur substrats de silicium afin d'approcher les conditions nécessaires à l'obtention de films stœchiométriques, nous avons choisi un substrat compatible avec l'optique guidée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il existe une condition nécessaire pour pouvoir guider une onde lumineuse dans un film mince déposé sur un substrat. Le substrat choisi doit donc posséder un indice de réfraction inférieur à ceux de $PbTiO_3$ (n_o= 2,668 n_e= 2,659 à 632,8 nm). De par ces indices de réfraction relativement élevés, nous avons eu le choix entre plusieurs substrats (présentés dans le chapitre III). Deux possibilités étaient envisageables :

- privilégier l'indice de réfraction du substrat (le plus faible possible) au détriment de sa compatibilité physico-chimique avec $PbTiO_3$. Le risque majeur dans ce cas repose sur la croissance de couches mal cristallisées engendrant de fortes pertes optiques.
- choisir un substrat qui permette une croissance cristalline plus aisée avec le risque d'un confinement optique de moins bonne qualité.

Le substrat idéal au vu de la première considération est le quartz. D'après ce que nous avons vu dans le chapitre III, le quartz est le substrat présentant les plus faibles indices de réfraction (n_o= 1,5518 et n_e= 1,5428 à 632,8 nm) et son intégration à la technologie silicium est sans doute la plus simple à réaliser.

Cependant, la littérature ne fait état que de rares publications réalisées sur substrat de quartz pour des matériaux tels que $PbTiO_3$ [Chopra 2004 ; Kwak 1988], $[PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3]_{(1-x)}[PbTiO_3]_x$ [Spagnol 2003] ou encore $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ [Chen 1996]. Le challenge est donc d'autant plus important que ce matériau ne favorise pas l'obtention de phase hautement cristallisée, puisque d'après ces données bibliographiques les couches sont polycristallines. Ainsi la réalisation de couches minces possédant des propriétés de guides d'onde sur ce substrat serait une avancée technologique et scientifique de choix.

I. Propriétés morpho-structurales des films

Les couches minces de titanate de plomb déposées sur quartz ont fait l'objet d'une étude en fonction des conditions de dépôt (température et pression) de sorte à obtenir des films présentant un rapport Pb/Ti égal à 1. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre III, un rapport Pb/Ti égal à 1 peut induire de fausses conclusions quant à la nature des phases en présence dans le film puisque ce rapport est le même dans la phase pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$. La réalisation de diagrammes de diffraction X associés à l'analyse de composition par RBS est donc indispensable. Des films ont été réalisés entre 500 et 700°C et à des pressions d'oxygène comprises entre 0,1 à 0,4 mbar (10 à 40 Pa). La fluence laser utilisée pour la croissance de ces films est comprise entre 1,3 et 1,5 J/cm². Sont présentées ci-après les caractéristiques des films obtenus sous 4 conditions de croissances différentes : 550°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène ; 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène ; 700°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène et 600°C sous 0,15 mbar (15 Pa) d'oxygène.

I.1. Films obtenus à 550°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène ; 700°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène et 600°C sous 0,15 mbar (15 Pa) d'oxygène

La Figure IV-1 présente les diagrammes de diffraction X réalisés avec la raie K_α du cuivre pour 3 films élaborés dans les différentes conditions de température et de pression données ci-dessus. Sans préjuger de leur composition, les films seront qualifiés dans la suite de ce chapitre par l'appellation $Pb_xTi_yO_z$/quartz.

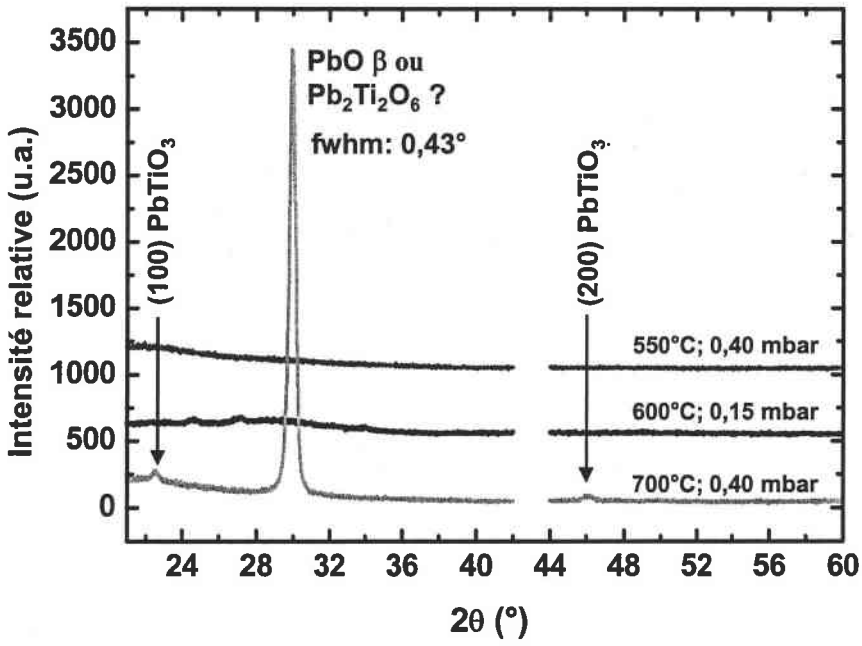


Figure IV-1 : diagrammes de diffraction X de films de $Pb_xTi_yO_z$/quartz.

Les films élaborés à 550°C ou 600°C sous, respectivement, 0,40 et 0,15 mbar (40 et 15 Pa) en oxygène sont amorphes ou très mal cristallisés. Le rapport Pb/Ti obtenus par RBS après ajustage de la courbe expérimentale par le logiciel RUMP [Doolittle 1985] vaut 1,45 pour le film réalisé à 550° et 1,56 pour celui réalisé à 600°C, ce qui exclut la présence d'une seule phase même amorphe correspondant à $PbTiO_3$. La Figure IV-2 présente un agrandissement de la plage angulaire comprise entre 20 et 40°.

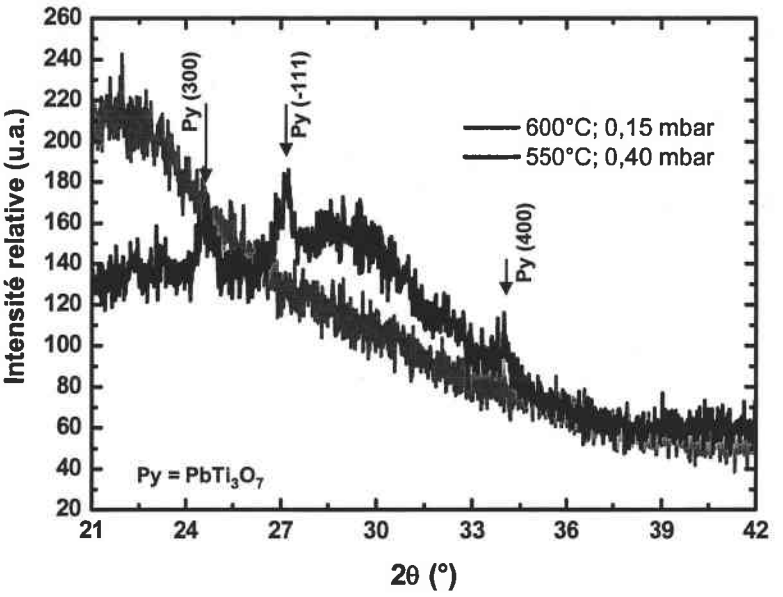


Figure IV-2 : diagrammes de diffraction X de films de $Pb_xTi_yO_z$/quartz.

Le film réalisé à 550°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène est mieux cristallisé que celui réalisé à 600°C bien que le degré de cristallinité soit faible. Il est cependant difficile d'attribuer avec précision les plans aux raies du diagramme compte tenu de la forte diffusion du substrat et de la faible intensité diffractée. Néanmoins, la présence de phase pyrochlore $PbTi_3O_7$ est fortement soupçonnée. En effet, les 3 pics larges détectés sur le film réalisé à 550°C sont des raies correspondant aux plans de diffraction (300), (400) et (-111) de la phase pyrochlore $PbTi_3O_7$ dont la plus grande partie se situent sur un diagramme XRD entre 2θ= 20° et 2θ= 40°.

Le diagramme qui correspond au film réalisé à 700°C sous 0,4 mbar (40 Pa) (Figure IV-1) comporte deux raies caractéristiques de $PbTiO_3$ quadratique situées à 2θ= 22,49° et 46,23°. Ces deux raies larges et peu intenses sont attribuées respectivement au plan (100) et (200). Néanmoins le rapport Pb/Ti = 1,28 mesuré par RBS implique que la phase $PbTiO_3$ n'est pas seule et que le film est par conséquent polyphasé. En effet, pour la raie qui diffracte à 2θ= 29,95° trois attributions sont possibles et résumées dans le Tableau IV-1.

Composé	2θ théorique (°)	(hkl)	Intensité relative	Δ2θ (expérimental - théorique)
$Pb_2Ti_2O_6$	29,55	(222)	100%	+ 0,4°
PbOβ	29,08	(111)	100%	+0,87
	30,31	(020)	24%	- 0,36

Tableau IV-1 : possibilité d'attribution de la raie située à 2θ= 29,95°.

Afin de lever cette ambiguïté, nous avons réalisé une analyse sur la plage située entre 2θ= 60° à 65°. Le Tableau IV-2 résume les différentes possibilités envisagées ainsi que les positions attendues des raies sur le diagramme de diffraction X.

Composé	2θ théorique (°)	(hkl)	Intensité relative
$Pb_2Ti_2O_6$	61,751	(444)	14%
PbOβ	60,299	(222)	11%
	63,060	(040)	12%

Tableau IV-2 : raies suspectées concernant l'attribution du pic à 29,95°.

Le résultat du balayage en 2θ est présenté sur la Figure IV-3.

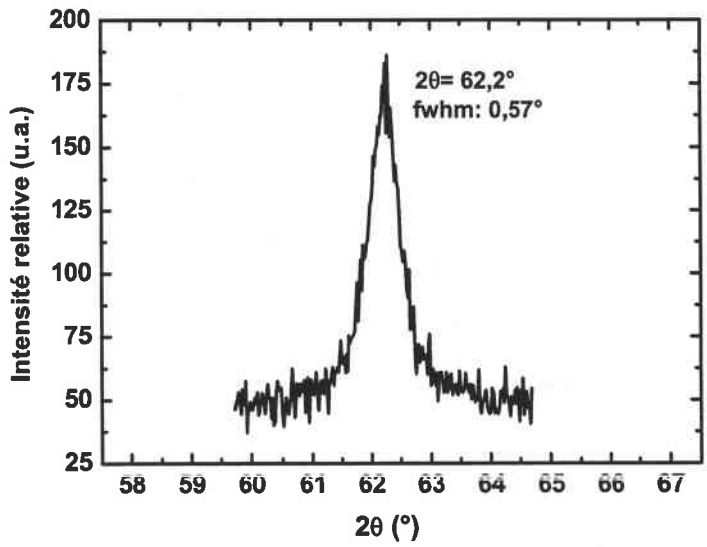


Figure IV-3 : diagramme de diffraction X du film réalisé sous 0,4 mbar (40 Pa) et 700°C.

➢ *Hypoyhèse N°1 : présence d'oxyde de plomb*

En attribuant le pic à 29,95° à l'oxyde de plomb PbO β (111) ou (202), nous devrions voir apparaître sur le diagramme de la Figure IV-3 les raies correspondant aux plans (222) ou (040) à respectivement 61,2 ou 62,7°. Compte tenu du décalage des raies attendu, le fort écart entre ces valeurs et la valeur expérimentale de la position de la raie obtenue (62,2°), rend cette hypothèse peut vraisemblable.

➢ *Hypothèse N°2 : présence de la phase pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$*

Si le pic à 29,95° correspond à la raie de diffraction du plan (222) (dont l'intensité relative « ASTM » est de 100%) de la phase pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$, nous devrions trouver sur le diagramme de la Figure IV-3, le pic correspondant au plan (444) à 62,15° (ou légèrement supérieur, le décalage vers les grands angles étant plus important). L'existence du pic à 2θ= 62,2° tend à confirmer cette hypothèse. Le décalage de + 0,05° est cohérent avec l'augmentation des angles 2θ, de même que la largeur à mi-hauteur de la raie qui passe de 0,43° (raie à 29,95°) à 0,57° (raie à 62,2°). Un balayage entre 10 et 20° permettrait de confirmer la nature de cette phase. En effet, la raie correspondant au plan (111) diffracte à 14,6° mais nous n'avons pas jugé utile de pousser l'analyse plus loin, étant donné que le film est biphasé avec une très faible proportion de phase perovskite. On peut donc néanmoins conclure que le film réalisé à 700°C est constitué d'un mélange de phases dans lequel la perovskite $PbTiO_3$ est présente en quantité limitée et avec une cristallinité très faible.

I.2. Film obtenu à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène

Les figures IV-4 et IV-5 présentent respectivement le spectre RBS (associé à la simulation par le logiciel RUMP) et le diagramme de diffraction X du film réalisé dans les conditions citées ci-dessus.

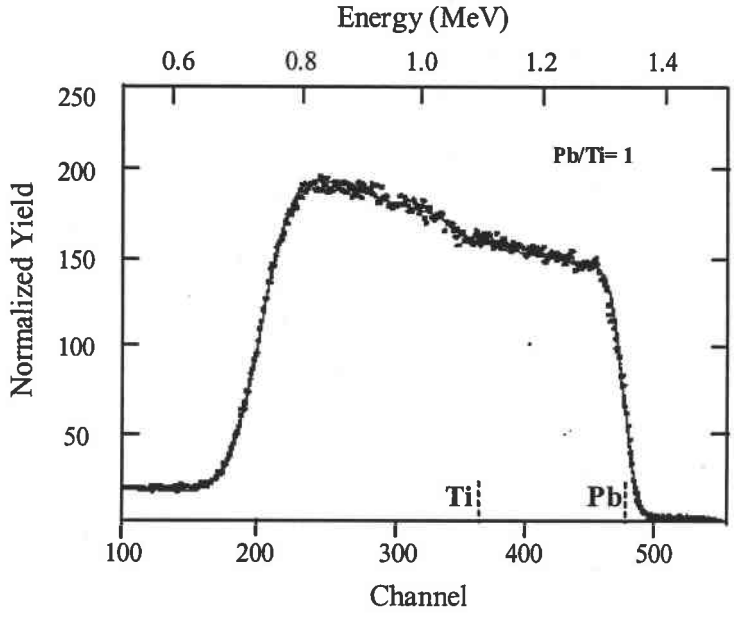


Figure IV-4 : spectre RBS du film réalisé à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène.

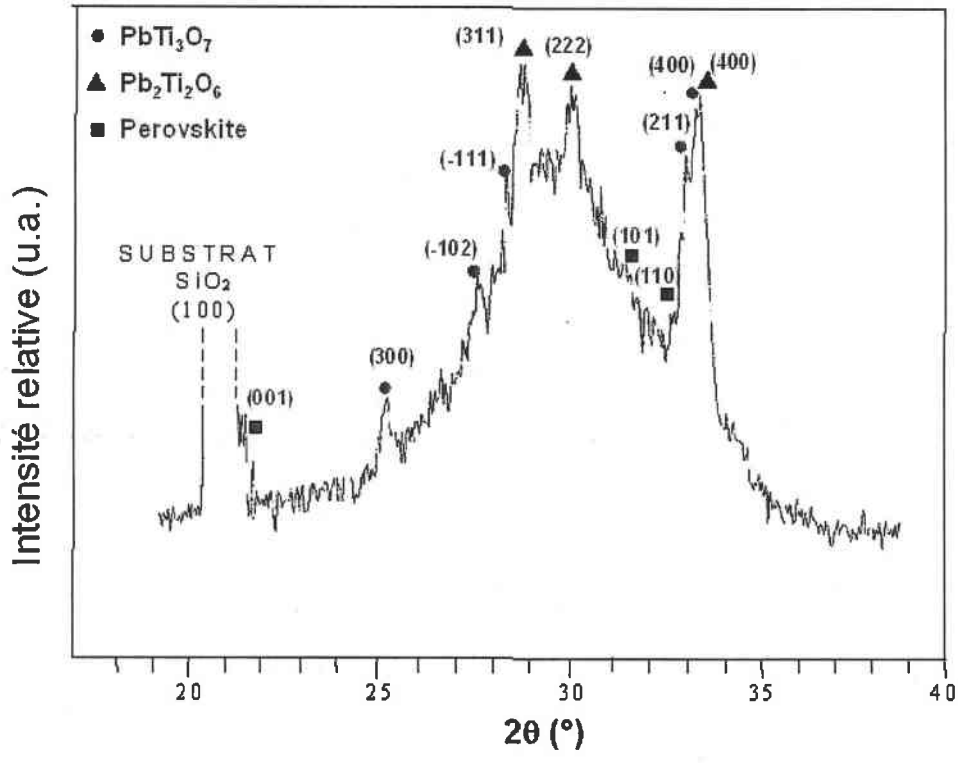


Figure IV-5 : diagramme de diffraction X du film réalisé sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène à 600°C.

Le spectre RBS conduit à une épaisseur de 800 nm et à un rapport Pb/Ti égal à l'unité. Ceci est encourageant mais ne signifie pas que la phase $PbTiO_3$ est la seule présente. Le diagramme XRD (Figure IV-5) le confirme et met également en évidence la présence des phases pyrochlores. Le film réalisé à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène est donc constitué de trois phases: perovskite $PbTiO_3$ et pyrochlores $Pb_2Ti_2O_6$ et $PbTi_3O_7$ avec une cristallinité très limitée.

Malgré les diverses conditions expérimentales envisagées, les films minces élaborés sur quartz ne présentent pas la structure perovskite pure attendue. Bien que ce substrat possède de faibles indices de réfraction et une excellente compatibilité aux technologies silicium, les expériences réalisées sur quartz sont très peu abondantes dans la littérature. La difficulté à faire croître des couches minces de bonne qualité cristalline en est sans doute la raison. De ce fait, à ce stade de l'étude et au vu des informations obtenues par l'étude bibliographique, nous avons décidé d'analyser en spectroscopie des lignes noires la couche triphasée réalisée à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène, à défaut d'une optimisation plus poussée des paramètres de croissance qui conduirait probablement à l'obtention de films essentiellement polyphasés et mal cristallisés similaires à ceux déjà réalisés.

Cependant, une étape de caractérisation morphologique est importante avant d'étudier les propriétés optiques de la couche puisque la rugosité de surface est déterminante afin de pouvoir coupler de la lumière dans le guide comme nous l'avons explicité dans le chapitre III. L'image AFM de ce film relève une surface relativement homogène avec seulement quelques gouttelettes d'une taille avoisinant le micromètre (Figure IV-6).

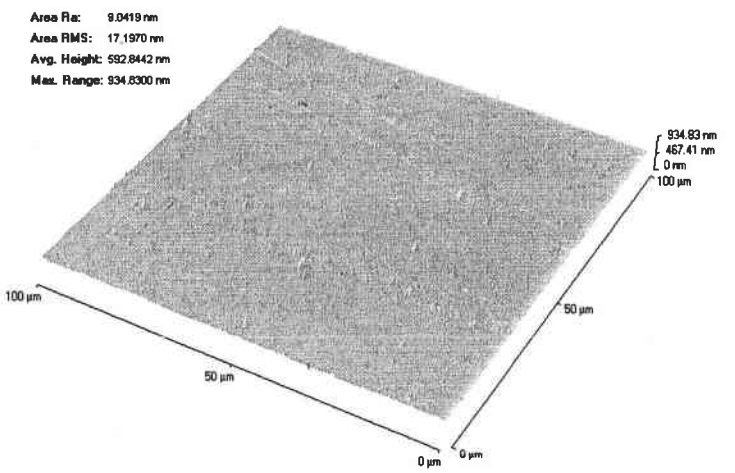


Figure IV-6 : image AFM (100µm x 100µm) du film réalisé sous 0,4 mbar (40 Pa) à 600°C.

La rugosité de surface moyenne R_a est d'environ 10 nm et la rms de l'ordre de 17 nm. Certes, ces valeurs peuvent paraître relativement élevées mais rappelons que le film considéré a une épaisseur de 800 nm. D'autre part, il est important de noter que la surface analysée est large (100 × 100 µm²) et présente quelques défauts ponctuels (gouttelettes, morceaux de cible) qui, sur de telles échelles augmentent la rugosité moyenne de la surface analysée. Une plage d'analyse réduite sur une zone sans gouttelettes aurait sans doute diminué cette valeur.

➢ *Bilan*

Différentes conditions de température et de pression ont permis de réaliser des couches polyphasées de type « $Pb_xTi_yO_z$ »/quartz possédant un rapport Pb/Ti = 1 mais l'étude en diffraction des rayons X révèle toute la complexité à faire croître des couches de perovskite monophasées cristallisées sur ce substrat.

Le film réalisé à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) présente un rapport Pb/Ti = 1 malgré une structure polycristalline triphasée. Bien que la qualité cristalline de ce film soit faible, il nous a paru intéressant d'en réaliser une caractérisation optique étant donné que son épaisseur (800 nm) et la différence d'indice avec le substrat laisse présager un confinement optique important. Nous avons donc décidé de réaliser la caractérisation optique par spectroscopie des lignes noires de cette couche. Par mesure de simplicité, nous conviendrons d'appeler cette couche « PT »/quartz.

II. Propriétés optiques des films minces de « PT »/quartz

Le substrat de quartz au travers de ses indices faibles (n_o= 1,5518 et n_e= 1,5428) permet d'envisager un bon confinement optique de la lumière dans le guide. D'autre part, nous avons vu qu'une épaisseur importante de la couche pouvait combler une faible différence d'indice. L'échantillon réalisé à 600°C sous 0,4 mbar (40 Pa) d'oxygène et de 800 nm d'épaisseur réunit des éléments compatibles (épaisseur, différence d'indices) avec l'obtention de propriétés guidantes.

Cette étude nous permettra également d'étudier l'importance de la qualité cristalline des couches sur l'obtention et la qualité des propriétés optiques de guidage.

II.1. Guidage optique

Les Figure IV-7 a et b présentent les spectres des modes guidés que nous avons réalisés à 632,8 nm grâce à la spectroscopie des lignes noires.

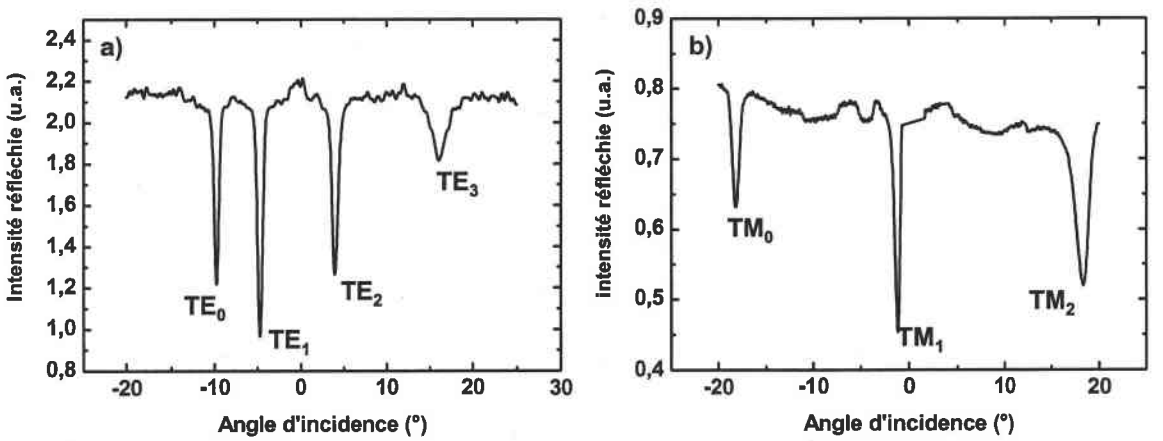


Figure IV-7 : Spectres des modes guidés en polarisation a) TE et b) TM pour l'échantillon « PT »/quartz.

Quatre modes ont été excités en polarisation TE et trois en polarisation TM. Les indices de réfraction de la couche et son épaisseur ont pu être déterminés à partir des indices effectifs de chaque mode (cf chapitre I). L'ensemble des données expérimentales et les indices de réfraction calculés sont regroupés dans le Tableau IV-3 et le Tableau IV-4.

Polarisation	Ordre du mode	Angle synchrone (°)	Indices effectifs mesurés	Indices effectifs calculés	Différences $\times 10^{-4}$	Indice de réfraction
TE	0	-9,78	2,1431	2,1432	-1	2,163 ± 0,006
	1	-4,72	2,0831	2,0835	-4	
	2	3,94	1,9780	1,9776	-8	
	3	16,06	1,8205	1,8218	-13	

Tableau IV-3 : Indices effectifs des modes guidés en polarisation TE du film « PT »/Quartz

Polarisation	Ordre du mode	Angle synchrone (°)	Indices effectifs mesurés	Indices effectifs calculés	Différences $\times 10^{-4}$	Indice de réfraction
TM	0	-18,16	2,0345	2,0349	-4	2,095 ± 0,004
	1	-1,14	1,8404	1,8413	-9	
	2	18,32	1,5908	1,5925	-17	

Tableau IV-4 : Indices effectifs des modes guidés en polarisation TM du film « PT »/Quartz

Les indices de réfraction de la couche de « PT »/Quartz valent à 632,8 nm : n_{TE}= 2.163 ±0.006 et n_{TM}= 2.095 ± 0.004. Ces valeurs sont assez éloignées des valeurs théoriques du matériau massif $PbTiO_3$ (n_o= 2,668 et n_e= 2,659 en polarisation TE et TM respectivement). Ce fort écart entre les valeurs expérimentales et théoriques peut s'expliquer aisément par le « mélange » de phases présentes dans le film et révélées par la diffraction X ($PbTiO_3$, $Pb_2Ti_2O_6$ et $PbTi_3O_7$). L'indice de réfraction du matériau ne peut donc pas être égal à l'indice théorique de $PbTiO_3$ en phase perovskite pure. L'épaisseur calculée, 960 nm, est plus importante que celle déterminée par RBS (800 nm). En effet, la RBS devient beaucoup moins sensible pour des épaisseurs supérieures à 500 nm.

Pour autant, le premier objectif a été atteint puisque nous sommes parvenus à démontrer la faisabilité d'un guide d'onde de titanate de plomb sur quartz, et ce, malgré une mauvaise qualité cristalline de la couche.

II.2. Pertes optiques

La mesure des pertes optiques est un paramètre clé de l'étude et de la caractérisation optique puisqu'elle constitue en soi une condition nécessaire afin de pouvoir envisager une application des couches sur des dispositifs intégrés. La technique employée a été décrite dans le chapitre I.

Les Figure IV-8 a et b présentent les images de la propagation de la lumière pour les modes TE_0 et TM_0.

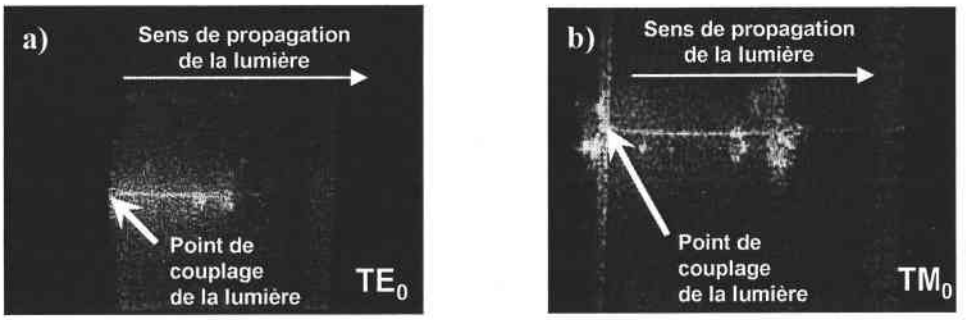


Figure IV-8: images de la propagation due aux pertes pour les modes a)TE_0 et b)TM_0.

Ces images ont été réalisées à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) en fixant l'angle d'incidence du faisceau laser hélium-néon afin de se positionner sur le mode à analyser. La lumière est injectée grâce à un couplage par prisme sur la partie gauche des images (Figure IV-8) et se propage de gauche à droite. La propagation de lumière visible sur ces photographies correspond à la lumière « perdue » par diffusion le long du guide. Les deux images illustrent également la présence de quelques défauts diffusants, confirmant l'analyse en microscopie à force atomique.

Après traitement informatique de ces images, la paramétrisation des données numériques représentant la lumière découplée le long de son trajet dans le guide pour les différents modes dans chaque polarisation peut être réalisée. L'équation utilisée est donnée par la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha.x)$$

avec I : intensité de la lumière diffusée au point d'abscisse x ;

I_0 : intensité de la lumière incidente (au point x=0) ;

α : coefficient d'atténuation (en dB/cm ou cm/cm).

Les courbes ainsi traitées sont présentées sur la Figure IV-9.

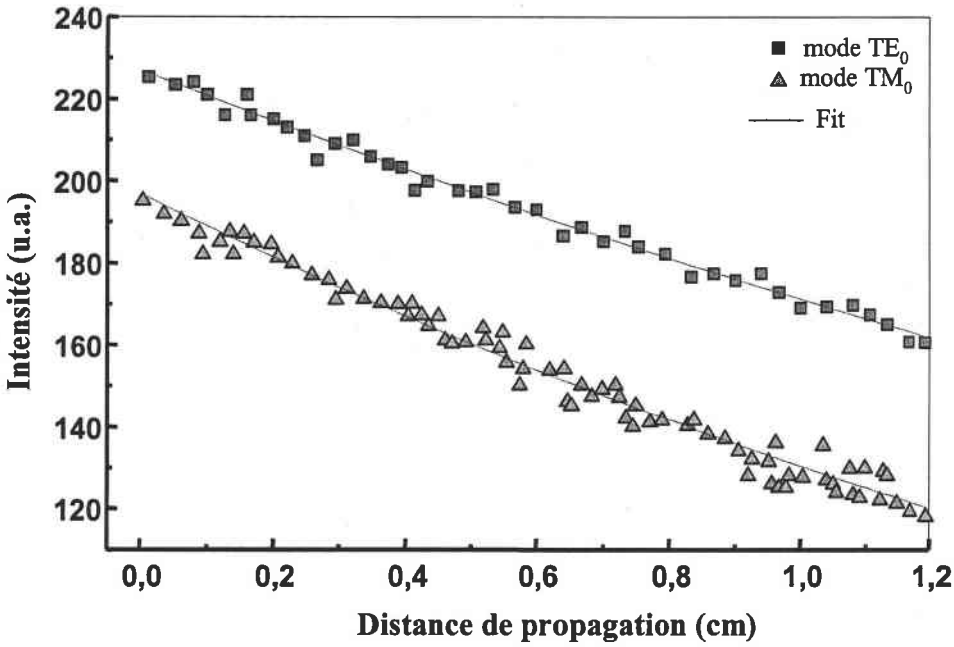


Figure IV-9 : Intensité de la propagation de la lumière en fonction de la distance parcourue dans le guide à 632,8 nm.

Les valeurs de pertes mesurées sont de 1,2 et 1,8 $dB.cm^{-1}$ en polarisation TE et TM respectivement, ce qui constitue un résultat prometteur. Néanmoins ceci nous a paru surprenant pour plusieurs raisons :

- la faible cristallinité de la couche qui de surcroît est triphasée et est donc susceptible de contenir un nombre important de joints de grains pouvant être source de pertes optiques ;
- la rugosité de surface de ce film (qui est cependant à prendre avec réserve) ;
- la comparaison avec les résultats d'autres groupes. En effet, les valeurs obtenues par E. Dogheche et al. [Dogheche 1998] sont de 2,2 dB/cm sur des couches épitaxiées de $PbTiO_3/SrTiO_3$ orientées à 100% selon l'axe « c » et dont la rugosité de surface est de l'ordre du nanomètre.

Il nous a donc paru important de vérifier les mesures réalisées afin de s'assurer de la validité et de la reproductibilité des résultats obtenus. Les manipulations de contrôle ont confirmé les valeurs de pertes présentées ci-dessus. Ces résultats sont néanmoins surprenants lorsqu'ils sont comparés à ceux de E. Dogheche. Le Tableau IV-5 résume nos résultats ainsi que ceux de cette équipe.

Paramètres	E. Dogheche	Présente étude
Substrat	$SrTiO_3$	Quartz
Indice du substrat à 632,8 nm	n= 2,399	n_o= 1,552 n_e= 1,543
Δn (n_{PbTiO3}-$n_{Substrat}$)	~ 0,25	~ 0,55
Epaisseur (nm)	280	800
Rugosité de surface : Ra (nm)	1	9
Cristallinité	Phase perovskite pure Couche épitaxiée, orientée à 100% selon l'axe « c »,	Phase perovskite $PbTiO_3$ Phases pyrochlores : $Pb_2Ti_2O_6$ et $PbTi_3O_7$

Tableau IV-5 : résultats obtenus sur substrat de $SrTiO_3$ [Dogheche 1998] et quartz.

Deux facteurs pourraient principalement expliquer la différence entre les valeurs de pertes constatées, à savoir : la différence d'indice de réfraction et la différence d'épaisseur.

➢ La différence d'indices de réfraction

La différence d'indice de réfraction qui est plus importante dans le cas du substrat de quartz facilite les phénomènes de réflexion totale qui constituent la base de la propagation guidée. Il est possible de ce fait, que la déperdition de lumière lors des réflexions successives aux interfaces soit moins importante.

➢ La différence d'épaisseur

La différence d'épaisseur entre les deux films peut avoir plusieurs conséquences. Dans le cas d'un film plus fin, les interactions avec le substrat peuvent être favorisées et ainsi causer des pertes par diffusion dans le substrat. De ce fait, l'intensité lumineuse globale du faisceau laser qui se propage dans le guide diminue progressivement constituant une seconde source de pertes qui sera mesurée indirectement. En effet, la technique de mesure utilisée va en définitive, prendre en compte les pertes qui auront pour origine une diffusion dans le substrat (dues à la faible épaisseur) et celles causées par diffusion à l'interface film/air. D'autre part, il se peut que les pertes obtenues par E. Dogheche soient surestimées. Dans le cas de couches fines, le substrat poli peut refléter, tel un effet miroir, la lumière diffusée en surface du guide. Ainsi la lumière analysée serait celle correspondant aux pertes réelles augmentées de l'image de ces pertes par le substrat. Enfin, la lumière est sans doute mieux

confinée dans le cas d'un film plus épais sur substrat de quartz (qui de plus présente des indices plus faibles).

Les pertes ont également été mesurées par la même technique pour chaque mode guidé. La Figure IV-10 présente les résultats obtenus en fonction de l'ordre du mode.

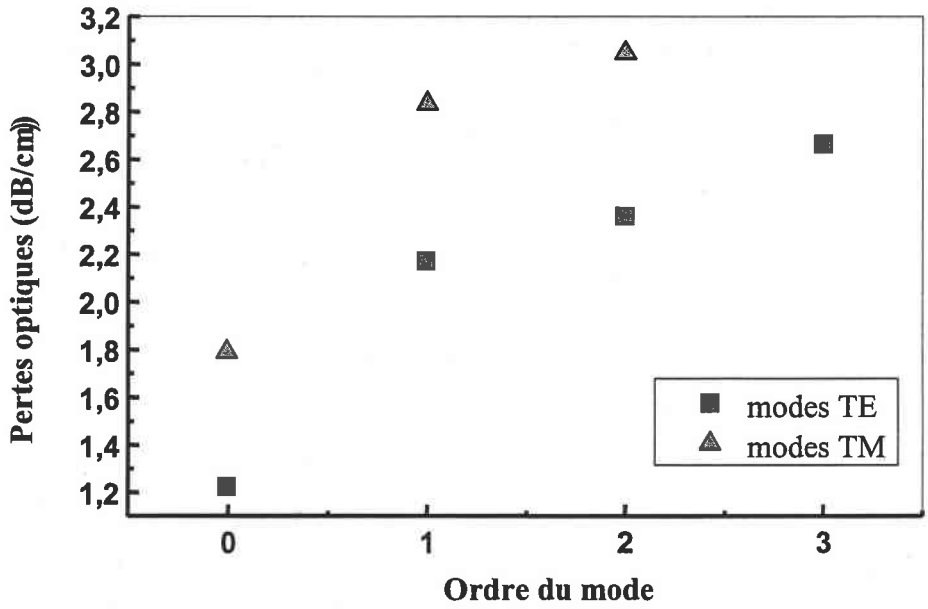


Figure IV-10: valeur des pertes en fonction de l'ordre du mode en polarisation TE et TM.

Plus l'ordre du mode est élevé (m augmente), plus les pertes sont importantes. Ce phénomène peut s'expliquer en optique géométrique par l'augmentation du nombre de réflexions à l'intérieur du guide lorsque m augmente. En effet, lorsque l'onde se réfléchit aux interfaces, il peut y avoir des pertes par radiation ou diffusion. Une autre explication possible réside dans le fait que plus l'indice du mode est élevé, plus la trajectoire de l'onde sera grande (puisqu'elle se réfléchit à chaque interface). L'onde « verra » de ce fait plus longtemps le matériau et les phénomènes d'absorption et de diffusion le long du guide seront donc plus importants.

D'autre part, nous pouvons remarquer que les pertes en mode TM sont toujours plus importantes que les pertes en mode TE. La polarisation transverse magnétique est plus sensible à l'interface (à la surface) à cause de la distribution du champ électrique. L'atténuation est plus importante en polarisation TM.

Enfin, les pertes restent relativement faibles (< 3 dB/cm) même pour les modes d'ordre les plus élevés, ce qui prouve la bonne qualité optique du guide.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre toute la difficulté de faire croître des couches cristallisées sur substrat de quartz. Après avoir optimisé les conditions de croissance des films minces, la qualité cristalline des couches reste très faible. Cependant, nous avons réussi à mettre en évidence les propriétés de guides d'onde optiques sur une couche réalisée à 600°C sous 0,4 mbar d'oxygène (40 Pa) dont les indices de réfraction représentent environ 80% de la valeur des indices théoriques. Bien que les pertes soient encore trop élevées pour les futures applications envisagées, elles sont pourtant inférieures à celles obtenues jusqu'à ce jour concernant des films minces de $PbTiO_3$. Il paraît donc difficile d'extrapoler la croissance de couches de titanate de plomb sur des substrats de silicium oxydés thermiquement afin de faciliter l'intégration aux circuits optiques.

Considérant ces problèmes, il nous a paru plus judicieux de travailler sur un substrat possédant un meilleur accord de maille avec $PbTiO_3$ afin d'améliorer la qualité cristalline des couches. En effet, en améliorant la cristallinité des couches nous espérons diminuer les pertes optiques. Parmi les substrats envisageables, les meilleurs candidats sont : MgO et $SrTiO_3$. L'avantage au regard des paramètres de maille va au titanate de strontium. Mais au vu de la différence d'indice de réfraction entre MgO (1,735) et $SrTiO_3$ (2,399), notre choix s'est orienté vers MgO. Nous avons donc privilégié l'aspect optique à l'aspect cristallographique, bien que de bons résultats aient déjà été obtenus sur substrat de MgO.

Références Bibliographiques

[Chen 1996] : H.Y. Chen, J. Lin, K.L. Tan, Z.C. Feng, *Thin Solid Films* **289** (1996) 59.

[Chopra 2004] : S. Chopra, S. Sharma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, *Applied Surface Science* **236** (2004) 321.

[Dogheche 1998] : E. Dogheche, B. Jaber, D. Rémiens, *Applied Optics* **37** (1998) 4245.

[Doolitlle 1985] : L.R. Doolittle, *Nucl. Istrum. Methods B* **9** (1985) 619.

[Funakoshi 1994] : H. Funakoshi, K. Fumoto, M. Okuyama, Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 5262.

[Kwak 1988] : B.S. Kwak, E.P. Boyd, A. Erbil, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1702.

[Spagnol 2003]: P.D. Spagnol, L.F. Valadares, J.A. Varela, M.A.Z. Bertochi, *Materials Characterization* **50** (2003) 227.

Chapitre V

Chapitre V $PbTiO_3$ / MgO

Introduction

Le substrat de quartz n'est pas favorable à la croissance cristalline du titanate de plomb comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent. Nous avons donc cherché quel était le substrat le plus favorable à une croissance épitaxiale du $PbTiO_3$ mais également, celui qui pourrait s'intégrer aisément à la technologie silicium. Au vu du désaccord de maille entre $PbTiO_3$ et MgO (7,6 % selon l'axe « a » du PT et 1,4 % selon l'axe « c ») et du faible indice de réfraction (1,735) de ce substrat, les films ont été déposés sur substrat monocristallin de (100)MgO. L'utilisation de ce substrat nécessiterait alors son report sur silicium de manière à l'intégrer dans les dispositifs optiques.

Des couches minces de $PbTiO_3$/MgO sont réalisables avec de bonnes qualités morpho-structurales par MOCVD [Chen 1992], pulvérisation [Choi 1999 ; Iijima 1986] ou ablation laser [Tabata 1991 ; Kang 1998 ; Kim 1998]. D'autre part, plusieurs techniques de dépôt permettent la croissance de MgO/Si. Ainsi nous pouvons citer parmi les techniques employées, le procédé sol gel [Yoon 1995], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt chimique en phase vapeur avec précurseurs organo métallique (MOCVD) [Sung 2000 ; Boo 1999], le dépôt par « spray pyrolisis » [Fu 1999], ou encore la pulvérisation par canon à électrons (electron beam evaporation) [Lee 1999]. Cependant, il nous a paru important de mettre en évidence ici la faisabilité de films minces épitaxiés de MgO/Si par ablation laser. En effet, plusieurs auteurs comme D.K. Fork et al. [Fork 1991], P.A. Stampe et al. [Stampe 1998], ou encore X.Y. Chen et al. [Chen 2002] ont obtenu des couches épitaxiées de MgO sur substrat de silicium par ablation laser. Les principales conditions de croissance sont présentées dans le Tableau V-1 ci-après.

