

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Optique et de Mécanique de Précision
Pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat d'état

Option : **Optique**

Par

Hocine Guessas

THÈME

**Caractérisation optique des couches minces de TiN, TiO₂ et
TiO_xN_y par spectrophotométrie.**

Soutenue le : 02/10/2007

devant le jury composé de :

M.	Bouafia	Mohamed	Prof. à l'Université de Sétif	Président
M.	Bouزيد	Said	MC à l'Université de Sétif	Rapporteur
M.	Benarioua	Younes	M C à l'université de M'sila	Examineur
M.	Ayadi	Azzedine	MC à l'université de Boumerdès	Examineur
M.	Ayadi	Khaled	MC. à l'université de Sétif	Examineur

REMERCIEMENTS

En premier lieu je voudrais témoigner ma gratitude à Said Bouzid Maître de Conférence à la faculté de l'ingénieur de l'Université Ferhat Abbas Sétif, qui a encadré mon travail de thèse et au contact du quel j'ai beaucoup appris tout le long de ce travail.

Je tiens à remercier Ouahab Benkherourou de sa disponibilité, de sa patience et surtout du respect intellectuel dont il a fait preuve vis-à-vis de ma démarche.

Je remercie vivement le professeur Mohamed Bouafia, professeur à l'Université de Sétif pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je tiens à associer à mes sincères remerciements aux Maîtres de Conférences : Benarioua Younes, Azzedine Ayadi et Khaled Ayadi, pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance et d'examiner ce travail.

Tout au long de mon travail, j'ai bénéficié de l'aide technique et de la compétence de plusieurs personnes, ainsi que de l'ambiance amicale régnant au laboratoire. Qu'elles trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur précieux soutien.

Par ailleurs, mes vifs remerciements vont à Monsieur Beniaiche Abdelkarim pour son soutien moral durant toutes ces années.

Je ne saurais exprimer toute ma gratitude envers la patience de ma famille, et leurs encouragements tout au long de ce travail.

Sans oublier d'exprimer mes sentiments les plus chaleureux à mes parents, qui m'ont donnés tout ce dont j'avais besoin pour accomplir mon chemin.

Dédicace

*À la mémoire de mon père
A ma très chère mère,
à ma femme
à mes enfants
à mes frères et sœurs,
à ceux qui m'ont aidé,
à ceux qui m'ont soutenu
et à ceux qui estiment le savoir*

Je dédie ce mémoire

Tables des matières :

Chapitre 1 : Propriétés optiques des couches minces

1-1. Introduction	9
1-1-1. La nature fait bien les choses.....	9
1-1-2. Historique.....	9
1-2. Relations de dispersion.....	10
1.2.1 - Équation de Lorentz-Lorenz.....	10
1.2.2 - Dispersion de Sellmeier.....	12
1.2.3 - Les types de polarisation.....	15
1.2.4 -Théorie des milieux effectifs.....	15
1-3. Matériaux optiques.....	17
1-3-1. Les revêtements optiques.....	17
1-3-2. L'interaction lumière-matière.....	18
1-3-3. Les couches métalliques.....	19
1-3-4. Les couches diélectriques.....	20
1-3-5. Les couches semi-conductrices.....	21
1-3-6. Les couches conductrices transparentes.....	22
1-4. L'optique des couches minces.....	22
1-4-1. Les bases de la lumière polarisée.....	23
1-4-2. Réflexion et transmission d'une couche mince simple.....	26
1-4-3. Les structures multicouches.....	28
1-5. Mesure de l'épaisseur d'une couche par des méthodes optiques.....	29
1-5-1. La méthode par absorption	30
1-5-2. Méthodes basées sur l'interférence	30
1-5-3. Franges d'égale épaisseur – Méthode Tolansky	31
1-5-4. Microscope interférométrique.....	32
1-5-5. Franges d'ordre chromatique égal (FECO)	33
1-5-6. Interférométrie des couches transparentes.....	33
1-6. Références	34
1-7. Bibliographie.....	29

Chapitre 2 : Techniques de dépôts et de caractérisation des couches minces

2. Description des modes de dépôts PVD et CVD.....	35
2-1. Les techniques PVD de dépôt par évaporation sous vide.....	35
2-1-1. Evaporation par bombardement d'électrons	35
2-1-2. Evaporation par effet joule (résistance).....	36
2-1-3 Evaporation par arc électrique.....	36
2-1-4. Evaporation par induction	36
2-1-5. Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D).....	36
2-2. Les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide.....	37
2-2-1. Procédé diode.....	38
2-2-2. Le procédé diode D.C	38
2-2-3. Le procédé diode RF	39
2-2-4. Procédé Magnétron	39
2-2-5. Pulvérisation par faisceau d'ions	41
2-3. Les techniques PVD de dépôt ionique ou ion plating	41
2-4. Comparaison des modes de déposition PVD	42

2-5. Les techniques CVD.....	43
2-6. Les techniques de caractérisation	46
2-6-1. La diffraction des rayons X (DRX).....	46
2-6-2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
2-6-3. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	47
2-6-3-1. Le principe.....	47
2-6-4. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).....	47
2-6-4-1. Principe	47
2-6-5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	47
2-6-7. La spectroscopie infrarouge	48
2-6-7-1. Principe	48
2-6-8. La spectroscopie Raman	48
2-6-8-1. Principe.....	48
2-6-9. Méthodes Ellipsométriques.....	48
2-6-10. Méthodes spectroscopiques.....	50
2-7. Références.....	51

Chapitre3 : Les matériaux étudiés

3Introduction.....	54
3-1. Le dioxyde de titane TiO_2	54
3-1-1. Les différentes structures de TiO_2	54
3-1-1-1. Le rutile	54
3-1-1-2. Les autres structures cristallographiques	55
3-1-2. Les applications du dioxyde de titane.....	56
3-1-2-1. La photochimie.....	56
3-1-2-2. L'optique	56
3-2. Le nitrure de titane TiN	56
3-2-1. La structure cristallographique de TiN	56
3-2-2. Les applications du nitrure de titane.....	57
3-2-2-1. La microélectronique.....	57
3-2-2-2. La mécanique.....	57
3-2-2-3. L'optique et la bijouterie.....	58
3-3. Les oxynitrures	58
3-4. L'oxynitrure de titane TiN_xO_y	60
3-4-1. La structure cristallographique de TiN_xO_y	60
3-4-2. Les applications de l'oxynitrure de titane	61
3-5. Résultats antérieurs sur les couches minces de TiN_xO_y	61
3-5-1. Etude morphologique.....	61
3-5-2. Mesures de conductivité	63
3-6. Propriétés physicochimique de l'oxyde d'étain.....	63
3-6.1. Définition d'un semi-conducteur	63
3-6-1-1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur	64
3-6-1-2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur	64
3-6-1-3. Transitions directes et indirectes.....	65
3-6-2. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain	66
3-6-3. Propriétés optiques et électriques.....	68
3-6-3-1. Propriétés optiques	68
3-6-3-1-1. L'indice de réfraction du film.....	68
3-6-3-1-2. L'épaisseur de la couche.....	68
3-6-3-1-3. L'énergie de gap du semi-conducteur.....	68
3-6-4. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain	69

3-7. Application de l'oxyde d'étain.....	69
3-8. Références.....	69

Chapitre 4 : Détermination des constantes optiques des couches minces.

4-1. Introduction	76
4-2. Position du problème.....	76
4-2-1. Calcul de R	78
4-2-2. Calcul de R_1	79
4-2-3. Calcul de T	80
4-3. Précisions sur la mesure de n_1 et d	84
4-4. Organigramme de calcul	85
4-5. Résultats et interprétations	87
4-6. Les abaques de variation de la longueur d'onde λ en fonction de d_1	89
4-7. Interprétation	92
4-8. Partie expérimentale.....	92
4-8-1. Introduction	92
4-8-2. Le montage utilisé	93
4-8-3. Mise au point et ajustage du montage.....	94
4-8-4. Déroulement de l'expérience.....	94
4-8-5. Interprétations	101
4-9. Caractérisation des constantes optiques des couches minces de TiN.....	101
4-9-1. Introduction	101
4-9-2. Déroulement de l'expérience	101
4-9-3. Résultats et discussion	101

Chapitre 5 : influence de la température sur les couches minces de TiO_2 et SnO_2 .