Paramètres	Conditions de croissance				
	D.K. Fork 1991	P.A. Stampe 1998	X.Y. Chen 2002		
Laser	XeCl : 308 nm	Nd-YAG, 1064nm	KrF, 248nm		
Cible	magnésium	magnésium	oxyde de magnésium		
Substrat	Si (100)	Si (001)	Si (100)		
Fréquence	non spécifié	10Hz	5Hz		
Distance cible-substrat	5 cm	2,5 cm	4 cm		
Température (°C)	500	500	700	550	25
Pression O_2	$6,6.10^{-4}$ Pa	$6,6.10^{-3}$ Pa	$1,3.10^{-3}$ Pa (3 min) puis $2,6.10^{-2}$ Pa		
Film	(100)	(001)	(111)	(100)	(110)

Tableau V-1 : principaux paramètres de croissance de MgO/Si par ablation laser.

Il est donc possible d'obtenir des couches de MgO parfaitement cristallisées sur substrats de silicium à des températures modérées et des pressions relativement faibles. Par conséquent, MgO peut être utilisé en tant que couche tampon dans une hétérostructure $PbTiO_3$/MgO/Si compatible avec la technologie silicium.

Dans la suite de ce travail, nous allons présenter les différents résultats obtenus sur les films minces de $PbTiO_3$/MgO, tant du point de vue cristallographique, que morphologique, optique, ou mécanique.

I. Composition des films

Les paramètres expérimentaux les plus influants sur la composition des films sont : la température du substrat, la pression et la nature du gaz dans l'enceinte et la composition de la cible. Bien entendu, la fluence du laser peut influencer également la composition, mais elle joue un rôle mineur sur l'incorporation des éléments volatils.

Les principales difficultés lors de la synthèse de films minces de titanate de plomb proviennent d'une part, du fait que ce composé possède trois éléments (contrairement à la croissance d'oxyde binaire), d'autre part de la présence de plomb en elle-même (élément

volatil) et enfin, du fait que le titanate de plomb peut cristalliser sous plusieurs variétés cristallographiques (perovskite, pyrochlores) (cf. chapitre IV).

Les films ont été déposés sous différentes conditions de température et de pression afin de retrouver un rapport Pb/Ti égal à 1, qui comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, peut être également dû à la présence indésirable de $Pb_2Ti_2O_6$. Une analyse systématique a été effectuée pour chaque film par spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS) afin d'obtenir ce rapport. La RBS étant beaucoup moins sensible à la détection et au comptage d'éléments légers, l'oxygène présent dans le film n'a pas fait l'objet d'une étude concernant son abondance mais celle-ci sera indirectement contrôlée lors de l'étude des films par diffraction des rayons X.

I.1. Influence de la pression d'oxygène

Le Tableau V-2 ci-dessous présente les rapports Pb/Ti obtenus pour des films réalisés à différentes pressions, à fluence constante (1J/cm²) et à une température de 600°C.

Numéro du film	Pression d'oxygène en mbar (Pa)	Pb	Ti	Pb/Ti
61	0,1 (10)	1,6	0,85	1,88
59	0,2 (20)	1,75	0,8	2,19
54	0,3 (30)	1,15	0,65	1,77
57	0,4 (40)	1,1	0,7	1,57

Tableau V-2 : rapport Pb/Ti de films minces réalisés à 600°C sous différentes pressions d'oxygène.

Les films élaborés à une température de 600°C ne sont pas monophasés (phase perovskite pure) comme nous le verrons dans le paragraphe consacré à l'influence de la température. De ce fait, il est impossible de comparer la réelle influence de la pression sur ces films qui présentent différentes phases cristallographiques. Cependant, une évolution similaire à celle présentée dans le Tableau V-2 de type « courbe en forme de cloche » a été observé sur des films de $BaTiO_3/MgO$ [Gonzalo 1998]

Afin de s'affranchir de la présence de phases « parasites », les mêmes expériences ont été réitérées à une température de 700°C (Tableau V-3).

Numéro du film	Pression d'oxygène en mbar (Pa)	Pb	Ti	Pb/Ti
81	Sous vide : 1.10^{-5} (1.10^{-3})	0,12	1,00	0,12
77	0,1 (10)	0,95	0,95	1,0
82	0,2 (20)	1,00	1,00	1,0
63	0,3 (30)	1,00	1,00	1,0
85	0,4 (40)	1,05	1,00	1,1

Tableau V-3 : rapport Pb/Ti sous différentes pressions en oxygène à 700°C.

Comme nous pouvions nous y attendre, plus la pression en oxygène est élevée au sein de la chambre d'ablation, plus la plume est confinée et de ce fait, plus le rapport Pb/Ti augmente. En effet, le plomb présent dans la plume d'ablation sera d'autant mieux stabilisé sous forme d'agrégats oxygénés que la pression partielle en oxygène est élevée [Chaoui 1998]. On remarquera qu'il existe une gamme de pression pour laquelle le rapport Pb/Ti est égal à 1. Il faut néanmoins rester prudent sur l'interprétation de ce rapport étant donné que le titanate de plomb cristallise sous forme perovskite et pyrochlore ($Pb_2Ti_2O_6$ et $PbTi_3O_7$).

Ces premiers résultats sont en accord avec la bibliographie puisque H. Tabata et al. [Tabata 1991] ont montré que pour obtenir des films stoechiométriques, il était nécessaire de se situer à des pressions de l'ordre du dixième de millibar comme l'illustre la Figure V-1.

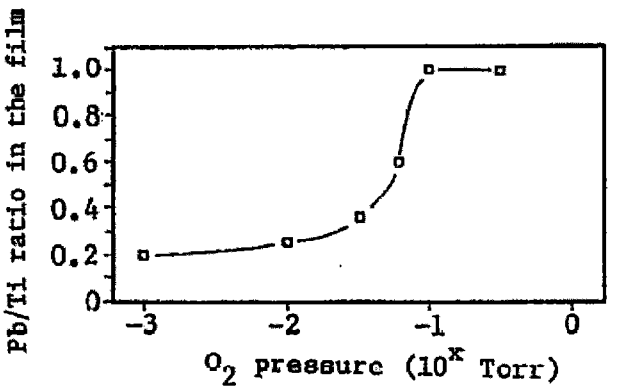


Figure V-1 : variation du rapport Pb/Ti en fonction de la pression d'oxygène d'après H. Tabata et al. [Tabata 1991].

Les films de H. Tabata et al. [Tabata 1991] ont été réalisés entre 350 et 500°C sur substrats de $SrTiO_3$ et de MgO. La fréquence du laser excimer (ArF : 193nm) est de 10 Hz et la fluence de 1 J/cm². Bien que les conditions de croissance soient différentes, nous pouvons penser qu'il existe une pression de l'ordre de quelques dizièmes de millibars idéale pour la croissance de $PbTiO_3$/MgO.

Thermodynamiquement, l'interaction des cations Pb et Ti avec l'oxygène est donnée par les réactions (1) et (2) ci-dessous [Tabata 1991] :

- $Pb + 1/2 \times O_2 = PbO$ *Réaction (1)*

avec $\Delta H^0_{PbO} = -219{,}73 kJ/mol$ et $\Delta S^0_{PbO} = -101{,}62 J/K.mol$ à 700K soit 427°C.

- $Ti + O_2 = TiO_2$ *Réaction (2)*

avec $\Delta H^0_{TiO_2} = -941{,}78 kJ/mol$ et $\Delta S^0_{TiO_2} = -101{,}62 J/K.mol$ à 700K soit 427°C.

Les énergies libres de Gibbs $\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T$ valent respectivement $\Delta G^0_{(1)} = -148{,}6 kJ/mol$ et $\Delta G^0_{(2)} = -816{,}1 kJ/mol$ pour les réactions 1 et 2. Ainsi, l'oxyde de plomb PbO est beaucoup moins stable que le dioxyde de titane TiO_2. Ceci explique pourquoi, le plomb a tendance à s'évaporer au cours de la formation de films minces. C'est pourquoi également des pressions relativement « élevées » en oxygène réduisent les pertes en plomb.

I.2. Influence de la température du substrat

Afin d'étudier l'influence de la température du substrat sur la composition des films, ceux-ci ont été réalisés à une pression constante de 0,3 mbar (30 Pa) et dans une gamme de température de substrat comprise entre 500 et 750°C. Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau V-4 ci-dessous.

Numéro du film	Température (°C)	Pb	Ti	Pb/Ti
42*	500	1,2	1,15	1,04
54	600	1,15	0,65	1,77
51	615	1	0,9	1,11
79	625	1,16	1	1,16
53	650	1,05	0,75	1,4
75	675	1,1	1	1,1
63	700	1	1	1
60	750	0,72	1,65	0,44

* Cible enrichie à 3% en masse en PbO

Tableau V-4 : rapport Pb/Ti en fonction de la température sous 0,3 mbar (30Pa) d'oxygène.

L'échantillon PT42 a été réalisé avec une cible enrichie à 3% massique en PbO et ne peut donc pas être comparé aux échantillons réalisés avec la cible stoechiométrique de $PbTiO_3$ « Cerac », il figure néanmoins dans le tableau à titre indicatif.

La teneur en plomb diminue avec l'augmentation en température alors que la composition en titane est assez variable, d'où un rapport Pb/Ti qui diminue de façon générale comme l'illustre la Figure V-2 ci-après.

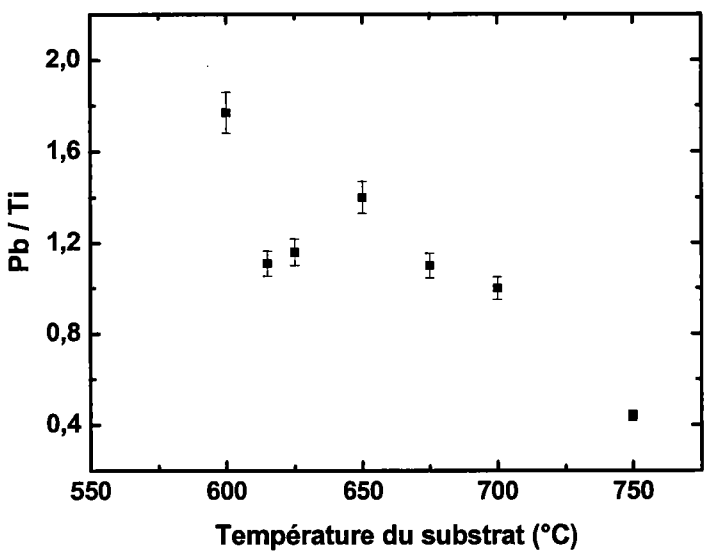


Figure V-2 : rapport Pb/Ti en fonction de la température du substrat.

Sur la Figure V-2, la tendance générale est à la diminution du rapport Pb/Ti avec l'augmentation en température du substrat, ce qui peut être expliqué par les données thermodynamiques énoncées précédemment (cf.§ II.1.). Cependant, deux points correspondants aux films réalisés à 615 et 625°C se détachent de cette tendance. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène. Un problème expérimental pourrait être soupçonné tel qu'un arrêt du chauffage du substrat dû par exemple à la rupture de l'un des liens entre l'alimentation et le filament chauffant, ou encore un arrêt du moteur permettant la rotation de la cible. Cependant, ces deux films n'ont pas été réalisés à la suite l'un de l'autre et il est improbable que cette hypothèse soit une explication possible du phénomène. L'explication la plus vraisemblable à retenir serait, comme nous le verrons par la suite, la présence à ces températures de différentes phases : $PbTiO_3$, $Pb_2Ti_2O_6$, et $PbTi_3O_7$ qui perturberaient le rapport Pb/Ti. Ainsi, la concentration en plomb et titane varie de façon plus complexe que lors de la formation de films à des températures plus élevées où nous obtenons une phase perovskite pure quelle que soit la pression.

Ces résultats concernant la composition des films nous ont permis d'avoir une idée sur les conditions idéales de température et de pression à mettre en œuvre pour obtenir des films présentant un rapport Pb/Ti égal à 1 (de l'ordre de quelques millibars d'oxygène et à des températures de l'ordre de 700°C) et favorable à une croissance de type perovskite. L'étude qui nous permettra de déterminer les conditions de croissance optimales doit être complétée par une étude structurale des films afin de préciser d'avantage les paramètres de dépôt.

II. Analyses structurales

Les films minces de $PbTiO_3$ ayant une structure perovskite pure sont difficiles à élaborer du fait des phases pyrochlores ($PbTi_3O_7$ $Pb_2Ti_2O_{6-x}$) susceptibles de cristalliser comme nous l'avons évoqué précédemment. Cela étant, parallèlement à l'étude systématique de la composition des films, nous avons également analysé les films en diffraction des rayons X afin d'en déterminer la structure. De la même façon que pour la composition, les principaux paramètres étudiés ont été la température du substrat ainsi que la pression d'oxygène régnant dans l'enceinte d'ablation laser.

Dans ce chapitre, tous les films présentés ont été réalisés sur substrat de MgO(100) monocristallin. La raie correspondant au plan (200) du substrat de MgO monocristallin est

positionnée à 2θ= 42,9° sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Cependant, certaines autres raies correspondant au substrat peuvent apparaîtrent pour trois raisons principalement :

- Un défaut dans le positionnement de l'échantillon. Les échantillons sont fixés à l'aide de vaseline sur une lame de verre afin de procéder à l'analyse. Une très légère inhomogénéité de la répartition en vaseline peut suffire à incliner l'échantillon d'un millième de millimètre. Celui-ci n'étant plus parfaitement parallèle au plan, une raie normalement interdite peut être amenée à diffracter.
- Un défaut ponctuel dans la maille du substrat. Le facteur de structure de la raie correspondant au plan (100) du MgO est normalement égal à zéro. Cette donnée est vraie dans le cas idéal : un cristal parfait. Si celui-ci présente une très légère déformation ou si une impureté y est présente, le facteur de structure peut être égal à 0,001. Ce millième suffit à induire cette raie car nous sommes dans le cas d'un monocristal.
- Un faible résidu de raie Kβ normalement filtrée et éliminée du faisceau.

De ce fait, dans les deux premiers cas cités, certaines raies normalement interdites peuvent apparaître. D'autres permises mais normalement absentes, peuvent être présentes sur un diagramme de diffraction lorsque le faisceau n'est pas filtré à 100% (3ème cas). Le Tableau V-5 ci-dessous résume les raies qui peuvent être observées et qui sont dues au substrat de MgO.

Radiation du cuivre	Plan du MgO diffractant	2θ (°)	Raie normalement permise
Kα	(200)	42,9	oui
Kβ	(200)	38,6	oui
Kα	(100)	21,4	non
Kα	(300)	67,2	non

Tableau V-5 : raies « parasites » dues au substrat de MgO susceptible d'être présentes sur un diagramme de diffraction X.

Avant de présenter les résultats obtenus sur les films minces, nous allons faire un bref rappel sur ce que nous entendons par orientation selon l'axe « a » (« a-axis ») ou selon l'axe « c » (« c-axis »).

La maille cristalline quadratique $PbTiO_3$ peut être représentée par un parallélépipède rectangle dont la base est un carré. Il peut être orienté de deux façons différentes (Figure V-3) : soit l'arête de plus grande longueur (l'axe « c ») est parallèle à la base du substrat, soit elle est perpendiculaire. Suivant ces deux cas de figure, on dira que le film est orienté selon l'axe « a » (a-axis) lorsque l'axe c est parallèle au plan du substrat ou qu'il est orienté selon l'axe « c » (c-axis) lorsque l'axe « c » de $PbTiO_3$ est perpendiculaire à la surface du substrat.

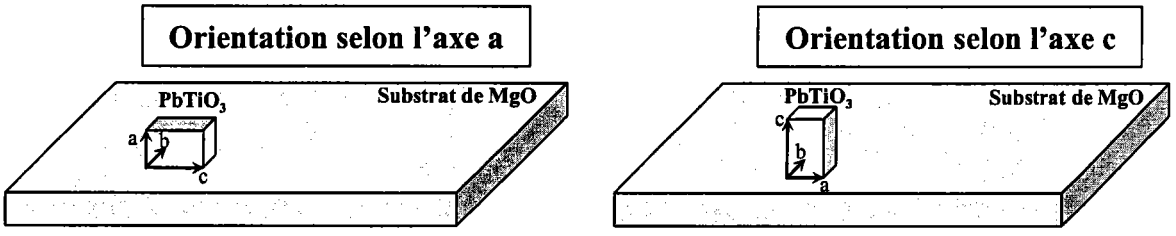


Figure V-3 : représentation de l'orientation des cristallites de $PbTiO_3$ par rapport au substrat.

Grâce à ces considérations, nous avons par la suite calculé le degré d'orientation des films, qui est représenté par le pourcentage de cristallites orientés selon un axe de croissance par rapport au nombre total de cristallites. Ces calculs ont été réalisés en prenant en compte les intensités théoriques auxquelles devraient apparaîtrent les raies de diffraction suivant les plans (001) et (100) que l'on trouve sur la fiche ASTM/JCPDS du $PbTiO_3$ tétragonal (référence 6-452).

Prenons pour exemple l'échantillon PT56 obtenu à 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa) d'oxygène, afin d'illustrer le calcul de l'orientation préférentielle. Le diagramme de diffraction X est présenté sur la Figure V-4 ci-après, avec l'intensité expérimentale des raies correspondant aux plans (001) et (100).

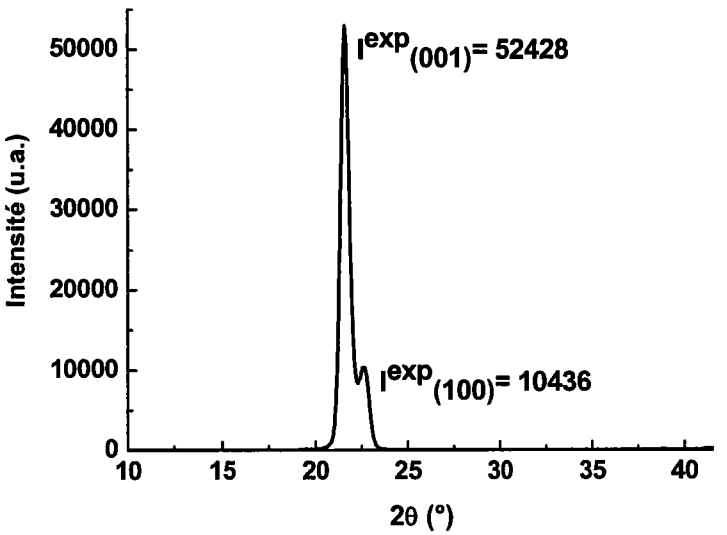


Figure V-4 : diagramme de diffraction X de l'échantillon PT56.

D'après la fiche ASTM/JCPDS de $PbTiO_3$ tétragonal, les intensités relatives pour les raies correspondant aux plans (001) et (100) sont respectivement de 25 et 50%.

Etant donné que nous n'avons que deux orientations dans le film, selon l'axe « a » et selon l'axe « c », nous pouvons faire le rapport d'intensité des deux orientations :

$\frac{I^{exp}_{(100)}}{I^{exp}_{(001)}} = \frac{10436}{52428} = 0{,}199$ Or le rapport des intensités relatives théoriques des raies correspondant aux plans (100) et (001) est de 2. Ainsi, $\frac{0{,}199}{2} \times 100 = 9{,}95\%$; 9,95 % soit environ 10 % des cristallites sont orientés selon l'axe « a ».

L'échantillon PT56 est donc orienté à 90 % selon l'axe « c » (ou 90% c-axis) ce qui signifie que 90% des cristallites ont leur axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat et que 10 % l'ont parallèle à ce même substrat. A ce stade de l'étude nous avons décidé d'analyser cet échantillon par RBS en géométrie de canalisation afin d'obtenir une nouvelle information sur la qualité cristalline du film et notamment sur la présence de défauts. Les spectres obtenus en géométrie aléatoire (random) et canalisée sont présentés sur la Figure V-5.

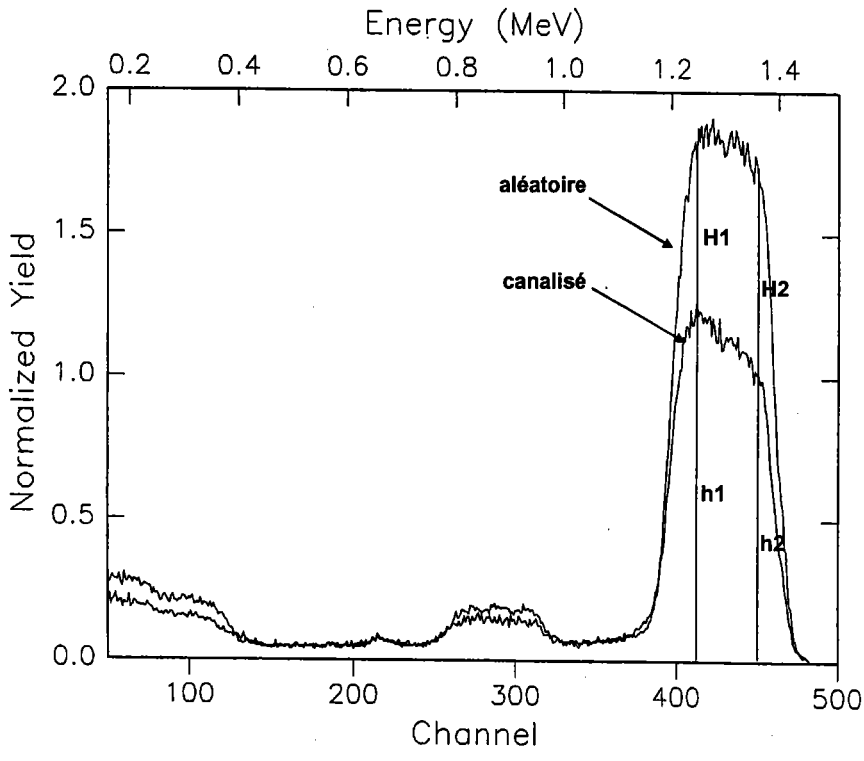


Figure V-5 : spectres RBS de l'échantillon PT56 obtenus en géométrie aléatoire et canalisée.

D'après la Figure V-5, les particules α sont canalisées le long des rangées du film, ce qui prouve que la couche est de bonne qualité. Le rendement de canalisation (χ_{min}) de l'échantillon PT56 a été calculé d'après les hauteurs correspondant à l'élément plomb mesurées sur les spectres RBS. Ces calculs ont été effectués près de la surface (χ_{min2}) et près de l'interface (χ_{min1}) :

$$\chi_{min\,1} = \frac{h1}{H1} \times 100 = 65\% \qquad \text{et} \qquad \chi_{min\,2} = \frac{h2}{H2} \times 100 = 57\%$$

h1 : hauteur du pic en géométrie de canalisation près de l'interface ;

h2 : hauteur du pic en géométrie de canalisation près de la surface.

H1 : hauteur du pic en géométrie aléatoire près de l'interface ;

H2 : hauteur du pic en géométrie aléatoire près de la surface.

Les valeurs de χ_{min} sont relativement élevées ce qui signifie que la couche mince présente de nombreux défauts au niveau de la structure des cristallites qui ne peuvent être considérés par conséquent comme des monocristaux idéaux (pour lesquels les χ_{min} sont de l'ordre de 2%).

II.1. Influence de la température du substrat et de la pression d'oxygène

La Figure V-6 présente les diagrammes de diffraction X des films réalisés à différentes températures sous 0,3 mbar (30Pa) d'oxygène. Le choix de la pression repose sur les résultats d'analyse compositionnelle par RBS (Pb/Ti = 1). Les intensités des raies ont été normalisées par rapport à l'épaisseur des films.

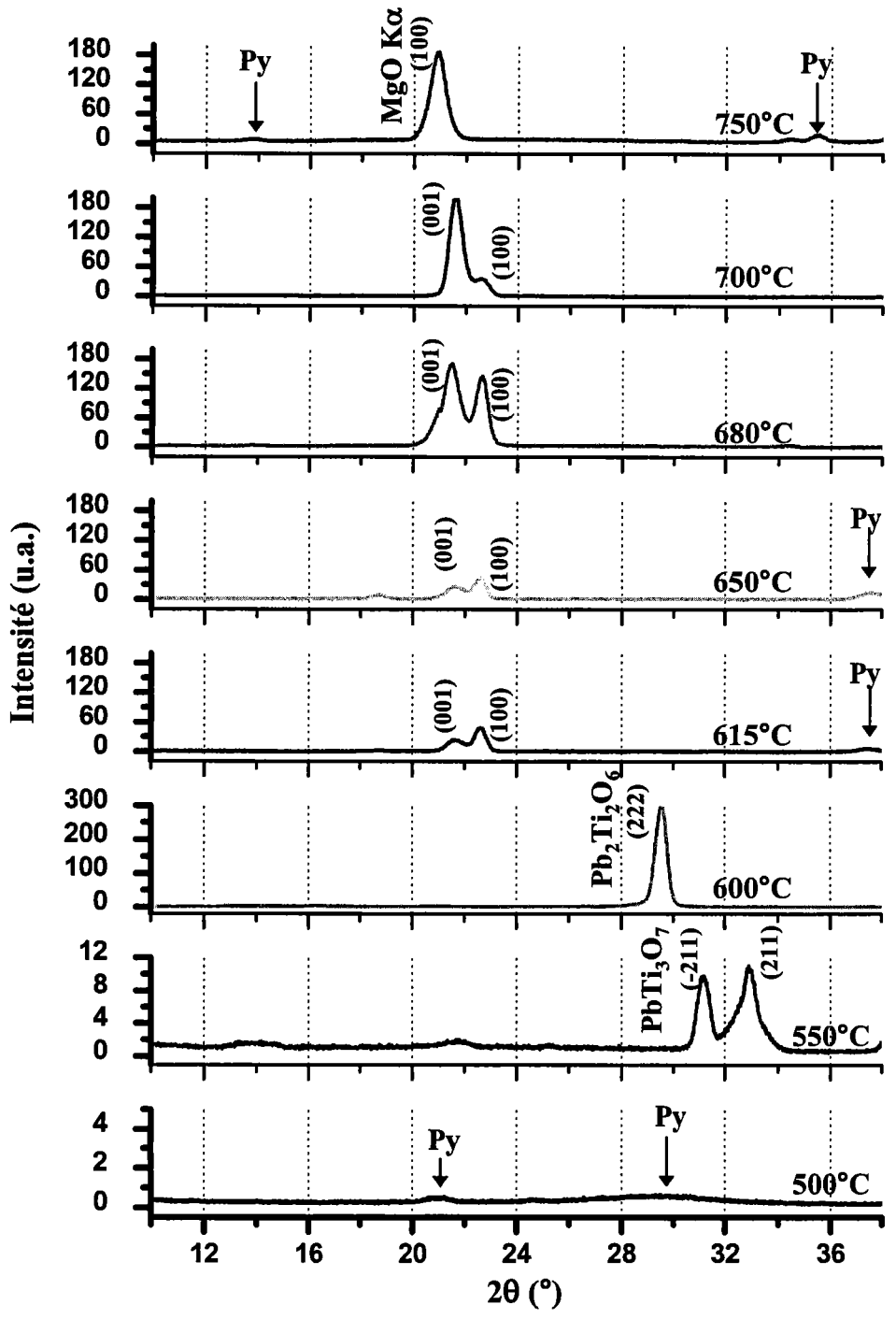


Figure V-6 : diagrammes de diffraction X de films réalisés à différentes températures sous 0,3 mbar (30Pa) (« Py »= $Pb_2Ti_2O_6$ ou $PbTi_3O_7$).

A basse température, les films sont amorphes avec un début de cristallisation aux alentours de 550°C. Cependant, à cette température la seule phase en présence est la pyrochlore $PbTi_3O_7$.

Des pics de diffraction peu intenses correspondant aux plans (001) et (100) de $PbTiO_3$ perovskite sont visibles sur le diagramme à 615°C mais sont néanmoins accompagnés de la phase pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$. Lorsque la température augmente, la phase pyrochlore disparaît pour laisser place à la phase perovskite pure à partir de 680°C. A 700°C, quelle que soit la pression d'oxygène, les films présentent une structure perovskite pure, comme nous le verrons dans le paragraphe III.2. qui suit. Il existe cependant une limite supérieure en température (750°C) où $PbTiO_3$ n'apparaît plus. A cette température, les phases pyrochlores $Pb_2Ti_2O_6$ et $PbTi_3O_7$ diffractent avec de faibles intensités.

Le Tableau V-6 présente les phases en présence aux différentes températures de dépôt.

Température (°C)	Phase en présence	Plan (hkl)	2 θ expérimental (°)	2 θ (°) théorique
500	$Pb_2Ti_2O_6$	(222)	29,4	29,55
550	$PbTi_3O_7$	(001)	13,8	13,6
	$PbTiO_3$	(001)	21,8	21,4
	$PbTi_3O_7$	(-211)	31,1	30,9
	$PbTi_3O_7$	(211)	33,05	33,03
600	$PbTi_3O_7$	(001)	13,3	13,6
	$Pb_2Ti_2O_6$	(222)	29,54	29,55
615	$PbTiO_3$	(001)	21,6	21,4
	$PbTiO_3$	(100)	22,6	22,8
	$Pb_2Ti_2O_6$	(331)	37,6	37,6
650	$PbTiO_3$	(001)	21,6	21,4
	$PbTiO_3$	(100)	22,2	22,8
	$Pb_2Ti_2O_6$	(331)	37,5	37,6
680	$PbTiO_3$	(001)	21,4	21,4
	$PbTiO_3$	(100)	22,6	22,8
700	$PbTiO_3$	(001)	21,5	21,4
	$PbTiO_3$	(100)	22,7	22,8
750	$PbTi_3O_7$	(001)	13,6	13,6
	$Pb_2Ti_2O_6$	(400)	34,3	34,3

Tableau V-6 : phases en présence à différentes températures sous 0,3 mbar (30 Pa).

Ainsi à une pression constante de 0,3 mbar (30 Pa), et pour des températures supérieures à 615°C (Figure V-6 ;Tableau V-6), la phase perovskite de $PbTiO_3$ quadratique (a= 0,390 nm; c= 0,415 nm; groupe d'espace P4/mmm) apparaît avec pour seuls plans diffractant, les plans (h00) et (00l). Les films sont constitués de phase perovskite pure entre 680 et 700°C. D'autre part, l'orientation préférentielle selon l'axe « c » ou « a » des films est gouvernée par la température à cette pression. Les températures élevées favorisent l'orientation des couches selon l'axe « c » alors que des températures plus faibles favorisent la cristallisation selon l'axe « a ». Cependant, la phase perovskite pure avec une orientation majoritaire selon l'axe « a » est plus difficile à obtenir du fait de l'apparition, à ces températures modérées, de phase pyrochlore.

Nous venons de voir qu'une température supérieure à 680°C est nécessaire afin d'obtenir des films minces de $PbTiO_3$ constitués exclusivement de phase perovskite pure. Une étude a été menée à 700°C, afin d'examiner l'influence que peut jouer la pression d'oxygène au sein de la chambre d'ablation. Pour cela, les films ont été réalisés à des pressions d'oxygène comprises entre 0,1 et 0,4 mbar (10 et 40 Pa) à 700°C (Figure V-7).

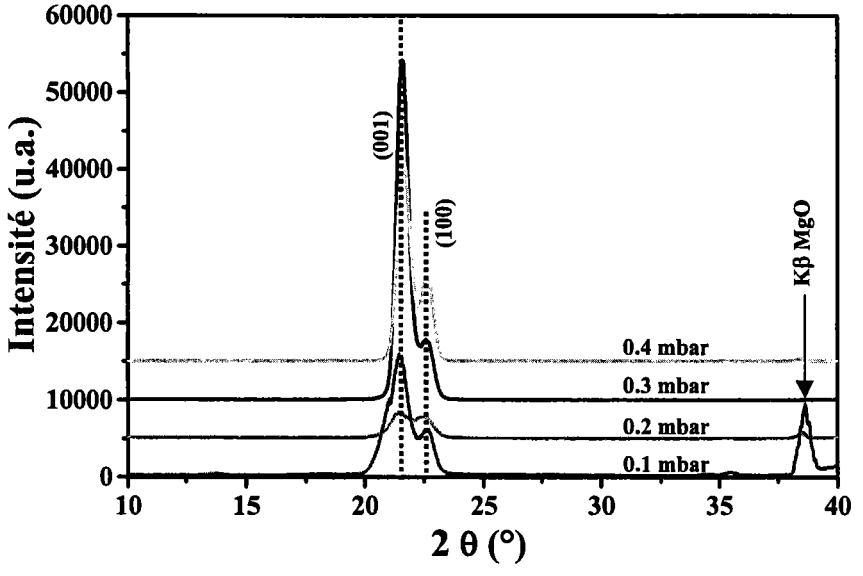


Figure V-7: digrammes de diffraction X de films réalisés à 700°C sous différentes pressions d'oxygène.

Quelle que soit la pression en oxygène dans l'enceinte, la croissance de films de PT monophasés de structure perovskite est possible à condition que la température du substrat soit suffisamment élevée (>680°C).

En résumé, les analyses en diffraction X de films obtenus sur substrat de MgO(100) à diverses conditions de température et de pression en oxygène, nous ont conduit à établir un diagramme de phase présenté sur la Figure V-8 ci-dessous.

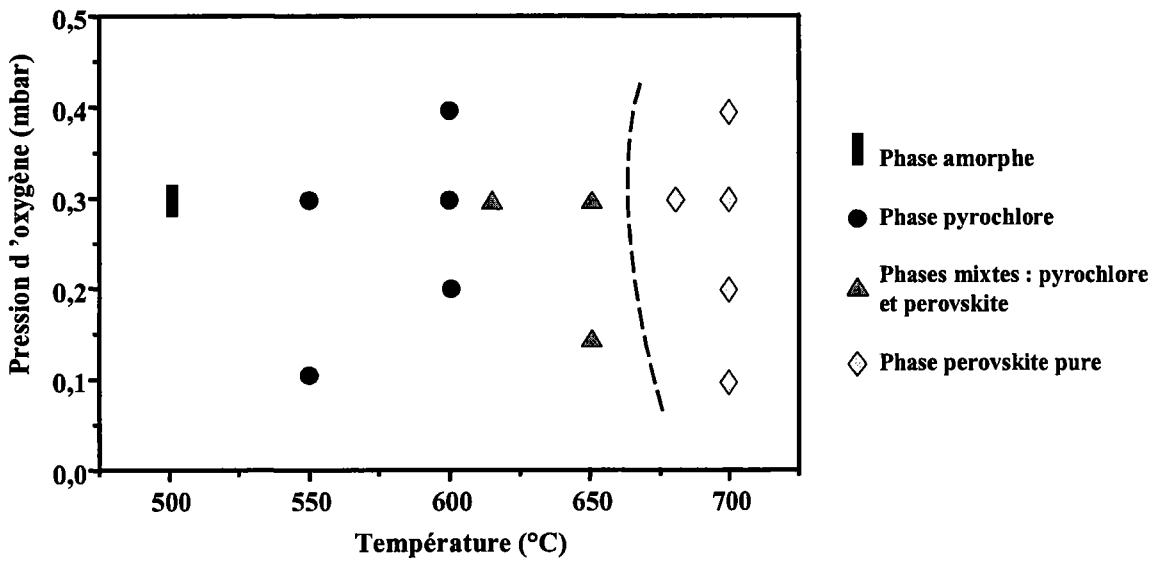


Figure V-8: diagramme de stabilité des phases présentes dans les films en fonction de la température et de la pression.

Lee et al. [Lee 1997] ont présenté des résultats similaires (Figure V-9) lors d'une étude visant à faire croître des films minces de titanate de plomb modifié [$0.9PbTiO_3$-$0.1Pb(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$] (PT-PMW) sur substrat de silicium recouvert de platine.

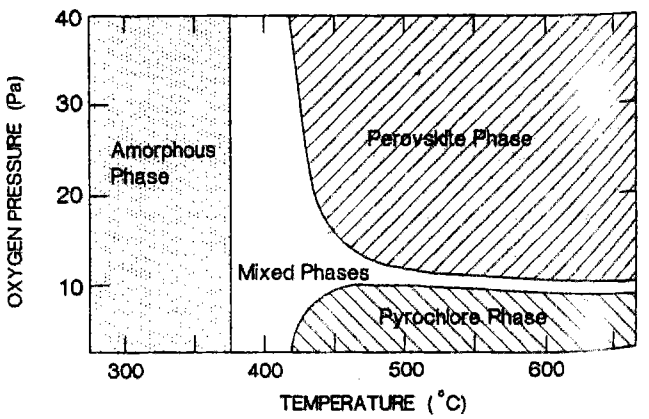


Figure V-9: stabilité des phases dans le système PT-PMW en fonction des conditions de dépôt [Lee 1997].

II.2. Conséquence sur l'orientation des films

Le Tableau V-7 résume les orientations préférentielles obtenues pour les différentes conditions de croissance. Nous pouvons remarquer que la croissance selon l'axe « c » varie de 9 à 90% selon les conditions expérimentales.

Echantillon	Température (°C)	Pression en mbar (Pa)	a-axis (%)	c-axis (%)
PT615	615	0,3 (30)	91	9
PT650	650	0,3 (30)	77	23
PT680	680	0,3 (30)	42	58
PT700	700	0,3 (30)	10	90
PT0,1	700	0,1 (10)	20	80
PT0,2	700	0,2 (20)	42	58
PT0,4	700	0,4 (40)	21	79

Tableau V-7 : orientation en fonction des conditions de dépôt.

Les conditions optimisées pour obtenir une orientation maximale selon l'axe « c » (90%) ont été établies à 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa). Notons qu'une orientation à 100% selon ce dernier axe n'a jamais pu être obtenue lors de nos expériences. Jusqu'à présent, la valeur optimale d'orientation c-axis est de l'ordre de 80% sur substrat de MgO dans les conditions suivantes: 700°C / 0,33 mbar (33 Pa) d'oxygène [Kang, 1998]. Néanmoins, Tabata et al. [Tabata 1994] sont parvenus à obtenir des films 100% c-axis sur substrat de Pt(100)/MgO. En effet, le platine possède un paramètre de maille (a= 3,92 Å) très proche de celui de $SrTiO_3$ (a= 3,90 Å) qui est, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le substrat le plus compatible à la croissance de films épitaxiés. D'autre part, certains auteurs mettent en évidence une interdiffusion entre Pt et Ti à l'interface film/substrat qui pourrait en partie expliquer cette croissance. Ainsi, J.P. Wang et al. [Wang 1998], ont montré qu'il n'était possible de faire croître un film de $(Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4})O_3$ que si la surface de platine contient des ions Ti^{4+}. Ces derniers produisent à la surface du platine une fine couche de TiO_2 qui est supposée être à la base de la croissance de la structure perovskite.

II.3. Désorientation des cristallites

La largeur à mi-hauteur (fwhm pour full width at half maximum) des raies en géométrie de « rocking curve » (RC) permet d'obtenir des renseignements sur la désorientation des grains. Ainsi, les raies obtenues dans cette configuration et réalisées sur des raies de diffraction correspondant au substrat monocristallin de MgO, présentent une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,2°. Si cette largeur s'élève au-delà de 0,3°, il existe de fortes probabilités pour que la raie envisagée corresponde à une phase (perovskite ou pyrochlore par exemple). L'analyse en géométrie RC permet, en plus d'offrir des informations sur l'orientation des cristallites dans le plan, de pouvoir lever une indétermination (puisque les largeurs à mi-hauteur des raies RC d'une même phase cristalline sont très proches), ou encore de pouvoir attribuer une raie à un substrat (raie interdite) par exemple.

La Figure V-10 présente les diagrammes réalisés en géométrie de « rocking curve » sur la raie (001) de deux films déposés respectivement à 615°C et 700°C.

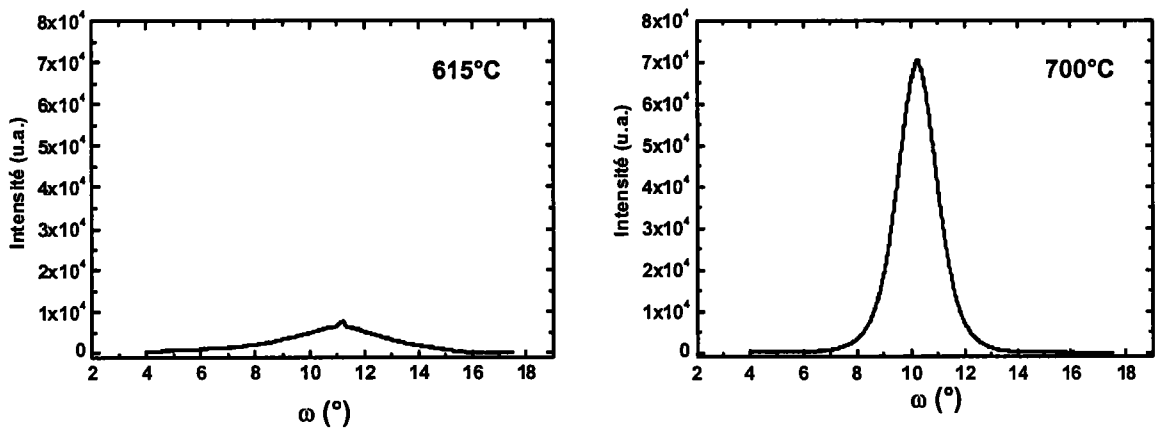


Figure V-10 : diagrammes en rocking curve de la raie (001) de films réalisés à 615°C et 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa) d'oxygène.

Le film réalisé à 700°C est parfaitement cristallisé, avec une orientation à 90% selon l'axe « c ». La largeur à mi-hauteur du pic RC de cette couche est de 1,6° ce qui signifie que les cristallites sont faiblement désorientés par rapport à l'axe de croissance, contrairement au film réalisé à 615°C, biphasé et orienté majoritairement selon l'axe « a » (9% c-axis) qui présente une largeur à mi-hauteur de plus de 3°.

Le Tableau V-8 présenté ci-après référence la valeur des fwhm des « rocking curve » réalisées sur la raie (001) de films dont la seule variable expérimentale a été la température.

Echantillon	Orientation selon l'axe « c » (%)	fwhm (°) de la RC pour la raie (001)
PT51	9	3,31
PT53	23	2,14
PT71	67	2,02
PT75	87	1,64
PT56	90	1,69

Tableau V-8 : fwhm des « rocking curve » correspondant à la raie (001) en fonction du pourcentage d'orientation selon l'axe « c ».

Nous pouvons remarquer que plus l'orientation selon l'axe « c » est marquée, plus la largeur à mi-hauteur devient faible. Ceci traduit le fait que plus le nombre de cristallites orientés selon l'axe « c » est proportionnellement important, meilleure est l'orientation dans le plan du substrat. Ce qui signifie également par extension que l'on se rapproche de plus en plus du cas d'un monocristal, dans lequel l'orientation est semblable pour tous les grains.