5-1. Introduction	109
5-2. Les équations de base et théorie	109
5-3. Déroulement de l'expérience	111
5-4. Résultats et discussion	112
5-4-1. Pour l'échantillon de SnO_2	112
5-4-2. Pour l'échantillon SnO_2	112
5-4-3. Pour l'échantillon de TiO_2	113
5-5. Interprétation.....	115
5-6. Milieux effectifs.....	116
5-6-1. Introduction	116
5-6-2. Caractérisation d'une couche de platine Pt déposée sur un substrat de Si_3N_4	116
5-7. Simulation	117
5-7-1. Echantillons I et II	117
5-7-2. Résultats.....	117
5-7-3. Echantillon III et IV	118
5-7-4. Résultats	119
5-7-4-1. Sans interface.....	121
5-7-4-2. Avec interface.....	121
5-8. Discussion et interprétation	121
5-9. Effet de traitement de surface du verre sur les performances optiques des couches minces diélectriques.....	124
5-9-1. Introduction	124
5-10. Partie expérimentale.....	125
5-10-1. Préparation des échantillons.....	125

5-11. Résultats et discussion	125
5-11-1. Analyses par AES, MEB et MicroProfilier	125
5-11-2. Mesures de la lumière diffusée et transmission de lumière.....	127
5-12. Conclusion	130
5-13. Références.....	130
Conclusion générale	132

Introduction générale :

Le nitrure et le dioxyde de titane sont deux solides aux propriétés très différentes puisque TiO_2 est un matériau isolant, peu réactif, notamment vis à vis de l'oxygène, alors que TiN est un matériau extrêmement dur et très bon conducteur mais qui, malgré une bonne stabilité thermique ne résiste pas aux atmosphères agressives. Ainsi, alors que le dioxyde de titane est employé comme charge de peinture, revêtement optique, catalyseur (en tant que tel ou en tant que support de particules métalliques), le nitrure de titane est essentiellement utilisé dans la conception de composants microélectroniques ou comme revêtement protecteur d'outils à vocation mécanique.

Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques.

Cependant, les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés mais également des propriétés structurales variables jouant ainsi sur les propriétés électriques et optiques des couches mais influençant également leur stabilité dans le temps.

La détermination des constantes optiques « l'indice de réfraction (n), le coefficient d'absorption (k), l'épaisseur de couche mince (d) d'un matériau diélectrique ou absorbant » est très importante dans l'optique, l'optoélectronique, etc. C'est pourquoi, le calcul mathématique de ces constantes est un peu complexe, pour cette raison, on était obligé de faire un organigramme de calcul afin de les déterminer. Par la suite on a essayé de voir l'influence des conditions climatiques sur les couches minces citées en haut de l'introduction.

Ce mémoire se divise en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les couches minces et quelques brefs rappels sur la théorie de dispersion et polarisation de la lumière.

Dans le second chapitre, nous présentons des généralités sur les techniques de dépôt et les méthodes de caractérisation des couches minces

Les principales caractéristiques et applications du nitrure et du dioxyde de titane, des oxynitrures métalliques, ainsi que celles de l'oxyde d'étain, sont rappelées dans le troisième chapitre.

La détermination des constantes optiques des couches minces par un programme de calcul en Matlab est étudiée au quatrième chapitre.

En fin, le dernier chapitre est scindé en deux parties, la première concerne l'étude de l'influence des conditions climatiques (température) de notre région (région de Sétif) sur les couches minces du point de vue transmission et réflexion de la lumière, la deuxième est consacrée à l'effet de traitement de surface du verre sur les performances optiques des couches minces diélectriques.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre 1 :

Couches minces

1-1. Introduction :

L'optique est certainement la discipline la plus exploitée par l'homme car elle correspond à un de ses senseurs naturels les plus performants : la vision. Si on interrogeait l'homme de la rue en lui demandant de définir l'optique il n'y a pas si longtemps, la plupart des personnes l'identifiaient à la lunetterie et à la photographie. Car c'est dans ces deux domaines que le contact avec le public est le plus courant et ils représentent des marchés mondiaux importants et à évolution technologique continue.

Elle est souvent à la base de système de mesure et de contrôle où elle représente l'élément actif : interféromètres, capteurs de position, lidars. Dans les systèmes robotisés ou dans les chaînes de fabrication, des systèmes optiques de vision permettent des contrôles en continu et sans contact. Dans le domaine de la défense, le couplage de l'optique avec des systèmes d'armes ou d'observation a donné naissance à l'optronique.

Depuis quelques années l'optique a fait son entrée dans les sciences biologiques et médicales en développant, en dehors du microscope, de nouveaux moyens de détections et d'analyse.

L'optique est donc présente dans presque tous les domaines de notre société comme l'électronique ou l'informatique. Dans notre civilisation à peu près chaque individu a ou aura besoin des services de l'optique (lunetterie, multimédias, transports, médecine...). Les marchés correspondant sont très importants et touchent toute la population. Tous ces exemples montrent combien l'optique est un élément de base de notre développement.

Elle intervient de plus en plus dans les procédés de fabrication en fournissant les processus nécessaires (couches minces, procédés lasers, lithographie).

1-1-1. La nature fait bien les choses :

Les phénomènes d'interférences sont présents partout autour de nous.

L'homme étant curieux de nature, plusieurs personnes ont tenté de comprendre ces phénomènes à travers les siècles. Ceci dit, l'interférence et la lumière étant intimement liées, il est évident qu'une description juste du phénomène ne peut être possible sans un modèle de la lumière adéquat.

1-1-2. Historique :

Robert Boyle (1663) et Robert Hooke (1665) découvrent le phénomène que l'on appelle aujourd'hui les anneaux de Newton (1704). Thomas Young (1801) énonce le principe de l'interférence de la lumière. Fresnel développe la nature transverse (1816) de la lumière ainsi que toute la théorie de la diffraction (avec les principes de Huygens).

C'est également à Fresnel que l'on doit les équations permettant de connaître l'amplitude et la phase d'un rayon réfléchi et transmis à une interface. Maxwell qui est à la base des équations de la nature électromagnétique de la lumière (Electricity and Magnetism -1873). D'un point de vue théorique et expérimental: Lord Rayleigh vérifie les équations de Fresnel (1886).

En 1899, on voit l'apparition de l'interféromètre de Fabry-Perrot. C'est à partir de 1930 que l'on voit vraiment le domaine des couches minces prendre de l'ampleur. On peut expliquer cet essor par l'apparition de pompes à diffusion permettant d'obtenir un vide suffisamment élevé afin de rendre la déposition par évaporation ou par pulvérisation possible. La guerre a également permis d'accroître l'importance des couches minces (augmentation de la transmittance dans le visible et l'infrarouge). 1936 J. Strong crée une couche inhomogène antireflet et en 1939 W. Geffcken fabrique des filtres optiques.

D'un point de vue pratique: Joseph Fraunhofer crée les premiers filtres antireflets en 1817. Dennis Taylor augmente la transmission de lentilles en 1891.

1-2. Relations de dispersion :

C'est une expression empirique reliant n , l'indice de réfraction et k , le coefficient d'extinction, à la longueur d'onde. On utilise les relations de dispersion dans le but d'avoir des solutions réalistes de n et de k figure (1.1). On les utilise surtout lors du design de filtres optiques ou lors de la caractérisation de couches après déposition [1].

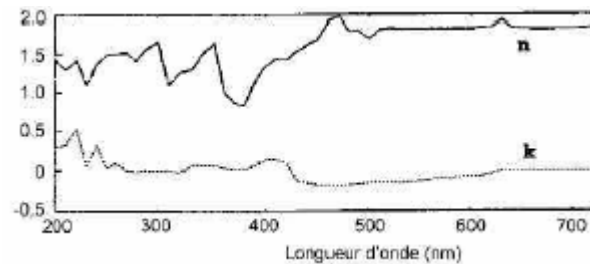


Fig. (1.1) : Exemple de (fit) de n et k douteux à partir d'un spectre de réflexion.

Ces avantages :

- On impose une condition de continuité sur n et k en fonction de la longueur d'onde.
- On peut ainsi caractériser une couche sur tout le spectre concerné et ce, en même temps.

1-2-1. Équation de Lorentz-Lorenz :

La réponse diélectrique d'un matériau (non-polaire) est intimement liée à sa microstructure. La réponse que l'on observe est en fait la moyenne de la réponse individuelle des éléments microscopiques. Tout comme on utilise la pression et la température d'un gaz pour le définir (au lieu de connaître le déplacement de chacune des molécules), on applique le même concept dans le cas des diélectriques [1].

Utilisons donc un modèle classique du début du XIXe siècle pour relier les caractéristiques microscopiques d'un matériau à son comportement macroscopique.

Supposons que notre matériau diélectrique est constitué d'une série de globules sphériques polarisables (molécules) séparées par une matrice non conductrice (de l'air par exemple).

Pour ce faire, introduisons la notion du champ local (champ moléculaire). Celui-ci correspond au champ effectif présent au centre d'un des globules, c'est-à-dire la sommation du champ extérieur et tous les champs produits par les autres globules.

Posons le moment dipolaire du globule induit par un champ extérieur comme étant :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad 1.1$$

Avec :

α la polarisabilité et E_{loc} le champ local.

S'il y a N globules par unité de volume, alors le moment dipolaire électrique par unité de volume devient:

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_{loc} \quad 1.2$$

Calculons le champ effectif local. Supposons une sphère assez grande à l'intérieur du diélectrique uniforme centrée sur un globule (molécule). Cette sphère sépare les molécules éloignées, qui peuvent être traitées comme un continuum figure (1.2), de celles qui sont plus rapprochées et doivent être considérées explicitement.

On obtient donc:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad 1.3$$

E_0 est le champ extérieur (entre les bornes d'un condensateur par exemple).

E_1 le champ dépolarisant (densité de charges induites à la surface du diélectrique).

E_2 le champ produit par les molécules à l'extérieur de la sphère (champ de Lorentz).

E_3 la contribution des molécules à l'intérieur de la sphère.

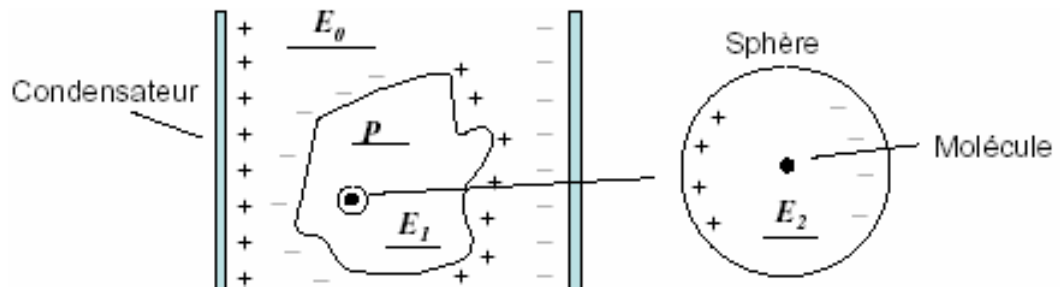


Fig. (1.2) : Schématisation du champ local.

On peut démontrer que $E_2 = P/3\epsilon_0$ grâce à une intégrale sur la sphère et sa charge superficielle.

Si on suppose un réseau de molécule régulier (idéalement cubique) et considérant la symétrie de la sphère, on peut considérer E_3 comme étant égal à 0.

La superposition de tous ces champs nous donne:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad 1.4$$

Avec $E = E_0 + E_1$

Puisque la susceptibilité électrique χ permet de relier P avec E :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad 1.5$$

Et que la permittivité diélectrique est reliée à χ par:

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad 1.6$$

On trouve l'équation de Clausius-Mossotti:

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N} \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad 1.7$$

Avec la relation de Maxwell ($\varepsilon_r = n^2$) on obtient l'équation de Lorentz-Lorenz:

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad 1.8$$

Nous voyons donc que nous avons un lien entre la polarisabilité, une propriété microscopique et l'indice de réfraction qui est une propriété macroscopique. Par contre, cette équation n'est valable que pour le cas d'un champ extérieur statique.

1-2-2. Dispersion de Sellmeier :

On cherche donc à exprimer la polarisabilité de nos globules en fonction de la longueur d'onde. Supposons une onde électromagnétique. Sous l'effet de cette onde, les électrons des atomes se déplaceront sous l'influence de la force de Lorentz ($F = e (E_{loc} + v \times B)$ avec e la charge de l'électron, v la vitesse et B le champ magnétique). On peut supposer que l'électron décrira un mouvement harmonique retenu par une force de rappel quasi-élastique : $Q = -qr$ (reliant l'électron au noyau). L'équation du mouvement est donc (si on néglige la composante magnétique) [2] :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + q\vec{r} = e\vec{E}_{loc} \quad 1.9$$

Avec m la masse de l'électron.

Si on pose l'équation de l'onde incidente comme étant:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad 1.10$$

Avec ω la fréquence angulaire et la solution de l'équation du mouvement comme ayant la forme:

$$\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t} \quad 1.11$$

On obtient:

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}_{loc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad 1.12$$

Avec ω_0 la fréquence de résonance du mouvement électronique égale à $(q/m)^{(1/2)}$.

Si on suppose qu'il y a un électron effectif par molécule avec une fréquence de résonance de ω_0 , on trouve :

$$\vec{P} = N\vec{p} = Ne\vec{r} \quad 1.13$$

Ce qui avec notre expression de P précédente, nous donne:

$$N\alpha = N \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad 1.14$$

Cette équation nous indique que n tendrait vers l'infini lorsque ω tend vers ω_0 , mais ceci est évidemment faux. En fait, près de ω_0 , les électrons oscillant émettent de la radiation, ce qui les freine (similaire au frottement en mécanique). On appelle ces zones d'absorption les « régions de dispersions anormales ». Il existe d'autres causes de pertes d'énergie comme par exemple, les collisions entre atomes. On peut ajouter une force de résistance dans l'équation différentielle précédente ($g \, dr/dt$). On trouve alors [1] :

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}_{loc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega g} \quad 1.15$$

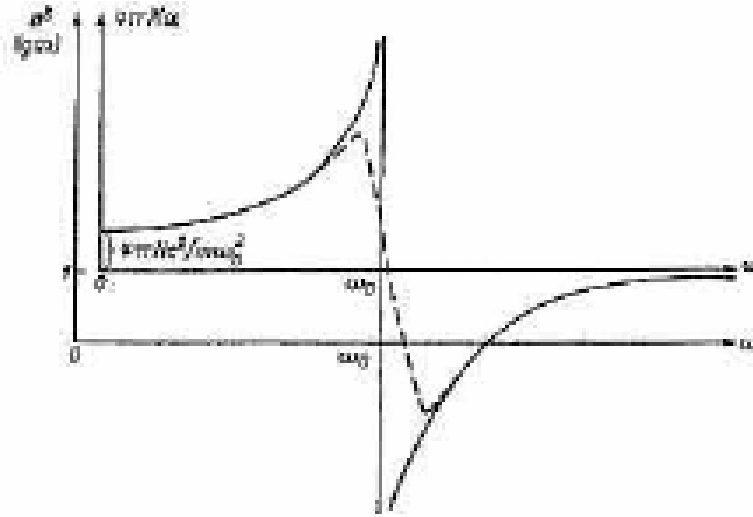


Fig. (1.3) : Courbes de dispersion.

Si on considère plus d'une fréquence de résonance, l'équation précédente devient (en combinant avec l'équation de Lorentz-Lorenz) :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{e}{m} \sum_k \frac{f_k}{(\omega_k^2 - \omega^2)} \quad 1.16$$

Avec f_k le nombre d'électrons par molécules ayant comme fréquence de résonance ω_k . Dans le cas d'un gaz, on peut faire la supposition que $n \approx 1$ et donc que $n^2 + 2 \approx 3$:

$$n^2 - 1 = \frac{N\alpha}{\epsilon_0} = \frac{N}{\epsilon_0} \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{(\omega_k^2 - \omega^2)} \quad 1.17$$

On sait que $\omega = 2\pi c / \lambda$ et on pose que $\rho_k = (Ne^2 / 4\pi^2 m \epsilon_0) f_k$:

$$n^2 - 1 = \frac{N\alpha}{\epsilon_0} = \sum_k \frac{\rho_k}{c^2} \frac{\lambda^2 \lambda_k^2}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)} \quad 1.18$$

Dans un solide, n n'est pas égale à 1, mais on peut trouver une relation équivalente :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 - 1) + 3} = \frac{x}{x + 3} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad 1.19$$

Si on isole x , on obtient :

$$n^2 - 1 = \frac{3N\alpha}{3\epsilon_0 - N\alpha} \quad 1.20$$

Si on veut écrire cette équation sous forme de fractions partielles, on trouve les racines du dénominateur :

$$3\epsilon_0 - N\alpha = 3\epsilon_0 - \epsilon_0 \sum_k \frac{\rho_k}{c^2} \frac{\lambda^2 \lambda_k^2}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)} = 0 \quad 1.21$$

Si on pose λ'_k comme étant la racine, on écrit :

$$n^2 - 1 = \sum_k \frac{\rho'_k}{c^2} \frac{\lambda^2 \lambda_k'^2}{(\lambda^2 - \lambda_k'^2)} \quad 1.22$$

On trouve ainsi la relation de Sellmeier :

$$n^2 - 1 = a + \sum_k \frac{b_k}{\lambda^2 - \lambda_k'^2} \quad 1.23$$

Avec $a = \frac{1}{c^2} \sum_k \rho_k \lambda_k'^2$ et $b = \frac{1}{c^2} \rho_k \lambda_k'^4$

L'identité suivante a été utilisée :

$$\frac{\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_k'^2)} = 1 + \frac{\lambda_k'^2}{(\lambda^2 - \lambda_k'^2)} \quad 1.24$$

On retrouve également cette expression sous la forme suivante :

$$n^2 = 1 + \sum_j \frac{A_j}{1 - B_j / \lambda^2} \quad \text{et pour } k \quad k = \sum_j \frac{C_j}{nD_j + E_j / \lambda + 1 / \lambda^2} \quad 1.25$$

Nous avons négligé le mouvement des noyaux, puisque ceux-ci bougent peu par rapport aux électrons. Par contre, il faudrait en tenir compte dans l'infrarouge.

Dans le cas des diélectriques, l'indice de réfraction dans le visible est souvent modélisé grâce à l'équation de Cauchy (qui découle de l'équation de Sellmeier):

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad 1.26$$

Avec A, B et C des constantes empiriques

1-2-3. Les types de polarisation [3] :

Il est intéressant de se poser la question suivante: Le spectre lumineux s'étant sur une si vaste gamme de longueurs d'onde, les mécanismes de polarisations sont-ils les mêmes sur toute cette gamme?