De la même façon, les raies de RC correspondant aux raies de diffraction (100) de $PbTiO_3$ devraient être plus fines pour les films les plus orientés selon l'axe « a » (Tableau V-9).

Echantillon	Orientation selon l'axe « a » (%)	fwhm (°) de la RC pour la raie (100)
PT51	91	2,2°
PT53	77	2,0°
PT56	10	2,4°

Tableau V-9 : fwhm des « rocking curve » correspondant à la raie (100) en fonction du pourcentage d'orientation selon l'axe « a ».

La tendance n'est pas aussi marquée que celle concernant les RC établies sur la raie (001). Les largeurs à mi-hauteur de ces pics sont plus importantes, ce qui traduit une

désorientation par rapport à l'axe de croissance « a ». Ceci peut s'expliquer par le fait que les films majoritairement orientés selon l'axe « a » sont biphasés.

II.4. Epitaxie des films minces

Afin de déterminer l'orientation des cristallites dans le plan et d'éventuelles relations d'épitaxie entre le substrat et le film, nous avons réalisé des figures de pôles sur certains des échantillons cristallisés. Pour cela, nous avons choisi d'amener le plan (210) des films en position de diffraction et de réaliser le balayage en φ et ψ. Concernant le substrat de MgO, le plan amené en position de diffraction est le plan (111).

Les figures de pôles obtenues sur le film PT56 (700°C ; 0,3 mbar d'oxygène ; 90% c-axis) et celles d'un substrat de MgO sont présentées sur Figure V-11. La figure de pôles de la famille de plans (210) de $PbTiO_3$ (2θ= 52,4°) met en évidence l'existence de 4 pôles positionnés tous les 90° en φ. La figure de pôles de la famille de plan (111) réalisée pour le substrat monocristallin de MgO présente ces mêmes quatre pôles à φ =90° d'écart.

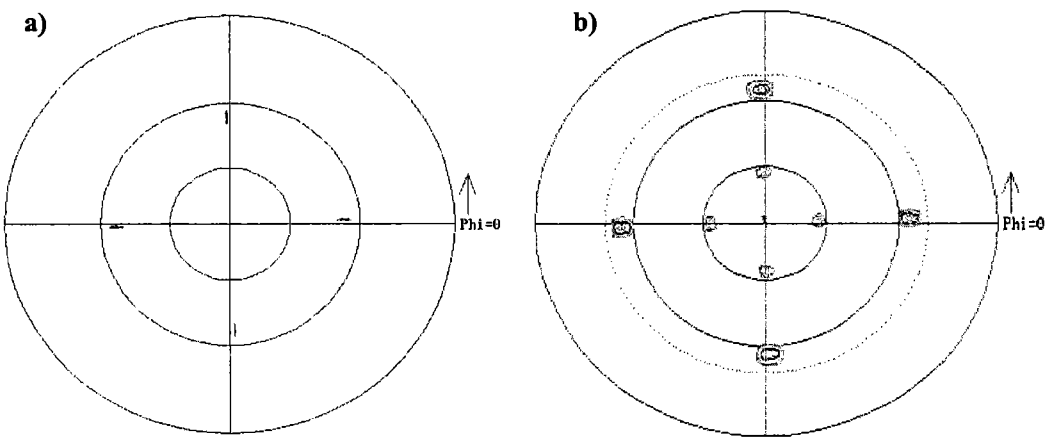


Figure V-11 : figures de pôles réalisées sur : a) un substrat de MgO et b) un film de $PbTiO_3$ orienté à 90% selon l'axe « c ».

Le film est donc caractérisé par une symétrie de quatre unités attendues pour une couche épitaxiée impliquant des relations d'orientation dans le plan - entre les domaines « c » du film (axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat) et le substrat - du type :

PT [100] // MgO [100].

L'épitaxie de films minces de $PbTiO_3$ sur substrats de MgO a déjà été observée par d'autres groupes [Kang 1998]. La très bonne orientation dans le plan par rapport au substrat de MgO peut être expliquée par le faible désaccord de maille entre le composé et le substrat utilisé. Bien que ce film soit orienté à 90% selon l'axe « c », deux types d'orientation de cristallites sont à considérer :

- les cristallites orientés selon l'axe « c » dont les paramètre de maille dans le plan sont respectivement 0,390 et 0,421 nm pour PT et MgO ;
- les cristallites orientés selon l'axe « a » dont les paramètres sont de 0,415 et 0,421 nm respectivement pour la maille PT et MgO.

Notons que, selon le désaccord de maille entre $PbTiO_3$ et MgO, la croissance selon l'axe « a » devrait être favorisée. En fait, à température élevée (au-dessus de la température de Curie: 490°C), les films croissent de façon épitaxiale avec une structure cubique. Durant la phase de refroidissement, la structure cristallographique devient tétragonale [Kim 1998]. Ce phénomène de transformation de phase conduit à la formation de « domaines a » distribués au hasard dans les cristallites orientés selon l'axe « c ». C.M. Foster et al. [Foster 1995] expliquent que durant la phase de dépôt, des contraintes se développent à partir des contraintes de maille et de la contrainte thermique entre le film et le substrat. Une troisième contrainte apparaît qui est liée à la contrainte de transition de phase dans le cas de matériaux ferroélectriques. Trois types de contraintes sont donc répertoriés :

- la contrainte dite « d'épitaxie » (qui n'est autre que le désaccord de maille) qui résulte du désaccord de maille entre les deux structures et qui peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_f}{a_s}$$

où a_s est le paramètre de maille du substrat et a_f le paramètre de maille de la phase cubique de $PbTiO_3$, qui est la phase stable à la température de croissance (700°C). Tant que l'épaisseur du substrat est supérieure à celle du film, la contrainte résultante, durant l'étape de croissance dans le film, est du type élastique pour $\varepsilon > 0$ et de type compressive pour $\varepsilon < 0$, en considérant l'absence de relaxation structurale. Cependant, lorsque la contrainte d'« epitaxie » se développe à la température de croissance il est tout à fait possible qu'un mécanisme de relaxation

structurale ait lieu (la formation de dislocation inadaptée à l'interface film/substrat) ;

- la contrainte de transition de phase : à partir de la température de dépôt, durant la phase de refroidissement le film de $PbTiO_3$ subit une transition de phase ferroélectrique (TPF) depuis la phase haute température (où la structure est cubique) jusqu'à la température de Curie (490°C dans le matériau massif) ; un changement de volume de 0,45% est associé à cette TPF. Pour un monocristal de $PbTiO_3$, la contrainte de transformation peut être exprimée par :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a(T) - a(C)}{a(C)}$$

et $$\varepsilon_{zz} = \frac{c(T) - a(C)}{a(C)}$$

où a(T) et c(T) sont les paramètres de maille de $PbTiO_3$ tétragonal à la température de transition et a(C) est le paramètre de maille de la phase cubique. Ces deux équations montrent que la contrainte de transformation le long des axes « a » et « b » de $PbTiO_3$ est négative alors que celle le long de l'axe « c » est positive. De ce fait, aucune contrainte pré-existante dans la phase cubique n'affectera la TPF. Par exemple dans le cas présent, lors de la croissance de $PbTiO_3$ sur MgO, si nous ne considérons pas de relaxation de structure, le film est sous des contraintes négatives biaxiales dues au désaccord de maille et cette contrainte augmente à cause de la contrainte engendrée par la TPF qui est une contrainte de transformation biaxiale négative. Ainsi, juste en dessous de la température de TPF, le film est sous des contraintes de tension élevées ; cependant, les mécanismes de relaxation de structure sont actifs et doivent être pris en compte lorsque l'on considère la contrainte finale dans le film ;

- la contrainte thermique : elle se développe à partir du désaccord engendré par les coefficients d'expansion thermique entre le film et le substrat durant la phase de refroidissement depuis la température de dépôt jusqu'à la température ambiante. Elle s'exprime selon :

$\varepsilon = \frac{\alpha_f(C) - \alpha_s}{\Delta T}$ entre la température de dépôt et la température de TPF :

$$\Delta T = T - T_{TPF}$$

Elle vaut : $-3{,}44.10^{-4}$ entre 700°C et 490°C pour $PbTiO_3/MgO$

$\varepsilon = \frac{\alpha_f(T) - \alpha_s}{\Delta(T)}$ entre la température TPF et la température ambiante :

$$\Delta T = T_{TPF} - T_0$$

Elle vaut : $6{,}48.10^{-3}$ entre 490°C et 20°C pour $PbTiO_3/MgO$

$\alpha_f(T)$ et $\alpha_f(T)$ sont respectivement les coefficients d'expansion thermique de $PbTiO_3$ dans le plan du substrat pour les phases cubique et tétragonale alors que α_s est le coefficient d'expansion thermique du substrat. Même s'il est difficile à basse température d'obtenir une relaxation structurale, une contrainte résiduelle à température ambiante est générée à partir de la contrainte thermique. Pour de nombreux matériaux, cette contrainte se traduit par des phénomènes de craquelures dans le film.

De nombreux paramètres entrent donc en jeu dans la croissance de films minces de $PbTiO_3/MgO$ et rendent les phénomènes complexes à comprendre. Les mesures de contraintes dans les films peuvent faire l'objet d'une étude en soi qu'il serait intéressant de réaliser. Nous nous limiterons à la présentation que nous en avons faite en retenant que la phase de refroidissement est une étape clé dans l'obtention de la structure perovskite tétragonale.

Les figures de pôles ont été réalisées de la même façon pour les échantillons PT 53 et 51, qui sont orientés à 23 et 9% respectivement selon l'axe « c ». La Figure V-12 présente les résultats obtenus en amenant successivement les familles de plan (001) ; (100) et (210) en position de diffraction.

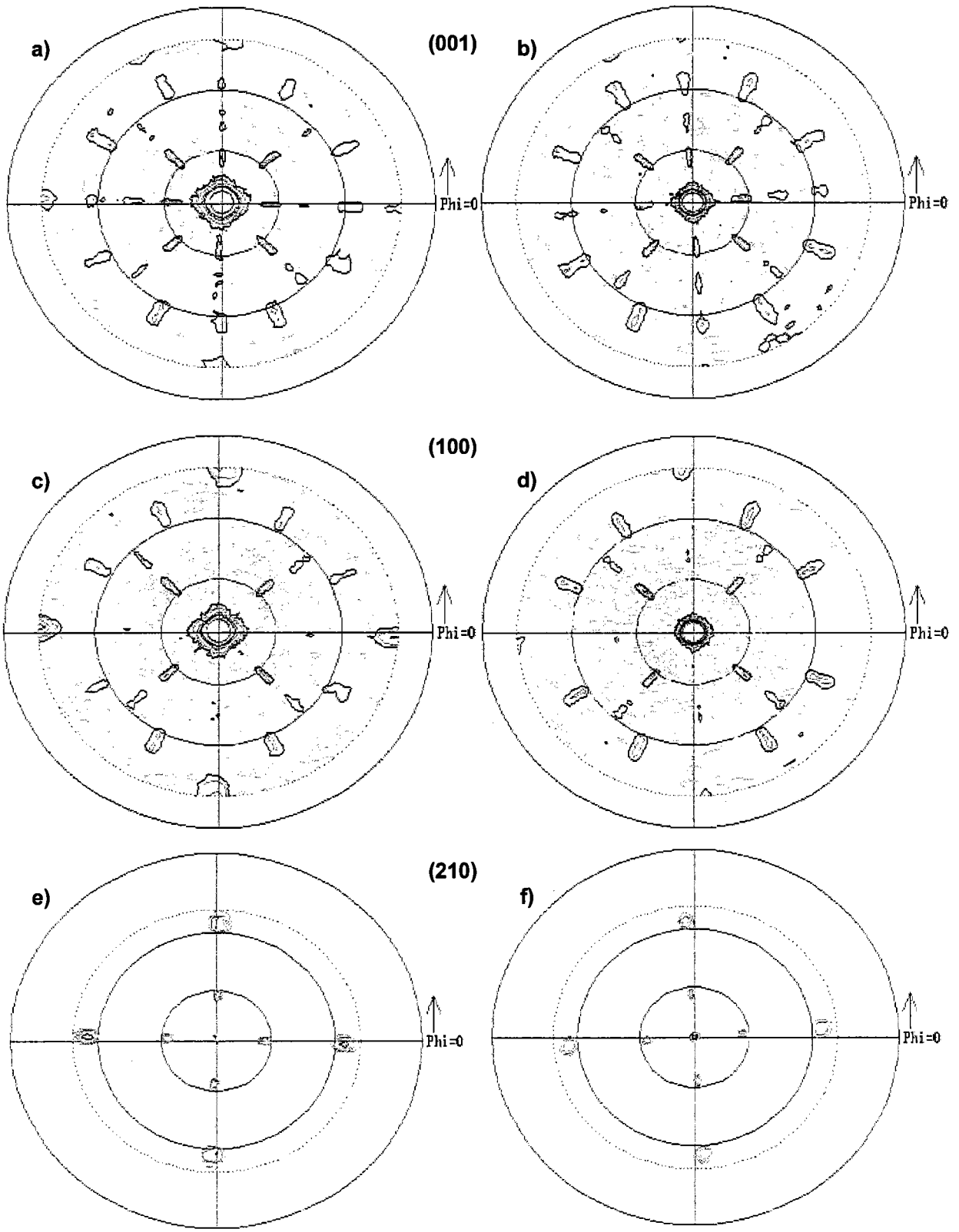


Figure V-12 : figures de pôles des échantillons PT 51 [a) ; c) ; e)] et PT 53 [b) ; d) ;f)]).

Les figures de pôles pour lesquelles les familles de plan (210) ont été amenées en position de diffraction (Figure V-12 e et f) présentent de la même façon que pour le film réalisé à 700°C une symétrie de quatre unités attendues pour une couche épitaxiée. Ainsi, bien que les films soient biphasés, ils présentent comme pour l'échantillon PT56 des relations d'épitaxie PT [001] // MgO[100]. Cependant, au vu des figures de pôles réalisées pour les familles de plan (001) et (100), nous ne pouvons pas affirmer avec certitude ce qui se passe dans le plan du film. Les figures de pôles sont très complexes et difficiles à interpréter, même si l'on peut reconnaître de nombreuses symétries sur les quatre clichés.

L'épitaxie des films PT/MgO ne s'explique pas par un phénomène d'accord de maille à maille puisque le désaccord paramétrique est trop élevé (7,3% dans le cas d'un film c-axis) pour que les ions de la maille de PT s'ajustent sur les sites de la maille de MgO. L'épitaxie observée trouve son origine dans des mécanismes d'accord paramétrique sur un domaine (plusieurs mailles cristallines) qui amène en cohérence « n » mailles de PT avec « m » mailles de MgO. Lorsque l'axe « c » est perpendiculaire au plan du substrat, la structure adoptée par le film sur MgO est de type cube sur cube (Figure V-13). La cohérence est obtenue par la coïncidence de 12 mailles de PT avec 11 mailles de MgO.

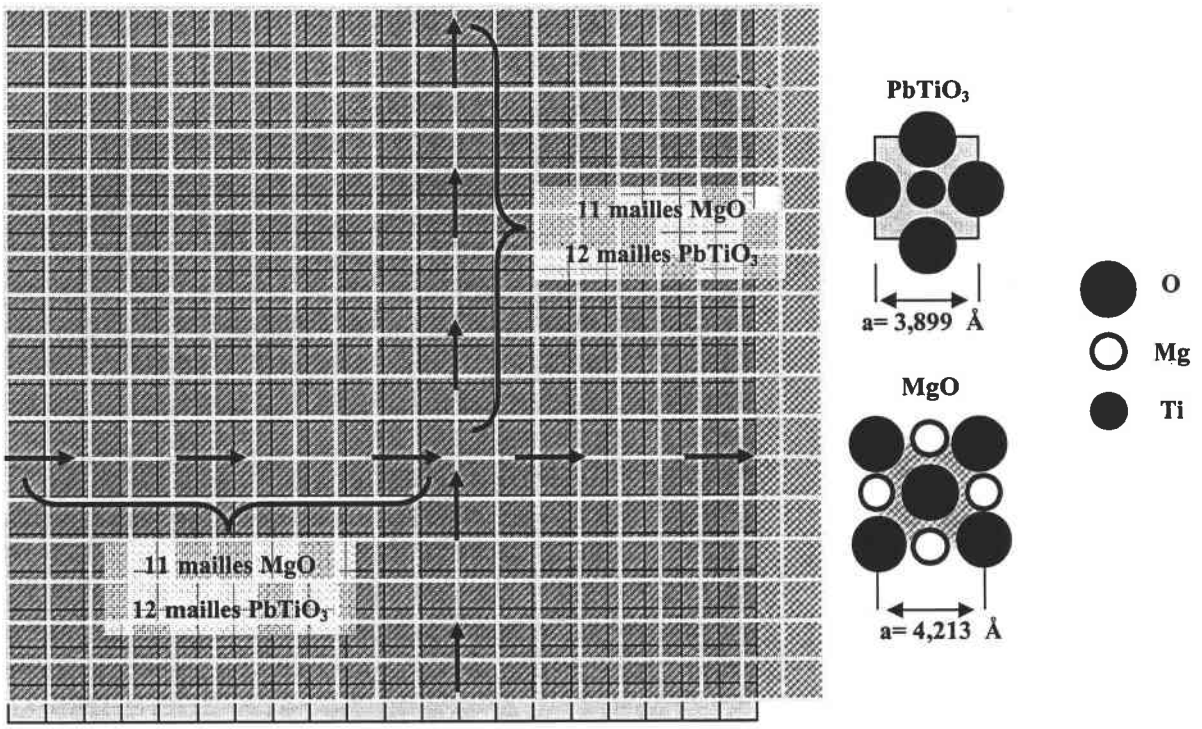


Figure V-13 : représentation de la superposition des plans de MgO et de $PbTiO_3$ donnant lieu à un recoupement des axes cristallographique. Lorsque l'axe « c » est perpendiculaire au plan du substrat.

La Figure V-14 illustre la superposition des plans de PT et MgO dans le cas d'un film de PT dont l'axe « c » est parallèle au plan du substrat.

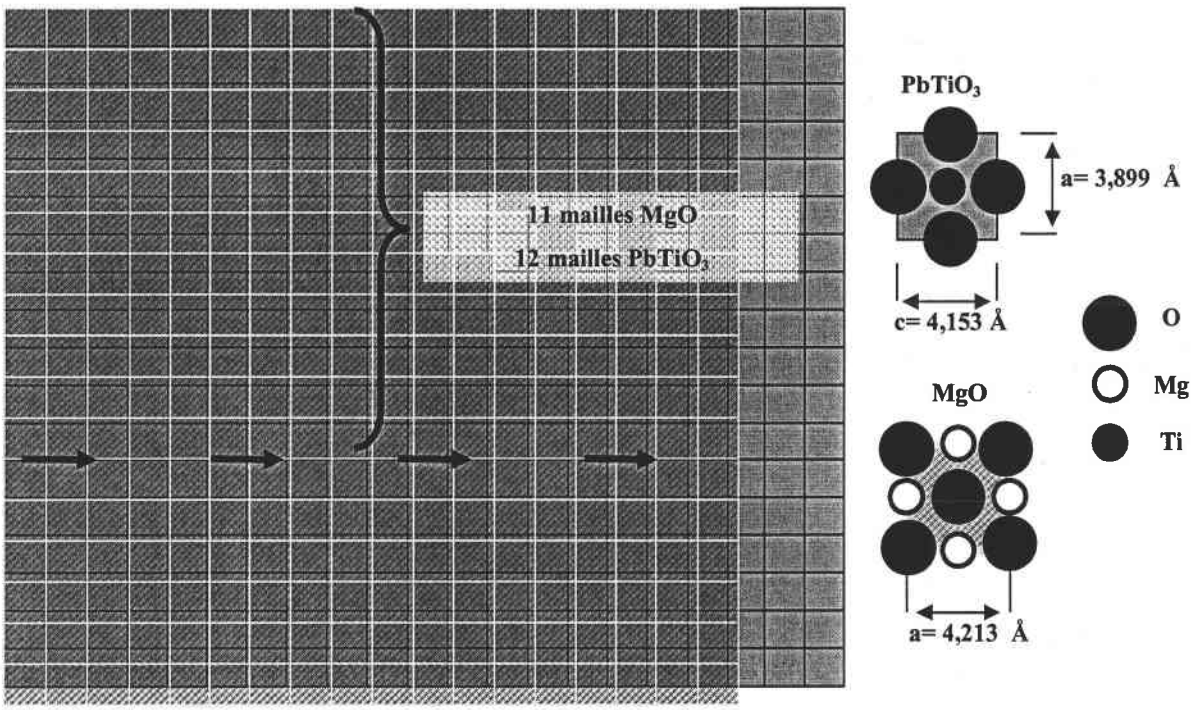


Figure V-14 : représentation de la superposition des plans de MgO et de $PbTiO_3$ donnant lieu à un recoupement des axes cristallographique. Lorsque l'axe « c » est parallèle au plan du substrat.

Dans le cas d'un film PT/MgO orienté a-axis (supposé à 100%), le désaccord paramétrique est réduit selon l'axe « a » (1,4%) mais ne permet pas le recoupement des axes entre les deux structures dans la direction [100] de $PbTiO_3$. Néanmoins, la coïncidence des mailles cristallines survient également pour 11 mailles de MgO et 12 mailles de PT lorsque l'on considère la direction [001] de PT.

III. Morphologie de surface et taille des cristallites

La Figure V-15 présente les images réalisées grâce à la microscopie à force atomique (1x1 μm^2) de films minces de $PbTiO_3$ réalisés à 615, 650 et 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa) d'oxygène.

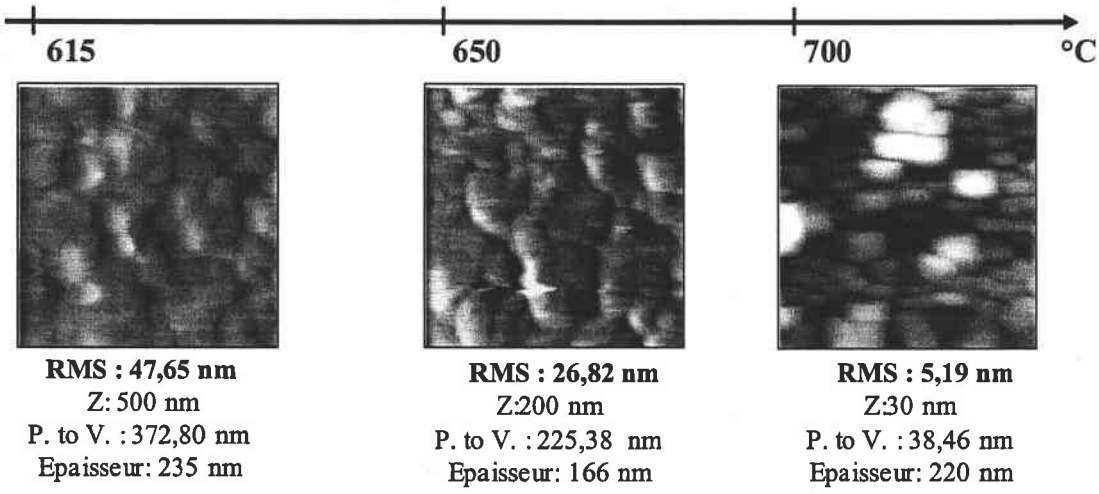


Figure V-15 : images AFM de films de $PbTiO_3/MgO$ réalisés sous 0,3 mbar (30 Pa) d'oxygène à différentes températures (P. to V. : Peak to Valley).

Il est difficile de comparer des films qui, de par les conditions de température, ne présentent pas les mêmes phases cristallines. En effet, si l'on se réfère aux études que nous avons menées en diffraction X, le film réalisé à 615°C est polyphasé (perovskite/pyrochlore), celui a 650°C présente quelques résidus de phase pyrochlore, tandis que celui réalisé à 700°C présente une structure perovskite pure. Cependant, nous pouvons néanmoins remarquer que ces films ont une épaisseur avoisinant les 200 nm et que leur rugosité de surface (RMS) décroît lorsque la température augmente. D'autre part, plus la présence de phase pyrochlore est élevée, plus la rugosité (RMS) est élevée. Ainsi la RMS passe de 47 nm pour le film biphasé (615°C) à 27 nm pour le film présentant des résidus de phase pyrochlore (650°C) pour atteindre une valeur de 5 nm pour celui constitué de phase perovskite pure.

La deuxième étude menée en microscopie à force atomique concerne l'évolution morphologique des films en fonction de la pression. La Figure V-16 présente les images AFM des films réalisés à 700°C (température à laquelle seule la phase perovskite est présente) sous différentes pressions d'oxygène.

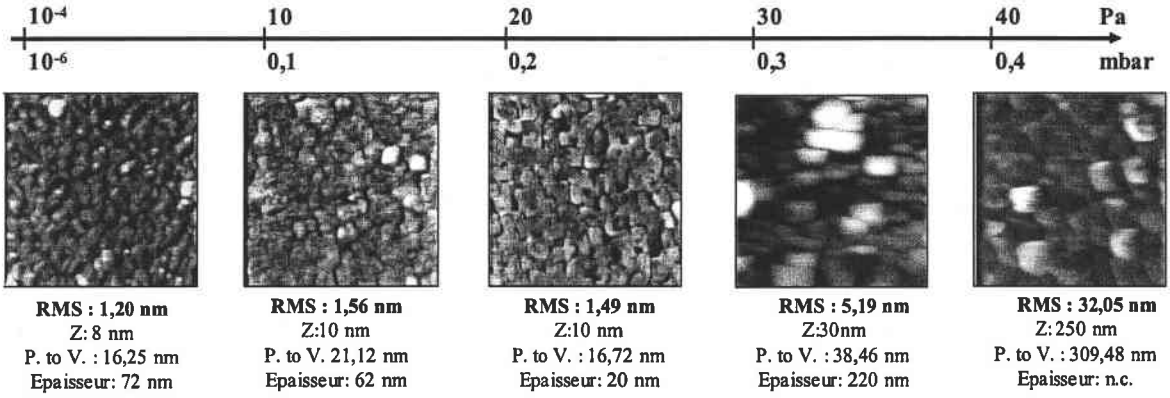


Figure V-16 : images AFM réalisées sur des films de $PbTiO_3$/MgO à 700°C sous différentes pressions d'oxygène.

La première constatation que nous pouvons faire est que la rugosité est inférieure à 2 nm pour 3 des films et devient plus élevée aux pressions d'oxygène plus grandes. Les valeurs d'épaisseur sont également faibles pour trois des cinq films.

La rugosité de surface augmente avec la pression d'oxygène, ce qui confirme l'étude réalisée sur la croissance par PLD de films minces d'Y_2O_3 dopé en éléments terre rares par O. Pons-Y-Moll et al. [Pons-Y-Moll 2002]. Pour le film présentant une orientation à 90% selon l'axe « c » (réalisé à 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa)) la valeur de la rms est d'environ 5 nm pour une épaisseur de film de 220 nm. A l'opposé, une plus faible rugosité de surface (1,5 nm) a été mesurée pour les films réalisés sous 0,1 ou 0,2 mbar (10 Pa ou 20 Pa) pour lesquels le pourcentage d'orientation selon l'axe « c » est de 80 et 58% respectivement. Aucune différence significative n'a cependant été observée dans le domaine de stabilité de la phase perovskite pure concernant la rugosité de surface. La taille des grains dans le plan est quant à elle fortement dépendante de la pression d'oxygène. A « basse pression d'oxygène » (0,1 et 0,2 mbar (10 Pa et 20 Pa)) la taille des grains varie de 50 à 200 nm mais les joints de grains sont relativement visibles, ce qui laisse penser que les grains ne coalescent pas entièrement et que ces films ne présentent pas une densification très importante. A plus haute pression d'oxygène, les films sont plus denses. La taille des grains est alors de l'ordre de 100 nm et l'arrangement des grains est plus homogène qu'à plus basse pression d'oxygène.

La taille des cristallites perpendiculairement au plan du substrat a été calculée grâce à la formule de Scherrer [Cullity 1956], $D = \frac{0.9 \times \lambda}{\sqrt{(\Delta^2_{hkl} - \Delta^2_{instr.})}} \times \frac{1}{\cos\theta}$ où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, Δ_{hkl} est la largeur à mi-hauteur (fwhm) des pics de diffraction

(hkl), $\Delta_{instr.}$ est la largeur à mi-hauteur (fwhm) correspondant à la limite instrumentale (en radian), et θ est l'angle de Bragg (en radian).

La taille des cristallites a donc été déterminée pour les deux orientations préférentielles (001) et (100) avec une erreur relative inférieure à 20 % (Tableau V-10).

Echantillon	Température (°C)	Pression en mbar (Pa)	a-axis %	c-axis %	$d_{(001)}$ (nm)	$d_{(100)}$ (nm)	rms (nm)	Epaisseur nm
PT615	615	0,3 (30)	91	9	13	22	47,6	235
PT650	650	0,3 (30)	77	23	12	20	26,8	166
PT680	680	0,3 (30)	42	58	14	17	4,6	137
PT700	700	0,3 (30)	10	90	19	19	5	220
PT0,1	700	0,1 (10)	20	80	12	19	1,5	62
PT0,2	700	0,2 (20)	42	58	10	12	1,5	20
PT0,4	700	0,4 (40)	21	79	17	15	32,0	n.c.

Tableau V-10 : taille des cristallites calculée grâce à la formule de Scherrer.

La taille des cristallites selon l'axe perpendiculaire au substrat est de l'ordre de 10 à 30 nm ce qui permet de conclure d'après ces derniers résultats et ceux obtenus par AFM que les films sont nanocristallisés.

Nous avons représenté schématiquement sur la Figure V-17 deux configurations extrêmes que l'on retrouve dans les films, à savoir un film orienté à 90% selon l'axe « c » et un orienté à 90% selon l'axe « a ». Ce schéma a pour but de récapituler et de visualiser différentes informations obtenues concernant l'arrangement, l'orientation ou encore la taille des cristallites.

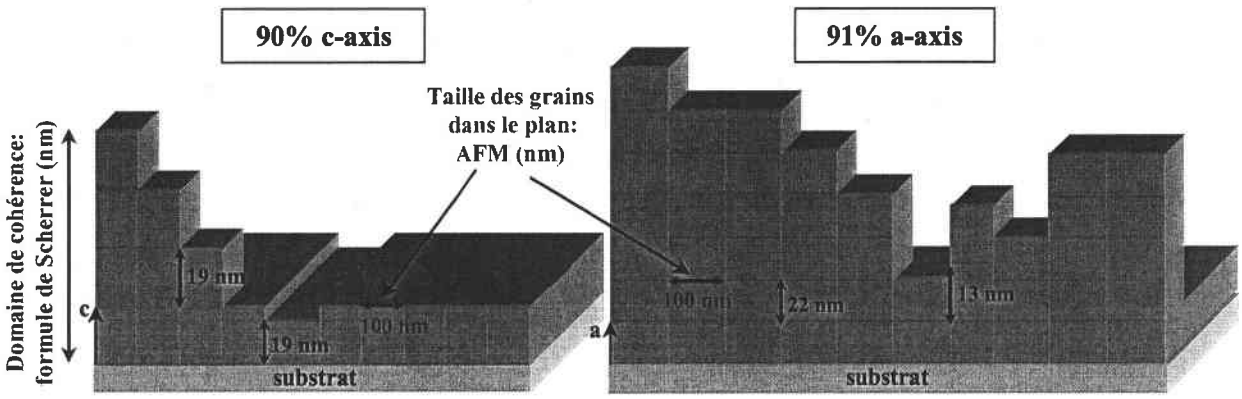


Figure V-17 : orientation c-axis et a-axis d'un film de $PbTiO_3$.

La première information concernant l'arrangement des cristallites est donnée par le calcul du pourcentage de cristallites orientés par rapport à un axe de croissance. Ce calcul est détaillé au début du paragraphe III. Sur la figure de gauche, 9 des 10 cristallites ont leur axe « c » perpendiculaire au substrat puisque le film est orienté selon l'axe « c » à 90%. La deuxième information représentée sur cette figure concerne la taille des cristallites perpendiculairement au substrat (la hauteur des cristallites). Cette information est obtenue en utilisant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X correspondant au plan considéré ((001) dans le cas d'une orientation selon l'axe « c ») ainsi que la formule de Scherrer. Enfin, la troisième information concerne la taille des cristallites dans le plan du substrat. Cette donnée est obtenue grâce à la microscopie à force atomique.

Cependant, les grandeurs numériques correspondant à la taille des grains dans le plan ne peuvent pas être rigoureusement comparées à celles de la taille des grains perpendiculairement au plan du substrat. Dans un cas l'information est obtenue par une technique d'analyse morphologique et dans l'autre par une technique d'investigation structurale. En effet, l'analyse cristallographique permet d'obtenir des informations sur les domaines de cohérence cristalline, c'est-à-dire la « hauteur » maximale sur laquelle il n'y a pas de discontinuité entre les domaines orientés selon le même axe. L'AFM donne quant à elle la taille des grains dans le plan, sans tenir compte de l'orientation des cristallites. Un grain visualisé par AFM peut en effet contenir plusieurs domaines de cohérence cristalline. Pour évaluer la taille des domaines de cohérence parallèlement au plan du substrat, il faudrait exploiter les pics de diffraction relatifs au plan (100) dans le cas d'un film c-axis.

IV. Propriétés optiques des films PT/MgO

IV.1. Propriétés optique linéaire

IV.1.1 Propriétés guidantes

Après avoir analysé les films minces de $PbTiO_3$/quartz en optique guidée comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de guidage des films minces de $PbTiO_3$/MgO à 632,8 nm. Rappelons que les objectifs fixés sont, d'une part, la réalisation de films minces de structure perovskite pure possédant une structure tétragonale afin de retrouver les propriétés optiques (en terme de coefficients) du matériau sous forme massif et d'autre part, une faible rugosité de surface afin de permettre la réalisation d'un couplage optique efficace du faisceau laser dans le guide et limiter les pertes par diffusion à l'interface film/air.

Le titanate de plomb est un matériau uniaxe négatif et de ce fait, l'axe optique correspond à l'axe « c » cristallographique. La présente étude a été menée de façon à mettre en évidence l'effet de l'orientation cristallographique des couches élaborées sur leurs propriétés optiques. Ainsi, trois films d'orientations différentes vont être présentés, choisis parmi l'ensemble des échantillons réalisés.

Le premier échantillon nommé PT75 a été réalisé à 700°C sous 0,3 mbar (30 Pa) et présente une structure perovskite pure tétragonale, une rugosité (rms) de 5 nm pour une épaisseur de 572 nm. La couche est orientée à 87% selon l'axe « c ». Ce type de couches paraît très intéressant puisque l'axe optique est ainsi perpendiculaire au plan du substrat laissant présager des propriétés optiques isotropes dans le plan. Pour des applications en optique intégrée, ce paramètre peut simplifier l'intégration de ces guides puisqu'aucune précaution ne devra être prise concernant l'orientation du guide dans le dispositif. D'autre part, le caractère monophasé de la couche peut être un avantage sur sa durée de vie et sa résistance dans le temps au niveau des propriétés mécaniques.

La seconde catégorie de couches considérée représente celle dont les films sont orientés selon l'axe « a », que nous avons appelé a-axis. Le film présenté, nommé PT51, a été élaboré à 615°C sous 0,3 mbar (30 Pa) d'oxygène. Il présente une structure biphasée et une orientation à 91% selon l'axe « a ». Son épaisseur calculée par RBS vaut 235 nm avec une rugosité de surface (rms) de 47 nm.

Enfin, la dernière catégorie est constituée de films orientés de façon quasi équivalente selon les deux axes de croissance possible (50% c-axis ; 50% a-axis). L'échantillon PT78 a été réalisé à 680°C sous 0,3 mbar d'oxygène (30 Pa) et est constitué de phase perovskite pure orientée 58% c-axis. Son épaisseur est de 137 nm (RBS) et sa rugosité de surface (rms) est de 5 nm environ.

Une simulation nous permettant de connaître l'épaisseur minimale que doit posséder un film mince de titanate de plomb sur substrat de MgO a été réalisée grâce à l'équation de dispersion des modes guidés afin d'exciter un ou plusieurs modes suivant la polarisation (Tableau V-11).

Les valeurs injectées dans l'équation sont les suivantes :

- n_o= 2,668 et n_e= 2,659, indices de réfraction théoriques de $PbTiO_3$
- n= 1,735 indice du substrat de MgO
- n_{TE}= 2,8652 et n_{TM}= 2,5832 ; indices de réfraction théoriques du prisme de rutile.

Polarisation	Nombre de modes	Epaisseur minimale nécessaire (nm)
TE	1	40
	2	190
	3	350
	4	500
TM	1	50
	2	220
	3	370
	4	530

Tableau V-11: nombre de modes théoriques des couches de PT/MgO en fonction de l'épaisseur.

Aussi un film de $PbTiO_3$/MgO de 200 nm d'épaisseur devrait présenter théoriquement en spectroscopie des lignes noires 2 modes en polarisation TE et un seul mode en polarisation TM.

a) Etude de la couche orientée majoritairement selon l'axe « c »

En spectroscopie des lignes noires, 3 modes en polarisation TE et 2 modes en TM ont pu être excités pour le PT75 comme en témoigne la Figure V-18.

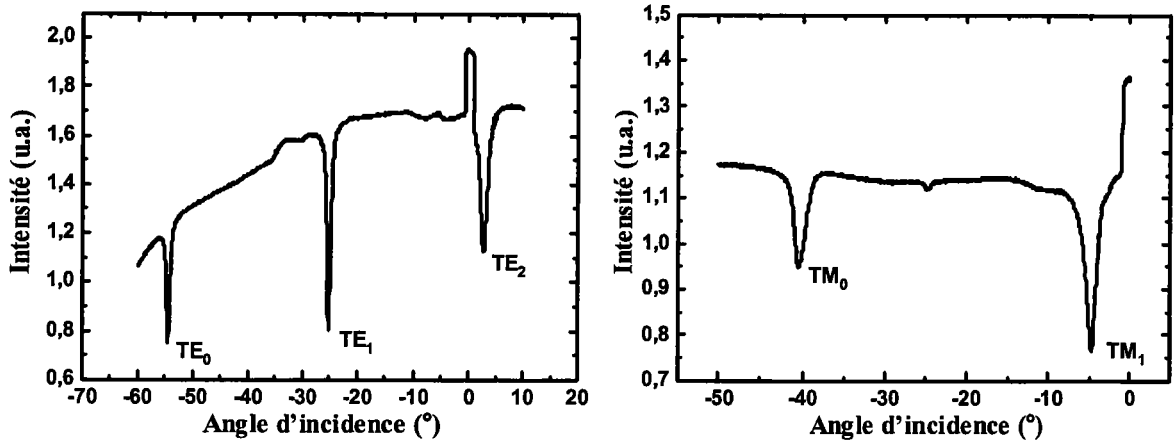


Figure V-18 : spectres des modes guidés en polarisation TE et TM de l'échantillon PT75.

Grâce aux indices effectifs mesurés (N_{eff}), les indices de réfraction « n » de la couche ainsi que son épaisseur ont pu être déterminés à partir de l'équation de dispersion des modes guidés [Ulrich 1973] (Tableau V-12).

Polarisation	m	N_{eff}	Epaisseur (nm)	n	Δn : déviation par rapport au PT massif
TE	0	2,512	450	2,582	- 0,07
	1	2,282			
	2	1,970			
TM	0	2,227	370	2,343	- 0,32
	1	1,888			

Tableau V-12 : indices effectifs, indices de réfraction calculés et épaisseur pour l'échantillon PT75 en polarisation TE et TM.

Nous remarquons une déviation assez importante des valeurs des indices calculés dans les deux polarisations par rapport aux valeurs théoriques du $PbTiO_3$ massif (n_o= 2,668 et n_e=

2,659 à 632,8 nm). D'autre part, la valeur de l'épaisseur est a priori sous estimée par rapport à celle obtenue par RBS et diffère en fonction de la polarisation.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène.

➢ *Hypothèse N° 1 : problème expérimental*

Le modèle appliqué (équation de dispersion modale) n'est pas adapté ou la technique mise en œuvre présente un disfonctionnement (réglage laser, mauvais couplage du faisceau dans le guide...). Nous avons donc vérifié la méthode à l'aide d'un guide d'onde implanté de $LiNbO_3$, utilisé comme étalon référence au vu de sa facilité d'analyse. Les résultats obtenus sur les guides étant probants, nous avons pu abandonner cette hypothèse.

➢ *Hypothèse N°2 : qualité de la couche*

Cette hypothèse consiste à remettre en question la qualité de la couche, qui expliquerait pourquoi nous ne retrouvons pas les indices théoriques du guide.

Bien que cette couche soit parfaitement cristallisée et présente une structure perovskite pure (cf. diagramme de diffraction X page 162), nous avons procédé à des mesures d'anisotropie en utilisant la méthode employée par A. Boudrioua et al. [Boudrioua 2001] sur des guides implantés de $Li_2B_4O_7$. Cette technique consiste à enregistrer les spectres m-lines en polarisation TE et TM en fonction d'un angle de rotation par rapport à la normale au plan de l'échantillon. Les propriétés optiques peuvent être déterminées en considérant au minimum 3 positions angulaires : 0°, 45° et 90°. Ainsi, si les indices effectifs sont proches, les propriétés de guidage de la couche ne dépendent pas de l'axe de propagation de la lumière dans le plan de l'échantillon et celui-ci peut être considéré comme isotrope dans ce même plan.

Il est important de noter que ces manipulations de rotation/couplage ont été réalisées avec le plus grand soin afin de minimiser les erreurs expérimentales engendrées par un couplage qui aurait lieu par exemple à un endroit où l'épaisseur du film est plus importante (ce qui peut arriver dans le cas de films réalisés par PLD).

La Figure V-19 présente les spectres m-lines dans les deux polarisations TE et TM en fonction des angles de rotation de l'échantillon dans le plan. Le Tableau V-13 et le Tableau V-14 qui y font suite résument les résultats obtenus en fonction de l'inclinaison de l'échantillon.