La réponse est non, il existe plusieurs types de polarisation dans le cas des diélectriques. Les voici:

Si la molécule est non polaire:

- Polarisation électronique ($f = 10^{14}$ Hz et plus). Présente dans tous les diélectriques.
- Polarisation atomique ou ionique (10^{11} Hz $< f < 10^{13}$ Hz). Surtout dans les cristaux ioniques.

Si la molécule est polaire:

- Polarisation dipolaire ou par orientation (10^5 Hz $< f < 10^{10}$ Hz).

Alignement des molécules contre l'effet de l'agitation thermique (molécules possédant un dipôle permanent).

Dans le cas des diélectriques hétérogènes [3]:

- Il peut y avoir polarisation interfaciale ($f < 10^4$ Hz), puisque des charges peuvent s'accumuler aux frontières.

À basse fréquence, tous les types de polarisations peuvent atteindre la valeur qu'ils auraient dans un champ statique. Par contre, lorsque la fréquence croît, la polarisation n'a plus le temps d'atteindre cette valeur. Lorsque, la fréquence est trop élevée, il y a apparition d'absorption, donc de dispersion figure (1.4).

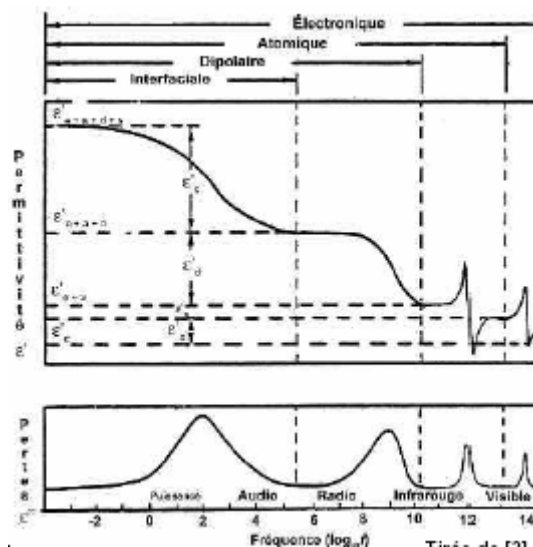


Fig. (1.4) : variation de la permittivité en fonction de la fréquence [3].

1-2-4. Théorie des milieux effectifs [4] :

Nous avons supposé jusqu'à maintenant que nos milieux étaient homogènes, mais que se passe-t-il lorsqu'un milieu est composé de deux phases distinctes ?

- Couches composites (grains de métal dans une matrice diélectrique).

- Couches poreuses.
- Surface rugueuse (approximée par une couche poreuse).

Si nous sommes en présence de deux phases polarisables distinctes, l'équation de Clausius-Mossotti devient:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \quad 1.27$$

Qui peut se transformer en:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + f_b \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2} \quad 1.28$$

Avec :

$$f_{a,b} = \frac{N_{a,b}}{N_a + N_b} \quad 1.29$$

Fractions volumiques des phases a et b.

Ce modèle suppose que leurs phases sont sous forme de globules sphériques suffisamment grands pour avoir leur propre permittivité, qu'ils sont petits devant la longueur d'onde et uniformément distribués dans la matrice.

Expression de Maxwell-Garnett d'un milieu effectif

Dans ce modèle, les deux phases ne sont plus mélangées à l'échelle atomique, mais forment des régions beaucoup plus grandes. On ne peut plus considérer la matrice comme étant du vide. L'équation des milieux effectifs de Lorentz-Lorenz devient alors:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_m}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_m} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_m}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_m} \quad 1.30$$

ε_m est la permittivité de la matrice.

Si $f_a \gg f_b$, on peut poser la permittivité de la matrice comme étant égale à celle de la phase a. Ce modèle est efficace si $f_b \leq 0.35$ et sous forme de petites sphères. L'équation précédente devient:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a} = f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_a} \quad 1.31$$

Qui est la relation de Maxwell-Garnett.

Expression de Bruggeman d'un milieu effectif

Si on n'arrive pas à distinguer laquelle des phases est la plus présente, on peut poser que ε_m est égale à ε :

$$f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} = 0 \quad 1.32$$

Qui est la relation de Bruggeman.

1-3. Les matériaux optiques :

1-3-1. Les revêtements optiques :

Les critères de sélections dans le cas des revêtements optiques sont les suivants:

- L'indice de réfraction.
- La transmission.
- L'absorption
- Critère(s) arbitraire(s)

Typiquement on note que: $n_{\text{couche mince}} < n_{\text{couche épaisse}} < n_{\text{en volume}}$. Ceci est dû au fait que la densité des couches est généralement plus faible que le matériau en volume. Cette baisse en densité est causée par la présence de porosités et a une structure différente (colonnaire par exemple). D'où la compacité que l'on définit comme étant:

$P = \text{volume du solide} / \text{volume total (solide + porosités)}$

On peut ensuite définir la loi des mélanges (relation linéaire):

$$n_{\text{couche}} = n_{\text{en volume}}P + n_{\text{porosité}}(1 - P) \quad 1.33$$

Si on isole P:

$$P = (n_{\text{couche}} - n_{\text{porosité}}) / (n_{\text{en volume}} - n_{\text{porosité}}) \quad 1.34$$

Typiquement, P varie entre 0.7 et 1.0 dans le cas d'une couche ayant une structure composée de colonnes cylindriques compactes avec un diamètre identique figure (1.5).

- $PC = 0.907$ pour des colonnes contractées.
- $P < PC$ dans le cas de colonnes coniques.
- $P > PC$ dans le cas de colonnes hexagonales.

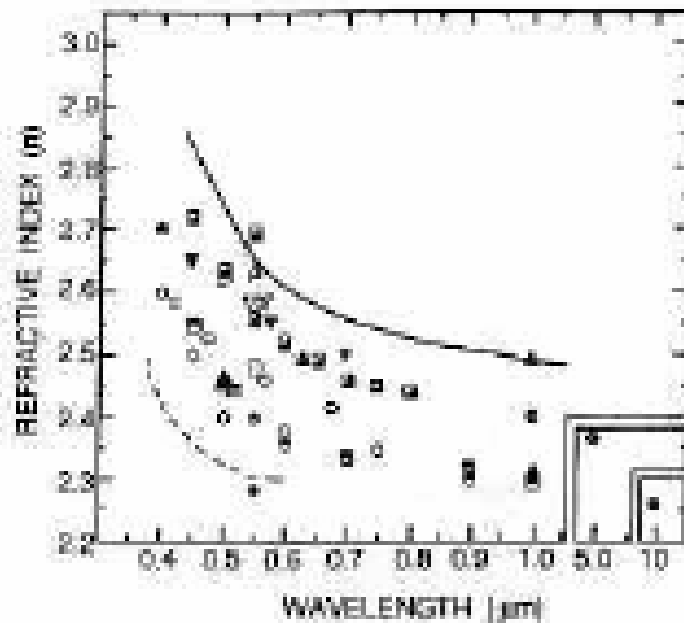


Fig. (1.5) : variation de l'indice de réfraction dans les films de TiO_2 déposées par ion-beam et des méthodes conventionnelles [5].

Film Property	Substrate Material	Substrate Cleaning	Starting Material	Glow Discharge	Evaporation Method	Rate	Pressure	Vapor	Substrate Temperature
Refractive index			E	E		S	S	S	S
Transmission			E	E	E	P	P		P
Scattering	S	E	P	P	E	P	S	E	S
Geometric thickness		E		E		E	E	E	S
Stress	S	P	S			E	E	E	E
Adherence	E	S		S	E	E	E	E	E
Hardness	E	E		E		E	S	E	S
Temperature stability	E					E	E	E	S
Insolubility	P	E	E	E		E	S	E	S
Resistance to laser radiation	P	E	E	E	E	E			E
Defects	S	E	E	E	S	E	P		E

Tableau 1: Influence des variables de dépôt sur les propriétés optiques des couches minces
S = strong effet; E = established effet; P = possible effet [5].

1-3-2. L'interaction lumière-matière:

Grâce aux équations de Maxwell on peut définir la permittivité:

$$\varepsilon(\lambda) = N^2 \quad 1.35$$

Avec N, l'indice de réfraction complexe:

$$N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad 1.36$$

n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction (indice d'absorption)

On défini le coefficient d'absorption comme étant:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad 1.37$$

L'amplitude du champ électrique d'une onde électromagnétique se propageant dans la direction de l'axe des x est donnée par:

$$E = E_0 \exp\{-i(2\pi N/\lambda)x\} = \underbrace{E_0 \exp\{-(2\pi k/\lambda)x\}}_{\text{Composante réelle Absorption}} \underbrace{\exp\{-(2\pi n/\lambda)xi\}}_{\text{Composante imaginaire Réflexion}} \quad 1.38$$

L'atténuation en intensité est donnée par:

$$I \propto EE^* \propto E_0^2 \exp\{(-4\pi/\lambda)x\} \Rightarrow I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad 1.39$$

Avec I_0 l'intensité de la radiation incidente $[W/m^2]$

L'atténuation est souvent donnée en décibels:

$$dB = 10 \log_{10} I_0/I$$

$$1 \text{ dB/cm} = 4.34\alpha$$

L'énergie d'une onde électromagnétique lorsqu'elle passe d'un milieu à un autre est donnée par les composantes suivantes:

$$R + T + A + S = 1 \quad 1.40$$

Avec R la composante réfléchie, T la composante transmise, A la composante absorbée et S la composante diffusée: dû aux imperfections de surface (rugosité) ou de volume (surfaces internes, porosité, fluctuation de densité, défauts, particules d'impuretés).