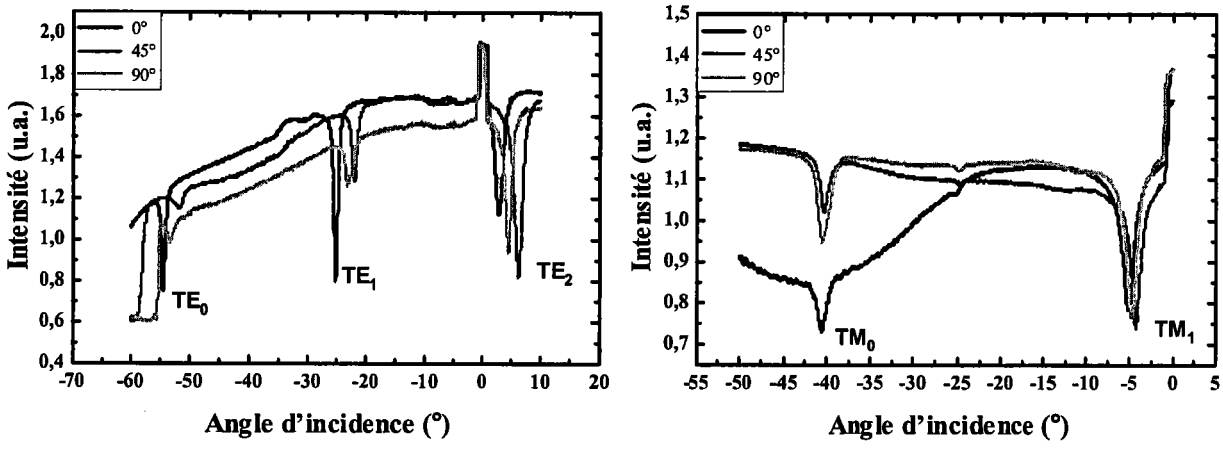


Figure V-19 : étude de l'anisotropie de l'échantillon PT75 en polarisation TE et TM.

Angle de rotation de l'échantillon	Ordre du mode	Angle (°)	Indice effectif N_{eff}	Indice effectif théorique	Indice du guide n	épaisseur (µm)
0°	0	-54,40	2,5177	2,5155	**2,5827**	**0,445**
	1	-25,13	2,3039	2,3067		
	2	2,17	1,9919	1,9365		
45°	0	-51,60	2,5029	2,5001	**2,5722**	**0,427**
	1	-21,91	2,2726	2,2758		
	2	6,24	1,9477	1,8791		
90°	0	-53,42	2,5126	2,5094	**2,5811**	**0,430**
	1	-22,89	2,2823	2,2863		
	2	4,42	1,9708	1,8913		

Tableau V-13 : influence de l'angle d'inclinaison pour l'échantillon PT75 en polarisation TE.

inclinaison	Ordre du mode	Angle (°)	Indice effectif N_{eff}	Indice effectif théorique	Indice du guide n	épaisseur (µm)
0°	0	-40,60	2,2278	2,2287	**2,3428**	**0,368**
	1	-5,09	1,8883	1,8915		
45°	0	-40,40	2,2264	2,2273	**2,3451**	**0,361**
	1	-4,19	1,8775	1,8805		
90°	0	-40,60	2,2278	2,2285	**2,3442**	**0,365**
	1	-4,79	1,8847	1,8872		

Tableau V-14 : influence de l'angle d'inclinaison pour l'échantillon PT 75 en polarisation TM.

Les faibles variations des indices de réfraction de la couche (0,35% à 0,40% en TE et 0,10 à 0,05% en TM) peuvent être attribuées aux erreurs expérimentales. L'axe optique (axe « c ») est donc perpendiculaire au plan et le film isotrope dans le plan parallèle au substrat. Ceci confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X. L'indice ordinaire "n_o" est l'indice donné par la mesure en polarisation TE (n_{TE}) et l'indice extraordinaire "n_e" celui donné par la mesure en polarisation TM (n_{TM}). De plus, en se référant aux analyses de diffraction X, les faibles variations des indices de réfraction peuvent s'expliquer par le fait que 13% des cristallites sont orientés selon l'axe « a ».

L'hypothèse d'une anisotropie de la couche a donc pu être écartée.

➢ *Hypothèse N°3 : modes manquants*

Zhang et al. [Zhang 1991] ont montré sur des guides implantés de $LiNbO_3$ qu'il pouvait y avoir la présence de modes manquants. Cette hypothèse, si elle était vérifiée, expliquerait pourquoi au vu de la qualité cristalline du film, épaisseur et indices diffèrent des valeurs théoriques ou obtenues par d'autres techniques. En se référant au Tableau V-11, dans le cas d'un film de 570 nm d'épaisseur, 4 modes dans chaque polarisation devraient pouvoir être excités. Dans l'hypothèse citée, 1 mode en polarisation TE et 2 en TM seraient manquants.

Nous avons alors procédé à une simulation de ces modes manquants pour les deux polarisations. Le principe consiste à trouver le jeu de paramètres (n_{TE}, n_{TM} et épaisseur) par dichotomie qui sont en bon accord avec le jeu des valeurs attendues (indices du matériau

massif et épaisseur donnée par la RBS). Cette simulation fait une nouvelle fois appel à l'équation de dispersion des modes guidés. Les résultats de cette simulation sont présentés dans le Tableau V-15.

Polarisation	m	N_{eff}		n	Epaisseur (nm)
		Mesuré	Calculé		
TE	0	-	2,6366	2,6773	600
	1	2,5126	2,5126		
	2	2,2823	2,2958		
	3	1,9708	1,9707		
TM	0	-	2,5986	2,6423	630
	1	-	2,4636		
	2	2,2278	2,2278		
	3	1,8883	1,8890		

Tableau V-15 : simulation des modes manquant et calcul des indices du film PT75.

Les valeurs des indices de réfraction du guide ainsi recalculées sont en bon accord avec celles du matériau massif avec une très faible déviation (+0,009 en TE et -0,017 en TM) et l'épaisseur en découlant est en bon accord avec celle mesurée en RBS. D'après ces résultats, l'hypothèse 3 est vérifiée et nous sommes bien en présence de modes manquants.

L'absence de plusieurs modes peut être expliquée par le fait que le prisme en rutile utilisé possède des indices (n_o= 2,8652 et n_e= 2,5832) proches de ceux du $PbTiO_3$ massif. En effet, étant donné que la couche est épaisse, plusieurs modes peuvent être guidés. Dans cette situation, la plage des indices effectifs est plus large que dans le cas d'un guide monomode ou présentant 2 modes dans chaque polarisation. Or la proximité des indices de réfraction du matériau et du guide a pour effet de diminuer cette même plage. Il est donc tout à fait concevable que certains modes ne puissent plus être détectés.

En conclusion, l'échantillon PT75/MgO possède des indices qui sont en parfait accord avec le PT massif.

b) Etude de l'anisotropie sur un film orienté a-axis

La même procédure a été mise en place concernant le film possédant une orientation préférentielle selon l'axe « a ». L'échantillon PT51 utilisé (615°C ; 0,3 mbar (30 Pa)) est orienté à 91% selon l'axe « a », biphasé (phases perovskite + pyrochlore), son épaisseur calculée grâce au spectre RBS est de 235 nm et la rugosité de surface (rms) vaut 47 nm.

Les spectres m-lines enregistrés laissent apparaître 2 modes dans chaque polarisation (Figure V-20), ce qui est en bon accord avec le nombre de modes théoriques qui devraient apparaître et nous permet dès à présent d'éloigner l'hypothèse de modes manquants.

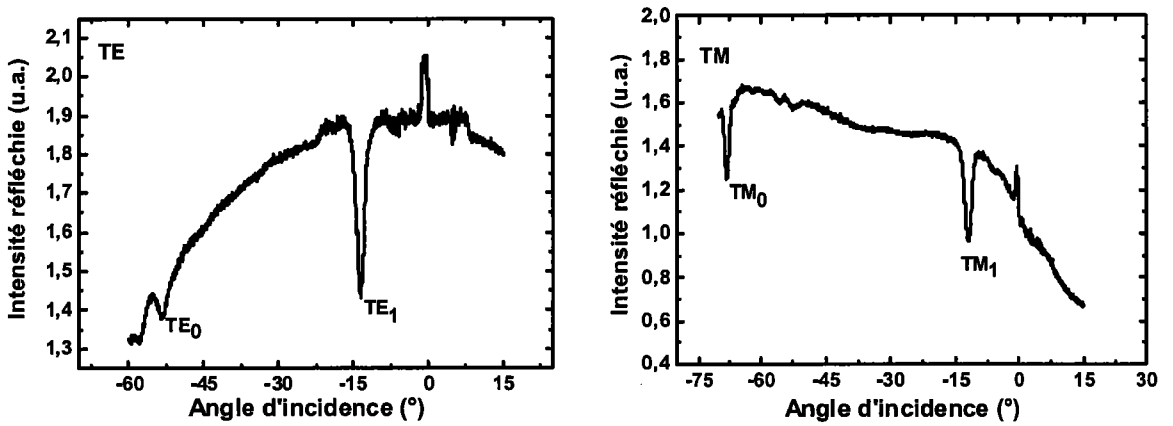


Figure V-20: spectres m-lines en polarisation TE et TM de l'échantillon PT51.

Pour cet échantillon, il ne nous a pas été possible de remonter à l'indice du guide, ni à l'épaisseur. L'explication de ce phénomène concerne une nouvelle fois la proximité des indices de réfraction du guide et du prisme. Bien que la couche permette l'excitation de 2 modes dans chaque polarisation, l'angle synchrone associé aux modes d'ordre 0 est trop important pour que le programme puisse réaliser le calcul.

Afin d'estimer la valeur des indices de réfraction, nous avons utilisé un programme permettant de retrouver la valeur de l'indice effectif à partir de l'épaisseur du guide (235 nm), de l'indice du substrat (1,735), de la polarisation concernée (TE ou TM) et de l'indice du guide (que nous injectons au fur et à mesure par tâtonnement jusqu'à obtenir l'indice déterminé expérimentalement). Bien que cette valeur ne soit pas correcte, elle permet de connaître l'ordre de grandeur des indices de réfraction. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 2,7.

Afin de réaliser une étude la plus complète possible, nous avons également effectué des mesures d'anisotropie du guide dans le plan pour estimer l'influence de l'orientation des couches sur les propriétés guidantes. Le Tableau V-16 qui suit présente les résultats numériques obtenus lors de cette étude.

Ordre du mode	*Polarisation*	*TE*		*TM*	
	Inclinaison	Angle	Indice effectif	Angle	Indice effectif
0	0	Non détecté	Non détecté	-68,1296	2,3609
	45	-64,7288	2,5119	-61,6680	2,3397
	90	-67,1093	2,5698	-68,2996	2,3613
1	0	-13,6510	2,1860	-12,0164	1,9679
	45	-7,2552	2,1133	-8,9556	1,9334
	90	-12,8666	2,1773	-11,1662	1,9584

Tableau V-16: influence de l'angle d'inclinaison sur la position des modes effectifs en polarisation TE et TM de l'échantillon PT51.

D'après les résultats et les valeurs d'indices effectifs, nous pouvons affirmer que le guide est anisotrope dans le plan. En effet, bien que les indices effectifs soient relativement semblables aux positions « 0° » et « 90° », une différence significative apparaît à la position d'inclinaison « 45° ».

La couche orientée majoritairement selon l'axe « a » possède a priori un indice de réfraction plus élevé que celui du titanate de plomb (ce qui peut être expliqué par la présence de phase pyrochlore dans le film) et des propriétés anisotropes dans le plan du film.

Afin de clore la partie concernant les propriétés de guidage des films, nous allons présenter les résultats obtenus sur la couche orientée selon l'axe « a » et « c » de façon quasi équivalente.

c) Etude de l'anisotropie sur un film orienté à 58% selon l'axe « c »

Le film étudié est l'échantillon PT78 (680°C ; 0,3 mbar (30Pa)) orienté à 58% selon l'axe « c ». Son épaisseur est de 137 nm d'après l'analyse RBS et sa rugosité de surface de 5 nm environ. Les spectres obtenus en spectroscopie des lignes noires sont présentés en Figure V-21.

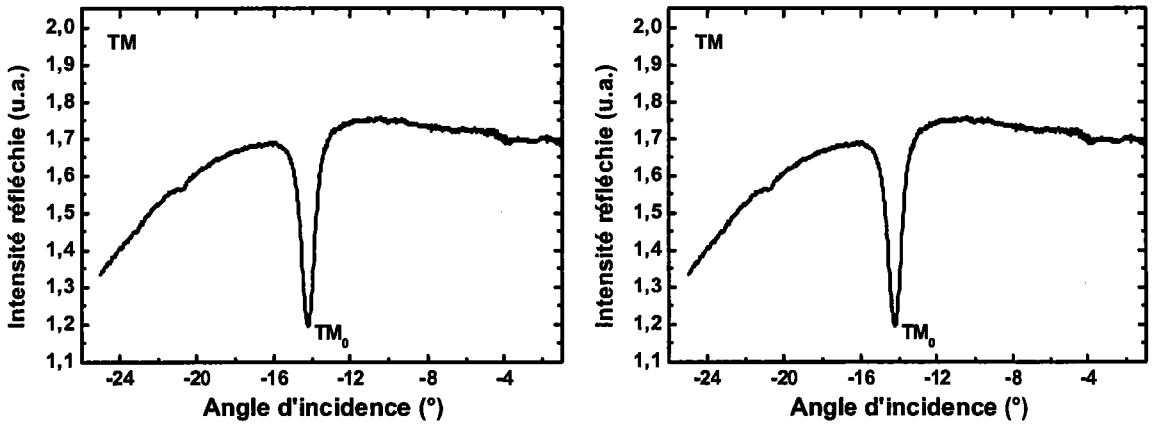


Figure V-21 : spectres m-lines de l'échantillon PT78.

Etant donné que pour ce film, nous n'avons pu exciter qu'un seul mode en polarisation TE et un mode en polarisation TM (au vu de son épaisseur), l'épaisseur déterminée par RBS a été injectée dans l'équation de dispersion des modes guidés afin de pouvoir remonter à l'indice de réfraction de notre guide. Les valeurs ainsi obtenues sont de 2,644 en polarisation TE et 2,475 en polarisation TM. Ces valeurs sont plus faibles que celles du titanate de plomb massif et sont a priori dues à la qualité cristalline de la couche (film biphasé) plutôt qu'à un problème de rugosité de surface ou de mode manquant.

Nous avons également mesuré les propriétés de la couche dans le plan. Les spectres sont présentés sur la Figure V-22 et les résultats numériques obtenus en polarisation TE et TM dans le Tableau V-17.

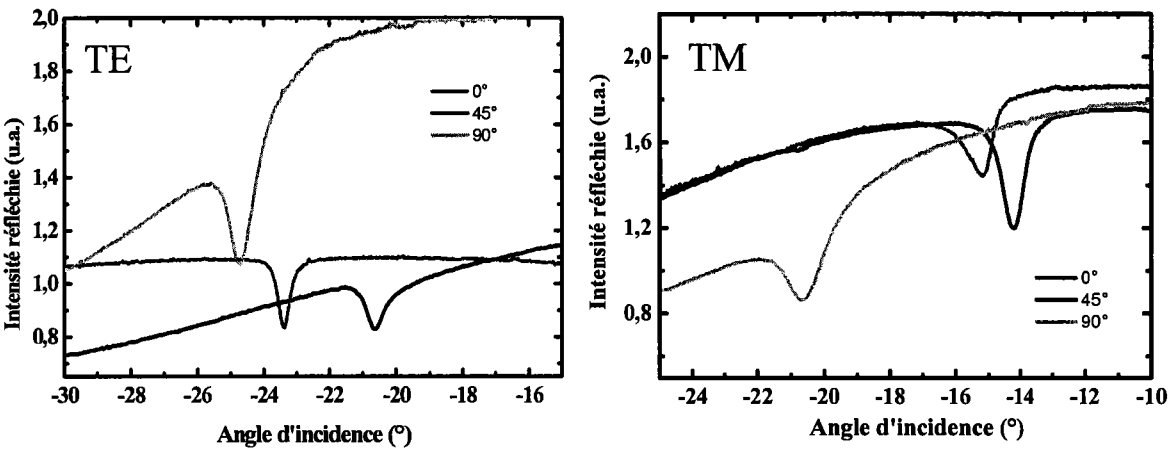


Figure V-22 : mesure de l'anisotropie de la couche PT78.

Polarisation	TE			TM		
Inclinaison	Angle (°)	Indice effectif	Indice du guide	Angle (°)	Indice effectif	Indice du guide
0°	-23,36	2,2869	**2,644**	-15,19	2,0025	**2,475**
45°	-20,64	2,2599	**2,615**	-14,20	1,9918	**2,461**
90°	-24,72	2,3000	**2,657**	-20,66	2,0590	**2,546**

Tableau V-17 : influence de l'angle d'inclinaison sur l'échantillon PT78 en polarisation TE et TM.

La différence entre les indices de réfraction obtenus en fonction de l'inclinaison de la couche dans le plan est significative (des écarts compris entre 1 et 3%) et de ce fait, l'échantillon PT78 possède des propriétés optiques anisotropes dans le plan.

Nous venons de présenter les propriétés optiques obtenues (en terme d'indice de réfraction) de 3 guides d'ondes présentant 3 orientations cristallines distinctes (a-axis ; c-axis ; mixte). Ces mesures ont été accompagnées d'une étude de l'anisotropie optique des couches, réalisée en faisant varier l'angle d'inclinaison de l'échantillon dans le plan. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau V-18.

Echantillon		PT75	PT78	PT51
Phase(s) en présence		perovskite	perovskite	Perovskite + pyrochlore
Orientation selon l'axe c (%)		87	58	9
Epaisseur (nm)		572	235	137
rms (nm)		5	47	5
Indices	n_{TE}	2,677	2,657	~ 2,7
	n_{TM}	2,642	2,546	
Δn/bulk : $n_{bulk}-n_{exp.}$	Δn_{TE}	-0,009	0,011	~ - 0,032
	Δn_{TM}	0,017	0,113	~ - 0,041
Propriétés optiques isotropes dans le plan		oui	non	non

Tableau V-18 : résumé des propriétés obtenues en optique linéaire en fonction de l'orientation cristallographique des films minces.

Les analyses effectuées à 632,8 nm en spectroscopie m-lines nous ont permis de retrouver les indices de réfraction théoriques du composé $PbTiO_3$ sous forme massif pour le film monophasé et orienté à 87% selon l'axe « c ». D'autre part, le film en question est le seul à présenter des propriétés isotropes dans le plan du film.

Ces résultats sont intéressants puisque nous avons pu retranscrire à l'échelle du film mince les propriétés du matériau à l'état massif. Bien que ces résultats soient prometteurs et qu'ils mettent en avant la première qualité optique de ces guides (valeurs des indices de réfraction retrouvées), leur utilisation future dans des dispositifs ne sera rendue possible que si les pertes sont faibles.

IV.1.2 Mesure des pertes

Comme nous l'avons vu dans les chapitres I et IV, la mesure des pertes s'effectue en mesurant la lumière découplée par le guide le long de son trajet optique.

Les films réalisés à 615 °C (PT51) et à 680°C (PT78) ne font pas l'objet d'une analyse de pertes étant donné qu'ils sont biphasés ou/et qu'ils ne présentent pas de propriétés intéressantes et utilisables par la suite. Les mesures de pertes ont donc été effectuées sur l'échantillon PT75 (700°C) dont les indices de réfraction sont quasi équivalents à ceux du PT massif. La Figure V-23 présente la photographie prise à l'aide d'une camera CCD sur le mode guidé d'ordre le plus faible, à savoir TE_1 (le mode TE_0 n'étant pas visible).

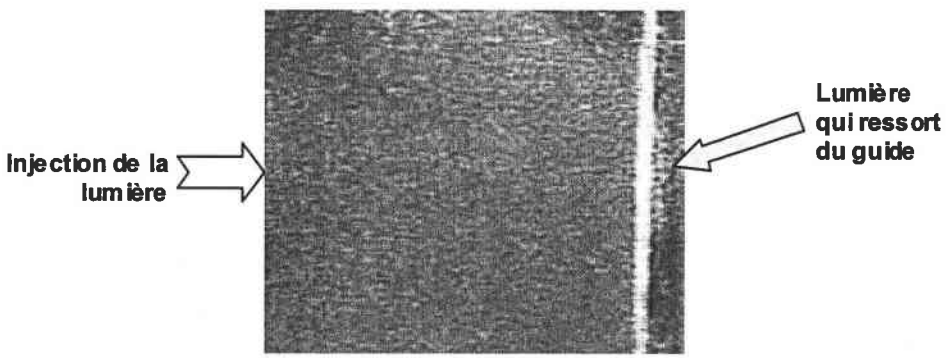


Figure V-23 : image prise à l'aide d'une caméra CCD de la "propagation" de lumière sur le mode guidée.

L'échantillon ne laisse apparaître aucune propagation de lumière et ce, quelle que soit la polarisation choisie. Cela signifie qu'il n'y a pas de pertes par diffusion ou qu'elles sont inférieures à la valeur minimale des pertes mesurables par cette technique. Cependant, à droite de l'image nous remarquons que la lumière est bien découplée à la sortie du guide, ce qui permet d'être certain du bon couplage de la lumière dans la couche et de sa propagation avec des pertes minimales.

Si l'on se réfère aux pertes mesurées sur quartz, nous pouvons estimer dans le cas présent que les pertes sont inférieures à 1dB/cm, puisque pour une valeur de 1,2 dB/cm, la propagation est encore visible. A ce stade de l'étude, il est important de noter que les pertes les plus faibles obtenues jusqu'à présent sont de 2,2 dB/cm pour des films épitaxiés sur substrat de $SrTiO_3$ obtenus par pulvérisation magnétron [Dogheche 1998].

IV.2. Propriétés optiques non linéaires : simulations de la génération de second harmonique dans $PbTiO_3$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, afin de générer un faisceau à la fréquence double, il faut pouvoir réaliser l'accord de phase entre les deux ondes (fondamentale et harmonique) de telle sorte à récupérer un signal relativement intense et utilisable en sortie. Les trois principales techniques permettant de doubler la fréquence d'un signal lumineux dans le cadre d'un matériau ferroélectrique uniaxe négatif sont les suivantes:

- l'accord de phase par biréfringence (APB) ;
- le quasi-accord de phase (QAP) ;
- l'accord de phase par dispersion modale (APDM).

IV.2.1 Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde : équation de Sellmeier

L'équation de Sellmeier utilisée afin d'obtenir le comportement de l'indice de réfraction du $PbTiO_3$ en fonction de la longueur d'onde est valable dans le domaine de longueurs d'onde s'étalant de 450 nm à 1150 nm [Handbook of optics]. Cette équation est donnée par :

$$n-1=\frac{A\lambda^2}{B\lambda^2-C}$$

où n correspond à l'indice de réfraction ordinaire (n_o) ou extraordinaire (n_e) et A, B et C sont des constantes appelées coefficients de Fève dont les valeurs sont données dans le Tableau V-19 ci-après.

Coefficients	Polarisation TE (détermination de n_o)	Polarisation TM (détermination de n_e)
A	4,20947	4,49003
B	0,78482	0,83675
C	38786,07	38897,22

Tableau V-19 : coefficients de Fève pour $PbTiO_3$ massif.

Nous avons réalisé les courbes de Sellmeier pour les deux polarisations TE et TM (Figure V-24).

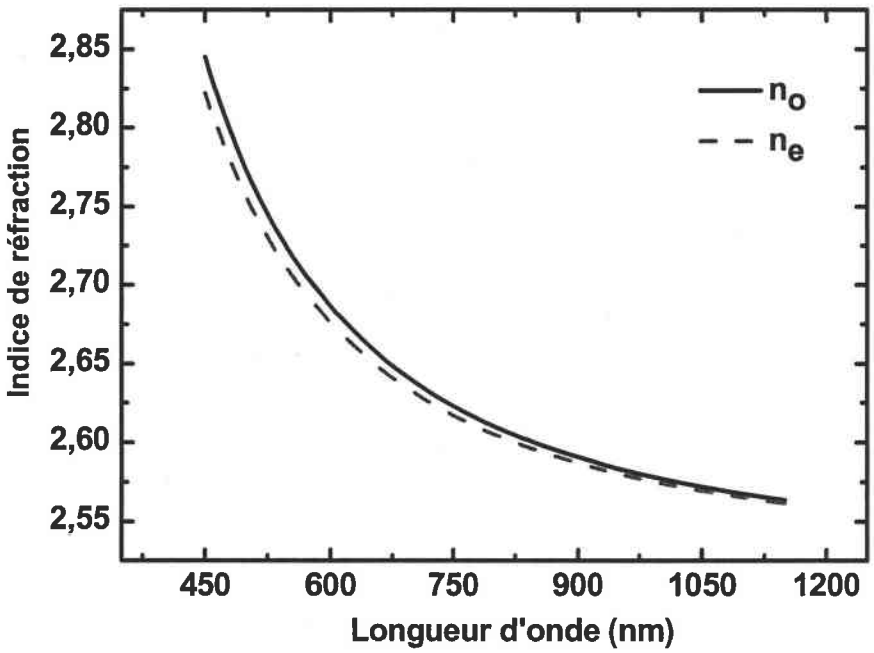


Figure V-24 : équation de Sellmeier de $PbTiO_3$.

Cette courbe constitue la base théorique pour les calculs d'accord de phase qui suivent.

IV.2.2 Accord de Phase par Biréfringence (APB)

En pratique, l'accord de phase est délicat à réaliser dans les cristaux du fait qu'ils n'ont pas en général les mêmes indices de réfraction dans les deux polarisations TE et TM (cf. équation de Sellmeier et graphe correspondant). La méthode la plus simple consiste à utiliser la biréfringence naturelle qui existe dans les matériaux uniaxes ou biaxes (puisque par définition ils possèdent 2 ou 3 indices de réfraction différents respectivement) pour compenser la différence des indices de réfraction due à la dispersion aux deux longueurs d'onde en question. Le but de cette méthode est de trouver des directions de propagation à l'intérieur du cristal pour que l'indice ordinaire à une fréquence donnée soit égal à l'indice extraordinaire correspondant à l'autre fréquence, c'est-à-dire tel que :

$$n_e^{2\omega} = n_o^{\omega}.$$

où $n_e^{2\omega}$ est l'indice extraordinaire de l'onde doublée en fréquence

n_o^{ω} est l'indice ordinaire de l'onde fondamentale

En partant des équations de Sellmeier données précédemment, nous avons « modifié » la courbe représentant l'indice de réfraction extraordinaire, puisque le matériau est uniaxe négatif ($n_e<n_o$). De plus, rappelons qu'il est nécessaire de rester dans le domaine de validité de l'équation de Sellmeier (entre 450 et 1150 nm) lorsque l'on trace les courbes permettant l'accord de phase par biréfringence. Ainsi ces courbes sont tracées (Figure V-25) entre 900 et 1150 nm afin de rester dans le domaine de validité (après doublage de fréquence, cette plage de longueurs d'onde est comprise entre 450 et 575 nm).

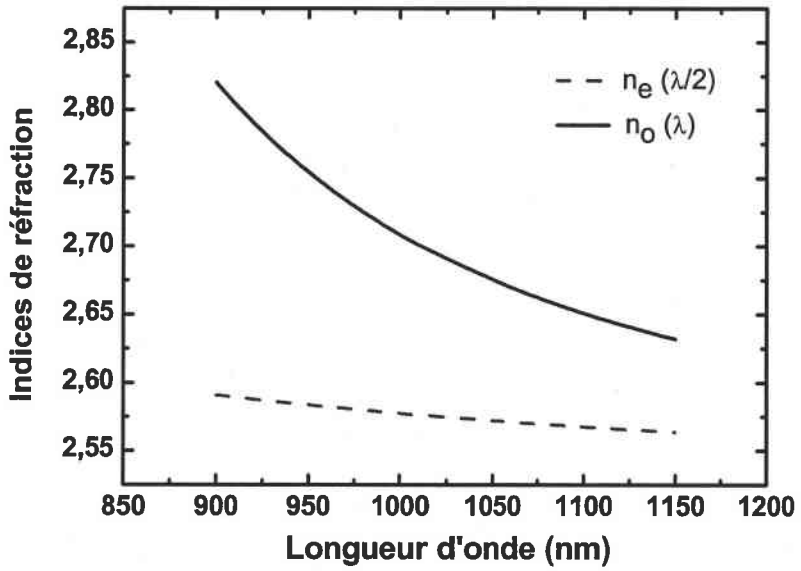


Figure V-25 : accord de phase par biréfringence pour $PbTiO_3$.

D'après la Figure V-25, il n'existe pas d'intersection entre les deux courbes dans la gamme de longueurs d'onde définie. Ceci signifie qu'il n'existe pas de longueur d'onde d'accord de phase. L'accord de phase par biréfringence n'est pas possible dans le cas du titanate de plomb, du fait de la trop faible biréfringence de ce matériau (différence entre les indices : 0,009)

Après avoir étudié la faisabilité de l'accord de phase par biréfringence, qui est la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour réaliser la génération de second harmonique, nous allons procéder de même pour les deux autres méthodes permettant la GSH.

IV.2.3 Le Quasi Accord de Phase (QAP)

Le principe du quasi accord de phase consiste à utiliser un matériau constitué d'un empilement alterné de domaines de sorte que l'on change le signe de la non-linéarité à chaque longueur de cohérence. Le QAP n'est réalisable de ce fait que sur des matériaux ferroélectriques. On introduit ainsi un déphasage de π à chaque interface qui vient exactement compenser le déphasage $\Delta k L_C = \pi$ résultant de la propagation. En pratique, le renversement du $\chi^{(2)}$ résulte de l'inversion de domaines ferroélectriques.

La Figure V-26 représente l'intensité de GSH en fonction de l'accord de phase et notamment dans le cadre du quasi accord de phase.

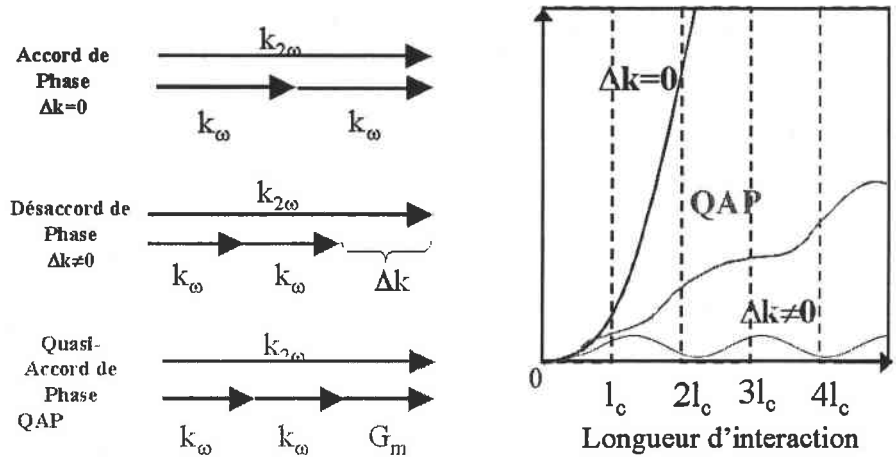


Figure V-26 : intensité de GSH générée en fonction de l'accord de phase.

Pour réaliser le QAP, il est nécessaire d'inverser périodiquement les domaines ferroélectriques du matériau. Pour cela, nous avons dans un premier temps effectué des calculs théoriques avec l'aide de Brice Vincent afin de connaître la périodicité du pas à renverser en prenant comme longueur d'onde fondamentale d'excitation 3 valeurs arbitraires : 900 nm, 1500 nm et 2000 nm. Les valeurs données dans le Tableau V-20 sont celles d'un pas de réseau qui correspondent en fait à la largeur de deux domaines.

Polarisation (onde ω – onde 2ω)	900 nm	1500 nm	2000 nm
TM - TM	120 nm	3,81µm	12,82 µm
TM - TE	100 nm	3,49µm	11,86 µm
TE - TM	129 nm	3,87 µm	12,98 µm
TE - TE	103 nm	3,5 µm	12,00 µm

Tableau V-20 : pas nécessaire suivant les interférences pour des longueurs d'onde de 900, 1500, et 2000 nm.

A 900 nm, longueur d'onde fondamentale susceptible de générer un faisceau laser bleu, il est nécessaire de réaliser des pas de l'ordre de 0,1 µm (Tableau V-20). En d'autres termes, le renversement des domaines doit être effectué sur des plages d'environ 0,05 µm. Technologiquement, cette largeur de pas n'est pas encore réalisable aujourd'hui. Il y a trois ans, nous pouvions penser qu'au vu des avancées technologiques, ces largeurs de pas auraient pu être réalisées expérimentalement. A l'heure actuelle, les renversements périodiques sont de l'ordre de 1 µm voire 0,5 µm dans le meilleur des cas.

Si le QAP reste théoriquement envisageable sur des guides d'onde de $PbTiO_3$, les méthodes expérimentales actuelles n'en permettent pas sa réalisation. L'accord de phase par dispersion modale est la dernière technique que nous avons envisagée et qui ne s'applique qu'au doublage de fréquence sur des films minces.

IV.2.4 Accord de phase par dispersion modale (APDM)

Comme nous l'avons vu, dans le paragraphe V.2.2. consacré à l'APB, les ondes fondamentale et harmonique doivent remplir la condition dite d'accord de phase, c'est à dire que l'indice vu par l'une ou l'autre doit être le même, ou que ce désaccord doit être compensé par l'utilisation d'une structure périodiquement polarisée (QAP). Or différents modes peuvent se propager dans un guide d'onde. Chacun de ces modes est caractérisé par son indice effectif. L'accord de phase par dispersion modale consiste à mettre en phase les modes guidés à la pulsation ω et 2ω de telle sorte à égaliser les indices effectifs vus par ces deux ondes. Cependant, il convient de rappeler que l'efficacité de conversion est différente suivant l'interaction considérée et ceci à cause de la valeur de l'intégrale de recouvrement qui varie beaucoup. On sait par exemple que les interactions entre les modes d'ordre pair et impair sont fortement défavorisées. De plus, les pertes augmentent fortement en fonction de l'ordre du mode et on peut faire l'hypothèse que l'interaction privilégiée dans les guides est presque toujours celle entre les modes d'ordre 0.

L'accord de phase par dispersion modale consiste physiquement, à se placer sur un mode d'ordre déterminé, dans une polarisation choisie (TE ou TM) ainsi qu'à une longueur d'onde considérée. L'onde ainsi formée à 2ω peut avoir les deux polarisations possible (TE et TM), d'où la nécessité d'envisager les 4 combinaisons possibles (TE(ω)-TE(2ω) ; TE(ω)-TM(2ω) ; TM(ω)-TM(2ω) et TM(ω)-TE(2ω)).

Nous avons réalisé les simulations correspondantes aux différentes polarisations possibles de l'onde fondamentale et de l'harmonique pour un guide de 600 nm d'épaisseur, épaisseur prise dans un premier temps, au vu des bonnes propriétés optiques de l'échantillon PT 75. Les courbes obtenues sont présentées ci-après, suivies d'un tableau dans lequel sont indiquées en gras les interactions possibles dans le domaine de validité de l'équation de Sellmeier (450 nm-1150 nm) et dans celui de transparence du $PbTiO_3$, soit, entre 900 et 1150 nm. Les simulations ont été réalisées pour les cas suivants :

- TE(ω)-TE(2ω) Figure V-27 et Tableau V-21
- TE(ω)-TM(2ω) Figure V-28 et Tableau V-22
- TM(ω)-TM(2ω) Figure V-29 et Tableau V-23
- TM(ω)-TE(2ω) Figure V-30 et Tableau V-24

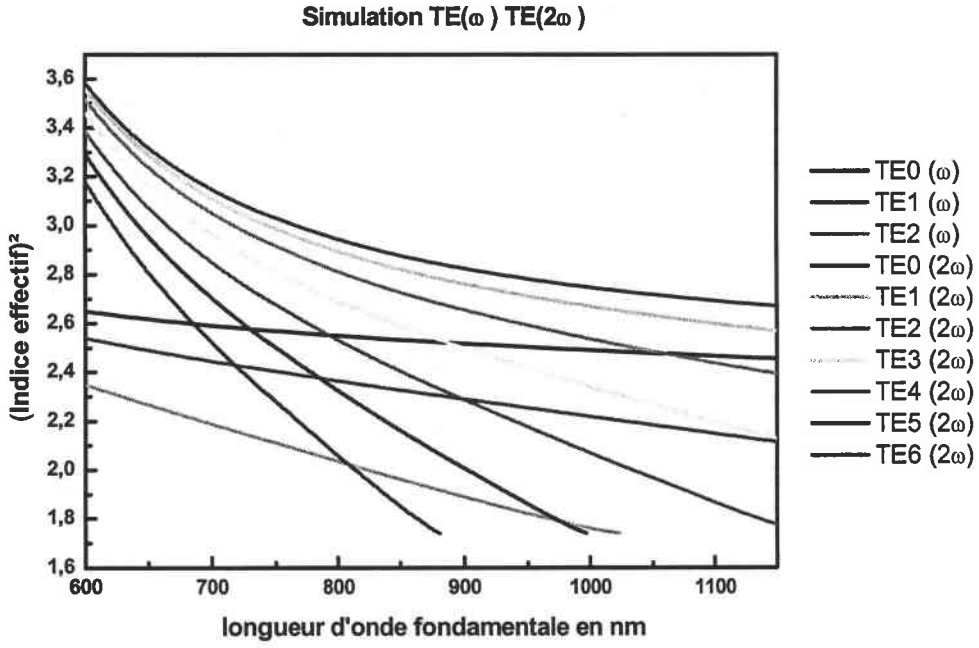


Figure V-27: dispersion des indices effectifs TE(ω) TE (2ω).

Mode fondamental (w)	Mode harmonique (2w)	Longueur d'onde (nm)	Indice effectif
TE_0	TE_6	685	2,6032
	TE_5	730	2,5779
	TE_4	792	2,5531
	TE_3	887	2,5215
	TE_2	**1061**	**2,4752**
TE_1	TE_6	719	2,4295
	TE_5	784	2,3771
	TE_4	896	2,2933
TE_2	TE_6	807	2,0265
	TE_5	**978**	**1,7854**

Tableau V-21 : accord de phase possible TE(ω)-TE(2ω).

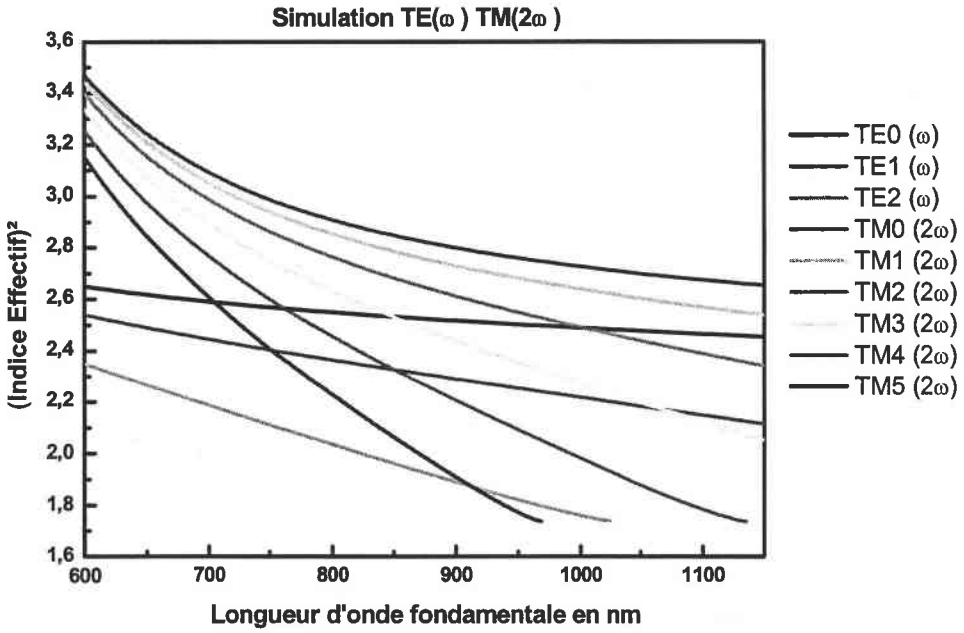


Figure V-28 : dispersion des indices effectifs TE(ω) TM (2ω).

Mode fondamental (w)	Mode harmonique (2w)	Longueur d'onde (nm)	Indice effectif
TE_0	TM_5	704	2,5898
	TM_4	762	2,5646
	TM_3	849	2,5334
	TM_2	**1002**	**2,4898**
TE_1	TM_5	750	2,4040
	TM_4	851	2,3263
	TM_3	**1065**	**2,1737**
TE_2	**TE_5**	**911**	**1,8748**

Tableau V-22 : accord de phase possible TE(ω)-TM(2ω).

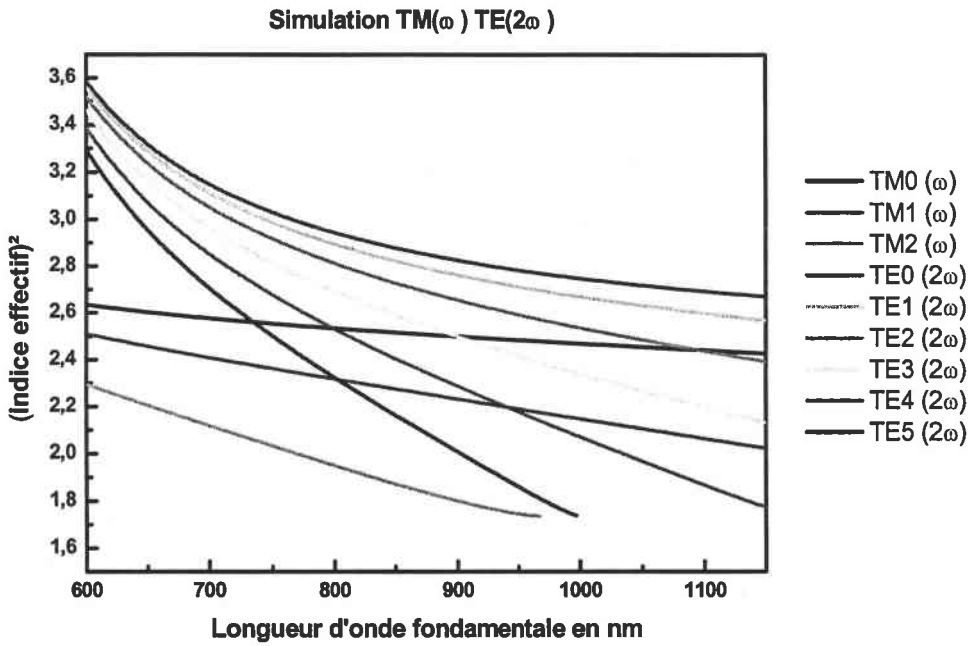


Figure V-29: dispersion des indices effectifs TM(ω) TE (2ω).

Mode fondamental (w)	Mode harmonique (2w)	Longueur d'onde (nm)	Indice effectif
TM_0	TE_5	734	2,5618
	TE_4	798	2,5356
	TE_3	**897**	**2,5009**
	TE_2	**1094**	**2,4426**
TM_1	TE_5	802	2,3170
	TE_4	**939**	**2,1989**

Tableau V-23 : accord de phase possible TM(ω)-TE(2ω).

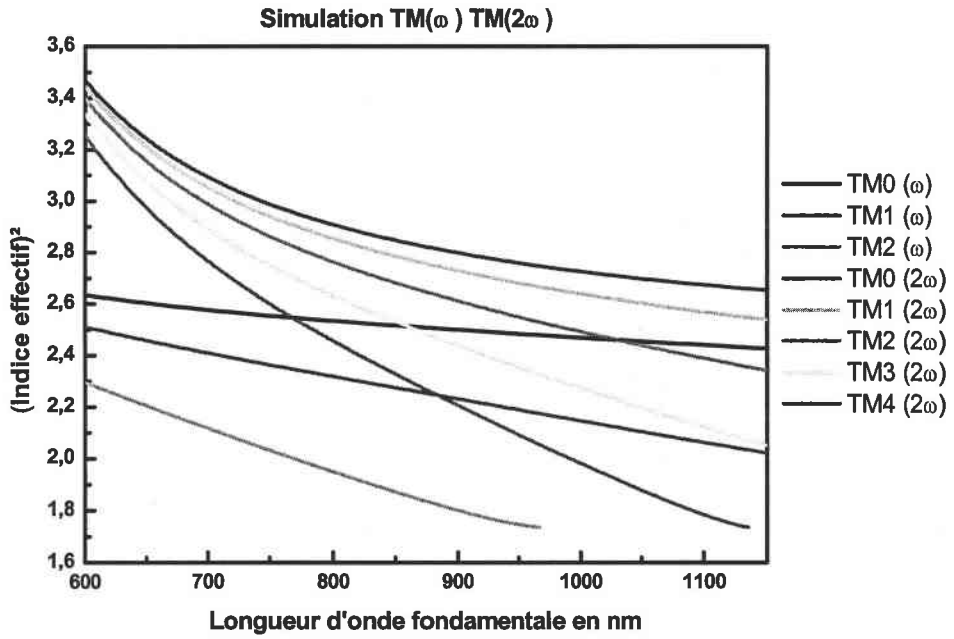


Figure V-30: dispersion des indices effectifs TM(ω) TM (2ω).

Mode fondamental (w)	Mode harmonique (2w)	Longueur d'onde (nm)	Indice effectif
TM_0	TM_4	767	2,5478
	TM_3	860	2,5133
	TM_2	**1031**	**2,4603**
TM_1	TM_4	883	2,2467

Tableau V-24 : accord de phase possible en TM(ω)-TM(2ω).

Les différentes interactions possibles sont regroupées pour chaque cas envisagé dans le Tableau V-25 qui suit.

Mode fondamental : polarisation et ordre du mode	Mode harmonique : polarisation et ordre du mode	Longueur d'onde d'accord de phase (nm)	Indice effectif	Intérêt
TE_0	TE_2	1061	2,4752	Non
TE_2	***TE_5***	***978***	***1,7854***	***Oui***
TE_0	TM_2	1002	2,4898	Non
TE_1	TM_3	1065	2,1737	Non
TE_2	***TM_5***	***911***	***1,8748***	***Oui***
TM_0	***TE_3***	***897***	***2,5009***	***Oui***
TM_0	TE_2	1094	2,4426	Non
TM_1	***TE_4***	***939***	***2,1989***	***Oui***
TM_0	TM_2	1031	2,4603	Non

Tableau V-25: longueurs d'onde d'accord de phase possibles par dispersion modale.

D'après le Tableau V-25, quatre possibilités d'accord de phase par dispersion modale sont possibles au voisinage de 980 nm. Ces quatre longueurs d'onde fondamentales : 978 ; 911 ; 897 et 939 nm généreraient un faisceau dans le domaine visible de la couleur bleue. Cependant, nous savons par delà la théorie, que les interactions entre des modes d'ordre différent et qui plus est, élevé (supérieur à 1 ou 2), ne sont pas réalisables ou ne permettent

pas de générer un faisceau assez puissant pour pouvoir être détecté et utilisé. Ainsi, le doublage de fréquence par dispersion modale permettant la génération d'un laser bleu n'est pas envisageable.

IV.2.5 Bilan

Trois méthodes permettant la génération de second harmonique ont été étudiées : l'accord de phase par biréfringence, le quasi accord de phase et l'accord de phase par dispersion modale. Dans le cas de l'APB, il n'existe pas de longueur d'onde d'accord de phase. Les longueurs d'onde d'accord de phase obtenues par l'APDM ne sont pas exploitables car les interactions envisagées laissent prévoir une efficacité de conversion trop faible. Enfin, la génération de second harmonique par QAP, est possible mais limitée à l'heure actuelle par les avancées technologiques en matière de renversement de domaines. Cela étant, la caractérisation mécanique des couches ainsi élaborées a été réalisée par nanoindentation.

V. Nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique. Il nous a paru important de réaliser des essais sur les couches élaborées, puisque la réalisation de structures performantes et fiables dans le temps passe par une bonne résistance mécanique du matériau. La nanoindentation permet de remonter principalement au module de Young et à la dureté des films. Les résultats présentés ci-après sont le fruit d'une collaboration récemment mise en place entre le LSMCL et le laboratoire Henri Tudor au Luxembourg. L'étude est actuellement poursuivie.

Les résultats présentés concernent deux échantillons : les échantillons PT91 et PT92. L'échantillon PT91 a été réalisé à 650°C sous 0,14 mbar d'oxygène (14 Pa). Il présente une structure biphasée (Figure V-31) composée de phase perovskite majoritairement orientée selon l'axe « a » et la phase pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$. L'échantillon PT92 a été réalisé à 700°C sous 0,3 mbar d'oxygène et présente quant à lui une structure perovskite pure orientée majoritairement selon l'axe « c » (Figure V-31).

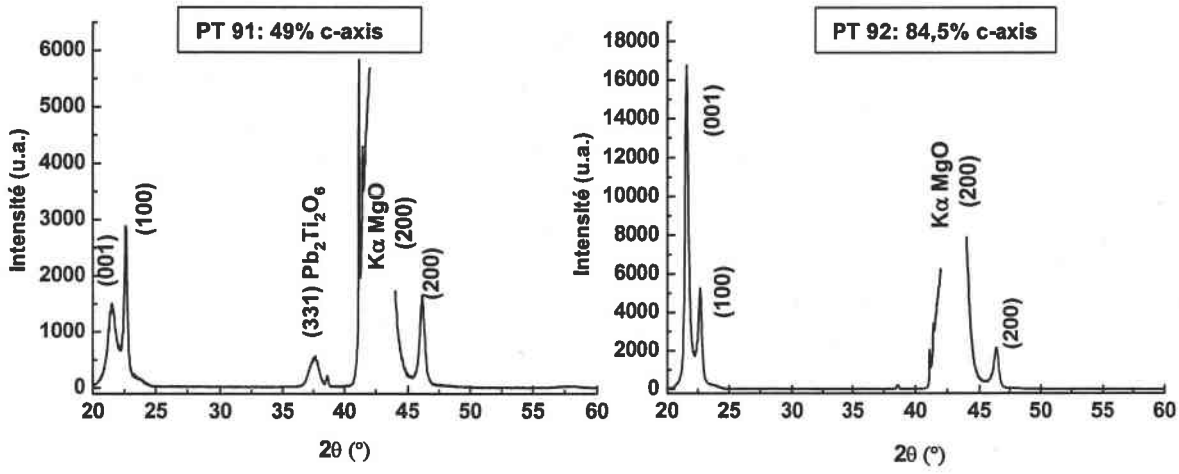


Figure V-31: diagramme de diffraction X des échantillons PT91 et PT92.

V.1. Module de Young et dureté : définitions

➢ *Module de Young*

Ce module représente un rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif). Celle-ci est constante tant que la déformation est petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. Cette constante est le module de Young ou module d'élasticité longitudinal. La loi d'élasticité est la loi de Hooke :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

avec σ : la contrainte

E : le module de Young ou d'élasticité

ε : la déformation

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale du matériau (il doublerait donc cette longueur) si on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt bien avant que cette valeur ne soit atteinte. Le coefficient de Poisson - ν - traduit le rapport entre l'allongement transversal et l'allongement longitudinal. Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide.

➢ *Dureté*

La dureté est la capacité que possède un matériau à résister à la déformation. On la détermine au moyen d'essais normalisés (Brinell, Vickers, Rockwell) en mesurant la profondeur de l'empreinte faite par un poinçon. La dureté est symbolisée par la lettre H.

V.2. Mesures et résultats

V.2.1 Démarche expérimentale

Contrairement au matériau massif généralement étudié, lorsqu'une analyse mécanique est réalisée sur un système de type « film mince sur substrat », les mesures peuvent être assimilées à des mesures « composites ». En effet, le substrat sur lequel est déposé le film mince va influencer les résultats. Plus l'indentation est profonde, plus la contribution du substrat est importante.

Ainsi, les propriétés mécaniques (X = Module d'élasticité (E) ou Dureté (H)) mesurées par nanoindentation correspondent aux propriétés du matériau dans une zone de déformation (demi-cercle sur la Figure V-32).

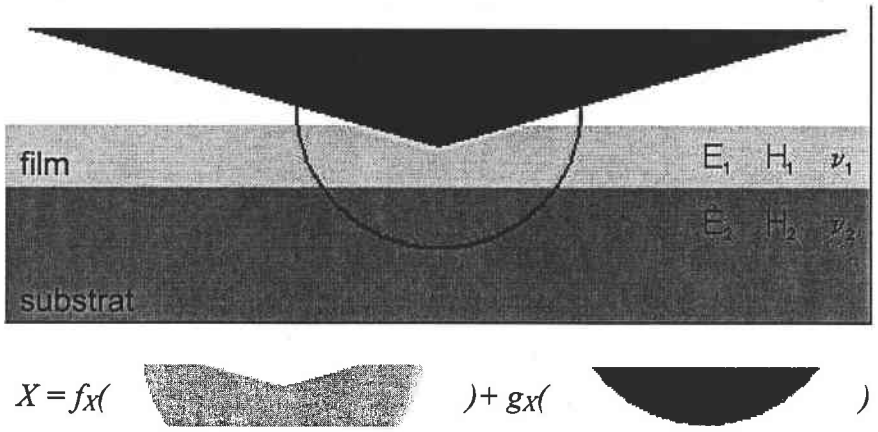


Figure V-32 : schéma de l'indentation d'une couche – Zone de déformation et influences de la couche et du substrat.

Dans le cas d'un système couche (propriétés mécaniques E_1, H_1 et ν_1) – substrat (propriétés mécaniques E_2, H_2 et ν_2), la zone de déformation peut contenir une partie de la couche et une partie du substrat. Les propriétés peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$E(h) = f_E(E_1,h) + g_E(E_2,h)$$
$$H(h) = f_H(H_1,h) + g_H(H_2,h)$$

Il est généralement difficile de connaître les fonctions f_X et g_X. On sait cependant que l'on doit avoir en tout point :

$$min(E_1,E_2) \leq E \leq max(E_1,E_2)$$
$$min(H_1,H_2) \leq H \leq max(H_1,H_2)$$

Les mesures sur les échantillons PT91 et PT92 ont été effectuées dans cette configuration. De ce fait, plusieurs précautions doivent être prises dans l'exploitation des données.

- Les propriétés mécaniques mesurées sont composites. Soit X (*E* ou *H*) une propriété mécanique, nous aurons pour de tels systèmes :
  - Si $X_{couche} > X_{substrat}$ alors $X_{couche} > X_{système} > X_{substrat}$
  - Si $X_{couche} < X_{substrat}$ alors $X_{couche} < X_{système} < X_{substrat}$
- Trois paramètres sont à prendre en compte : la propriété mécanique du substrat, la propriété mécanique de la couche et son épaisseur. Des modèles ont été développés afin de relier les trois paramètres et ainsi en obtenir un à partir des deux autres. Cependant, ces modèles sont propres à chaque système film/substrat. Pour le moment, nous n'avons pas encore trouvé le modèle utilisable pour le système $PbTiO_3$/MgO.
- Pour les métaux, l'influence du substrat est supposée négligeable si la profondeur d'indentation est inférieure à 1/10 de l'épaisseur de la couche. Cette règle est empirique et n'est pas forcement bien adaptée aux matériaux considérés.
- Les modèles sont développés pour déterminer les modules de Young réduits des matériaux. Il est donc nécessaire de connaître les coefficients de Poisson des deux matériaux. Le coefficient de Poisson du MgO est de 0,18 et celui du $PbTiO_3$ est compris entre 0.25 et 0.35. Les données bibliographiques sont rares concernant le $PbTiO_3$ car celles-ci sont assez difficiles à obtenir sur les céramiques.

Les mesures réalisées ont été effectuées sans étude préalable des films par RBS. De ce fait, l'épaisseur de la couche est estimée en fonction des conditions de croissance à environ 100 nm. Compte tenu de cette épaisseur, la pointe de l'indenteur se situe dans le substrat de MgO lorsque la décharge commence. Chaque expérience est réalisée 10 fois à 10 µm d'intervalle. Les valeurs aberrantes sont éliminées.

V.2.2 Substrat de MgO

Les mesures ont été réalisées dans un premier temps sur un substrat de MgO « nu », poli une face, typiquement utilisé lors des expériences de PLD. Ce substrat constitue la première référence dans notre étude, puisqu'il constitue la base d'un système $PbTiO_3$/MgO. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-33.

MgO – Module d'élasticité *MgO – Dureté*

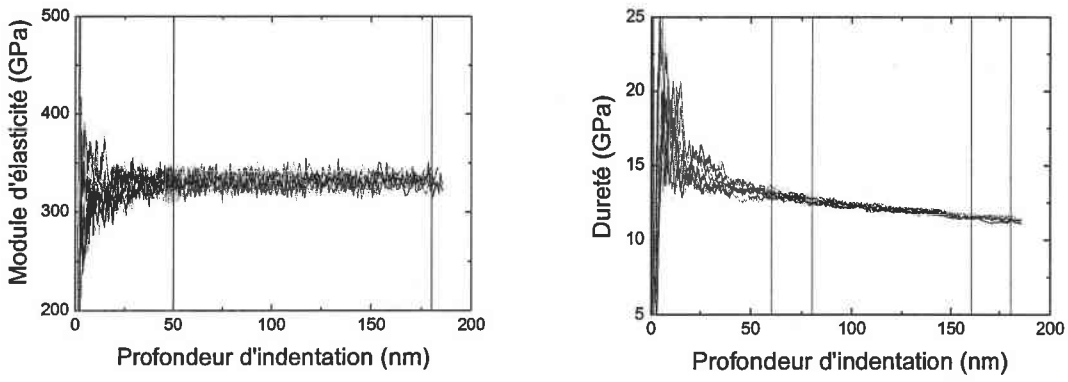


Figure V-33 : courbes du Module d'élasticité et de dureté du MgO.

Pour chaque courbe les résultats sont moyennés sur un intervalle donné. Les valeurs reprises dans le Tableau V-26 correspondent à la moyenne et à l'écart type de ces moyennes.

Propriétés	Intervalle	Moyenne	Ecart type	
Module d'élasticité *E* (GPa)	50-180 nm	331	3	1%
Dureté *H* (GPa)	60-80 nm	12,8	0,2	2%
	160-180 nm	11,5	0,1	1%

Tableau V-26 : valeurs moyennes du Module d'élasticité et de dureté du MgO.

Les résultats sont assez homogènes, surtout à partir d'une certaine profondeur (80 nm pour le module d'élasticité et 120 nm pour la dureté). Les écarts dans les premiers nanomètres peuvent s'expliquer par la combinaison de plusieurs effets :

- l'effet ISE (« Indentation Size Effect »). Il est nécessaire que des dislocations se forment pour que la pointe s'enfonce correctement dans le matériau. Ainsi la

dureté est surévaluée lors des premiers nanomètres. Cet effet est dû à la fois à la technique et au matériau.

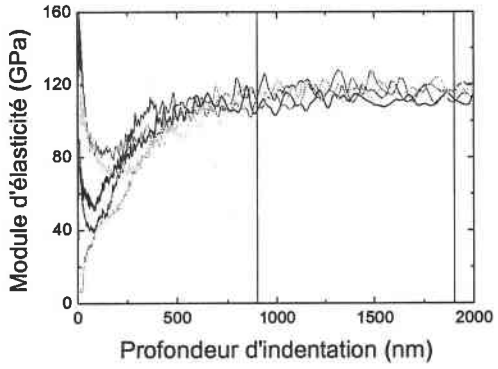
- l'effet dû à l'état de surface du matériau : si le matériau n'est pas homogène en surface ceci entraîne des propriétés mécaniques variant avec la profondeur. L'inhomogénéité peut être topographique ou de composition. La rugosité des échantillons n'est pas très marquée, mais elle peut influencer les mesures compte tenu des (faibles) profondeurs considérées. On peut aussi supposer que le polissage subi par les échantillons modifie les premiers nanomètres.
- l'effet du taux de déformation : on travaille à un taux de chargement constant ce qui se traduit par un chargement et un déplacement exponentiel. Un chargement linéaire en début de charge est nécessaire à cause de la discontinuité de l'équation différentielle du taux de déformation en P(0) = 0. Ce chargement mixte entraîne un taux de déformation qui change de manière significative avec le chargement. Chaque matériau répond différemment à cette sollicitation, ce qui peut entraîner des différences dans la mesure des propriétés mécaniques.
- enfin, l'effet du CSM : on superpose un signal harmonique sinusoïdal au signal de chargement. Dans notre cas, le signal est imposé en déplacement (déplacement harmonique de 1 nm) et à une fréquence donnée (75 Hz). En mesurant le déphasage entre le signal harmonique de déplacement et celui de charge, on déduit la raideur de contact harmonique et ainsi les propriétés mécaniques (module d'élasticité et dureté) en continu en fonction de la profondeur. Lorsque la pointe entre en contact avec le matériau indenté, ce signal est perturbé et le déplacement harmonique chute. Il faut un certain temps pour que le déplacement harmonique retrouve sa valeur de consigne. Ce retard se traduira sur les propriétés mécaniques mesurées.

Le module de Young trouvé dans la littérature est compris entre 250 et 300 GPa et la dureté est de 9 GPa. Les valeurs obtenues du module de Young (331 GPa) et de la dureté (~12 GPa) du monocristal de MgO sont donc proches des valeurs théoriques.

V.2.3 Cible $PbTiO_3$

Les résultats concernant la cible céramique (2ème référence dans le système couche/substrat) de titanate de plomb sont présentés sur Figure V-34 et dans le Tableau V-27.

$PbTiO_3$ – Module d'élasticité



$PbTiO_3$ – Dureté

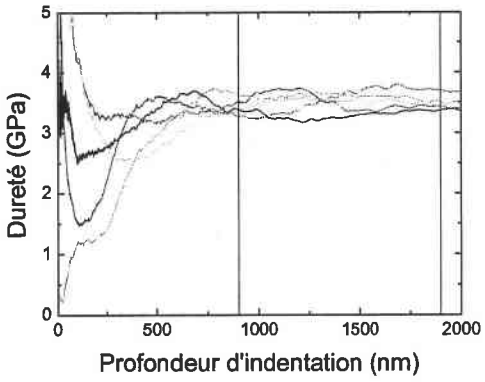


Figure V-34 : courbes du Module d'élasticité et de dureté de la cible $PbTiO_3$.

Propriétés	Moyenne	Ecart type	
Module d'élasticité (GPa)	115	3	2%
Dureté (GPa)	3,5	0,1	4%

Tableau V-27 : valeurs moyennes du Module d'élasticité et de dureté du PbTiO3 cible.

Pour chaque courbe les résultats entre 900 et 1900 nm sont moyennés. Les valeurs sont à nouveau reprises dans le Tableau V-27 correspondant à la moyenne et à l'écart type de ces moyennes. Les courbes obtenues présentent une dispersion importante entre 0 et 1500 nm. Cette dispersion peut être majoritairement attribuée à la rugosité de surface de la cible polie au papier de verre.

V.2.4 Echantillons PT91 et PT92

Les courbes obtenues pour les échantillons PT91 et PT92 sont présentées sur la Figure V-35.

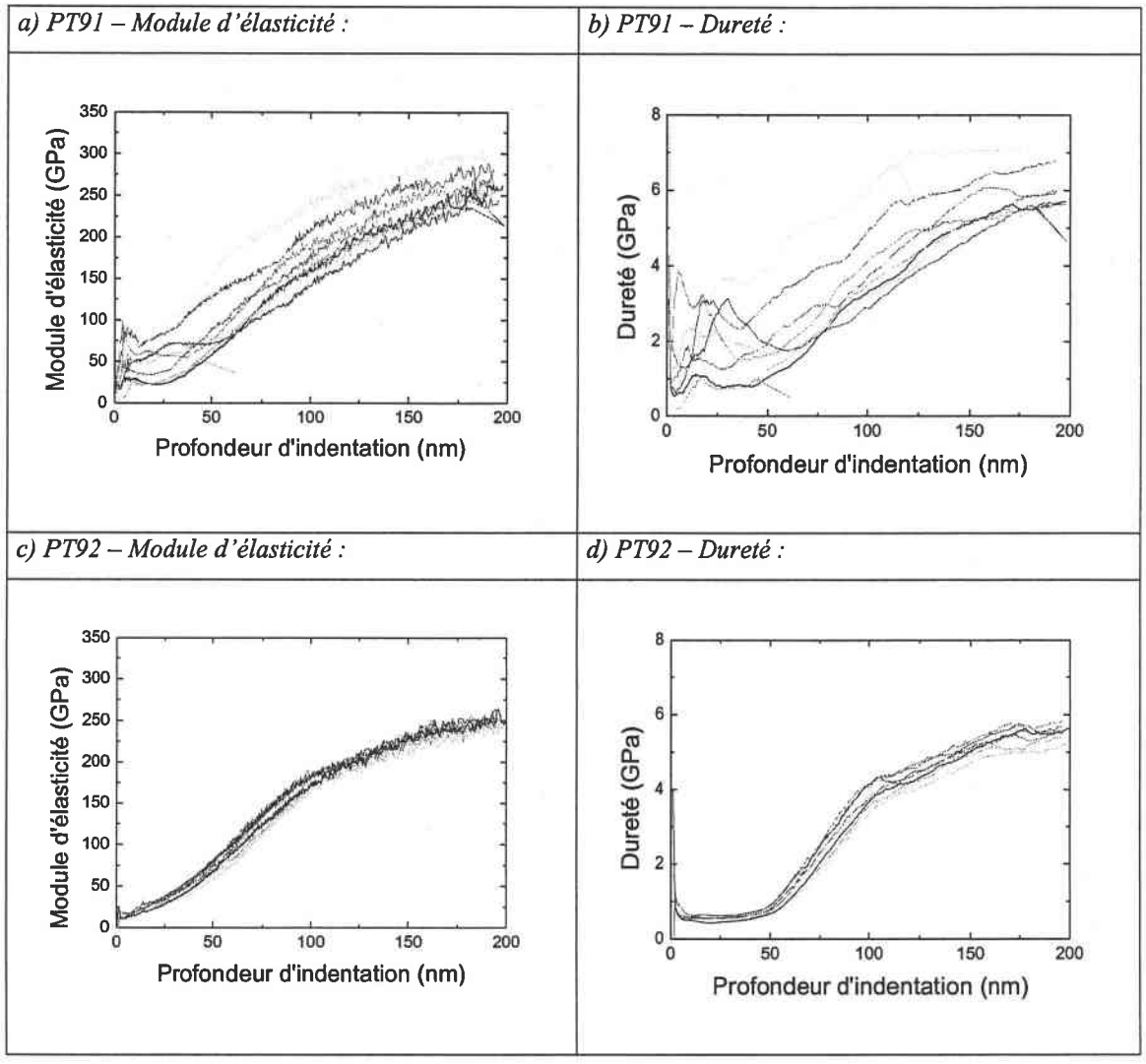


Figure V-35 : courbes du Module d'élasticité (a) et c)) et de dureté (b) et d)) des échantillons PT91 et PT92.

Lorsque la pointe se trouve à 180 nm de profondeur, on peut estimer qu'elle se situe dans le substrat puisque l'épaisseur supposée de la couche est de l'ordre de 100 nm. Les propriétés mécaniques des PT91 et PT92 sont égales respectivement à E_{PT91} = 258 ± 20 GPa, H_{PT91} = 5,9 ± 0,6 GPa et E_{PT92} = 242 ± 6 GPa et H_{PT92} = 5,4 ± 0,2 GPa. Ces valeurs sont encore assez éloignées de celles du MgO, bien que l'extrémité de la pointe est supposée être en contact avec MgO. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cela :

- la couche est plus épaisse que supposée. Cette hypothèse peut être vérifiée par une analyse RBS.

- la pointe n'a pas perforé la couche mince et il reste de la couche sous la pointe. Cette hypothèse peut être vérifiée par une étude AFM dans l'empreinte résiduelle de l'indentation (Figure V-36).

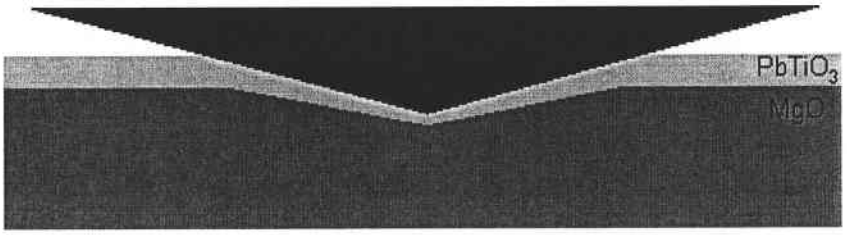


Figure V-36 : schéma de l'indentation d'une couche lorsque la pointe n'a pas perforé le film.

- même si l'extrémité de la pointe est dans le substrat MgO, la pointe est toujours en contact avec la couche mince (Figure V-37).

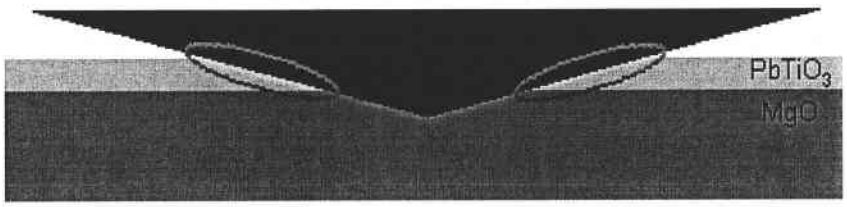


Figure V-37 : schéma de l'indentation d'une couche lorsque la pointe a perforé le film.

Les propriétés mesurées sont reliées à des zones de déformations elles mêmes reliées au contact pointe-échantillon. Dans le cas d'un système couche/substrat, la mesure sera donc toujours composite quelle que soit la profondeur d'indentation. Cependant la mesure tendra vers celle du substrat lorsque le rapport profondeur d'indentation sur épaisseur de la couche augmentera. Dans notre cas, il est estimé à 2, ce qui est insuffisant pour supposer l'influence de la couche négligeable. C'est cette troisième hypothèse qui est la plus vraisemblable et la plus importante.

Les valeurs maximales de module d'élasticité et de dureté (E_{max} = 341 GPa et H_{max} = 8,6 GPa) sont atteintes en fin de charge, ce qui laisse supposer que l'influence de la couche est encore présente même pour un rapport h/t (h – profondeur d'indentation et t – épaisseur de la couche) proche de 20. La valeur du module d'élasticité est égale à celle de MgO alors que celle de la dureté est encore bien différente. Cette observation s'explique par le fait que les zones de déformations reliées au module d'élasticité et à la dureté sont différentes (Figure V-38). Celle reliée au module d'élasticité est plus étendue que celle reliée à la dureté, l'influence de la couche reste donc plus importante pour la dureté pour de grandes profondeurs.

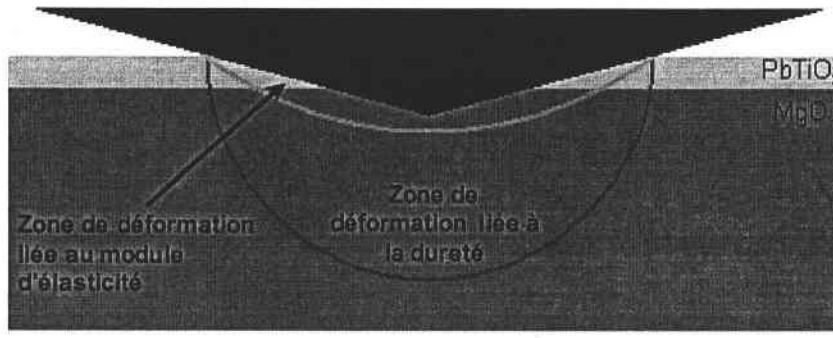


Figure V-38 : zones de déformation d'une couche mince.

En définitive, lorsque la pointe de l'indenteur se situe dans le substrat, les valeurs minimales du module d'élasticité et de dureté doivent être prises en compte afin de s'affranchir autant que possible de l'influence du substrat. Pour des raisons techniques (couche fine et limite de l'appareil), nous avons choisi de donner les propriétés à 20 nm (Tableau V-28).

Propriétés	PT 91	PT 92
Module de Young *E* (GPa)	51,4 ± 23,5	27,6 ± 3,2
Dureté *H* (GPa)	2,03 ± 0,88	0,53 ± 0,07

Tableau V-28 : valeur à 20 nm du module de Young et de la dureté des couches minces PT91 et PT92.

Les quatre courbes présentées sur la Figure V-35 et les données du Tableau V-28 amènent à un commentaire général. En effet, les courbes correspondant à l'échantillon PT92 sont moins dispersées que celles de l'échantillon PT91, ceci est valable pour le module de Young et pour la dureté. Ce phénomène est important. En effet, on peut exiger d'un matériau qu'il possède un module de Young élevé pour une certaine application. Toutefois, si le matériau répond à ce critère mais que la dispersion est trop importante, il ne sera pas utilisé et sera éliminé. Ce phénomène est sans doute dû à la structure du film, puisque le film PT92 est orienté à 85 % selon l'axe « c » et composé de phase perovskite pure alors que l'échantillon PT91 est quant à lui biphasé et orienté selon l'axe « a » à 51%. Les expériences sont actuellement poursuivies.

Au vu de la dispersion des résultats concernant l'échantillon PT91, nous avons poursuivi les mesures sur l'échantillon PT92. Elles ont été réalisées de sorte que la pointe de l'indenteur reste dans la couche tout au long de l'expérience. Jusqu'à une certaine profondeur, la zone de déformation n'atteint pas le substrat et les propriétés mesurées sont celles de la couche uniquement. Dans ce cas, on observe un palier dans les courbes des propriétés mécaniques (Figure V-39).

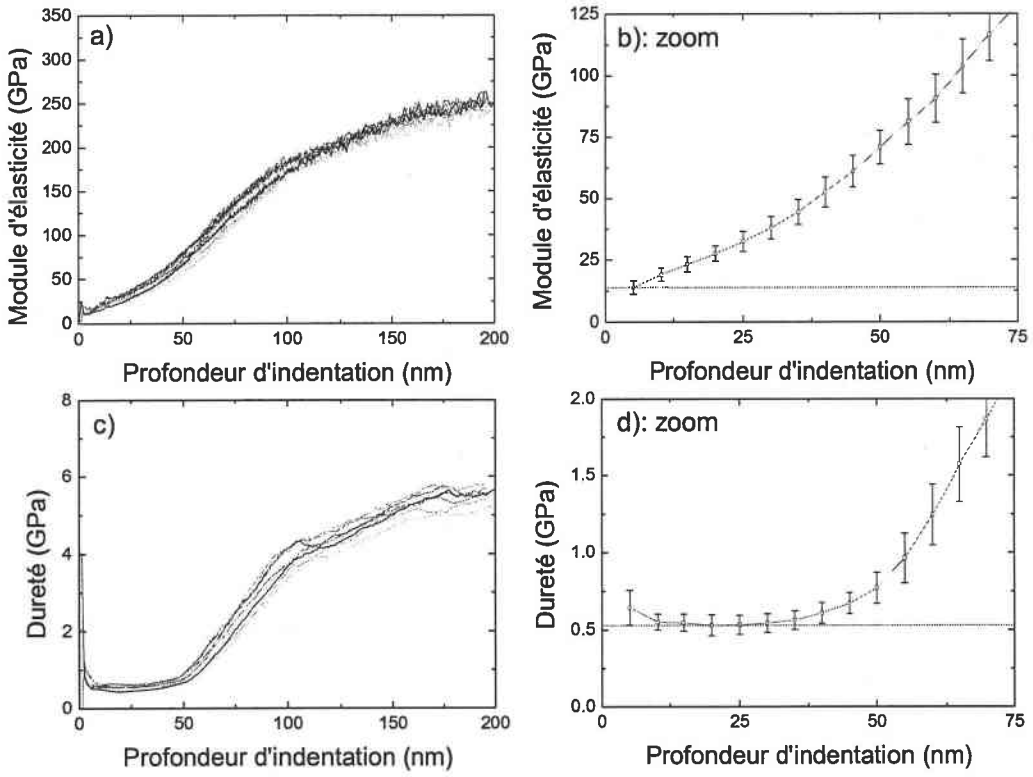


Figure V-39: module de Young (a) et b)) et dureté (c) et d)) de l'échantillon PT 92.

Le palier est nettement plus visible pour la dureté. En effet, pour le module d'élasticité, l'effet du substrat se fait rapidement sentir car la zone de déformation atteint très rapidement le substrat. Les valeurs minimales sont les suivantes :

$$H = 0{,}53 \text{ GPa}$$

$$E = 13{,}8 \text{ GPa}$$

Ces valeurs sont assez différentes de celles mesurées sur la céramique $PbTiO_3$ (H = 3,7 GPa et E = 116 GPa). Plusieurs explications peuvent être envisagées. La première implique la structure cristalline des matériaux. En effet, la cible de $PbTiO_3$ est une céramique pollycristalline, non orientée, présentant de nombreux défauts alors que les films analysés sont cristallisés, orientés et épitaxiés pouvant être assimilés par extension à un

« monocristal ». Une autre explication à envisager serait la différence de densité, de porosité etc. entre le film mince et la céramique. Enfin, l'épaisseur du film n'est peut être pas très bien adaptée à la manipulation. Les expériences concernant ces résultats préliminaires se poursuivent avec par exemple la préparation de couches plus épaisses (afin de pouvoir éliminer la contribution du substrat sur les propriétés mécaniques des films) sur substrat de MgO ou autres (silicium notamment). Une étude afin de mesurer plus précisément l'influence de la structure cristalline sur les propriétés mécaniques des couches est également envisagée.

Conclusion

Les résultats obtenus sur les couches minces de $PbTiO_3$ élaborées sur substrat de MgO (qui présente l'avantage d'une intégration possible assez aisée aux dispositifs à base de silicium) ont été présentés dans ce chapitre. L'importance de paramètres tels que la température du substrat ou la pression partielle en oxygène régnant dans l'enceinte sur la qualité cristalline des couches déposées a pu être mise en évidence. L'optimisation des conditions de croissance a ainsi conduit à la synthèse de films pouvant posséder une structure perovskite pure en s'affranchissant de la présence de phases pyrochlores. Au-delà des phases en présence, le contrôle de l'orientation cristallographique est modulable en modifiant les températures de dépôt (90% c-axis à 91% a-axis). Des relations d'épitaxie entre les films et le substrat ont pu être déterminées. D'autre part, nous avons pu mettre évidence que la qualité cristalline est déterminante et influence de manière significative les propriétés optiques des guides : indices de réfraction égaux aux indices théoriques et pertes inférieures à 1 dB/cm^{-1}, résultats inégalés jusqu'à aujourd'hui sur des films de $PbTiO_3$. Cependant, malgré l'excellente qualité de couches obtenues par PLD, l'utilisation de telles structures pour la génération d'une onde lumineuse dans le domaine de longueur d'onde du visible (et plus particulièrement dans le bleu) à partir d'une diode laser émettant à 980 nm ne pourrait être obtenue que par quasi accord de phase. Cependant cette technique ne peut encore pas être employée puisqu'elle nécessite le renversement périodique des domaines ferroélectriques avec un pas que la technologie actuelle ne peut réaliser. Enfin, nous avons également vu que la qualité cristalline des couches minces influençait leurs propriétés mécaniques, pas tant sur la valeur du module de Young ou de la dureté mais plutôt sur la dispersion des courbes d'indentation. Les courbes les moins dispersées sont celles obtenues sur le film orienté selon l'axe « c » et rendent une éventuelle utilisation future fiable quant à sa tenue dans le temps.

Références bibliographiques

[Boo 1999]: J.-H. Boo, S.-B. Lee, K.-S. Yu, W. Koh, Y. Kim, *Thin Solid Films* **341** (1999) 63.

[Boudrioua 2001] : A. Boudrioua, C. Bakhouya, J.C. Loulergue, P. Moretti, K. Polgar, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 7716.

[Chaoui 1998] : N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3888.

[Chen 1992] : X.T. Chen, H. Yamane, K. Kaya, *J.Phys. III France* **2** (1992) 1439.

[Chen 2002] : X.Y. Chen, K.H. Wong, C.L. Mak, J.M. Liu, X.B. Yin, M. Wang, Z.G. Liu, *Appl. Phys. A* **74** (2002) 703.

[Choi 1999]: W.K. Choi, S.K. Choi, H.M. Lee, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 4677.

[Cullity 1956]: B.D. Cullity, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA) 1956.

[Dogheche 1998] : E. Dogheche, B. Jaber, D. Rémiens, *Applied Optics* **37** (1998) 4245.

[Fork 1991]: D.K. Fork, F.A. Ponce, J.C. Tramontana, T.H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2294.

[Foster 1995]: C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle, *J.Appl. Phys.* **78** (1995) 2607.

[Fu 1999] : X. Fu, G. Wu, S. Song, Z. Song, X. Duo, C. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **148** (1999) 223.

[Gonzalo 1998]: J. Gonzalo, R. Gomez San Roman, C.N. Afonso, R. Perez Casero, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 487.

[Handbook of optics]: Handbook of optics 2nd edition, Vol. II, McGraw-Hill Inc., NewYork 1995.

[Iijima 1986] : K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, I. Ueda *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 361.

[Lee 1999]: J.S. Lee, B.G. Ryu, H.J. Kwon, Y.W. Jeong, H.H. Kim, *Thin Solid Films* **354** (1999) 82.

[Kang 1998]: Y.M. Kang, S.C. Bae, J.K. Ku, S. Baik, *Thin Solid Films* **312** (1998) 40.

[Kim 1998]: S. Kim, Y. Park, Y. Kang, W. Park, S. Baik, A.L. Gruverman, *Thin Solid Films* **312** (1998) 249.

[Lee 1997]: B.W. Lee, L.P. Cook, P.K. Schenck, W. Wong-Ng, C.K. Chiang, P.S. Brody, K.W. Bennett, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 509.

[Pons Y Moll 2002]: O. Pons-Y-Moll, J. Perrière, E. Millon, R.M. Defourneau, D.Defourneau, B.Vincent, A. Essahlaoui, A. Boudrioua, W. Seiler, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4885.

[Stampe 1998] : P.A.Stampe, R.J.Kennedy, Thin Solid Films **326** (1998) 63-66.

[Sung 2000]: M.M. Sung, C. Kim, C. G. Kim, Y. Kim, *Journal of crystla growh* **210** (2000) 651.

[Tabata 1991]: H. Tabata, T. Kawai, S. Kawai, O. Murata, J. Fujioka, S.-I. Minakata, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2354.

[Tabata 1994]: H.Tabata, O. Murata, T. Kawai, S. Kawai, M. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 428.

[Ulrich 1973]: R. Ulrich, R Torge, *Appl. Opt.* **12** (1973) 2901.

[Wang 1998] : J.P. Wang, Y.C. Ling, Y.K. Tseng, K.S. Liu, I.N. Lin, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 1286.

[Yoon 1995]: J.-G. Yoon, K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 20.

[Zhang 1991]: L. Zhang, P.J. Chandler, P.D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 1185.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'obtenir par ablation laser des guides d'onde de titanate de plomb pour des applications en optique non linéaire. La réalisation de telles structures passe par la maîtrise et le contrôle des conditions de croissance afin d'obtenir des couches minces présentant de bonnes qualités morpho-structurales sur des substrats intégrables à la technologie silicium.

Dans un premier temps, les films minces ont été élaborés sur substrat de quartz qui présente une bonne compatibilité avec le silicium puisqu'une couche de silice amorphe peut être aisément obtenue par oxydation thermique du silicium. Ces substrats de SiO_2/Si présentent donc des similitudes structurales de surface avec le quartz. Le quartz est surtout intéressant dans la mesure où ses faibles indices de réfraction (n_o= 1,5518 et n_e= 1,5428 à 632,8 nm) permettent le bon confinement optique d'un laser dans une structure de type guide d'onde. Ce point est vérifié puisque malgré la faible qualité cristalline des films élaborés composés de phases perovskite $PbTiO_3$ (PT) et pyrochlores $Pb_2Ti_2O_6$ et $PbTi_3O_7$, les propriétés de guidage sont démontrées. Bien que les indices obtenus par la technique de spectroscopie des lignes noires soient plus faibles de 20% par rapport aux valeurs théoriques des indices du PT massif, les mesures de pertes sont concluantes. En effet, à 632,8 nm les pertes mesurées sont de 1,2 dB/cm en polarisation TE et 1,8 dB/cm en polarisation TM. Ces pertes sont les meilleures valeurs obtenues à notre connaissance sur des couches minces de titanate plomb.