1-3-3. Couches métalliques :

Dans les métaux, il y a excitation des électrons de la bande de conduction. Ceci a pour effet de causer :

- De l'absorption.
- Des collisions avec les ions du réseau.
- Le chauffage du réseau (phonons).
- La ré-emission de photons.
- Une réflexion élevée.

Il y présence d'une forte absorption dans le visible, ce qui fait en sorte que la transmission est pratiquement nulle pour des épaisseurs de quelques centaines Å. La couleur que nous observons en réflexion est donc fonction de l'absorption dans le visible (complément). Par exemple, dans le cas de l'or, la portion verte du spectre est absorbée, ce qui explique sa couleur jaune orangée, puisque le complément est réfléchi.

Dans le cas de l'argent et de l'aluminium, toutes les portions sont également réfléchies dans le visible ce qui explique leur couleur blanche.

Remarquez la réflexion élevée dans l'infrarouge et l'UV de Al et du Rh. Par contre l'Au et l'Ag ont une faible réflexion dans l'UV, figure (1.6).

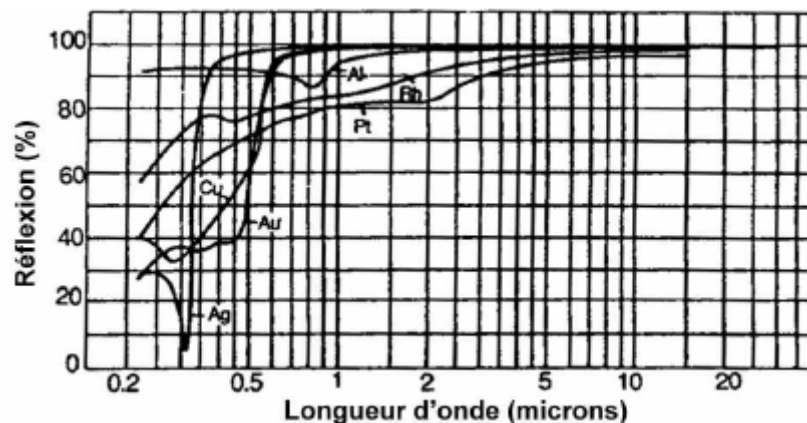


Fig. (1.6) : variation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde pour quelques couches réfléchissantes (UV, VIS, IR).

Tableau 2: n et k en fonction de la longueur d'onde pour différents métaux

Longueurs d'ondes (microns)	Argent		Or		Cuivre		Aluminium	
	n	k	n	k	n	k	n	k
0.40	0.075	1.930	1.450		0.850		0.400	3.920
0.45	0.055	2.420	1.400	1.880	0.870	2.200	0.490	4.320
0.50	0.050	2.870	0.840	1.840	0.880	2.420	0.620	4.800
0.55	0.055	3.320	0.340	2.370	0.720	2.420	0.760	5.320
0.60	0.060	3.750	0.230	2.970	0.170	3.070	0.970	6.000
0.65	0.070	4.200	0.190	3.500	0.130	3.650	1.240	6.600
0.70	0.075	4.620	0.170	3.970	0.120	4.170	1.550	7.000
0.75	0.080	5.050	0.160	4.420	0.120	4.620	1.800	7.120
0.80	0.090	5.450	0.160	4.840	0.120	5.070	1.990	7.050
0.85	0.100	5.850	0.170	5.300	0.120	5.470	2.080	7.150
0.90	0.105	6.220	0.180	5.720	0.130	5.860	1.960	7.700
0.95	0.110	6.560	0.190	6.100	0.130	6.220	1.750	8.500
2.00	0.480	14.400	0.540	11.200			2.300	16.500
3.00					1.220	17.100		
4.00	1.890	28.700	1.490	22.200			5.970	30.300
6.00	4.150	42.600	3.010	33.000			11.000	42.400
7.00					5.250	40.700		
8.00	7.140	56.100	5.050	43.500			17.000	55.000
10.00	10.690	69.000	7.410	53.400			25.400	67.300

La microstructure influence grandement la réflexion dans le cas des métaux.

Les propriétés dépendent des conditions de dépôts : présence de contamination et de défauts. Il est également difficile de modéliser $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ lorsque les épaisseurs sont plus faibles que 10 nm.

Exemples :

- Si on augmente le taux de dépôt de l'Al, on diminue l'oxydation, par contre, on augmente la porosité.
- Si on chauffe le substrat lors du dépôt, on influence la taille des grains qui se formeront. Dans le cas du Rh, sa réflexion peut augmenter entre 2 à 6% (entre 0.4 et 2.2 μm) à 400 °C comparativement à 40 °C. Par contre, on note le phénomène inverse dans le cas de l'Al, l'Ag, l'Au, etc.

Nous pouvons donc dire que selon le modèle de structure de zones généralisé, les paramètres suivants auront un effet:

- La température du substrat
- La température de fusion du métal
- La vitesse de dépôt
- L'énergie dissipée pendant le dépôt

1-3-4. Couches diélectriques :

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent un coefficient d'absorption très faible dans le visible et/ou l'infrarouge ($\alpha < 10^3 \text{cm}^{-1}$).

Exemples:

- VIS et IR : Fluorures (MgF_2), oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), etc.
- IR: Chalcogénures (contenant un élément de la colonne 16 du tableau périodique: S, Se, Te et Po).

Ces matériaux possèdent généralement des liaisons covalentes ou ioniques.

L'indice de réfraction n (qui représente le rapport des vitesses d'une onde se propageant dans le vide et dans le matériau en question) dépend de la densité d'électrons.

Matériaux polaires (verres, oxydes, semi-conducteurs composés).

L'interaction de la radiation incidente avec les dipôles permanents crée un retardement.

Matériaux non polaires (diamant, Si).

Moment dipolaire induit par le décalage des électrons.

Si on reprend l'équation de Lorenz-Lorentz:

$$\alpha = \frac{3M\epsilon_0}{N_A\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad 1.41$$

Où N a été remplacé par $N_A\rho/M$ avec N_A le nombre d'Avogadro, ρ la densité et M la masse moléculaire.

Plus la polarisabilité augmente, plus l'indice de réfraction sera élevé. Par exemple, a augmente avec la taille d'un ion et sa charge dans le cas de la polarisabilité ionique.

De plus, n varie en fonction de la compacité.

Les matériaux covalents possèdent un n plus élevé que les matériaux ioniques.

Il existe toujours une longueur d'onde critique dans l'ultraviolet où l'absorption apparaît:

$$\lambda_c = hc/E_g \quad (\lambda_c [\mu m] = 1.24/E_g [eV]) \quad 1.42$$

Où E_g est le « gap » d'énergie, soit l'énergie nécessaire afin qu'un électron passe de la bande de valence (pleine) vers la bande de conduction (vide).

La limite d'absorption dans l'infrarouge est causée par des vibrations du réseau.

1-3-5. Couches semi-conductrices :

Dans le cas des semi-conducteurs:

Si : $\lambda > \lambda_c$, le matériau est transparent et on est donc dans le régime diélectrique.

Applications: couche AR dans l'IR.

Si : $\lambda < \lambda_c$, le matériau est réfléchissant et on est donc dans le régime métallique.

Applications: Photodétecteurs, cellules solaires (lumière absorbée).

Si : $\lambda \approx \lambda_c$, applications pour les diodes emmettrices et les lasers, figure (1.7).

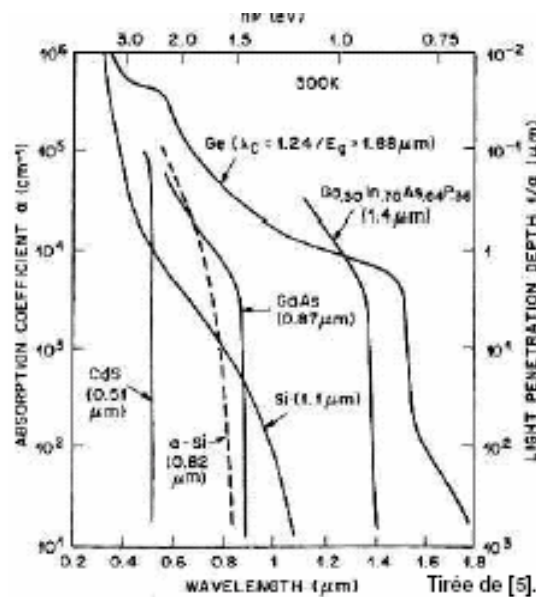


Fig. (1.7) : coefficient d'absorption pour certains métaux [5].

Leur relation de dispersion est donnée par (métaux aussi):

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1 - \frac{(n_c q^2)}{m^* \varepsilon_0 (\omega^2 + \gamma^2)} \quad 2nk = \frac{(m_c q^2)}{m^* \varepsilon_0 \omega (\omega^2 + \gamma^2)} \quad 1.43$$

Avec ε_0 et ε_1 les permittivités du vide et du solide.

n_c , m^* et q la concentration, masse effective et la charge des porteurs dans la bande de conduction et $\omega = 2\pi c/\lambda$ et $\gamma = 1/\tau$ avec τ le temps de relaxation qui augmente avec la conductivité.