Afin de minimiser davantage les pertes obtenues pour les films polycristallins sur quartz, deux autres substrats reconnus pour la croissance de couches de $PbTiO_3$ épitaxiées pouvaient être envisagés : d'une part, le titanate de strontium (n= 2,399 ; $\Delta_a^{\vec{a}PT}$ = 0,3% et $\Delta_a^{\vec{c}PT}$ = -6,4% ; structure perovskite) et d'autre part, l'oxyde de magnésium (n= 1,735 ; $\Delta_a^{\vec{a}PT}$ = 7,6% et $\Delta_a^{\vec{c}PT}$ = 1,4%; structure cubique type NaCl). $SrTiO_3$ est le substrat le plus adapté à la croissance épitaxiale de films minces de $PbTiO_3$. Cependant, les couches minces étant destinées à des applications de type guides d'onde, un deuxième paramètre important à prendre en compte est l'indice de réfraction. La différence d'indice entre $PbTiO_3$ et MgO étant importante ($\Delta n \sim 0,93$), ce critère a été déterminant dans le choix du substrat : les couches ont ainsi été élaborées sur substrat monocristallin de MgO (100).

L'optimisation des conditions de croissance sur ce substrat permet d'obtenir des couches composées de phase perovskite pure bien cristallisées et présentant une orientation préférentielle selon l'axe « c » - perpendiculaire au plan du substrat de MgO - qui est modulable entre 58 et 90%. Il est possible d'accéder à une orientation majoritaire à 90% selon l'axe « a » mais les conditions de croissance correspondantes conduisent à la présence de phase(s) pyrochlore(s) non désirée(s) qui ne peut être éliminée. Enfin, les relations d'épitaxie démontrées sont de type PT[001]//MgO[100] ou PT[100]//MgO[100] entre les domaines « c » du film et le substrat confirmant ainsi l'excellente qualité cristalline des couches obtenues.

Nous avons également montré par les mesures de nanoindentation, que les propriétés mécaniques (module de Young *E* et dureté *H*) sont influencées par l'orientation cristalline des couches. En effet, les courbes (*E = f(profondeur d'indentation)* et *H = f(profondeur d'indentation)*) obtenues sur les couches orientées à 90 % selon l'axe « c » sont nettement moins dispersées que celles obtenues sur un échantillon biphasé (perovskite + pyrochlore) d'orientation mixte (a-axis + c-axis). Ce comportement est très intéressant puisqu'il garantit en soi la fiabilité et la tenue mécanique dans le temps des films.

L'étude alors menée en optique guidée, révèle également des différences significatives en fonction du type de couches élaborées et de leurs orientations. En effet, seul le film majoritairement orienté selon l'axe « c » (87% pour l'échantillon testé) présente des propriétés isotropes dans le plan et ses indices de réfraction sont quasi équivalents à ceux du PT massif. La très faible variation des indices de réfraction de ce film en fonction de l'angle d'inclinaison dans le plan, peut être attribuée à l'erreur expérimentale ou au faible pourcentage de domaines « a » aléatoirement distribués dans la couche. La deuxième partie de l'étude optique concernant les mesures de pertes est quant à elle prometteuse pour l'utilisation de telles structures comme guides d'onde passifs puisque les pertes sont estimées être inférieures à 1 dB/cm qui est la limite de détection de notre expérience.

Afin d'appréhender les difficultés liées aux mesures expérimentales de doublage de fréquence en configuration guidée, nous avons réalisé des simulations permettant de trouver les longueurs d'onde d'accord de phase. Trois techniques permettant le doublage de fréquence sont étudiées. Dans le cas d'un accord de phase par biréfringence, il n'existe pas de longueur d'onde permettant la génération de second harmonique dans le domaine spectral d'intérêt (entre 440 nm et 500 nm). L'accord de phase par dispersion modale permettrait de générer en théorie un faisceau laser bleu à partir d'une onde fondamentale à 978 nm, 911 nm ou 939 nm en utilisant un film de $PbTiO_3$ sur MgO de 600 nm d'épaisseur. Cependant, les interactions entre les modes considérés ne laissent pas présager une efficacité de conversion suffisante

pour une utilisation dans les dispositifs optiques. Enfin, la génération de second harmonique à partir d'une diode laser à 980 nm par quasi accord de phase dans un film de PT sur MgO périodiquement polarisé est quant à elle physiquement possible mais limitée par les avancées technologiques actuelles puisque le pas nécessaire pour le renversement des domaines ferroélectriques (100 nm) n'est pas réalisable à ce jour.

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus, la qualité cristalline et la rugosité de surface des films de PT sont suffisantes pour une utilisation en tant que guides d'onde. Même si les propriétés morpho-structurales peuvent toujours être améliorées, il est raisonnable de penser que les perspectives de ces travaux ne résident pas dans une optimisation supplémentaire des conditions de croissance. Néanmoins, les propriétés optiques non linéaires restent à démontrer et c'est à ce niveau que se situe une possible continuité de ce travail qui reste conditionné par la faisabilité de l'étape de retournement des domaines ferroélectriques. Un autre aspect d'intérêt sur ce type de couches concerne les propriétés mécaniques que nous avons commencées à aborder au travers de la détermination du module de Young et de la dureté des films et qu'il serait intéressant de poursuivre tout en examinant également les contraintes résiduelles dans de tels systèmes.

NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE

" Valorisation des compétences "

SUJET DE THESE :

" Croissance par ablation laser de films minces d'oxyde pour la réalisation de structures optiquement guidantes "

Anne ROEMER

Ecole doctorale : " Synthèses, Expériences, Simulations, Applications : de la Molécule aux Edifices Supramoléculaires " (SESAMES) (ED 412)

Directeur de Thèse : Professeur Eric Millon

Mentor ABG : Monsieur Jean-Marie Fétrot

Date probable de soutenance : Décembre 2004

SOMMAIRE

I. Cadre général de la Thèse et enjeux.....p222

- Choix du sujet et du laboratoire.....p222
- Contexte de la Thèse. p222
- Situation face à la concurrence.....p223
- LaThèse au sein du laboratoire. p224

II. Déroulement, gestion et coût du projet.....p224

- Préparation et cadrage du projet.....p224
- Conduite de projet.....p225
- Estimation du coût consolidé de ma Thèse.....p226

III. Compétences et savoir – faire.....p227

IV. Résultats et impacts de ma Thèse.....p228

V. Incidences de ma Thèse en termes d'acquis et de projet professionnel.....p229

Résumé

L'explosion des communications par voie optique a complètement révolutionné les besoins en matière de composants optiques et optoélectroniques intégrés. Le progrès dans ce domaine est incontestablement déterminé par la fabrication et la réalisation de nouveaux matériaux capables d'être utilisés pour transporter une onde lumineuse. Pour ce faire, le but de ma Thèse a été de réaliser ces matériaux sous forme de films minces. Typiquement, ces films minces ont une surface comprise entre 0,5 et 1 cm^2 et une épaisseur de 0,1 à 1.10^{-3} mm. Les films sont déposés sur un support appelé "substrat" (0,5-1 cm^2 pour 1 mm d'épaisseur environ). La technique utilisée pour réaliser ces dépôts est l'ablation laser ou "pulsed-laser deposition" (PLD). L'expérience consiste à focaliser un faisceau laser sur le matériau à déposer (la "cible") qui, sous l'action du faisceau se "vaporise". Les espèces ainsi ablatées se déposent sur le substrat, fixé en face de la cible. Cette expérience a lieu dans une enceinte en acier inox maintenue sous vide (en forme de « cocotte-minute »). De nombreux paramètres ont été optimisés, comme par exemple la pression régnant dans la chambre d'ablation, la température à laquelle le substrat a été chauffé, l'énergie du faisceau laser et cela dans le but d'obtenir des films dont la composition soit celle du matériau cible pour pouvoir être utilisés en optique.

I. Cadre général de la Thèse et enjeux

- Choix du sujet et du laboratoire

Décidée à mener une carrière dans le domaine des matériaux, je suis allée voir mon professeur de "chimie du solide" pour lui demander avis et lettres de recommandation de sorte à intégrer une école d'ingénieur ou un DESS. Par la même occasion, il m'a expliqué quelles étaient ses activités de recherche et m'a proposé un sujet de DEA qui se poursuivrait par une Thèse. Le projet m'a tout de suite passionné. Je me suis laissée le temps de la réflexion pour m'inscrire 15 jours plus tard en DEA, très motivée à l'idée d'entamer ce travail.

- Contexte de la Thèse

Ma Thèse s'inscrit dans le domaine très vaste des nanotechnologies à qui Feynman en 1959, donnait le slogan : *" smaller, faster, cheaper "*, que l'on peut traduire par toujours plus petit, plus rapide et moins cher ! Plus précisément, ce projet se situe dans le domaine des avancées technologiques en matière de télécommunication optique et son but est de miniaturiser les composants optiques.

A l'heure actuelle, il existe de nombreux lasers qui émettent généralement dans le domaine du vert ou du rouge. Les lasers bleus sont encore quasi inexistants et possèdent des propriétés différentes. Tout l'enjeu scientifique de ma Thèse réside dans le fait de réaliser un nouveau type de laser dont les caractéristiques seront adaptées aux applications voulues (la chirurgie de l'œil ne nécessite pas le même laser que celui utilisé pour la découpe de tôle). Le deuxième enjeu (technique) repose sur la miniaturisation des dispositifs. Pour cela, le but est de réaliser un film mince qui, traversé par un faisceau laser rouge serait transformé en faisceau laser bleu, le tout, tenant sur une plaque de silicium, c'est à dire, avec un encombrement minimum. La principale difficulté est d'obtenir des films minces de bonne qualité (composition, cristallinité...), élément essentiel à leur utilisation en optique intégrée. Enfin, l'enjeu économique repose sur la faisabilité à moindre coût de nouvelles sources lasers bleues. En effet, plus la longueur d'onde est courte, plus le diamètre de focalisation d'un laser est petit et plus la densité d'information que l'on peut stocker est grande. Après avoir détrôné le CD (capacité de stockage: 650Mo), le DVD (environ 4,7Go de stockage) pourrait bien se voir à son tour détrôner par le DVD "Blu-Ray Disc" (à 27Go de capacité de stockage). Grâce à ce laser bleu, c'est par exemple la perspective d'enregistrer et de lire dix heures de musique sur un disque compact. Les lasers trouvent de nombreuses applications (médecine, automobiles, gravure, technologie de l'information...), d'où l'importance de poursuivre les travaux dans ce domaine.

- Situation face à la concurrence

La concurrence dans le domaine n'est pas financière mais scientifique. En France, il existe une vingtaine de groupes utilisant la technique que nous avons employée (PLD) mais seulement deux groupes (Paris et nous) s'intéressent aux propriétés optiques des films obtenus. A l'échelle mondiale, une dizaine de groupes (espagnols, britanniques, américains et japonais) ont la même thématique de recherche. De ce fait, Il n'y a pas de réelle norme de confidentialité étant donnée que ma Thèse ne s'inscrit pas dans un projet industriel ou d'intérêt national.

- La Thèse au sein du laboratoire

Au sein du laboratoire, ma Thèse s'inscrit dans l'un des deux axes de recherche sur la synthèse et la transformation des matériaux par laser, et a été dirigée par le Professeur Eric Millon. Elle a été rejointe par d'autres projets et membres du laboratoire, notamment un Maître de Conférence, une ATER et un DEA. Le laboratoire possède depuis 1992 une

enceinte d'ablation laser, ainsi qu'un laser Nd-YAG que j'ai utilisés lors de cette étude. Depuis le début ma Thèse, le laboratoire a hérité d'une seconde enceinte d'ablation laser et grâce à des projets et demandes de financement dont E. Millon s'est occupé, l'équipe a pu se pourvoir d'un laser excimère destiné en priorité à la technique PLD.

Les recherches bibliographiques ont pu être réalisées grâce aux techniques de communication via Internet, aux revues scientifiques ou encore grâce aux banques de données auxquelles la bibliothèque de Metz est abonnée.

L'équipe matériaux-PLD du laboratoire appartient à plusieurs réseaux. Un réseau régional, sur les " matériaux fonctionnels " dans le cadre du Contrat Plan Etat Région (CPER), dont fait également partie le laboratoire MOPS de Supelec à Metz avec lequel nous avons collaboré. Au niveau national, des collaborations sont mises en place avec les unités CNRS de Jussieu Paris VI, Palaiseau et Strasbourg et avec un laboratoire de l'ENSAM Paris. Enfin, depuis peu, nous élargissons au niveau international les collaborations avec le laboratoire du Luxembourg "Henri Tudor".

II. Déroulement, gestion et coût du projet

- Préparation et cadrage du projet

Les facteurs de succès de cette Thèse ont été de natures différentes. Tout d'abord, il y a mon directeur de Thèse et ses compétences en matière d'ablation laser et films minces puis le matériel déjà présent sur le site (chambre d'ablation, laser) ainsi que les collaborations existantes au sein de l'équipe.

De la même manière que pour les facteurs de succès, les principaux facteurs à risques ont été de plusieurs types. Tout d'abord, sur le plan technique, le laser et la chambre d'ablation laser que j'ai utilisés durant ma Thèse n'est plus de première jeunesse et de ce fait, divers problèmes se sont présentés. Un autre facteur à risque se situe au niveau de la gestion du temps puisque j'y ai inclus en plus de mes activités de recherche : le monitorat, les formations du Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur (CIES) et celles de l'Ecole Doctorale SESAMES. Enfin, sur le plan scientifique, le fait de reprendre le flambeau sur un matériau qui a déjà été beaucoup étudié et notamment au sein du laboratoire, n'est pas évident car il faut beaucoup de temps, d'énergie et de persévérance afin d'améliorer ce qui a déjà été fait.

Ma stratégie pour maîtriser au maximum ces principaux facteurs a été de signaler toute défaillance aux ingénieurs du laboratoire, de m'intéresser au fonctionnement des appareils et

de mettre la main à la pâte pour être plus autonome en cas de problème. D'autre part, concernant l'enseignement, j'ai fait le choix de préparer les TD et TP chez moi le soir pour que cette autre activité empiète le moins possible sur mes activités de recherche.

Ma Thèse a pu bénéficier des collaborations déjà existantes au laboratoire, mis à part, la collaboration avec le laboratoire luxembourgeois que j'ai mise en place afin de déterminer les caractéristiques mécaniques des films obtenus. En effet, il est important de vérifier que les propriétés du film soient au moins identiques à celles du matériau sous forme massif (monocristal) et que le revêtement soit assez "dur" ou résistera bien dans le temps. Cela est important lors d'une utilisation ultérieure en optique intégrée.

- Conduite de projet

Le projet consiste à élaborer des films minces sous certaines conditions expérimentales (température, pression, énergie laser etc.). En fonction des résultats obtenus, j'ai modifié certaines conditions de dépôt, afin de faire une étude systématique des propriétés des films en fonction d'un paramètre (par exemple la température du substrat), pour avoir un film ayant la bonne composition et la bonne structure cristalline. A ce stade, des essais ont été réalisés en optique. Puis, nous avons décidé de changer de substrat pour pouvoir améliorer la cristallinité des films et ainsi diminuer les pertes optiques, paramètre essentiel afin de pouvoir récupérer un signal suffisamment intense à la sortie du guide en vue d'une utilisation ultérieure.

La fréquence des contacts avec mon directeur de Thèse s'est faite en fonction des besoins, en moyenne une fois par semaine. Avec les opticiens, les réunions ont eu lieu au moment clé de l'avancement des travaux, 2-3 fois par an. Après discussion des résultats obtenus et en vu des résultats attendus, les décisions concernant l'évolution des travaux ont été prises en accord avec mon directeur de Thèse et éventuellement les opticiens.

Au niveau national, j'ai effectué plusieurs déplacements à Paris ou au Luxembourg pour assister aux manipulations et pouvoir discuter avec nos partenaires scientifiques impliqués dans le projet. Grâce à ces discussions, j'ai pu apprendre à manipuler et exploiter au maximum les spectres issus de la rétrodiffusion des ions Rutherford ou de la diffraction X par exemple. Mais la majeure partie des relations se sont faites par mails ou téléphone.

Très exigeante envers moi-même, j'ai eu une petite perte de confiance quant aux résultats attendus par rapport à l'investissement fourni durant les deux premières années.

- Estimation du coût consolidé de ma Thèse

A la suite de mon DEA, j'ai pu bénéficier d'une allocation de recherche MENRT ainsi que d'un poste de moniteur, le tout étant estimé à environ 57 k€ brut, charges patronales incluses.

Même si ma participation à ce projet a été la principale ressource humaine, cette Thèse a été le fruit d'une importante collaboration en ce qui concerne toutes les techniques de caractérisation. Les catégories de personnel ayant de près ou de loin contribué à un instant ou à un autre à cette Thèse sont très variées : Professeur (Eric Millon), Directeur de Recherche CNRS (Jacques Perrière), Maître de Conférence (Azzedine Boudrioua), doctorants (Abdel Essahlaoui, Olivier Pons-Y-Moll, Brice Vincent), ATER (Rachel Chety-Gimondo), ingénieurs (Reine-Marie Defourneau, Gabriel Krier, Antoine Riche, David Ruch, Wilfrid Seiler, Lionel Vernex-Loset) et secrétaire (Fidelia Boninsegnia). Il est évidement très difficile d'évaluer précisément le temps que chacun m'a consacré, le tableau 1 ci-dessous est une estimation du coût global de ma Thèse charges comprises.

Origine, source de dépense	**Coût**
Allocation MENRT + monitorat	57 k€
Encadrement 1 PU2	45 k€
Personnel IATOS (Ingénieurs, secrétariat)	45 k€
Collaboration	35 k€
Entretien de matériel lourd	12k€
Consommables	1,5 k€
Frais de mission, congrès	1,5 k€
Infrastructures	7 k€
TOTAL	204 k€

Tableau 1 : estimation du coût de la Thèse charges comprises.

Le financement provient essentiellement de la dotation globale de fonctionnement (DGF) qui est délivrée par le ministère de l'éducation nationale mais elle couvre seulement une faible partie des frais de fonctionnement et d'équipement. L'autre partie du budget du laboratoire a pour origine les contrats de recherche et les expertises réalisées au laboratoire, le

budget total s'élevant à environ 200 000 euros/an. Cependant, le salaire des permanents ne rentre pas dans ce décompte puisqu'il est directement versé par l'Etat. Les principales dépenses du laboratoire résident dans l'achat de petits équipements, dans les frais de fonctionnement du laboratoire ou encore les bourses de fond de thèse. Pour l'achat de gros équipements, des subventions spécifiques sont demandées (Contrat Plan Etat Région, collectivité locale, ministère, CNRS..).

III. Compétences et savoir – faire

Durant ma Thèse j'ai acquis de nombreuses connaissances dans les domaines de l'ablation laser, des techniques du vide, de l'élaboration de films minces, des lasers et du guidage de la lumière. Mais ces connaissances ont été enrichies par celles acquises en techniques de caractérisations physico-chimiques, optiques et mécaniques des films minces : structure, composition, morphologie, indice de réfraction, dureté.

A défaut de ne pouvoir faire moi-même les différentes expériences de caractérisations physico-chimiques, j'ai acquis de nombreuses connaissances en interprétation de diagramme de diffraction X et dans le domaine de la structure cristalline, en analyse de composition des films par spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS), en morphologie de surface par microscopie à force atomique (AFM), ou encore sur les propriétés mécaniques obtenues par nanoindentation (module de Young et dureté).

Grâce à ma Thèse multidisciplinaire, j'ai également pu me former de façon pratique et théorique à l'optique, plus précisément à l'optique guidée ainsi qu'à l'optique non linéaire.

Mis à part la préparation des cours (TP et TD), l'ensemble des activités menées durant ma Thèse a été répertorié dans le tableau 2 ci-dessous en essayant de répartir ces activités en terme de pourcentage de temps passé pour chacune d'elle.

Activités menées durant ma Thèse	Pourcentage du temps total
Manipulations, expériences.	25%
Analyses des résultats et interprétations	20%
Enseignements + formations CIES obligatoires dans le cadre du monitorat + cours suivis au sein de l'ED	20%
Rédaction de publications, préparation de congrès (poster, communication orale), Thèse	15%
Bibliographie	10%
déplacement (collaboration + congrès)	10%

Tableau 2 : répartition des activités pratiquées durant la Thèse

Durant ma Thèse, je me suis également attachée à trouver des fournisseurs (cibles, substrats etc.). Par exemple, au début de ma Thèse, je réalisais moi-même les cibles. Malheureusement, leur qualité n'était pas suffisante, j'ai donc cherché quels étaient les fournisseurs, j'ai pris contact, demandé des devis pour finaliser par un achat lorsque le budget du laboratoire le permettait.

Les communications scientifiques se sont traduites en terme de publications et, dans le cadre de congrès internationaux (EMRS), par des posters et une communication orale en 2003. D'autre part, j'ai également pu présenter oralement (et toujours en anglais) mes travaux lors de la journée de l'Ecole Doctorale SESAMES (septembre 2003).

La communication est un facteur clé tant sur le plan scientifique, pour permettre à la recherche de progresser, que sur le plan humain, pour que s'instaure une relation mutuelle de confiance au sein de l'équipe. Ainsi, je n'ai pas hésité à aller trouver mes partenaires lorsque le besoin s'en est fait ressentir.

IV. Résultats et impacts de ma Thèse

Mes travaux ont conduit à 3 publications dans des revues internationales à comité de lecture, 2 posters et une communication orale lors de congrès internationaux, ce qui pour le laboratoire est valorisant et entre, non seulement dans les dossiers de contractualisation, mais également, permet de faire connaître le laboratoire en terme de notoriété.

L'équipe et les partenaires du projet ont également bénéficié des retombées en terme de publications et de communications scientifiques au sens large du terme puisque c'est avant

tout sur ce point que se fait la reconnaissance en matière de recherche. Ces retombées renforcent sans doute les liens et l'envie de travailler ensemble puisque le travail est productif. Nous sommes allés jusqu'au maximum de l'exploitation du titanate de plomb ($PbTiO_3$) en ablation laser. Nous avons obtenu d'excellents résultats, tant sur le plan de la qualité physico-chimique des films et que sur les propriétés optiques de guidage. Les meilleurs résultats obtenus jusqu'à présent sur des films minces de $PbTiO_3$, par une autre technique ont donné des pertes optiques de 2,2 dB/cm. Nous sommes descendus en dessous de 1dB/cm. Nous avons donc montré que la PLD est une technique parfaitement adaptée à l'élaboration de films minces de titanate de plomb, avec des qualités morpho-structurales et optiques inégalées jusqu'à présent.

Ma Thèse n'a pas d'incidence économique directe. Par contre, elle aura permis de faire progresser les connaissances en matière de micro et nanotechnologie. Elle s'inscrit dans la recherche à plus long terme : les avancées et découvertes ne seront par économiquement viables avant que la faisabilité des dispositifs qui en découlent ne soit validée. Si les propriétés attendues sont industriellement intéressantes, on peut estimer à une dizaine d'années le temps avant que le produit ne soit breveté et utilisé.

V. Incidences de ma Thèse en termes d'acquis et de projet professionnel

Aujourd'hui, en sortant de ma Thèse, j'ai beaucoup appris sur la recherche, sur moi-même et sur l'importance de bien définir un projet, d'élaborer un plan d'expériences et d'acquérir une méthode de travail.

L'enseignement est incontestablement un domaine professionnel que j'apprécie énormément. Je trouve cela extrêmement enrichissant de transmettre un savoir, de pouvoir faire partager son expérience et ses connaissances. Cependant, le fait de faire une Thèse en parallèle avec un poste de moniteur, m'a permis d'avoir un avant-goût de ce qu'était le métier d'enseignant-chercheur, sans le coté administratif, qui, a mon sens prend énormément de temps. Les moyens mis à disposition au niveau de la recherche universitaire sont en général insuffisants. Je pense pour ma part que le temps pouvant être consacré à des activités de recherche est de ce fait grandement réduit. Personnellement, ne faire que de l'enseignement ou que de la recherche me parait largement plus judicieux et épanouissant au jour d'aujourd'hui. Pour toutes les raisons je n'ai pas demandé de poste d'ATER, mais envisage plutôt mon avenir en faisant un post-doc ou en cherchant activement un emploi dans le secteur public ou privé (CEA, CNRS, industrie etc).

Enfin, une Thèse est faite pour apprendre à devenir chercheur, savoir comment procéder, comment prendre en main un projet. C'est une période d'apprentissage et je sais dorénavant comment fonctionne une conduite de projet et comment gérer la Recherche. Cette expérience m'a permis d'acquérir une méthode de travail, nécessaire dans les travaux de Recherche.

Je compte poursuivre ma carrière en intégrant un grand groupe industriel ou un organisme de recherche tel que le CEA. C'est dans ce but que j'ai pris contact avec le Groupe St Gobain. Je place en priorité un emploi en contrat à durée indéterminée, cependant je mène en parallèle une recherche de post-doc s'il est nécessaire de passer par cette formule pour répondre à mon attente. J'envisage ce post-doc en tant que complément de compétences dans ma spécialisation afin d'acquérir de plus amples connaissances sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de films minces et/ou d'autres nanostructures.

Annexes

Relation numérique entre le coefficient d'absorption « α » et le coefficient d'atténuation « a ».

Soit I_0, l'intensité au point de couplage et $I(x)$ est l'intensité au point d'abscisse x dans la direction de propagation, alors nous pouvons écrire :

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha.x) \qquad \textit{Equation 1}$$

où α est le coefficient d'absorption du matériau (en cm^{-1})

x est la variable d'espace (en cm) dans la direction de propagation.

Si l'on considère deux points d'abscisse respective $x_1$et x_2, nous pouvons écrire :

$$I_1 = I_0 e^{(-\alpha.x_1)} \qquad \textit{Equation 2}$$

$$I_2 = I_0 e^{(-\alpha.x_2)} \qquad \textit{Equation 3}$$

Il s'ensuit : $$\ln\frac{I_0}{I_1} = \alpha x_1 \qquad \textit{Equation 4}$$

$$\ln\frac{I_0}{I_2} = \alpha x_2 \qquad \textit{Equation 5}$$

En faisant le rapport des équations 4 et 5, nous obtenons l'équation 6 :

$$\ln\frac{I_2}{I_1} = \alpha(x_2 - x_1) \qquad \textit{Equation 6}$$

ou $$\log\frac{I_2}{I_1} = \frac{\alpha(x_2 - x_1)}{2{,}3} = 0{,}43\alpha(x_2 - x_1) \qquad \textit{Equation 7}$$

D'après la définition du décibel: $1dB = 10\log\frac{I_2}{I_1}$, l'équation 7 devient:

$$a = 4{,}3\alpha(x_2 - x_1)$$

En exprimant le coefficient d'atténuation en dB pour une longueur unité de 1 cm, on obtient :

$a = 4{,}3\alpha$ avec a en $dB.cm^{-1}$ et α en cm^{-1}.

6- 452 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

PbTiO
3

Lead Titanium Oxide Macedonite, syn

Rad: CuKÓ1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 5.116
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5 39 (1955)

Sys: Tetragonal S.G.: P4/mmm (123)
a: 3.899 b: c: 4.1532 A: C: 1.0652
A: B: C: Z: 1 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.97 Dm: 7.82 SS/FOM: F30=94(.011,30)

Color: Yellow-brown
X-ray pattern at 26 C. Heated in PbO-rich atmosphere for 1/2 hour at 1250 C.
Spectroscopic analysis of sample: <0.1% Si; <0.01% Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Sn; <0.001% Ag. Perovskite group, macedonite subgroup. PSC: tP5. Mwt: 303.10.
Volume[CD]: 63.14.

Strong lines: 2.84/X 2.76/6 3.90/5 2.30/4 1.61/4 1.95/3 4.15/3 1.66/2

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
21.393	25	0 0 1	70.472	8	2 1 2
22.783	50	1 0 0	72.151	4	2 2 1
31.452	100	1 0 1	72.382	6	1 0 3
32.436	55	1 1 0	72.673	12	3 0 0
39.187	40	1 1 1	76.785	10	3 0 1
43.560	16	0 0 2	77.005	4	1 1 3
46.534	30	2 0 0	77.301	8	3 1 0
49.698	14	1 0 2	81.344	10	3 1 1
51.751	10	2 0 1	84.249	6	2 2 2
52.422	12	2 1 0	86.071	4	2 0 3
55.363	20	1 1 2	88.732	2	3 0 2
57.264	40	2 1 1	90.555	8	2 1 3
65.634	14	2 0 2	90.823	4	3 2 0
67.631	4	0 0 3	93.206	10	3 1 2
67.932	10	2 2 0	94.793	8	3 2 1

40 reflections in pattern. Page 2 of 2. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
95.781	2	0 0 4			
100.331	2	1 0 4			
104.135	4	2 2 3			
104.422	4	4 0 0			
104.910	2	1 1 4			
106.827	4	3 2 2			
108.503	2	4 0 1			
108.756	2	3 0 3			
109.077	4	4 1 0			
113.324	6	4 1 1			

40-99 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

PbTiO
3

Lead Titanium Oxide

Rad: CuKÓ Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: I/Icor:
Ref: Yamaguchi, O. et al., J. Am. Ceram. Soc., 69 C256 (1986)

Sys: Cubic S.G.:
a: 3.961 b: c: A: C:
A: B: C: Z: mp:
Ref: Ibid.

Dx: Dm: SS/FOM: F6=79(.013,6)

Pattern at 680 C. Made using Pb(OC3H7)2 and Ti(OC3H7)4. C phase.
Reflections somewhat broad. Perovskite, CaO3Ti type. Mwt: 303.10.
Volume[CD]: 62.15.

Strong lines: 2.80/X 2.29/4 3.96/4 1.98/4 1.62/4 1.77/1 0.00/1 0.00/1
6 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
22.433	35	1 0 0			
31.924	100	1 1 0			
39.365	40	1 1 1			
45.788	35	2 0 0			
51.563	10	2 1 0			
56.935	35	2 1 1			

26-142 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=

Pb Ti O
2 2 6

Lead Titanium Oxide

Rad: Lambda: Filter: d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Martin, Phys. Chem. Glasses, 6 143 (1965)

Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)
a: 10.40 b: c: A: C:
A: B: C: Z: 8 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.159 Dm: SS/FOM: F13=9(.087,17)

Color: Yellow
Metastable modification. Pyrochlore type, oxygen deficient. PSC: cF80. To replace 20-601. Mwt: 606.20. Volume[CD]: 1124.86.

Strong lines: 3.02/X 2.61/6 1.84/6 3.15/5 1.57/5 2.39/4 6.06/3 2.01/2
13 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
14.605	25	1 1 1			
28.309	50	3 1 1			
29.554	100	2 2 2			
34.330	55	4 0 0			
37.603	40	3 3 1			
45.162	20	5 1 1			
49.496	55	4 4 0			
51.973	20	5 3 1			
58.033	8	5 3 3			
58.763	45	6 2 2			
61.751	14	4 4 4			
63.832	6	5 5 1			
69.229	8	7 3 1			

21-949 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=i

PbTi O
3 7

Lead Titanium Oxide

Rad: CuKÓ Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Aykan, J. Am. Ceram. Soc., 51 577 (1968)

Sys: Monoclinic S.G.:
a: 10.732 b: 3.812 c: 6.578 A: 2.8153 C: 1.7256
A: B: 98.08 C: Z: 2 mp: 850° dec.
Ref: Ibid.

Dx: 5.770 Dm: SS/FOM: F30=27(.024,46)

---

d spacings from Guinier photographs. Melting point decomposes above 850 C to yield TiO2 (rutile) and PbTiO3. Mwt: 462.90. Volume[CD]: 266.44.

Strong lines: 2.89/X 3.10/8 3.08/7 1.91/7 10.6/6 6.51/6 3.25/6 3.21/6
62 reflections in pattern. Page 1 of 3. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
8.334	60	1 0 0	33.026	25	2 1 1
13.591	60	0 0 1	33.731	35	4 0 0
14.902	20	-1 0 1	34.617	50	-4 0 1
16.939	35	1 0 1	36.327	25	-1 1 2
19.981	6	-2 0 1	38.184	25	1 1 2
23.082	25	2 0 1	38.370	25	-2 1 2
25.135	35	3 0 0	40.170	8	3 0 2
26.831	10	-3 0 1	40.605	4	-4 0 2
27.420	60	-1 0 2	41.206	6	-1 0 3
27.769	60	-1 1 1	41.423	10	-4 1 0
28.775	75	-2 1 0	41.563	14	0 0 3
28.966	65	1 1 1	41.866	10	2 1 2
29.796	50	1 0 2	42.132	12	-4 1 1
30.378	40	3 0 1	42.823	14	-5 0 1
30.905	100	-2 1 1	43.692	4	1 0 3

4- 829 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

MgO

Magnesium Oxide Periclase, syn

Rad: CuKÓ1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 2.10
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 37 (1953)

Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 4.213 b: c: A: C:
A: B: C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 3.58 Dm: 3.56 SS/FOM: F10=56(.018,10)

---

ea: nwB: 1.732 ey: Sign: 2V:
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 2 499
Color: Colorless
Pattern at 26 C. High purity phosphor sample from RCA heated at 1800 C for 3 hours. Spectrographic analysis in %: Ca and Si 0.01-1.00, Al, B, Cr, Fe, Ni 0.001-0.01. Merck Index, 8th Ed., p. 637. Pattern reviewed by K. Martin and G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Except for (220) reflections, there is good agreement with expermental and calculated patterns. The experimental pattern had I(220)=28; the calculated value is I(220)=49. ClNa type. Halite group, periclase subgroup. Also called: magnesia. PSC: cF8. Mwt: 40.30.
Volume[CD]: 74.78.

Strong lines: 2.11/X 1.49/5 1.22/1 0.94/2 0.86/2 2.43/1 1.05/1 1.27/1
10 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
36.946	10	1 1 1			
42.908	100	2 0 0			
62.304	52	2 2 0			
74.677	4	3 1 1			
78.611	12	2 2 2			
93.991	5	4 0 0			
105.685	2	3 3 1			
109.729	17	4 2 0			
127.190	15	4 2 2			
143.576	3	5 1 1			

33-1161 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

SiO
2

Silicon Oxide Quartz, syn

Rad: CuKó1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 3.6
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 61 (1981)

Sys: Hexagonal S.G.: P3221 (154)
a: 4.9133(2) b: c: 5.4053(4) A: C: 1.1001
A: B: C: Z: 3 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 2.65 Dm: 2.66 SS/FOM: F30=77(.013,31)

---

ea: nwB: 1.544 ey: 1.553 Sign: + 2V:
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)
Color: Colorless
Pattern at 25 C. Sample from the Glass Section at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, ground single-crystals of optical quality. Pattern reviewed by J. Holzer and G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2Si type. Quartz group. Also called: silica. Si used as internal standard. PSC: hP9. To replace 5-490. Plus 6 reflections to 0.9089. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.00.

Strong lines: 3.34/X 4.26/2 1.82/1 1.54/1 2.46/1 2.28/1 1.37/1 1.38/1

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
20.850	22	1 0 0	67.748	6	2 1 2
26.651	100	1 0 1	68.128	7	2 0 3
36.541	8	1 1 0	68.321	8	3 0 1
39.455	8	1 0 2	73.460	2	1 0 4
40.283	4	1 1 1	75.668	2	3 0 2
42.464	6	2 0 0	77.660	1	2 2 0
45.808	4	2 0 1	79.875	2	2 1 3
50.139	14	1 1 2	80.044	1	2 2 1
50.610	<1	0 0 3	81.145	3	1 1 4
54.867	4	2 0 2	81.470	3	3 1 0
55.327	2	1 0 3	83.818	1	3 1 1
57.236	<1	2 1 0	84.969	<1	2 0 4
59.947	9	2 1 1	87.461	<1	3 0 3
63.999	1	1 1 3	90.855	2	3 1 2
65.759	<1	3 0 0	92.819	<1	4 0 0

2-theta	Int.	h k l
94.662	1	1 0 5
95.115	<1	4 0 1
96.223	<1	2 1 4
98.734	1	2 2 3
102.195	1	4 0 2
102.556	1	3 1 3
103.880	<1	3 0 4
104.195	1	3 2 0
106.141	<1	2 0 5

21-1276 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

TiO
2

Titanium Oxide Rutile, syn

Rad: CuKÓ1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 3.40
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1969)

Sys: Tetragonal S.G.: P42/mnm (136)
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: .6442
A: B: C: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 4.25 Dm: 4.23 SS/FOM: F30=107(.009,32)

---

ea: 2.9467 nwB: 2.6505 ey: Sign: + 2V:
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 575
Color: Reddish brown
Pattern at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700 C. Merck Index, 8th Ed., p. 1054. Optical data specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std., VHN100=1132-1187, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. O2Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania. W used as internal standard. PSC: tP6. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.
Strong lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 1.35/1 0.82/1
38 reflections in pattern. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
27.446	100	1 1 0	79.819	2	2 1 2
36.085	50	1 0 1	82.333	6	3 2 1
39.187	8	2 0 0	84.258	4	4 0 0
41.225	25	1 1 1	87.461	2	4 1 0
44.050	10	2 1 0	89.555	8	2 2 2
54.322	60	2 1 1	90.705	4	3 3 0
56.640	20	2 2 0	95.272	6	4 1 1
62.740	10	0 0 2	96.014	6	3 1 2
64.038	10	3 1 0	97.173	4	4 2 0
65.478	2	2 2 1	[98.511]	<1	[3 3 1]
69.008	20	3 0 1	105.095	2	4 2 1
69.788	12	1 1 2	106.015	2	1 0 3
72.408	2	3 1 1	109.402	2	1 1 3
[74.409]	1	[3 2 0]	116.222	4	4 0 2
76.508	4	2 0 2	117.522	4	5 1 0
120.054	8	2 1 3			
122.783	8	4 3 1			
123.655	8	3 3 2			
131.841	6	4 2 2			
136.541	8	3 0 3			
140.044	12	5 2 1			
143.107	2	4 4 0			
155.856	2	5 3 0			

21-1272 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

TiO
2

Titanium Oxide Anatase, syn

Rad: Lambda: Filter: d-sp:
Cutoff: Int: I/Icor: 3.3
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1969)

Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134
A: B: C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 3.89 Dm: SS/FOM: F30=74(.012,35)

Color: Colorless
Pattern at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Merck Index, 8th Ed., p. 1054. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2Ti type. PSC: tI12. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.
Strong lines: 3.52/X 1.89/4 2.38/2 1.70/2 1.67/2 1.48/1 2.43/1 2.33/1
39 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
25.281	100	1 0 1	82.136	2	3 0 3
36.946	10	1 0 3	82.659	6	2 2 4
37.800	20	0 0 4	83.146	4	3 1 2
38.575	10	1 1 2	93.217	2	2 1 7
48.049	35	2 0 0	94.178	4	3 0 5
53.890	20	1 0 5	95.139	4	3 2 1
55.060	20	2 1 1	98.315	2	1 0 9
62.119	4	2 1 3	99.801	2	2 0 8
62.688	14	2 0 4	101.217	2	3 2 3
68.760	6	1 1 6	107.444	4	3 1 6
70.309	6	2 2 0	108.959	4	4 0 0
74.029	<2	1 0 7	112.836	<2	3 0 7
75.029	10	2 1 5	113.857	2	3 2 5
76.017	4	3 0 1	114.904	2	4 1 1
80.725	<2	0 0 8	118.434	4	2 1 9

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
120.099	2	2 2 8			
121.720	<2	4 1 3			
122.331	2	4 0 4			
131.029	2	4 2 0			
135.991	<2	3 2 7			
137.384	4	4 1 5			
143.878	2	3 0 9			
150.028	4	4 2 4			
152.622	2	0 0 12			

38-1477 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=*

PbO

Lead Oxide Massicot

Rad: CuKÓ1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.
Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 2 46 (1987)

Sys: Orthorhombic S.G.: Pcam (57)
a: 5.4903(4) b: 5.8920(4) c: 4.7520(4) A: 0.9318 C: 0.8065
A: B: C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 9.64 Dm: SS/FOM: F30=88(.006,55)

Color: Medium orange-yellow
Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 25.2 C. The sample was obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA. CAS no.: 1317-36-8. The pattern is complicated by the presence of a small percentage of the red (tetragonal) form. Five weak reflections of the red form appear at d=3.1130, 2.8097, 2.5091, 1.8728 and 1.6780. References to other early patterns will be found in Swanson and Fuyat (4). Õ(Iobs)=±1. The orthorhombic phase of PbO is stable above 500 C, the red form (litharge, tetragonal) is stable below 500 C (3). The crystal structure of the yellow PbO was determined by Leciejewicz (1) and Kay (2) by means of neutron diffraction. OPb type. Also called: lead monoxide. Ag, FP used as internal standards. PSC: oP8. To replace 5-570 (4). Structure references: (1) Leciejewicz, J., Acta Crystallogr., 14 66 (1961); (2) Kay, M.I., Acta Crystallogr., 14 80 (1961). Polymorphism reference: (3) White, W.B., Dachille, F., Roy, R., J. Am. Ceram. Soc., 44 170 (1961). Additional powder pattern reference: (4) Swanson, H.E., Fuyat, R.K., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 2 32 (1953). Mwt: 223.20. Volume[CD]: 153.72.

Strong lines: 3.07/X 2.95/2 2.75/2 2.38/2 1.72/2 1.64/2 2.01/1 1.80/1
37 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
15.017	4	0 1 0	56.023	15	3 1 1
22.110	1	1 1 0	57.639	<1	2 3 0
29.078	100	1 1 1	60.299	11	2 2 2
30.315	24	0 2 0	61.172	<1	0 3 2
32.593	23	2 0 0	63.060	12	0 4 0
36.066	<1	2 1 0	66.350	1	3 1 2
37.821	17	2 0 1	68.278	1	4 0 0
39.514	1	1 2 1	68.838	1	1 4 1
40.928	<1	0 1 2	69.454	<1	1 2 3
45.119	13	2 2 0	71.055	1	2 3 2
46.191	2	0 3 0	72.795	2	2 4 0
49.229	12	0 2 2	73.412	3	3 3 1
50.782	13	2 0 2	75.942	2	0 4 2
52.304	<1	3 1 0	76.487	2	4 2 0
53.103	16	1 3 1	79.615	4	1 3 3

2-theta	Int.	h k l
80.822	2	0 0 4
82.031	3	3 1 3
85.087	2	1 1 4
86.929	2	1 5 1
88.690	3	4 2 2
89.907	1	2 0 4
90.701	1	2 5 0

5- 561 JCPDS-ICDD Copyright 1991 QM=i

PbO

Lead Oxide Litharge, syn

Rad: CuKÓ1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 30 (1953)

Sys: Tetragonal S.G.: P4/nmm (129)
a: 3.9729 b: c: 5.0217 A: C: 1.2640
A: B: C: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 9.35 Dm: SS/FOM: F27=26(.023,46)

---

ea: nwB: 2.665 ey: 2.535 Sign: 2V:
Ref: Ibid.
Color: Red
X-ray pattern at 27 C. Sample from National Lead Company. CAS no.: 1317-36-8. Spectroscopic analysis: <0.01% Bi, Cu, Fe, Si; <0.001% Ca, Mg. Crystal system refined in 1975. Polymorph: massicot (tetragonal). Merck Index, 8th Ed., p. 613. OPb type. Litharge group. PSC: tP4. Mwt: 223.20. Volume[CD]: 79.26.

Strong lines: 3.12/X 2.81/6 1.87/4 1.68/2 2.51/2 1.54/1 1.99/1 1.56/1
27 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.54056

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
17.660	5	0 0 1	78.380	5	3 1 1
28.633	100	1 0 1	80.052	<1	1 0 4
31.831	62	1 1 0	84.448	2	1 1 4
35.743	18	0 0 2	86.596	2	3 1 2
42.527	1	1 0 2	91.342	3	3 2 1
45.594	8	2 0 0	93.103	2	2 0 4
48.595	37	1 1 2	95.745	<1	3 0 3
54.757	24	2 1 1	97.389	<1	2 1 4
59.261	6	2 0 2	104.559	1	1 0 5
59.938	1 1	1 0 3	108.992	1	4 1 1
64.777	2	1 1 3	110.674	3	3 3 0
66.493	5	2 2 0	113.704	3	3 2 3
73.861	2	3 0 1			
75.654	3	3 1 0			
77.848	4	2 2 2			

Publications

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Optical Materials 24 (2003) 465–470
OPTICAL Materials
www.elsevier.com/locate/optmat

Optical waveguiding properties of lead titanate thin films grown on quartz by pulsed-laser deposition

A. Essahlaoui [a], A. Roemer [b], A. Boudrioua [a,*], E. Millon [b], J.C. Loulergue [a]

[a] *Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes (MOPS-CNRS-FRE 2304), Université de Metz et Supelec, 2, rue E. Belin, 57070 Metz, France*

[b] *Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL), Université de Metz, 1 bd Arago, Technopôle Metz 2000, 57078 Metz cedex 3, France*

Received 31 May 2002; received in revised form 15 January 2003; accepted 28 January 2003

Abstract

Waveguiding thin films of lead titanate have been deposited on quartz substrate by pulsed-laser deposition. The quartz substrate temperature and the oxygen pressure in the ablation chamber were optimized in order to limit the formation of the pyrochlore phase in the film. The surface morphology observed by atomic force microscopy is characterized by a roughness in the range of 5–10 nm with only some droplets. The optical waveguiding performances were demonstrated by using the m-lines spectroscopy technique. The optical losses measured by a CCD camera were found to be less than 2 dB cm^{-1}.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.66.–w; 81.15.Fg; 42.82.ET
Keywords: Lead titanate; Thin films; Laser deposition; Optical waveguides

1. Introduction

Planar optical waveguides can be obtained by the modification of refractive index at the surface of a well-oriented crystal by using ionic exchange [1] or ionic diffusion [2]. Ion implantation can be also used but it is a very expensive technique due to the need of using an ion generator, accelerator, ion separator and a raster scan reflector. An other promising approach consists of thin films deposition on a substrate with a lower refractive index. Indeed, light propagation can generally occur within a thin layer of a transparent material when its refractive index is higher than adjacent layers and when the film is thick enough to support a guided mode.

Lead titanate based thin films including $PbTiO_3$ (PT) and other related compounds $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $(Pb,La)TiO_3$ (PLT) and $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT) have attracted great interest. Due to their many useful properties: large piezoelectric, pyroelectric, and electro-optic coefficients, they are promising candidates for a lot of potential applications such as non volatile memory, sensors and, more recently, optical waveguide devices.

Several methods have been employed for the growth of $PbTiO_3$ thin films including metal

* Corresponding author. Tel.: +33-03-87-75-96-08/37-85-36; fax: +33-03-87-75-96-01/37-85-59.
E-mail address: boudriou@ese-metz.fr (A. Boudrioua).

0925-3467/$ - see front matter © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/S0925-3467(03)00029-6

organic chemical-vapor deposition [3–5], sol–gel process [6,7] and pulsed-laser deposition (PLD). Even if the reproducible fabrication of stoichiometric and single phase $PbTiO_3$ thin films is difficult due to high volatility of PbO with respect to TiO_2, the PLD technique offers the possibility of fabricating stoichiometric films at moderated substrate temperature under reactive controlled atmosphere (i.e. oxygen). Moreover, some groups, recently, succeeded in growing $PbTiO_3$ thin films on single crystal substrates (Pt, MgO, $SrTiO_3$,...) by PLD for ferroelectric applications. They obtained a *c*-axis growth inducing almost epitaxial relationships with the substrate [8–10]. However, up until now, waveguiding properties of $PbTiO_3$ thin films have been only demonstrated by using rf-magnetron sputtering [11]. These PT films were grown on $SrTiO_3$ substrates and present low optical losses (2.2 $dB\,cm^{-1}$). Indeed, single crystal substrates such as MgO and $SrTiO_3$ are suitable to grow PT thin films with high crystalline quality and displaying good interface properties (epitaxial relationship). However, they are not easy to set up in integrated optical devices.

We present in this paper, the structural and morphological features of lead titanate thin films grown by PLD on quartz substrate and their optical waveguiding properties studied by using *m*-lines spectroscopy. Although, it has been demonstrated that quartz substrate does not promote the growth of PLD films with single phase perovskite [12], it is well-suited for good guiding properties due to its low optical indices ($n_0 = 1.5518$ and $n_e = 1.5428$ at 632.8 nm) compared with those of the bulk $PbTiO_3$ perovskite ($n_0 = 2.668$ and $n_e = 2.659$ at 632.8 nm [13]). Indeed, large index difference between the film and the substrate allows thus high light confinement [14]. Moreover, quartz substrate offers a good compatibility with Si technology in order to develop integrated optic components.

2. Experimental

The PLD apparatus used for growing lead titanate thin films have been described elsewhere [15]. The laser used for PT thin films synthesis is a quadrupled frequency Nd-YAG (266 nm laser wavelength), with a repetition rate of 5 Hz and a pulse duration of 12 ns. The focusing diameter of the laser beam is about 1 mm and the energy is adjusted to obtain a fluence in the range of 1.30–1.5 J/cm^2. The target used is $PbTiO_3$ ceramic disk containing 10 wt.% excess PbO to compensate Pb loss during film deposition [16]. The quartz substrate is located at 3.5 cm from the target and the growing temperature is controlled in the range of 450–650 °C. The deposition is carried out under oxygen pressure in the 0.1–0.4 mbar range. The optimised PLD parameters are summarised in Table 1.

Table 1
Optimized PLD experimental parameters for growing lead titanate thin films

Laser (λ, pulse duration, frequency)	266 nm, 12 ns, 5 Hz
Fluence	1.3–1.5 J/cm^2
Target	$PbTiO_3$ + 10 wt.% PbO
Substrate	(100) quartz
Substrate-target distance	3.5 cm
Substrate temperature	600 °C
Oxygen pressure	0.4 mbar
Deposition time	3 h

The chemical composition, the surface roughness and the crystalline structure of the obtained films are respectively studied by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) with incident He^+ ions of 1.8 MeV energy, atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) in $\theta/2\theta$ configuration (CuKα radiation).

For the optical measurements, the prism coupling technique was used [17]. The different optical modes are excited in the lead titanate films by a He–Ne laser (at 632.8 nm) which is coupled into the film by a rutile prism. In this method, the reflected light intensity drops abruptly when a guided mode is excited. From the incident angle of the guided modes, we computed the refractive index and the thickness of the film.

3. Results and discussion

The control of the oxygen pressure and the substrate temperature during the growth process is

very important due to the fact that the perovskite structure can be easily changed to pyrochlore phases according to experimental parameters used in PLD.

It has been shown that the preparation of compositionally, and morphologically homogeneous films requires a proper combination of the deposition conditions [18]. These authors have established that perovskite single phase films could be grown onto platinum substrates by PLD at 650 °C under 40 Pa oxygen pressure. In addition, according to their phase diagram $PO_2 = f(T_{sub})$, the pyrochlore phase appears for low oxygen pressures (<15 Pa) and low substrate temperatures (<500 °C). Nevertheless, it is worth to note that other parameters such as laser fluence, target–substrate distance, and crystalline state of substrate used, are able to modify the domain of stability of the single perovskite phase. In our experimental conditions (growth on quartz substrate), we have performed deposition by varying the substrate temperature and the oxygen pressure. As a result, Fig. 1a and b show typical RBS spectra of films grown with two different experimental conditions: 550 °C—0.4 mbar and 600 °C—0.4 mbar, respectively. The RBS spectrum of Fig. 1a indicates through the slope corresponding to the lowest energies, a non-homogeneous thin films (high surface roughness due to the presence of droplets). Moreover, the simulation of the spectrum with RUMP program [19] in order to precise the cationic composition in the film leads to a Pb/Ti ratio higher than the stoichiometry (1.45). The excess in lead content is linked to the presence of additional lead oxide (i.e. PbO) in the film. This result has been confirmed by XRD measurements.

The best results are obtained for $T_{sub} = 600$ °C under 0.4 mbar O_2 (Fig. 1b) for which the obtained film reaches the expected composition (Pb/Ti = 1) and the slope of RBS spectrum corresponding to the lowest energies is consistent with the presence of only some droplets on the film surface. The thickness of the film determined by RUMP program is around 800 nm. The expected composition is obtained in these experimental conditions, but the XRD pattern displayed in Fig. 2 shows some broad peaks indicating a poor crystallinity of the obtained film. Moreover, the latter is constituted

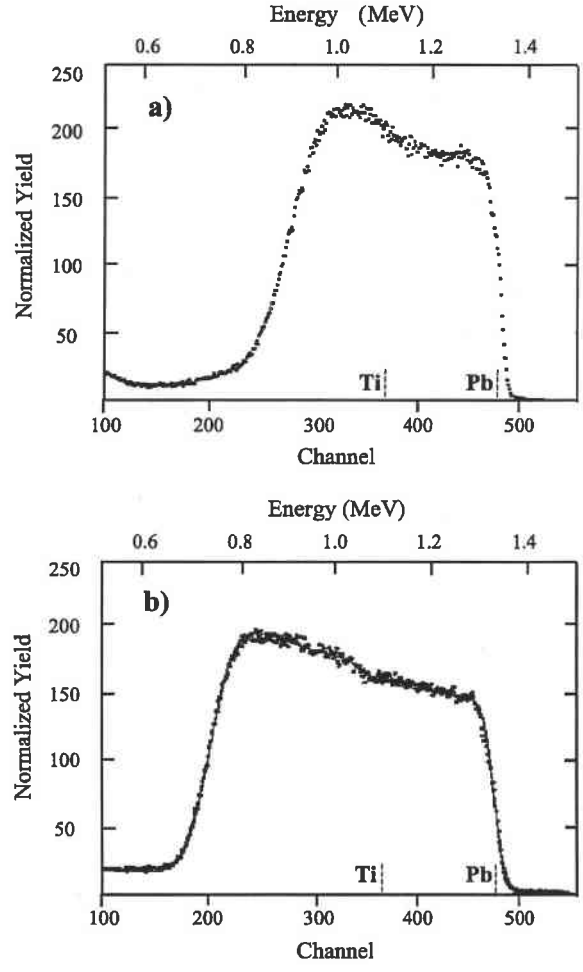


Fig. 1. RBS spectra ($^4He^+$, 1.8 MeV) of lead titanate thin film deposited by PLD on quartz substrate at (a) 550 °C under 0.4 mbar O_2, and (b) 600 °C under 0.4 mbar O_2. The RUMP simulation leads to Pb/Ti ratios equal to 1.45 and 1.0, respectively.

by both the $PbTiO_3$ perovskite ($a = 0.3894$ nm; $c = 0.4156$ nm; $c/a = 1.07$) and the $Pb_2Ti_2O_{6-x}$ pyrochlore phases. All these results are not surprising due to the fact that the quartz substrate used in our case for optical purpose, is known to favour the growth of the pyrochlore phases according to surface energy consideration [12].

Nevertheless, the surface of our film is homogeneous and does not display any macroscopic particles as it can be seen on the AFM image (Fig. 3). Only some particles with one micrometer

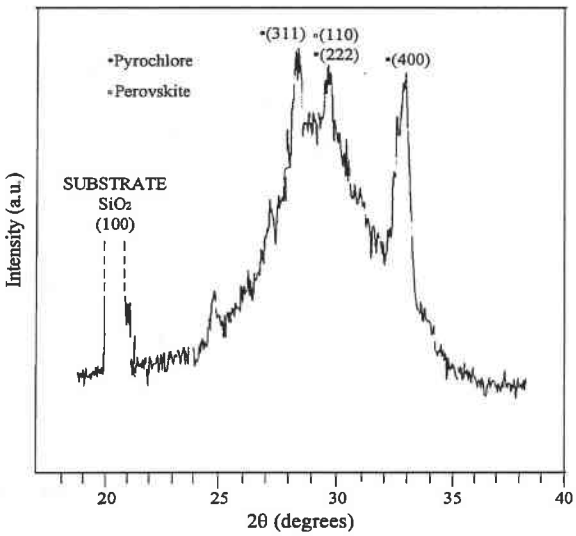


Fig. 2. XRD pattern (CuKα) of lead titanate thin film deposited on quartz substrate.

size are observed and the average surface roughness (R_a) was evaluated to be in the range of 5–10 nm. This value is satisfying seeing that the film thickness is 800 nm. Therefore, the AFM measurements indicate that optical losses by diffusion can be expected to be low in our thin film.

Fig. 4a and b display TE and TM mode spectra for the lead titanate thin film, respectively. We observe the excitation of four guided modes for TE polarisation and three guided modes for TM po-

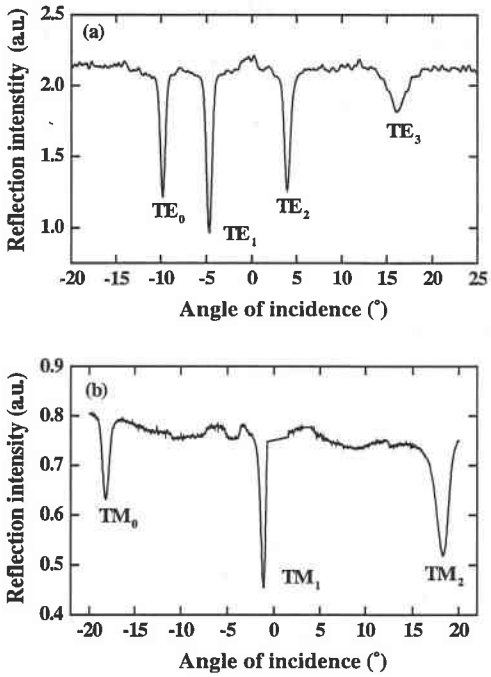


Fig. 4. (a) Typical TE guided mode spectrum of lead titanate thin film. (b) Typical TM guided mode spectrum of lead titanate thin film.

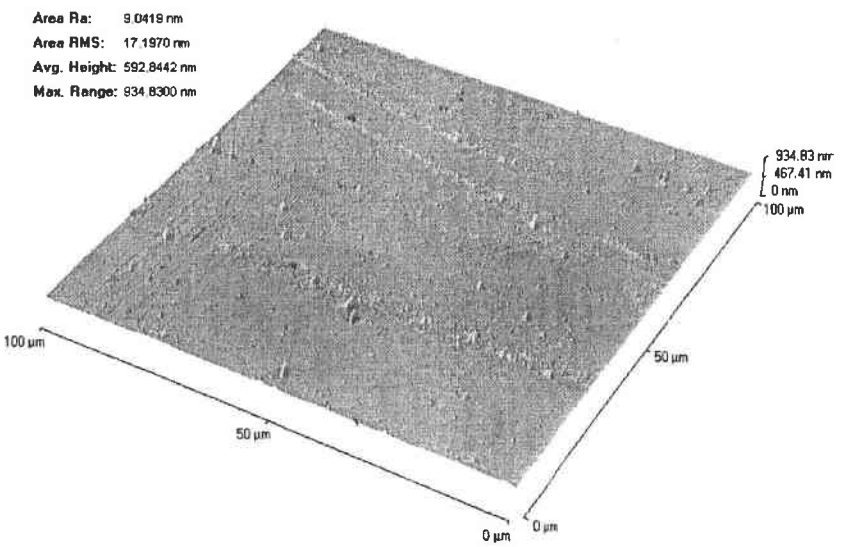


Fig. 3. AFM image of lead titanate thin film deposited on quartz substrate.

Table 2
Effective indices of TE and TM guided modes of lead titanate thin film deposited on quartz by PLD

Polarisation	Mode order	Effective indices
TE	0	2.1431
	1	2.0831
	2	1.9780
	3	1.8205
TM	0	2.0345
	1	1.8404
	2	1.5908

larization. The related effective mode indices are given in Table 2. From these values, we determined the film refractive indices and thickness. For that, we used the standard guided mode dispersion equation. The theoretical analysis is based on the model developed in Ref. [20]. We found for the obtained lead titanate thin film, $n_{TE} = 2.163 \pm 0.006$, $n_{TM} = 2.095 \pm 0.004$. These values are lower than those of the bulk crystalline PT [13]. That is due to the fact that the film does not present single crystal properties. The measured thickness is 0.96 ± 0.02 μm which is in a good agreement with the value obtained from RBS measurements.

Propagation loss measurements (@ 632 nm) have been performed by using a CCD camera in order to collect the light intensity scattered from the waveguide surface as a function of the propagation distance in the waveguide. For instance, Fig. 5 reports results obtained for TE_0 and TM_0 guided modes. The corresponding optical losses

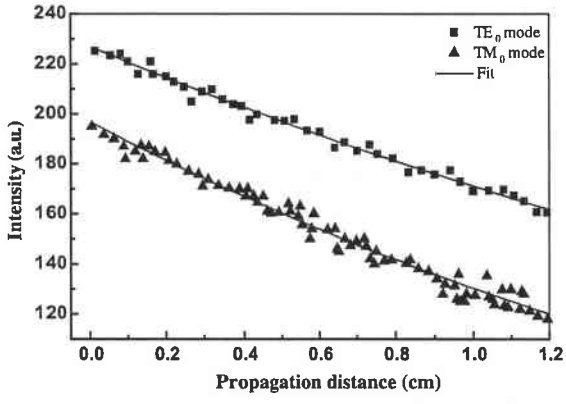


Fig. 5. Intensity as a function of propagation distance in lead titanate waveguide.

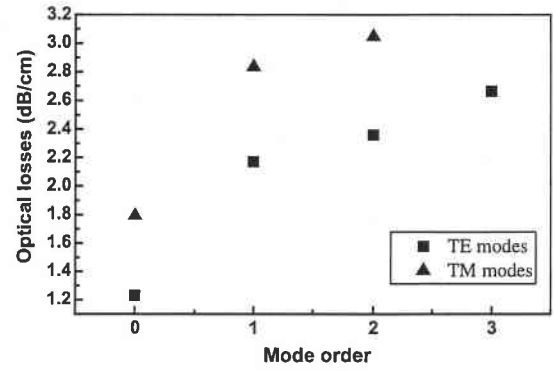


Fig. 6. Optical losses versus mode order of lead titanate waveguide.

are 1.2 and 1.8 dB cm^{-1}, respectively which is in a good agreement with the homogeneous surface roughness [21] observed by AFM measurements. In addition, we report Fig. 6 the variation of the optical losses versus the mode order. As expected, we observe that the propagation losses increase with the mode number. Moreover, TM modes exhibit higher propagation losses. These measured optical losses are similar to those reported by Dogheche et al. [11].

4. Conclusions

In this work, we showed the feasibility of waveguiding lead titanate thin films grown by PLD on quartz substrate. Both TE and TM guided modes were excited by using prism coupling technique. The obtained film was not well-crystallized and was not single phase due to the presence of the pyrochlore compound. The surface roughness measured by AFM was found to be about 5–10 nm. The optical losses obtained by a CCD camera in the visible range showed low values (less than 2 dB cm^{-1} for zero order modes).

Despite the bad crystalline state of these PLD films, we showed that it was possible to obtain optical waveguide on quartz substrates that are well-suited for a better compatibility with silicon device for non-linear applications.

Work is under progress in order to use single crystal substrate such as MgO and $SrTiO_3$. The

small lattice mismatch between these substrates and the perovskite PT phase will allow a better crystalline quality, a textured growth and epitaxial relationships. Though the improvement of the structural features of PT thin films by using single crystal was well-known, the optical waveguiding properties have never been demonstrated on PT films grown by PLD. It could be therefore expected to sensibly decrease the optical losses compared with those obtained for lead titanate films grown by PLD on a quartz substrate and for PT films prepared by other techniques.

Acknowledgements

The authors wish to thank J. Perriere, O. Pons-Y-Moll and R.M. Defourneau (GPS, Paris) for their help in RBS and AFM experiments. W. Seiler (ENSAM, Paris) is acknowledged for XRD analyses.

References

[1] H. Ahlfeldt, J. Appl. Phys. 76 (1994) 3255.
[2] J.P. Kaminov, J.R. Caunthers, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 326.
[3] Z. Li, C.M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G.R. Bai, P.M. Baldo, L.E. Rehn, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1106.
[4] C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle, J. Appl. Phys. 78 (1995) 2607.
[5] R.S. Batzer, B.M. Yen, D. Liu, H. Chen, H. Kubo, G.R. Bai, J. Appl. Phys. 80 (1996) 6235.
[6] T. Yu, Y.F. Chen, Y.Y. Zhu, Z.G. Liu, N.B. Liu, X.S. Wu, Appl. Surf. Sci. 138–139 (1999) 609.
[7] Y. Torri, A. Tsuzuki, H. Murakami, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1364.
[8] M. Okuyama, J.I. Asano, T. Imai, D.H. Lee, Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (Part 1) (1996) 4107.
[9] H. Tabata, O. Murata, T. Kawai, S. Kawai, M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (Part 1) (1993) 5611.
[10] Y.M. Kang, S.C. Bae, J.K. Ku, S. Baik, Thin Solid Films 312 (1998) 40.
[11] E. Dogheche, B. Jaber, D. Rémiens, Appl. Opt. 37 (1998) 4245.
[12] H. Funakoshi, K. Fumoto, M. Okuyama, Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (Part 1) (1994) 5262.
[13] F. Abdi, Thesis, University of Metz, March 30, 1992.
[14] F.J. Walker, R.A. McKee, H.W. Yen, D.E. Zelmon, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1495.
[15] N. Lobstein, E. Millon, A. Hachimi, J.F. Muller, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci. 89 (1995) 307.
[16] N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, H.N. Migeon, Appl. Surf. Sci. 138–139 (1999) 256.
[17] P.K. Tien, R. Ulrich, J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 1325.
[18] B.W. Lee, L.P. Cook, P.K. Schenck, W. Wong-Ng, C.K. Chiang, P.S. Brody, K.W. Bennett, J. Mater. Res. 12 (1997) 509.
[19] L.R. Doolittle, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 9 (1985) 344.
[20] A. Essahlaoui, R. Chety, A. Boudrioua, J. Perrière, E. Millon, J.C. Loulergue, Opt. Mater. 19 (2002) 389.
[21] P.K. Tien, Appl. Opt. 10 (1971) 2395.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Thin Solid Films 453–454 (2004) 417–421
thin solid films
www.elsevier.com/locate/tsf

Growth of lead titanate thin film waveguides by pulsed-laser deposition

A. Roemer[a,*], A. Essahlaoui[b], O. Pons-Y-Moll[c], B. Vincent[b], R.M. Defourneau[c], W. Seiler[d], A. Boudrioua[b], E. Millon[a]

[a]*LSMCL, Université de Metz, 1 bd Arago, 57078 Metz Cedex 3, France*
[b]*LMOPS, CLOES, Université de Metz et Supelec, 2, rue E. Belin, 57070 Metz, France*
[c]*GPS, Universités Paris VI-VII, Tour 23, 2, place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France*
[d]*L3M, ENSAM, 151 bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France*

Abstract

Waveguiding thin films of lead titanate have been deposited on quartz substrate or on (1 0 0) MgO single crystal by pulsed-laser deposition. The substrate temperature and the oxygen pressure were optimised in order to limit the formation of the pyrochlore phases in the film, and favour the single phased perovskite structure. The surface morphology of films is characterised by a roughness in the range of 5–10 nm. The crystalline quality of the films was found to be worse in the case of quartz substrate, while preferred orientation and epitaxial relationships between the $PbTiO_3$ film and the MgO substrate were highlighted. The optical waveguiding performances were demonstrated by using the m-lines spectroscopy technique and connected to the structural properties of the films.
© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.66-w; 81.15.Fg; 42.82.ET

Keywords: Laser deposition; Optical waveguides; Thin films; Lead titanate

1. Introduction

Due to their many useful properties (large piezoelectric, pyroelectric and electro-optic coefficients), lead titanate based thin films including $PbTiO_3$ (PT) and other related compounds $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $(Pb,La)TiO_3$ (PLT) and $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT) are promising candidates for a lot of potential applications such as non-volatile memory, sensors, and more recently, optical waveguide devices. Several methods have been used for growing PT thin films including metal organic chemical-vapor deposition [1,2], Sol–Gel process [3,4] and pulsed-laser deposition (PLD). Some groups, recently, succeeded in growing PT thin films on single crystal substrates (Pt, MgO, $SrTiO_3$, etc.) by PLD for ferroelectric applications. A *c*-axis growth inducing almost epitaxial relationships with the substrate is generally obtained [5,6]. However, until now, waveguiding properties of PT thin films have been only demonstrated by using r.f.-magnetron sputtering [7].

In this paper, we present the structural and morphological features of lead titanate thin films grown by PLD on quartz and on (1 0 0) MgO single crystal substrates and their optical waveguiding properties studied by using dark lines spectroscopy. The quartz substrate is well suited for good guiding properties due to its low optical indices ($n_o = 1.552$ and $n_e = 1.543$ at 633 nm) compared with those of the bulk $PbTiO_3$ perovskite ($n_o = 2.668$ and $n_e = 2.659$ at 633 nm). Large index difference between the film and the substrate thus allows strong light confinement. In addition, the quartz substrate offers a good compatibility with Si technology in order to develop integrated optic components. On the contrary, the use of single crystal substrate such as (1 0 0) MgO is not easy to set up in integrated optical devices. Nevertheless, this one is more suitable to grow high crystalline quality PT thin films displaying good interface properties (epitaxial relationship) with the perovskite structure, due to a low lattice mismatch with regard to the PT unit cell. In addition, the refractive

*Corresponding author. Tel.: +33-387315853; fax: +33-387315851.
E-mail address: roemer@lsmcl.sciences.univ-metz.fr (A. Roemer).

0040-6090/04/$ - see front matter © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.tsf.2003.11.108

index of MgO (1.735 at 633 nm) is also well suited for light confinement with the PT waveguide.

2. Experimental

The PLD apparatus used for growing lead titanate thin films has been described elsewhere [8]. Briefly, the laser used for the growth is a quadrupled frequency Nd-YAG (266-nm laser wavelength), with a repetition rate of 5 Hz and a pulse duration of 12 ns. The focusing diameter of the laser beam is approximately 1 mm and the energy is adjusted to obtain a fluence approximately 1.5 and 0.8 J/cm^2 on quartz substrate and (1 0 0) MgO single crystal, respectively. The $PbTiO_3$ target is a commercial hot pressed ceramic (Inland Europe, Praxair surface technologies, purity 99.99%). The substrate is located at 3.5 cm from the target and the growing temperature is controlled in the range of 25–700 °C. Higher temperatures induce consequent loss in lead content in the film. The deposition is carried out under oxygen pressure in the 0.1–0.4 mbar range, gas pressures higher than 0.4 mbar increasing dramatically the surface roughness of the films. The substrates used were either polycrystalline quartz wafers or (1 0 0) MgO single crystals, both one side polished, leading to a surface roughness below 0.5 nm.

The chemical composition connected to the film thickness, the surface roughness and the crystalline structure of the obtained films are, respectively, studied by Rutherford backscattering spectroscopy with incident He^+ ions of 1.8-MeV energy, atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) in $\theta/2\theta$ configuration (CuKα radiation). Epitaxial relationships between PT films and MgO substrates were determined with pole figures obtained in asymmetric diffraction (four circles geometry).

For the optical measurements, the prism coupling technique was used [9]. The different optical modes are excited in the lead titanate films by a He–Ne laser (at 633 nm), which is coupled into the film by a rutile prism. In this method, the reflected light intensity drops abruptly when a guided mode is excited.

3. Results and discussion

3.1. Phase domain and crystalline quality

One of the main difficulties for growing lead titanate films in single phase is linked to the different phases that may crystallise: the well-suited perovskite phase ($PbTiO_3$) and the pyrochlore ones ($PbTi_3O_7$, $Pb_2Ti_2O_7$ and $Pb_2Ti_2O_6$) [10]. The experimental parameters used in PLD, such as laser fluence, target–substrate distance and crystalline state of substrate, are able to modify the stability domain of the various phases. Nevertheless, the control of the substrate temperature and the oxygen

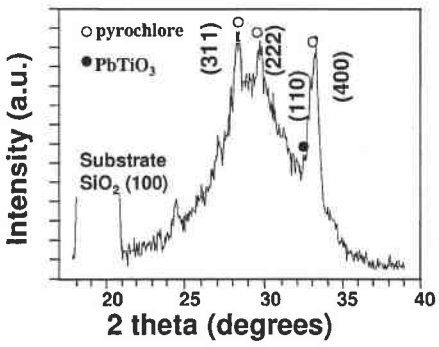


Fig. 1. XRD pattern of lead titanate thin film deposited on quartz substrate at 600 °C under 0.4 mbar O_2.

pressure in the ablation chamber is of prime importance for growing the perovskite single phase. In addition, these parameters have to be adjusted according to the substrate used.

When using quartz substrates, we never observed the formation of pure PT perovskite phase whatever be the experimental growth conditions. As a matter of fact, Fig. 1 displays the XRD pattern of a 800-nm-thick film grown on a quartz substrate at 600 °C under 0.4 mbar O_2 pressure. One can observe some broad peaks indicating a poor crystallinity of the obtained film. Moreover, the latter is constituted by both the $PbTiO_3$ perovskite ($a=0.3894$ nm; $c=0.4156$ nm; $c/a=1.07$) and the pyrochlore phases in a weak crystalline state. This sample will be noted as 'PT'/quartz. This result is not surprising owing to the fact that the quartz substrate used in our case for optical purpose is known to favour the growth of the pyrochlore phases according to surface energy consideration [11].

According to XRD analysis, the thin films grown on (1 0 0) MgO are amorphous from 25 to 500 °C, with a beginning of crystallisation at 550 °C corresponding to pyrochlore phases. For temperature above 615 °C at a constant pressure of 0.3 mbar, the films are characterised by the (0 0 1) and (h 0 0) diffraction orientations corresponding to the perovskite phase $PbTiO_3$ (Fig. 2). At this pressure the films grow with the preferred c- or a-axis orientation, depending on the substrate temperature. For the film grown at 615 °C, the pyrochlore phase appears in a low content due to the lower substrate temperature. At 700 °C, all the pure perovskite PT thin films grown have a preferred c-axis orientation at pressures ranging from 0.1 to 0.4 mbar. For higher temperature (above 700 °C) the perovskite phase becomes unstable due to the lack of lead in the films.

The percentage of c-axis orientation could be determined through the intensities of (0 0 1) and (1 0 0) peaks normalised according to the XRD JCPDS files of bulk $PbTiO_3$ (ref. 6-452 file). The optimised growth conditions for a main c-axis orientation (90%) were

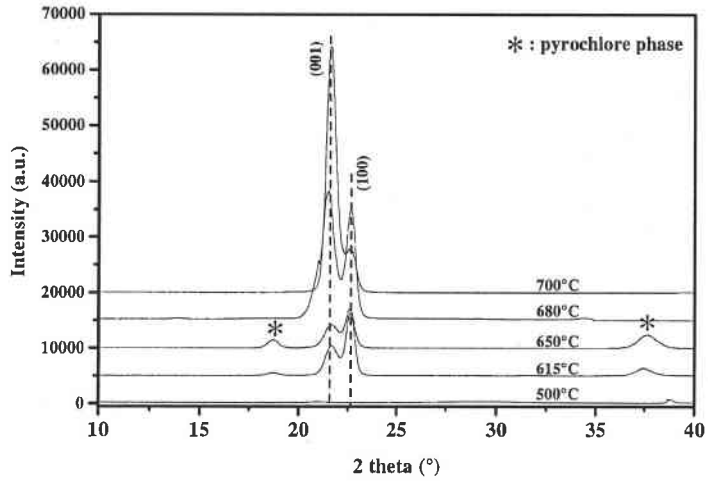


Fig. 2. XRD pattern of $PbTiO_3$ films grown on (1 0 0) MgO single crystal at various temperatures under 0.3 mbar O_2.

found to be 700 °C and 0.3 mbar. Finally, a high temperature of the MgO substrate is therefore well adapted for a *c*-axis orientation of thin films, while lowest temperatures favour crystallisation with *a*-axis orientation. At the lowest temperature leading to pure PT phase (680 °C), the film is 58% *c*-axis oriented but a fully *a*-axis textured film is rather difficult to grow due the decrease of the substrate temperature inducing the pyrochlore appearance. At the opposite, a 100% *c*-axis orientation was never observed in our PLD films grown on MgO, while it can be obtained on Pt(1 0 0)/MgO substrates [12].

We have confirmed, using pole figure measurements, the very good crystalline quality of the PT 90% *c*-axis textured films grown at 700 °C under 0.3 mbar oxygen pressure by determining the epitaxial relationships between the film and the MgO substrate. As already highlighted by other groups [13], the film is characterised by an expected fourfold symmetry pattern of an epitaxial layer meaning that the in-plane orientation relationship between the *c*-domain (*c*-axis perpendicular to the substrate surface) film and the substrate is PT [1 0 0]//MgO [1 0 0]. This sample is obviously the film grown on MgO with the best crystalline quality. That is why it has been fully investigated on morphological and optical points of view.

3.2. Surface morphology and grain size

The surface of low crystalline state and multiphased films on quartz is rather homogeneous and does not display any macroscopic particles as it can be seen on the AFM image (Fig. 3a). Only some particles with 1 μm size are observed and the average surface roughness was evaluated to be in the range of 5–10 nm. This value is satisfying compared to the film thickness (800 nm).

Concerning the films grown on MgO substrate, no significant differences in surface roughness are observed according to the substrate temperatures corresponding to the stability domain of pure perovskite phase. As a result, Fig. 3b shows the AFM images (1×1 μm^2) of pure PT thin films grown under 0.3 mbar oxygen

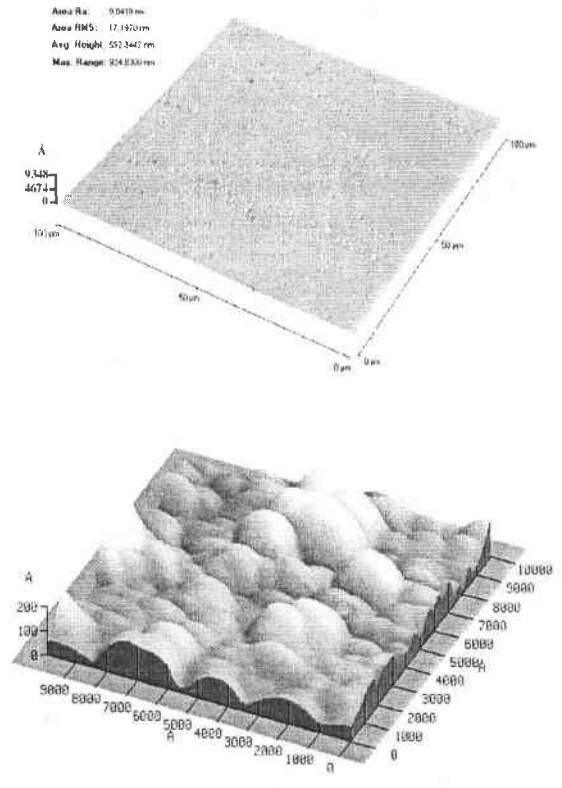


Fig. 3. AFM images of films grown (a) on quartz substrate at 600 °C under 0.4 mbar O_2 and (b) on (1 0 0) MgO substrate at 700 °C under 0.3 mbar O_2.

pressure at 700 °C (sample reference: PT700). The rms (root mean square) of this PT thin film is approximately 5 nm for a film thickness of 570 nm. The film is dense with well-coalesced crystallites. The average grain size is approximately 200 nm and the shape of the grain is rather homogeneous. The out-of-plane grain size on the PT/MgO films was calculated using the Scherrer formula for the two main axis orientations by using the full width half maximum (FWHM) of (0 0 1) and (1 0 0) peaks [14]. All the thin films are nanocrystallised as the grain size for the (0 0 1) or (1 0 0) planes are found to be in the 10–15 nm range, much lower than the in-plane grain size (200 nm) meaning that the films are constituted by the stacking of islets in slab shape with a nanometer size in the two *a*- and *c*-axis orientations.

For summarising, on one hand, the poorly crystallised and multiphased films grown on quartz substrate and, on the other hand, the textured pure PT films epitaxially grown on (1 0 0) MgO single crystal allow to expect satisfying optical properties in regard to the low surface roughness observed in the two cases.

3.3. Waveguiding properties

The waveguiding of our films are investigated thanks to the prism-in coupling technique [9]. The reflected intensity of a He–Ne laser (633 nm) measured as a function of the incidence angle allows to obtain the mode profiles in both the TE and TM polarisations. The measurements were carried out on the film deposited on quartz substrate and on the film grown on MgO displaying the perovskite single phase with the main *c*-axis orientation (90%). Fig. 4 shows the typical TE and TM guided mode spectra of the 'PT'/quartz film, and the PT700/MgO film. The number of guided modes and the refractive indices calculated from the effective indices through the standard guided mode dispersion equation [15] are reported for each sample in Table 1. Despite that the 'PT'/quartz sample displays several guided modes (four and three for TE and TM polarisation, respectively) indicating thus a good coupling of light in the film, the refractive indices are lower than those of bulk crystalline $PbTiO_3$ ($n_o = 2.668$ and $n_e = 2.659$ at 633 nm). Indeed, the obtained values are due to the characteristics of the film, i.e. a low crystalline state and a multiphased structure. On the contrary, the refractive indices of the *c*-axis oriented PT film grown on MgO at 700 °C (PT700) are very close to expected ones. This result is in good agreement with the morphological and structural properties of our film and confirms

Table 1
Number of guided modes, and refractive indices of lead titanate PLD films in the TE and TM polarisations

Sample	Thickness (nm)	Number of modes		Refractive indices	
		TE	TM	nTE (n_o)	nTM(n_e)
'PT'/quartz	800	4	3	2.163	2.095
PT700/MgO	570	3	2	2.677	2.642

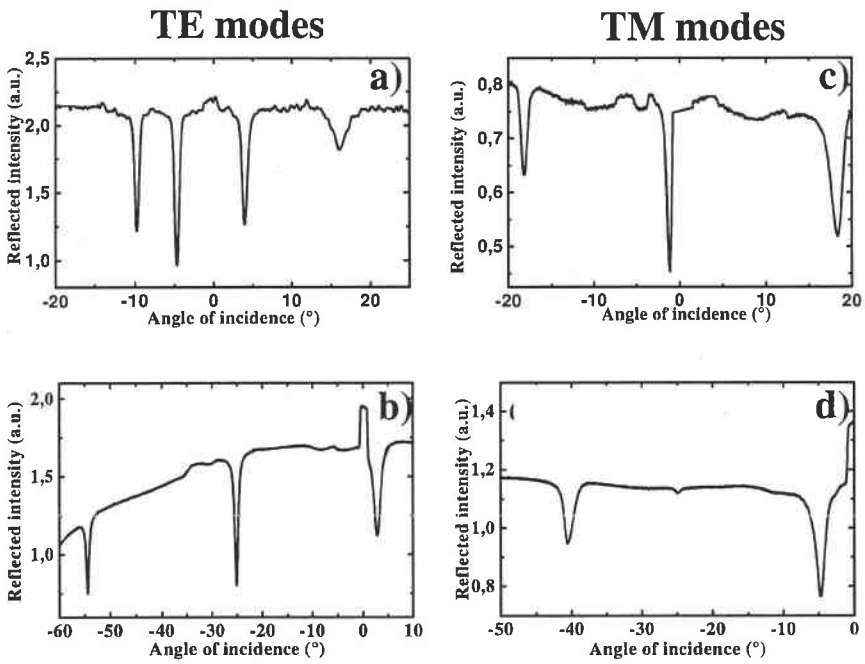


Fig. 4. Typical TE and TM guided mode spectra of (a) and (c) 'PT'/quartz and of (b) and (d) PT700/MgO.

the interest of using a well-oriented, textured and crystallised thin film for integrated optics application.

4. Conclusion

In this paper, we showed the feasibility of waveguiding PT thin films grown by PLD on quartz substrate or on (1 0 0) MgO single crystal. The film obtained on quartz substrate is not well crystallised and is not single phase due to the presence of pyrochlore compounds, while the use of MgO substrates induces the growth of textured pure PT thin films with epitaxial relationships with the substrate. In that case, the temperature of the MgO substrate during the growth allows to modify the main axis of preferred orientation (~60–90% *c*-axis).

The optical properties (guided modes and refractive indices) determined by m-lines spectroscopy are promising for further waveguiding application. Indeed, all the films are displaying several guided modes meaning that the coupling and confinement of the light in the film is efficient. The values of refractive indices are in good agreement with structural properties: films grown on quartz being not PT single phased and near amorphous, the refractive indices are lower than those of the bulk PT one. On the contrary, high crystalline quality films deposited on (1 0 0) MgO have very nearly refractive indices from the bulk perovskite. This result is very promising for expecting low optical losses in waveguiding configuration and planar technology.