Lorsque $n = k$, les propriétés optiques des semi-conducteurs changent complètement. On appelle la fréquence à laquelle ceci se produit, la fréquence plasma. À cette fréquence, la conductivité est élevée et γ^2 peut être négligé. On trouve que la longueur d'onde plasma est :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{q} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon m^*}{n_c} \right)^{1/2} \quad \begin{array}{l} \lambda > \lambda_p : \text{métal} \\ \lambda < \lambda_p : \text{diélectrique} \end{array} \quad 1.44$$

1-3-6. Couches conductrices transparentes :

On peut utiliser une couche métallique très mince: Au, Pt, Rh, Ag, Cu, Fe, Ni, etc. Pas la meilleure solution: couches discontinues, agglomérats, effet de l'environnement, stabilité [2-5].

Les oxydes de semi-conducteurs sont un meilleur choix: SnO_2 , In_2O_3 , CdO , ITO (indium tin oxyde), In_2O_3 dopé au Sn, Sb; SnO_2 dopé au F, Cl, figure (1.8).

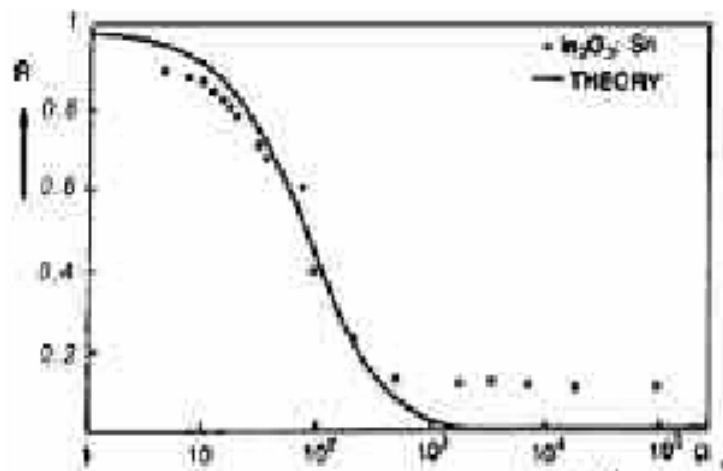


Fig. (1.8) : réflexion en fonction de la résistance pour une couche de $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$.

Les variations d'épaisseur ainsi que la concentration de porteur sont responsables pour la plage de valeur de ρ/d .

1-3. L'optique des couches minces :

Pour tout ce qui suit, nous faisons les suppositions suivantes:

- L'onde incidente est plane, monochromatique et harmonique.

- Les matériaux sont isotropes et leurs interfaces sont parallèles.
- Les surfaces sont infinies.

1-4-1. Les bases de la lumière polarisée :

Il y a deux polarisations, figure (1.9):

- Polarisation p (ondes TM): parallèle au plan d'incidence.
- Polarisation s (ondes TE): perpendiculaire au plan d'incidence.

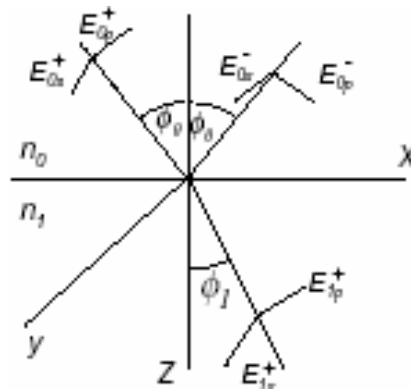


Fig. (1.9) : réflexion et transmission d'un faisceau incident.

En $z = 0$, pour l'onde incidente, réfléchie et transmise, nous avons:

$$\begin{aligned}
 E_{0x} &= (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \cos \varphi_0 \\
 E_{0y} &= (E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \\
 H_{0x} &= n_0 (-E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \cos \varphi_0 \\
 H_{0y} &= n_0 (E_{0p}^+ + E_{0p}^-)
 \end{aligned}
 \tag{1.45}$$

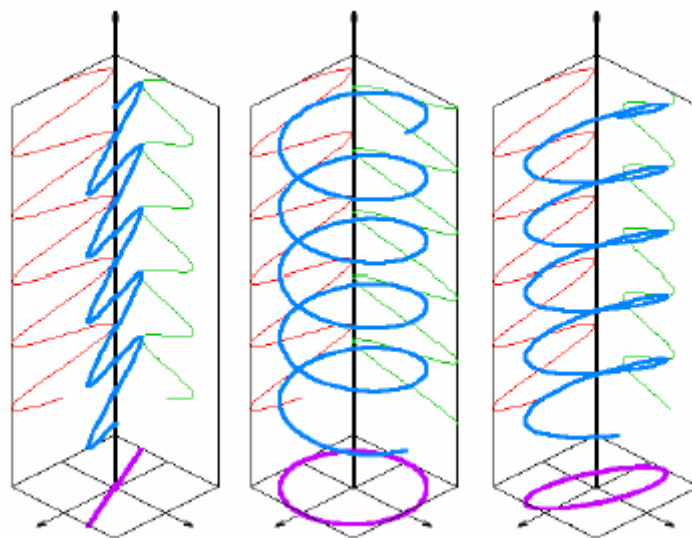


Fig. (1.10) : les types de polarisations

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{1p}^+ \cos \varphi_1 \\ \text{Milieu 1 : } E_{1y} &= E_{1s}^+ \\ H_{1x} &= -n_1 E_{1s}^+ \cos \varphi_1 \\ H_{1y} &= n_1 E_{1p}^+ \end{aligned}$$

En appliquant les conditions frontières, on trouve les coefficients de Fresnel, c'est-à-dire les rapports des amplitudes réfléchies et transmises en fonction de l'onde incidente:

En transmission

Polarisation S

En réflexion

$$\frac{E_{0s}^-}{E_{0s}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = r_{1s}$$

$$\frac{E_{1s}^+}{E_{0s}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = t_{1s}$$

Polarisation P

$$\frac{E_{0p}^-}{E_{0p}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} = r_{1p}$$

$$\frac{E_{1p}^+}{E_{0p}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} = t_{1p} \quad 1.46$$

La réflectance et la transmittance (les rapports des énergies) sont données par:

Réflectance

Transmittance

$$R_p = \frac{(E_{0p}^-)^2}{(E_{0p}^+)^2} = r_{1p}^2$$

$$T_p = \frac{n_1 (E_{1p}^+)^2}{n_0 (E_{0p}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2$$

1.47

$$R_s = \frac{(E_{0s}^-)^2}{(E_{0s}^+)^2} = r_{1s}^2$$

$$T_s = \frac{n_1 (E_{1s}^+)^2}{n_0 (E_{0s}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2$$

On voit que lorsque l'onde est à incidence normale, nous obtenons:

$$R_p = R_s = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad T_p = T_s = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (R + T = 1) \quad 1.48$$

On peut noter la présence de l'angle de Brewster, figure (1.11). La composante TM de la lumière incidente ne subit aucune réflexion à cet angle qui est donné par la relation suivante:

$$\theta_B = \arctan \left(\frac{n_{sub}}{n_0} \right) \quad 1.49$$

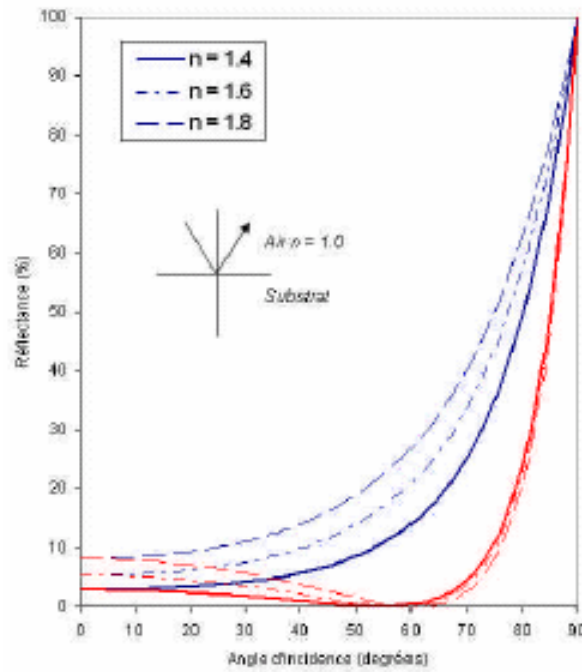


Fig. (1.11) : la réflectance en fonction de l'angle d'incidence

Lorsque l'onde est réfléchié à la surface d'un milieu absorbant:

Nous avons vu que l'indice de réfraction est complexe : $N = n_1 - ik_1$

Selon la loi de Snell:

$$\sin \varphi_1 = \frac{n_0 \sin \phi_0}{n_1 - ik_1} \quad 1.50$$

L'angle φ_1 est complexe et on n'obtient plus tout simplement l'angle de réfraction, sauf à incidence normal ($\varphi_1 = \Phi_0 = 0$):

$$r_{1p} = r_{1s} = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad \Rightarrow \quad R_p = R_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad 1.51$$

Dans les autres situations, l'expression pour la réflectance devient très compliquée. Par contre, dans le cas des métaux, il est possible de faire une approximation. En effet, $n_2 + k_2$ est souvent beaucoup plus grand que 1 dans le visible (exemple Al à 600 nm : $n = 0,97$ et $k = 6$).