Work is now under progress in order to determine the optical losses of our films at 633 nm. It is therefore interesting to compare the propagation capabilities of the two kind of films: a near amorphous film (on quartz substrate) and a well-crystallised one (on MgO substrate) with two various preferred orientations. Despite the poor crystalline quality of films grown on quartz, it is nevertheless expected to obtain a propagation of the light inside the film. The minimal optical losses should occur for the crystallised films grown on MgO, and furthermore the doubling frequency (980–490 nm) by quasi-phase matching in planar configuration could be considered on this sample in the near future.

References

[1] C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle, J. Appl. Phys. 78 (1995) 2607.
[2] R.S. Batzer, B.M. Yen, D. Liu, H. Chen, H. Kubo, G.R. Bai, J. Appl. Phys. 80 (1996) 6235.
[3] T. Yu, Y.F. Chen, Y.Y. Zhu, Z.G. Liu, N.B. Liu, X.S. Wu, Appl. Surf. Sci. 138–139 (1999) 609.
[4] Y. Torri, A. Tsuzuki, H. Murakami, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1364.
[5] H. Tabata, O. Murata, T. Kawai, S. Kawai, M. Okuyama, Jap. J. Appl. Phys. Part 1 32 (1993) 5611.
[6] Y.M. Kang, S.C. Bae, J.K. Ku, S. Baik, Thin Solid Films 312 (1998) 40.
[7] E. Dogheche, B. Jaber, D. Rémiens, Appl. Optics 37 (1998) 4245.
[8] N. Lobstein, E. Millon, A. Hachimi, J.F. Muller, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci. 89 (1995) 307.
[9] P.K. Tien, R. Ulrich, J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 1325.
[10] B.W. Lee, L.P. Cook, P.K. Schenck, W. Wong-Ng, C.K. Chiang, P.S. Brody, K.W. Bennett, J. Mater. Res. 12 (1997) 509.
[11] H. Funakoshi, K. Fumoto, M. Okuyama, Y. Hamakawa, Jap. J. Appl. Phys. Part 1 33 (1994) 5262.
[12] H. Tabata, O. Murata, T. Kawai, S. Kawai, M. Okuyama, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 428.
[13] Y.M. Kang, S.C. Bae, J.K. Ku, S. Baik, Thin Solid Films 312 (1998) 40.
[14] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, Wiley, 1974, p. 643.
[15] A. Essahlaoui, R. Chety, A. Boudrioua, J. Perrière, E. Millon, J.C. Loulergue, Opt. Mater. 19 (2002) 389.

HTML ABSTRACT + LINKS

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 95, NUMBER 6 15 MARCH 2004

Epitaxial $PbTiO_3$ thin films grown on (100) MgO by pulsed-laser deposition for optical waveguiding properties

A. Roemer and E. Millon[a)]
LSMCL, IPC, Université de Metz, 1 bd Arago, Technopôle 2000, 57078 Metz cedex 3, France

B. Vincent and A. Boudrioua
LMOPS, CNRS FRE 2034, Université de Metz et Supelec, 2, rue Belin, Technopôle 2000, 57070 Metz, France

O. Pons-Y-Moll and R. M. Defourneau
GPS, Universités Paris VI-VII, Tour 23, 2, place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France

W. Seiler
LM3, ENSAM, 151 bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

(Received 2 September 2003; accepted 19 December 2003)

Perovskite single phased $PbTiO_3$ thin films have been grown by pulsed-laser deposition on (100) MgO single crystals in order to prepare high quality optical waveguides. The substrate temperature and the oxygen pressure during the deposition have been optimized to improve crystalline quality and to grow epitaxial thin films. The films display two main axis orientations according to the MgO (100) basal plane. The waveguiding properties and the optical losses characterized by using *m*-lines spectroscopy and charge-coupled device camera measurement, respectively, are correlated to the structural properties of the films. Such textured and epitaxied films display very good optical properties, as the optical losses are found to be lower than 1 dB cm^{-1}. © *2004 American Institute of Physics.* [DOI: 10.1063/1.1649461]

I. INTRODUCTION

The lead titanate $PbTiO_3$ (PT) compound is a well-known ferroelectric material, studied for its various properties, such as dielectricity, pyroelectricity, and piezoelectricity. Basically, its electro-optic coefficients are of great interest for potential applications in integrated devices for nonlinear optics. PT thin films have already been synthethized using different chemical or physical vapor deposition techniques such as metal-organic chemical vapor deposition,[1-3] sol-gel synthesis,[4,5] rf-magnetron sputtering,[6-9] and pulsed-laser deposition (PLD).[10-17] Different substrates were used depending on the applications expected for the obtained PT films. One of the most commonly used substrate for growth studies is silicon or silicon coated with amorphous silica.[15,18] However, these substrates lead to perovskite films mixed with pyrochlore phases.[19] For dielectric, pyroelectric, ferroelectric applications, substrates such as $SrTiO_3$, Pt, or MgO coated with Pt allow the epitaxial growth of high crystalline quality PT films.[6,12] The challenge of using PT films as an optical waveguide is linked to the use of substrates able to induce the best crystallinity and an optimal compatibility in integrated optical devices. Nowadays, waveguiding properties have been highlighted on PT films grown on $SrTiO_3$ substrate by rf-magnetron sputtering.[8] More recently, we succeeded in growing lead titanate waveguides on quartz substrate by PLD.[20] Despite the low crystalline state of the obtained films due to the mixture of not well-crystallized perovskite and pyrochlore phases, the optical losses were found to be less than 2 dB cm^{-1} at 633 nm. We expect therefore to decrease the optical losses by growing textured and epitaxial PT single phased films on a single crystal substrate such as MgO. This substrate displays a low lattice mismatch with regard to the PT unit cell and its refractive index (1.735 at 633 nm) compared to those of bulk PT ($n_o = 2.668$ and $n_e = 2.659$ at 633 nm) is also well adapted for light confinement in the PT waveguide. In addition, the possibility of adjusting the preferred orientation of the layer, could be of interest due to the anisotropy of the electro-optic and nonlinear coefficient of PT. In this article, we report the study of the structural and the optical properties of $PbTiO_3$ thin films deposited on (100) MgO substrates by PLD as a function of the experimental growth conditions through the substrate temperature and the oxygen pressure.

II. EXPERIMENTAL CONDITIONS

The PLD set up is described elsewhere.[21] The laser used is a frequency quadrupled Nd:YAG laser (266 nm), with a repetition rate of 5 Hz, a pulse duration of 12 ns, and a focusing diameter of 1.5 mm. The $PbTiO_3$ target is a commercial hot pressed ceramic (Inland Europe, Praxair surface technologies, purity 99.99%). The distance between the substrate and the target was fixed at 4 cm and the fluence at 0.7 J/cm^2, the substrate temperature was varied from room temperature to 700 °C and the oxygen pressure in the 0.1–0.4 mbar range. Higher temperatures than 700 °C induce a consequent loss in lead content in the film, and gas pressures higher than 0.4 mbar dramatically increase the surface

a)Author to whom all correspondence should be addressed; electronic mail: millon@lsmcl.sciences.univ-metz.fr

 © 2004 American Institute of Physics

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

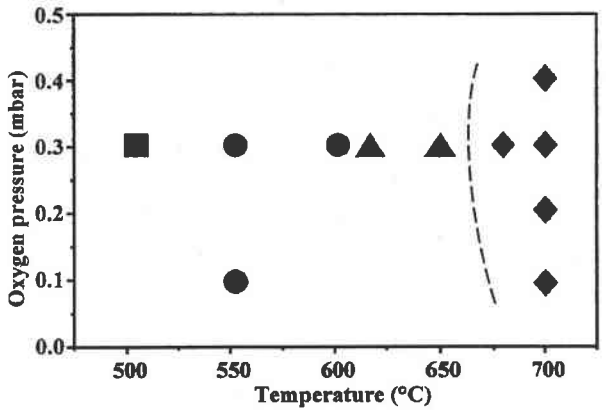


FIG. 1. Phase domain stability of lead titanate films grown on (100) MgO substrate with various oxygen pressures and substrate temperatures. The dash line limiting the perovskite phase domain, is only a guide for eyes. The corresponding symbols are ■ for amorphous phase; ● for pyrochlore phase; ▲ for mixed phases: pyrochlore and perovskite; and ◆ for pure perovskite phase.

roughness of the films. After deposition, the substrate heater is turned off and the film is cooled down to the room temperature with the same oxygen pressure. MgO substrates were one side polished (100) single crystals with a surface roughness below 0.5 nm.

The composition of the thin films estimated through the Pb/Ti ratio, and their thickness were given by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) measurements using 1.8 MeV He^+ ions. Simulations of the RBS spectra were realized thanks to the RUMP program.[22] The phase composition, the crystalline state, and the epitaxial relationships of films were investigated by x-ray diffraction (XRD) with a four circle diffractometer (Philips Xpert MRD) with CuKα as incident radiation ($\lambda = 0.154$ nm). The surface morphology (in-plane grain size) and the roughness via the rms (root-mean-square) value were studied by atomic force microscopy (AFM), using a Parks Instrument in contact mode at atmospheric pressure and room temperature. Eventually, waveguiding properties (refractive index, guided modes, and anisotropy) were investigated by dark lines spectroscopy with a He–Ne laser (633 nm). The optical losses were determined with a charge-coupled device (CCD) camera (WV BP 330-Panasonic) by measurement of the scattered light from the surface film along the propagation direction (at 633 nm).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Phase domain stability, structural properties

Pure perovskite ($PbTiO_3$) lead titanate thin films are difficult to grow, mainly because different pyrochlore phases may cristallize: $PbTi_3O_7$, $Pb_2Ti_2O_7$, and $Pb_2Ti_2O_6$. The control of the phase growth is therefore determined through the PLD experimental conditions (substrate temperature and oxygen pressure). According to XRD analysis, the phases of thin films grown on (100) MgO obtained at various oxygen pressures and different substrate temperatures are summarized in Fig. 1. As could be expected, at low substrate temperatures, the thin films are amorphous (from 25 to 500 °C),

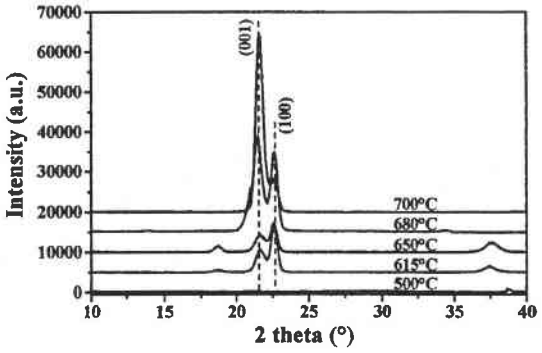


FIG. 2. $\theta/2\theta$ x-ray diffraction patterns of films grown under 0.3 mbar oxygen pressure at different temperatures.

with a beginning of crystallization near 550 °C with pyrochlore phases. The (001) and (100) diffraction peaks of $PbTiO_3$ appear with low intensity from 600 °C while the pyrochlore phase is still much more predominant. With increasing temperature, the pyrochlore phase disappears until the pure perovskite phase is obtained from 680 °C. At 700 °C, the perovskite is single phased whatever the oxygen pressure, and at higher temperature (above 750 °C) the perovskite phase becomes unstable due to the lack of lead in the films. Results close to the ones presented in this article were observed in a previous study,[23] despite some differences probably due to the target [$0.9PbTiO_3 - 0.1Pb(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$] and the substrate (Pt/Si) used.

At a constant pressure of 0.3 mbar for temperature above 615 °C (Fig. 2), the films are characterized by the (001) and (h00) diffraction orientations corresponding to the perovskite phase $PbTiO_3$ ($a = 0.390$ nm; $c = 0.415$ nm; space groupe P4/mmm). At this pressure the films grow with the preferred *c*- or *a*-axis orientation, depending on the substrate temperature. For the film grown at 615 °C, the pyrochlore phase appears in a low content due to the lower substrate temperature. At 700 °C, all the pure perovskite PT thin films grown have a preferred *c*-axis orientation (Fig. 3) at pressures ranging from 0.1 to 0.4 mbar. Finally, a high substrate temperature is therefore well adapted to induce a *c*-axis orientation of thin films while lowest temperatures favor crystallization with an *a*-axis orientation. Nevertheless a pure perovskite

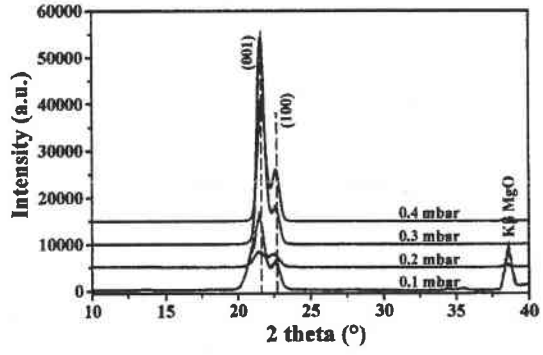


FIG. 3. $\theta/2\theta$ x-ray diffraction patterns of films grown at 700 °C under different oxygen pressures.

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

TABLE I. Percent of *a*-axis and *c*-axis preferred orientation and out-of-plane grain size for thin films according to the experimental conditions.

Sample	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	*a*-axis (%)	*c*-axis (%)	Out-of-plane grain size (001) peak (nm)	Out-of-plane grain size (100) peak (nm)	Thickness (nm)
PT 615	615	0.3	91	9	13	22	235
PT 650	650	0.3	77	23	12	20	166
PT 680	680	0.3	42	58	14	17	137
PT 700	700	0.3	10	90	19	19	572
PT 0.1	700	0.1	20	80	12	19	62
PT 0.2	700	0.2	42	58	10	12	20
PT 0.4	700	0.4	21	79	17	15	335

phased *a*-axis textured is rather difficult to grow due to the decrease of the substrate temperature inducing the pyrochlore phase appearance (Fig. 1).

Table I summarized the obtained results. One can note that the preferred growth orientation ranges from 9% *c*-axis to 90% *c*-axis depending on the experimental conditions. The percentage of *c*-axis orientation is determined through the intensities of (001) and (100) peaks normalized according to the x-ray diffraction JCPDS files of bulk $PbTiO_3$ (Ref. 6-452 file). The optimized growth conditions for a main *c*-axis orientation (90%) were found to be 700 °C and 0.3 mbar. Nevertheless a 100% *c*-axis orientation was never observed in our PLD films grown on MgO. However, it can be obtained on Pt(100)/MgO substrates.[12] Up until now, the best results obtained with MgO substrate were around 80% *c*-axis orientation in the following PLD experimental conditions: 700 °C under 0.33 mbar (250 mtorr) oxygen pressure.[10]

We have determined the epitaxial relationships between the PT 90% *c*-axis textured films and the MgO substrate. As a matter of fact, Fig. 4 shows the MgO (111) and PT (210) pole figures of the PT film grown at 700 °C under 0.3 mbar oxygen pressure. The film is characterized by an expected fourfold symmetry pattern of an epitaxial layer meaning that the in-plane orientation relationship between the *c*-domain (*c*-axis perpendicular to the substrate surface of the film) and the substrate is PT [100]//MgO [100]. This epitaxial behavior of PT films on MgO has already been observed by other groups.[10] The very well-defined in-plane orientations with respect to the MgO substrate has to be related to their low lattice mismatch. Though this film is mainly *c*-axis oriented, two kinds of crystallite orientations have to be considered: for crystallites *c*-axis oriented (90%), the in-plane parameters are 0.390 and 0.421 nm, respectively, for PT and MgO while for crystallites *a*-axis oriented (10%), the lattice constants are 0.415 and 0.421 nm, respectively. It is therefore worth noticing that the mismatch between the PT and MgO unit cells should favor the *a*-axis texturation. This is the reason why PT films would be epitaxially grown with a cubic structure at high temperature (above the Curie temperature: 490 °C) which would enhance the stability of *a*-domain. After deposition, the crystallographic structure partially becomes tetragonal during cooling. That could explain the formation of *a*-domains randomly distributed in the *c*-axis oriented cristallites.[13]

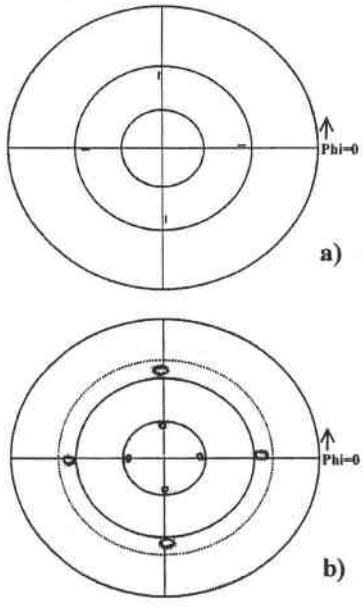


FIG. 4. (a) MgO (111) and (b) $PbTiO_3$ (210) pole figures of the PT film grown at 700 °C under 0.3 mbar oxygen pressure.

B. Surface morphology and grain size

Figure 5 shows the atomic force microscopy images (1×1 μm^2) of PT thin films grown at 615 and 680 °C under 0.3 mbar, and at 700 °C under oxygen pressure in the range of 0.1–0.4 mbar. The surface roughness (rms) increases with the oxygen pressure, which could be foreseeable.[24] For PT thin films with 90% *c*-axis orientation (700 °C, 0.3 mbar), the rms value is around 5 nm for a film thickness of 570 nm. On the opposite, a lower surface roughness (1.5 nm) is measured on films grown at 700 °C under 0.1 or 0.2 mbar for which the *c*-axis percentage are 80 and 58%, respectively. No significant differences in surface roughness are observed according to the substrate temperatures corresponding to the stability domain of pure perovskite phase. For the film 91% *a*-axis oriented grown at 615 °C under 0.3 mbar [Fig. 5(a)] the roughness is very important (47 nm) for a film thickness of 235 nm. This could be due to the fact that this film is not completely single phased.

The in-plane grain size rather depends on the oxygen pressure. At low pressure (0.1 and 0.2 mbar) the grain size

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

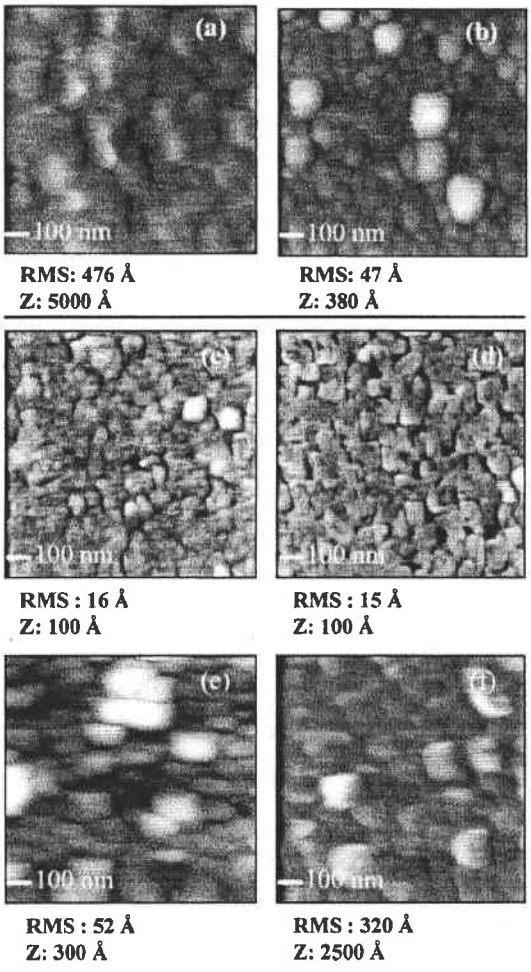


FIG. 5. 1*1 μm^2 AFM pictures of PT thin films grown under 0.3 mbar oxygen pressure at (a) 615 °C, (b) 680 °C, and at 700 °C under (c) 0.1 mbar, (d) 0.2 mbar, (e) 0.3 mbar, and (f) 0.4 mbar.

ranges from around 50 to 200 nm but the grain boundaries are rather visible which means that the crystallites do not completely coalesce and the film does not display high densification. At higher pressure, the film is dense with well coalesced crystallites. The average in-plane grain size is about 100 nm and the shape of the grain is more homogeneous than at lower pressures.

The out-of-plane average grain sizes D were calculated using the Scherrer formula,[25]

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\sqrt{(\Delta_{hkl}^2 - \Delta_{\text{instr}}^2)}} \times \frac{1}{\cos\theta},$$

where λ is the wavelength of the x-ray beam, Δ_{hkl} is the full width at half maximum (FWHM) of the (hkl) diffraction peak, Δ_{instr} is the FWHM corresponding the instrumental limit, and θ is the Bragg angle. The grain sizes were therefore obtained along the two main axis orientation (001) and (100) with an error less than 20% (Table I). All the thin films are nanocrystallized as the grain sizes for the (001) or (100) planes are found to be in the 10–25 nm range, much lower than the in-plane grain size synonymous that the films are constituted by the stacking of islets in slab shape with a nanometer size in the two a- and c-axis orientations.

C. Waveguiding properties

From the previous sections, we pointed out that a substrate temperature of 700 °C and an oxygen pressure of 0.3 mbar constitute the ideal set of deposition parameters in order to obtain a textured PT/MgO thin film presenting the best c-axis orientation with a weak roughness. These thin films are well suited for integrated optics where one needs a guiding material having a good homogeneity and a well-known optical axis orientation. In particular, one also notes the problems of the surface roughness which can be very prejudicial for the optical losses due to diffraction. It is necessary to solve these problems before any practical use of the film can be made. The goal of this endeavor would be to find out a correlation between the film properties and its optical features.

In the context of this work, we only focus on the study of waveguiding properties of PT700 (PT/MgO films grown under 0.3 mbar oxygen pressure at 700 °C) sample as it fulfills requirements previously mentioned. For a comparison, we also report the study of the sample PT680 (PT/MgO film grown at 680 °C under 0.3 mbar) as well. Although, this film is not only one axis oriented (58% c-axis; 42% a-axis), it also presents a pure perovskite phase. We do not perform optical analyses on the 91% a-axis sample due to the presence of pyrochlore phase in the film.

The waveguiding features are investigated thanks to the prism coupling technique.[26,27] This well-known method allows us to obtain the guided mode spectra given by the reflected intensity of a He–Ne laser (633 nm) measured as a function of the incidence angle in both TE and TM polarizations. Note that in our experiments, we used a right-angle rutile (TiO_2) prism cut with an angle of 45° at its base.

Figure 6, corresponding to the PT700 film, shows the TE and TM guided mode spectra. The excitation of three TE and two TM guided modes is observed. The measured effective indices of the observed guided modes are reported in Table II as well as the refractive indices and the thickness of the film calculated by using the standard guided mode dispersion equation.[28] For instance, the refractive indices are found to be 2.582 and 2.343 for TE and TM polarized light, respectively.

Before any discussion of these results, we made further measurements in order to identify which index (n_o or n_e) is concerned by the measurement of n_{TE} and n_{TM} and to study the orientation of the optical axis of our film. For this, we applied the same measurement procedure as described in Ref. 29. As a matter of fact, guided mode spectra are investigated as a function of the rotation angle of the sample beneath the base of the prism to modify the propagation direction related to a reference axis, randomly fixed with respect to the length and the width of the sample. The general behavior of the optical properties can be obtained by only considering three angular positions, says, 0°, 45°, and 90°. For each position, both TE and TM m-lines were recorded. Particular attention was paid to maintain the same coupling con-

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

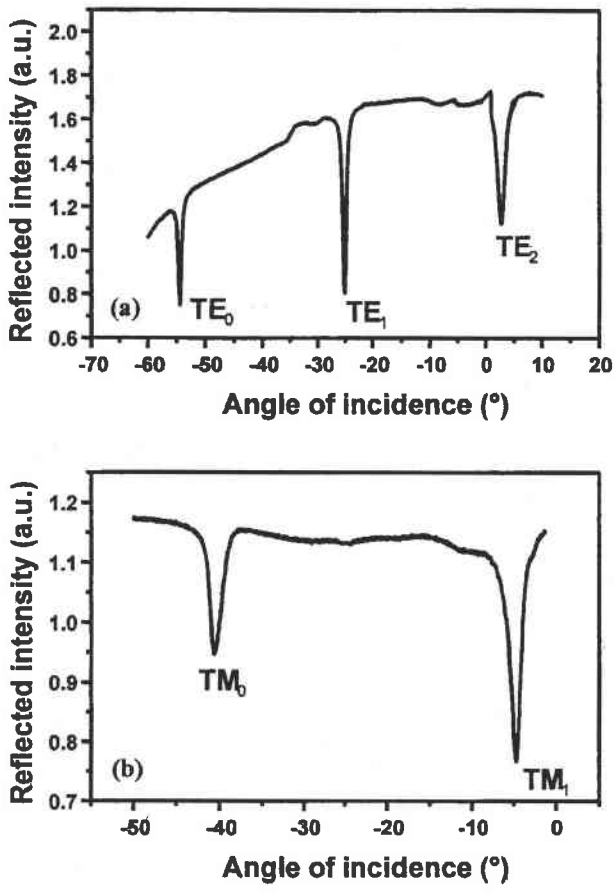


FIG. 6. Mode spectra of PT 700 thin film in (a) TE and (b) TM polarizations.

ditions (the coupling efficiency) to avoid any artifacts in the experiments. Results indicate that both TE and TM mode spectra are not influenced by the rotation of the sample. Their angular position and their general shape remain the same. Consequently, we deduce that the film is isotropic in the plane parallel to its surface with the optical axis perpendicular to this plane. These results are in a good agreement with the structural properties highlighted by x-ray diffraction measurements. On the whole, these results emphasis that n_{TE} and n_{TM} represent the ordinary (n_o) and the extraordinary (n_e) refractive indices respectively.

Let us now pay more attention to the obtained values of refractive indices and thickness as well. First, we note a deviation of the index values from those of bulk crystalline $PbTiO_3$ ($n_o=2.668$ and $n_e=2.659$ at 633 nm) about of 0.07 and 0.32 for ordinary and extraordinary indices, respectively. Second, the computation of the film thickness reveals a mismatch between the values given by TE and TM measurements. In addition to that, these thickness values are in disagreement with RBS measurements—see Table I. These results are quite surprising since PT700 film is well textured, well epitaxied, and presents a good crystalline quality. Thus, we expect that our PT film has the same optical properties as the PT bulk material. In these conditions, the origin of these deviations cannot be due to structural changes neither to composition modifications of the deposited material.

TABLE II. Measured TE and TM effective indices, refractive indices n_o and n_e and thickness of the PT700 film.

Polarization	Mode	Effective indices: N_m (exp)	n	Thickness (μm)
TE	0	2.5126	2.582	0.45
	1	2.28.23		
	2	1.9708		
TM	0	2.2278	2.343	0.37
	1	1.8883		

TABLE III. Computation of refractive indices n_o and n_e and thickness after taking into account the missing modes (Sample: PT700).

Polarization	Mode	Effective indices: N_m Measured	Computed	n	Thickness (μm)
TE	0	···	2.6366	2.6773	0.60
	1	2.5126	2.5126		
	2	2.2823	2.2958		
	3	1.9708	1.9707		
TM	0	···	2.5986	2.6423	0.63
	1	···	2.4636		
	2	2.2278	2.2278		
	3	1.8883	1.8890		

Therefore, one can consider the influence of the experimental and theoretical procedures applied during our study. Assuming that the deposited thin film is a well-oriented $PbTiO_3$ material, a simple analysis shows that the use of a rutile prism with an angle of 45° does not allow us to detect all the guided modes of our guiding structure. In fact, the range of the effective indices that we can measure is limited by the prism refractive indices ($n_o=2.8652$ and $n_e=2.5832$). Taking into account this "undetected" guided modes assumption, we performed the calculation of the "missed" effective indices for both TE and TM polarizations. The principle of this computation consists of finding out the best set of parameters (n_o, n_e, and thickness) which is in a good agreement with the expected set of values (bulk indices and thickness from RBS measurements). Results reported in Table III reveal the existence of one missed TE guided mode and two missed TM guided modes. Note that this "missing" mode phenomena have been already reported by other authors in $LiNbO_3$ implanted waveguides.[30]

As it has been previously mentioned, the second part of this study is devoted to the investigation of the PT680 sample. We applied the same experimental and theoretical analysis as for PT700 film. TE and TM guided mode spectra are reported in Figs. 7(a) and 7(b) respectively. Only one guided mode is observed for both polarization. This is mainly due to the film thickness which is about of 137 nm as measured by RBS technique. By using this thickness value and the measured effective indices, the calculated refractive indices n_{TE} and n_{TM} are found to be 2.644 and 2.475, respectively. Strictly speaking these values cannot be identified to the ordinary and the extraordinary indices due to the fact that the obtained PT680 film is not well oriented. Moreover, we

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

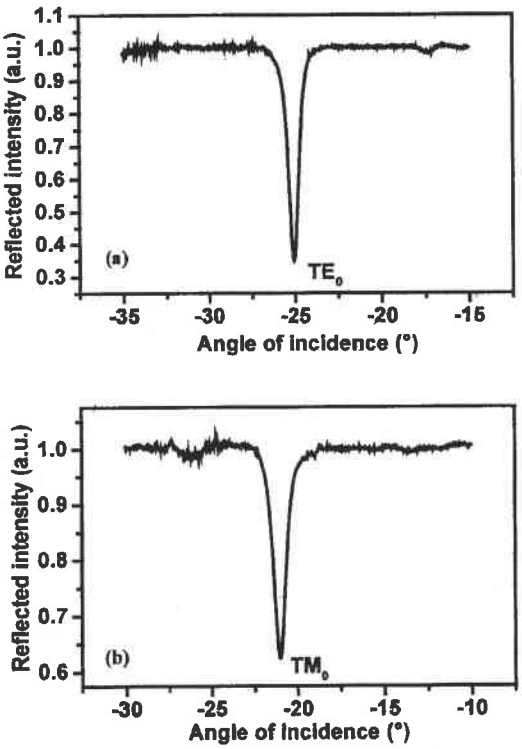


FIG. 7. Mode spectra of PT 680 thin films in (a) TE and (b) TM polarizations.

performed the same anisotropical study as for the PT700 sample. Significant changes were observed in both TE and TM guided modes. However, in the case of materials presenting a weak birefringence, such as $PbTiO_3$, these type of *m*-lines measurements cannot bring any reliable conclusion about the orientation of the optical axis of the sample. Finally, Table IV summarizes the optical properties of PT700 and PT680 films [modes, indices, thickness (e), and losses].

Optical attenuation is a significant parameter in the evaluation of the usefulness of a waveguide for applications. The proper choice of a measurement technique depends on what type of waveguide is being used and on the magnitude of the loss being measured. For instance, end-coupling and prism-coupling methods are well suited in case of waveguides fabricated by the modification of refractive index of bulk crystals (by ionic exchange, Ti-diffusion or implantation).

For our study, propagation loss measurements (at 633 nm) have been performed by using a CCD camera which collects the light intensity scattered from the film surface as a function of the propagation distance when a guided mode

TABLE IV. Optical properties of PT700 and PT680 films.

Sample	% *c*-axis	Number of modes TE	Number of modes TM	Indices n_o	Indices n_e	*e* (μm)	Losses (dB cm^{-1})
PT 700	90	3	2	2.677	2.642	0.58	≤1
PT 680	58	1	1	2.644	2.475	0.14	≤1

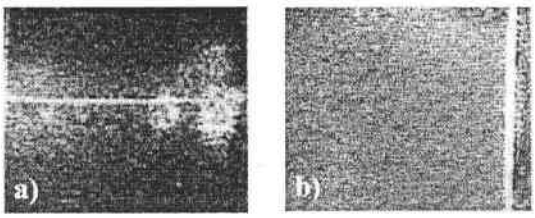


FIG. 8. CCD photographs of the scattered light propagation for (a) a PT film with losses equal to 1.2 dB cm^{-1} and for (b) a film (PT700) with expected losses up to 1 dB cm^{-1}. The incident light is injected in the PT film from the left side of each picture, and the propagation length is about 1 cm.

is excited. The experimental data are obtained by analyzing the image of the track of the propagated light by using a specific software. The process employs an exponential function where the attenuation coefficient is used as a fitting parameter.[31]

Before any discussion of the obtained results, one has to emphasize the issue of the choice of such a technique and its experimental limitations. On one hand, this technique appears to be, virtually, the only method which could be employed with deposited thin film waveguides. Its advantage is that nondestructive and noncontact measurement is possible for each guided mode with a relatively simple configuration. Moreover, it requires neither a complicated mechanical in-and-out-coupling systems nor a special preparation of the sample such as polishing the edges that usually needs a photolithography step in order to apply a chemical etching process to the film. On the other hand, this scattering-detection method is difficult in low-loss high-quality waveguides that exhibit very small scattering. For instance, it has been shown that the lack of the guided wave streak provided that the guide is uniform and losses were down to 1 dB cm^{-1}.[32]

In that context, we studied the optical losses of several PT film samples. As an example, Fig. 8(a) shows a typical photograph of the surface of the scattered light when a TE_0 guided mode is excited by prism coupling. In that case the obtained losses were found to be about of 1.2 dB cm^{-1}. However, the best results were obtained with PT680 and PT700 samples. The surface of the latter, displayed in Fig. 8(b), does not show any clear streak of the propagated light. One can also observe the scattered light from the edge of the film (the right side of the image). Therefore, in keeping with the previous discussion and by comparison with the result of Fig. 8(a), we deduced that the optical losses within PT700 film do not exceed 1 dB cm^{-1}. This conclusion is in agreement with the general features of our thin film determined from the structural, composition, and morphological studies as reported in the previous section. The same conclusions apply for the second sample, namely, PT680 which presents the same optical losses as PT700 film. As a matter of fact, in the framework of this study, our aims were to determine the ideal fabrication parameters in order to obtain a high quality thin film for waveguiding applications.

CONCLUSION

PT thin films were successfully grown by pulsed-laser deposition on MgO substrate with two different preferred

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

orientations. The optimized deposition conditions were found to be 700 °C under 0.3 mbar of oxygen. These conditions leaded to an epitaxial thin films growth. Moreover, the films were nanocrystallized according to the AFM investigations and the out-of-plane grains size calculated with the Scherrer formula. The waveguide properties were studied by *m*-lines spectroscopy at 633 nm. By taking into account the "missed" modes assumption which are "undetected" guided modes due to rutile-prism features used in our experiments, the refractive indices were found to be in a good agreement with those of bulk $PbTiO_3$. By using a CCD camera to collect the scattered light from the surface of the sample when a guided mode propagates within the film, we estimated the optical losses to be about of 1 $dB\,cm^{-1}$. This result is in a good agreement with the general properties of our film and confirms the interest of using a well oriented, textured, and crystallized thin film for integrated optics application. Work is now under progress in order to study the nonlinear optical properties (frequency doubling in guided mode configuration) of such textured and epitaxially grown PT films on MgO.

[1] Z. Li, C. M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G. R. Bai, P. M. Baldo, and L. E. Rehn, Appl. Phys. Lett. **65**, 1106 (1994).
[2] C. H. Wang and D. J. Choi, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 207 (2001).
[3] X.-T. Chen, H. Yamane, and K. Kaya, J. Phys. III **2**, 1439 (1992).
[4] Z. Jiwei, Y. Xi, W. Mingzhong, and Z. Liangying, J. Phys. D **34**, 1413 (2001).
[5] S. D. Cheng, C. H. Kam, Y. Zhou, W. X. Que, Y. L. Lam, Y. C. Chan, and W. S. Gan, Thin Solid Films **375**, 109 (2000).
[6] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, J. Appl. Phys. **60**, 361 (1986).
[7] W. K. Choi, S. K. Choi, and H. M. Lee, J. Mater. Res. **14**, 4677 (1999).
[8] E. Dogheche, B. Boujemaa, and D. Remiens, Appl. Opt. **37**, 4245 (1998).
[9] Q. Zhao, Z. X. Fan, Z. S. Tang, X. J. Meng, J. L. Song, G. S. Wang, and J. H. Chu, Surf. Coat. Technol. **160**, 173 (2002).
[10] Y. M. Kang, S. C. Bae, J. K. Ku, and S. Baik, Thin Solid Films **312**, 40 (1998).
[11] H. Tabata, O. Murata, T. Kawai, and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **32**, 5611 (1993).
[12] H. Tabata, O. Murata, T. Kawai, S. Kawai, and M. Okuyama, Appl. Phys. Lett. **64**, 428 (1994).
[13] S. Kim, Y. Park, Y. Kang, W. Park, S. Baik, and A. L. Gruverman, Thin Solid Films **312**, 249 (1998).
[14] X. Y. Chen, Z. C. Wu, Z. G. Liu, X. Y. Lei, and Z. S. Sha, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **67**, 331 (1998).
[15] T. Imai, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **30**, 2163 (1991).
[16] N. Chaoui, E. Millon, J. F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, and H. N. Migeon, Appl. Surf. Sci. **138–139**, 256 (1999).
[17] Y.-M. Wu and J.-T. Lo, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **37**, 5645 (1998).
[18] C. Ignacio, A. R. Soares, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes, J. A. Malmonge, V. B. Nunes, S. I. Zannette, and E. B. Araujo, Mater. Sci. Eng., A **346**, 223 (2003).
[19] H. Funakoshi, K. Fumoto, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **33**, 5262 (1994).
[20] A. Essahlaoui, A. Roemer, A. Boudrioua, E. Millon, and J. C. Loulergue, Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.) **24**, 465 (2003).
[21] N. Lobstein, E. Millon, A. Hachimi, J. F. Muller, M. Alnot, and J. J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci. **89**, 307 (1995).
[22] L. R. Doolitlle, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **9**, 344 (1985).
[23] B. W. Lee, L. P. Cook, P. K. Schenck, W. Wong-Ng, C. K. Chiang, P. S. Brody, and K. W. Bennett, J. Mater. Res. **12**, 509 (1997).
[24] O. Pons-Y-Moll, J. Perrière, E. Millon, R. M. Defourneau, D. Defourneau, B. Vincent, A. Essahlaoui, A. Boudrioua, and W. Seiler, J. Appl. Phys. **92**, 4885 (2002).
[25] B. D. Cullity, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1956).
[26] P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin, Appl. Phys. Lett. **14**, 291 (1969).
[27] P. K. Tien and R. Ulrich, J. Opt. Soc. Am. **60**, 1325 (1970).
[28] R. Ulrich and R. Torge, Appl. Opt. **12**, 2901 (1973).
[29] A. Boudrioua, C. Bakhouya, J. C. Loulergue, P. Moretti, and K. Polgar, J. Appl. Phys. **98**, 7716 (2001).
[30] L. Zhang, P. J. Chandler, and P. D. Townsend, J. Appl. Phys. **70**, 1185 (1991).
[31] T. A. Strasser and M. C. Gupta, Appl. Opt. **31**, 2041 (1992).
[32] H. Nishihara, T. Suhara, and M. Haruna, *Optical Integrated Circuits* (McGraw-Hill, New York, 1989).

Downloaded 01 Dec 2004 to 193.50.113.124. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

Croissance par ablation laser de films minces d'oxyde pour la réalisation de structures optiquement guidantes

Notre démarche générale s'inscrit dans la réalisation de structures optiquement guidantes sous forme de films minces pour des applications en optoélectronique intégrée. Le matériau choisi pour la réalisation de couches minces optiquement actives est le titanate de plomb $PbTiO_3$ (PT). Ce composé est en effet largement étudié et reconnu pour ses propriétés ferroélectriques, mais il n'est pas utilisé dans les dispositifs optiques pour lesquels le niobate de lithium $LiNbO_3$ constitue le matériau de référence. Pourtant, les coefficients optiques non linéaires du PT en font un excellent candidat pour la génération d'un faisceau laser bleu par doublage de fréquence d'une diode laser émettant à 980 nm. Si la génération de second harmonique est connue et assez bien maîtrisée dans les cristaux massifs, la transposition de ce principe aux matériaux en couches minces reste délicate à mettre en œuvre. Dans ce travail, les couches minces de titanate de plomb sont réalisées par ablation laser (ou pulsed-laser deposition : PLD). L'optimisation des conditions de croissance telles que la température du substrat, la pression en oxygène dans la chambre d'ablation ou encore la fluence laser ont permis d'obtenir des films minces orientés et épitaxiés d'excellente qualité morpho-stucturale sur substrat monocristallin de MgO (100). Leurs propriétés de guides d'onde étudiées par spectroscopie des lignes noires (m-lines) montrent que les caractéristiques optiques (indices de réfraction) des films minces de PT sont identiques à celles du matériau massif. Les pertes optiques mesurées à 633 nm sont inférieures à 1 dB/cm, valeur qui constitue le meilleur résultat obtenu jusqu'à présent sur de tels systèmes ($PbTiO_3$/Substrat). La perspective de réaliser des structures optiquement guidantes capables de générer un laser bleu par quasi accord de phase (QAP) dans un dispositif intégré PT/MgO/Si pourrait s'envisager mais cela nécessiterait la réalisation du retournement périodique des domaines ferroélectriques dans PT avec une résolution que la technologie actuelle ne permet d'accéder.

Mots clés : films minces, ablation laser, $PbTiO_3$, guides d'onde, ferroélectrique

Oxide thin film growth by pulsed-laser abaltion for optical waveguiding devices.

The objective of our project is the realization of optical waveguiding thin films for integrated optoelectronic applications. The matérial of choice is lead titanate $PbTiO_3$ (PT). This compound is widely studied and well known for its ferroelectric properties, but it has not been used yet in optical devices for which the reference material is lithium niobate $LiNbO_3$. Nevertheless, the non linear optical coefficients of PT are promising for the generation of a blue light source from laser diodes which emit at 980 nm. If the second harmonic generation is well known and mastered for bulk materials, the transposition in thin films is still difficult. In this study, lead titanate thin films were grown by pulsed-laser deposition (PLD). The growth conditions on (100)MgO substrate were optimized such as substrate temperature, oxygen pressure ou laser fluence to grow oriented and epitaxial thin films with excellent structural properties and surface roughness. The waguiding properties studied by m-lines spectroscopy indicate that optical characteritics (refractive indices) of thin films are the same as the bulk's ones. The optical losses measured at 632,8 nm are lower than 1 dB/cm, which constitute the best results obtained up to now on this kind of system ($PbTiO_3$/Substrate). Future prospects for the realization of optical waguiding structures for the generation of blue light by quasi phase matching (QPM) in integrated devices PT/MgO/Si could be considered but it requires the realization of periodic poled thin films with a resolution that actual technology couldn't realize at this time.

Key words : thin films, laser ablation, $PbTiO_3$, waveguide, ferroelectrics.