On trouve dans cette situation:

$$R_p = \frac{(n^2 + k^2) \cos^2 \phi_0 - 2n \cos \phi_0 + 1}{(n^2 + k^2) \cos^2 \phi_0 + 2n \cos \phi_0 + 1} \quad 1.52$$

$$R_s = \frac{(n^2 + k^2) - 2n \cos \phi_0 + \cos^2 \phi_0}{(n^2 + k^2) + 2n \cos \phi_0 + \cos^2 \phi_0}$$

Les coefficients en transmission ne sont pas donnés, car ceux-ci dépendent de l'épaisseur de la couche.

1-4-2. Réflexion et transmission d'une couche simple :

Nous allons maintenant considérer le cas d'une couche mince. On considère que le milieu incident et le substrat sont semi-infinis [5-9]. Voici donc une représentation de la situation: On voit que le faisceau incident est divisé en plusieurs éléments transmis et réfléchis, figure (1.12). Il s'agit donc de faire la sommation de ces éléments et ce, grâce aux coefficients de Fresnel.

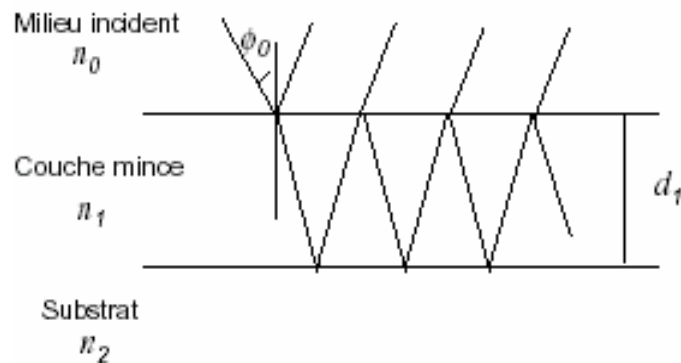


Fig. (1.12) : division d'un faisceau incident en plusieurs éléments transmis et réfléchis.

On suppose que le faisceau incident a une longueur d'onde λ , que les surfaces sont planes, les interfaces parallèles, la couche est homogène, isotrope et d'une épaisseur d_1 , l'angle d'incidence est θ_0 .

Pour le cas à incidence normale:

Lorsque l'on passe du milieu incident à la couche:

$$\begin{aligned} r_1 &= (n_0 - n_1) / (n_0 + n_1) \\ t_1 &= 2n_0 / (n_0 + n_1) \end{aligned} \quad 1.53$$

Lorsque l'on passe de la couche au milieu incident :

$$\begin{aligned} r_1' &= (n_1 - n_0) / (n_1 + n_0) \\ t_1' &= 2n_0 / (n_0 + n_1) \\ r_1' &= -r_1 \end{aligned} \quad 1.54$$

Il faut également tenir compte du changement de phase lors du passage dans la couche:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad 1.55$$

Pour l'onde positive on multiplie donc par : $e^{i\delta}$

Et pour l'onde négative : $e^{-i\delta}$

Les amplitudes successivement réfléchies dans le milieu incident sont:

$$r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^2 \quad 1.56$$

Les amplitudes transmises:

$$t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 \quad 1.57$$

L'amplitude totale réfléchie est donc donnée par:

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots$$

$$R = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad 1.58$$

Les facteurs dépendant du temps ne sont pas inclus. Puisque pour un milieu non absorbant $t_1 t_1' = 1 - r_1^2$:

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad 1.69$$

Et pour l'amplitude totale en transmission:

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-5i\delta_1} - \dots$$

$$T = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad 1.60$$

Dépendamment de la polarisation, on choisit les équations appropriées pour r_1 , r_2 , t_1 et t_2 . Lorsque le milieu est absorbant, on remplace l'indice de réfraction par son équivalent complexe. On obtient finalement la réflectance et la transmittance:

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2} \quad T = \frac{n_2}{n_1} \frac{t_1^2 t_2^2}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad 1.61$$

À angle d'incidence normal, on obtient avec:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1}$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad 1.62$$

Dans ce cas-ci:

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad 1.63$$

$$T = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad 1.64$$

La réflectance et la transmittance sont alors:

$$R = \frac{(n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad 1.65$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad 1.66$$

Les équations précédentes peuvent être simplifiées lorsque les coefficients de Fresnel r_i sont suffisamment petits:

$$R \approx r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1} \quad T \approx (1 + r_1 + r_2) e^{-i\delta_1} \quad 1.67$$

Et donc:

$$R \approx (r_1^2 + 2r_1r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2) \quad T \approx \frac{n_2}{n_1} (1 + r_1 + r_2)^2 \quad 1.68$$

1-4-3. Les structures multicouches :

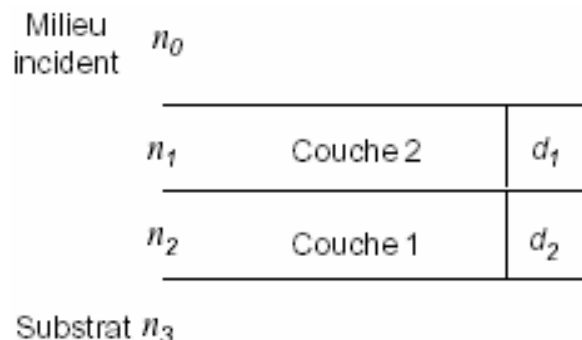
Nous venons de découler les équations pour le cas d'une seule couche, mais que faire lorsque nous avons plus d'une couche? Trois méthodes s'offrent à nous:

- La méthode des ondes résultantes
- L'admittance optique
- L'approche matricielle

La méthode des ondes résultantes

Cette méthode utilise les coefficients de Fresnel. Illustrons cette méthode à l'aide d'un exemple:

Nous avons dans ce cas-ci, deux couches minces sur un substrat. Imaginons que nous déposons ce filtre couche par couche. Initialement, nous aurions tout simplement la couche 1 sur le substrat. L'expression de r pour cet agencement est:



$$R_1 = \frac{r_2 + r_3 e^{-2i\delta_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad 1.69$$

Continuons le filtre, en déposant la couche 2. Viens maintenant l'astuce de la méthode des ondes résultantes. Nous allons définir la réflexion de l'interface entre la couche 1 et la couche 2, r_2 comme étant égale à la valeur trouvée pour la couche précédente, figure (1.12).

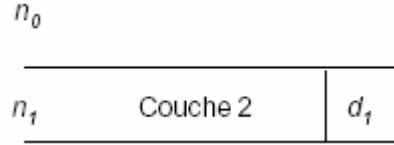


Fig. (1.12) : couche ayant pour r la valeur trouvée pour la couche 1 et le substrat.

$$R_{\text{filtre}} = \frac{r_1 + R_1 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 R_1 e^{-2i\delta_1}} \quad 1.70$$

On substituant, on trouve:

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1} + r_3 e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1} + r_1 r_3 e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad 1.71$$

Pour un système de k couche, on aurait alors pour la dernière couche déposée:

$$\rho(k) = \frac{r_{k+1} + \rho(k+1) e^{-2i\delta_{k+1}}}{1 + r_{k+1} \rho(k+1) e^{-2i\delta_{k+1}}} \quad 1.72$$

Pour $k = 0, 1, 2, \dots$ nombre de couches, On obtient ainsi une équation réursive.

1-5.Mesure de l'épaisseur d'une couche par des méthodes optiques :

Lorsqu'un rayon frappe un substrat sur lequel est déposé une couche mince, il est évident que ce qui est réfléchi ou transmis diffère d'un substrat sans couche. Il est donc possible de déterminer l'épaisseur de la couche par diverses techniques optiques. Ces techniques se basent sur différents aspects:

- Déplacement de franges d'interférence.
- La couleur ou la longueur d'onde à laquelle les maximums et les minimums d'intensité se produisent.
- L'intensité de la lumière réfléchie ou transmise.
- L'état de polarisation de la lumière réfléchie.

1-5-1. La méthode par absorption :

Cette méthode est généralement utilisée dans le cas des métaux. Puisque la couche absorbe une partie de la lumière incidente, il est possible d'évaluer l'épaisseur d'une couche pendant sa croissance. L'intensité obtenue après le passage dans la couche étant donnée par:

$$I = I_0 (1 - R)^2 \exp(-\alpha t) \quad 1.74$$

Avec t l'épaisseur.

Cette méthode est également utilisée afin de faire des mesures d'uniformité de l'épaisseur.

1-5-2. Méthodes basées sur l'interférence :

Selon l'image, on peut poser:

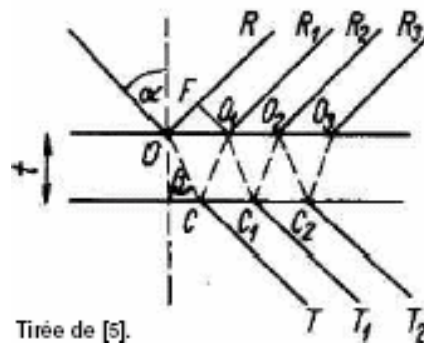


Fig. (1.13) : Interférence d'une onde incidente après réflexion et transmission [5].

$$\Delta l = (OC + CO_1)n - OF = 2t\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad 1.75$$

Dans le cas de la réflexion, nous savons qu'il peut y avoir un déphasage de π . Dans ce cas là, le déphasage final sera:

$$\Delta l_f = \Delta l - \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.76$$

Pour avoir une interférence constructive et donc un maximum:

$$\Delta l_f = \Delta l - \frac{\lambda_0}{2} = 2k \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.77$$

Ce qui nous donne:

$$\Delta l_f = (2k + 1) \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.78$$

Nous aurons un minimum pour:

$$\Delta l_f = \Delta l - \frac{\lambda_0}{2} = (2k - 1) \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.79$$

Ce qui nous donne:

$$\Delta l = 2k \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.80$$

Pour ce qui est de la transmission, nous obtenons l'inverse:

Maximum:

$$\Delta l = 2k \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.81$$

Minimum:

$$\Delta l = (2k + 1) \frac{\lambda_0}{2} \quad 1.82$$

On peut démontrer que l'intensité obtenue après interférence est donnée par:

$$I = I_{\max} \left(1 + \frac{4R}{(1 - R^2)} \sin^2 \frac{2\pi t}{\lambda} \cos \alpha \right) \quad 1.83$$

Plusieurs méthodes ont été développées:

1. Si λ et t sont gardés constants – on obtient de franges d'égale inclinaison (interféromètre de Fabry-Perrot).
2. Si λ et α sont gardés constants – on obtient des franges d'égale épaisseur (interféromètre de Fizeau).
3. Si α constant et lumière blanche – on obtient des franges de t/λ égales (du même ordre chromatique) (FECO).
4. Si t est constant et lumière blanche – on obtient des franges de $t \cos \alpha / \lambda$ égales (Fabry-Perrot en lumière blanche).

1-5-3. Franges d'égale épaisseur – Méthode Tolansky :

Si on envoie une lumière monochromatique sur une couche ayant la forme d'un cale, une série de franges sombres et claires parallèles apparaîtront. Ce sont les franges que l'on observe avec une lame d'épaisseur variable.



On dépose une couche réfléchissante (Al ou Ag) sur la couche que l'on veut mesurer. On ajoute une autre couche réfléchissante légèrement inclinée au-dessus du substrat. Le faisceau

monochromatique est envoyé à la surface d'un miroir semi transparent à un angle de 45°. Si la réflexion est suffisamment élevée et l'espace entre les plaques faible, les franges seront nettes ($1/40 L$), figure (1.14).

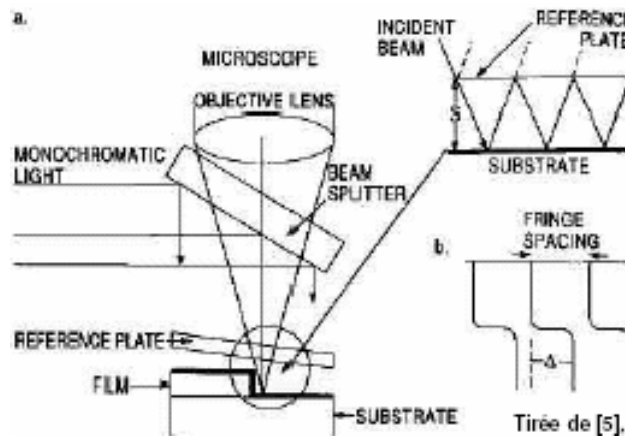


Fig. (1.14) : a. Méthode de Tolansky,
b. déplacement des franges à la marche.

À l'endroit où se trouve la marche (créée lors du dépôt ou après par gravure) sur le substrat, un déplacement ΔL sera observé. L'épaisseur de la couche est alors donnée par:

$$t = \frac{\Delta L}{L} \frac{\lambda}{2} \quad 1.84$$

1-5-4. Microscope interférométrique :

Cette méthode est simple, mais offre une résolution inférieure à la méthode Tolansky. En effet, l'épaisseur minimale pouvant être mesurée est de 10 nm avec une résolution maximale de 2 nm. Par contre, aucune modification de la couche n'est nécessaire (pas de dommage), figure (1.15).

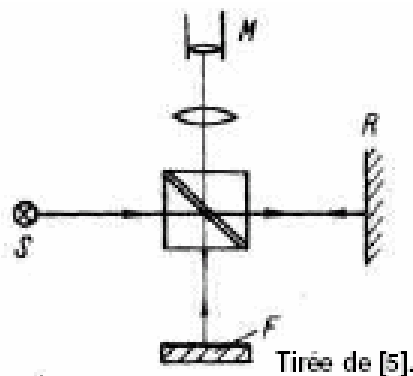


Fig. (1.15) : Microscope interférométrique – S: source monochromatique;
R: Miroir; F: couche mince; M: Microscope.

1-5-5. Franges d'ordre chromatique égal (FECO) :

On utilise le même système que la méthode Tolansky. Par contre dans ce cas ci, de la lumière blanche est envoyée sur le substrat et la lumière réfléchie est analysée par un spectrophotomètre.

$$d = \frac{\lambda_2}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad \text{Avec } \lambda_2 < \lambda_1 \quad 1.85$$

La résolution maximale est de 5 Å, mais l'ajustement est difficile.

1-5-6. Interférométrie des couches transparentes :

Une série de minimums et de maximums seront observés à mesure que la couche augmente en épaisseur, figure (1.16).

En réflexion:

Cas où $n_f > n_{\text{sub}}$:

Maximums:

$$d = \frac{\lambda}{4n_f}, \frac{3\lambda}{4n_f}, \frac{5\lambda}{4n_f} \quad 1.86$$

Minimums:

$$d = \frac{\lambda}{2n_f}, \frac{2\lambda}{2n_f}, \frac{3\lambda}{2n_f} \quad 1.87$$

Cas où $n_f < n_{\text{sub}}$:

Maximums:

$$d = \frac{\lambda}{2n_f}, \frac{2\lambda}{2n_f}, \frac{3\lambda}{2n_f} \quad 1.88$$

Minimums:

$$d = \frac{\lambda}{4n_f}, \frac{3\lambda}{4n_f}, \frac{5\lambda}{4n_f} \quad 1.89$$

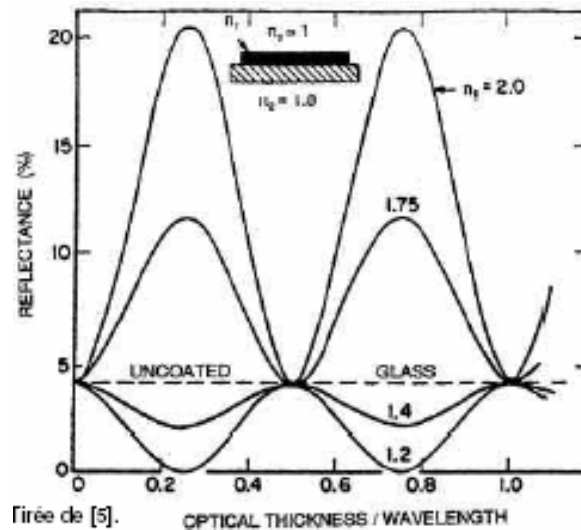


Fig. (1.16) : Série de maximum et de minimum.

Note: Cette technique s'applique bien au monitoring optique.

Dans le cas de l'illumination en lumière blanche, une série de couleurs interférentielles apparaîtront. On peut ainsi définir un tableau des couleurs pour un type de matériau donné. Par exemple dans le cas du SiO_2 sur Si. Cette méthode permet d'approximer l'épaisseur d'une couche à environ 20 nm.

1-6. Références :

- [1] M. Meunier, L. Martinu et M. R. Wertheimer, Couches minces – Volume 2 – Notes de cours PHS6310, École Polytechnique de Montréal, 2004.
- [2] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics – 7th edition, Cambridge University Press, London, 1999.
- [3] M. R. Wertheimer, Diélectriques – Notes de cours 8.533, École Polytechnique de Montréal, 1999.
- [4] D. E. Aspnes, Optical properties of thin films, Thin Solid Films, 89 (1982), 249-262.
- [5] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press Limited, San Diego, USA, 1992.
- [6] L. Eckertová, Physics of Thin Films, second edition, Plenum Publishing, New York, USA, 1986.
- [7] D.L. MacAdam, Color Measurement Theme and Variations, Second Edition, Springer-Verlag, Germany, 1985.
- [8] G.A Agoston, Color Theory and Its Application in Art and Design, Springer, 1979.
- [9] A. Thelen, Design of Optical Interference Coatings, McGraw-Hill Inc., USA, 1989.

Chapitre 2 :

Techniques de dépôts et de caractérisation des couches minces

2. Description des modes de dépôts PVD et CVD :

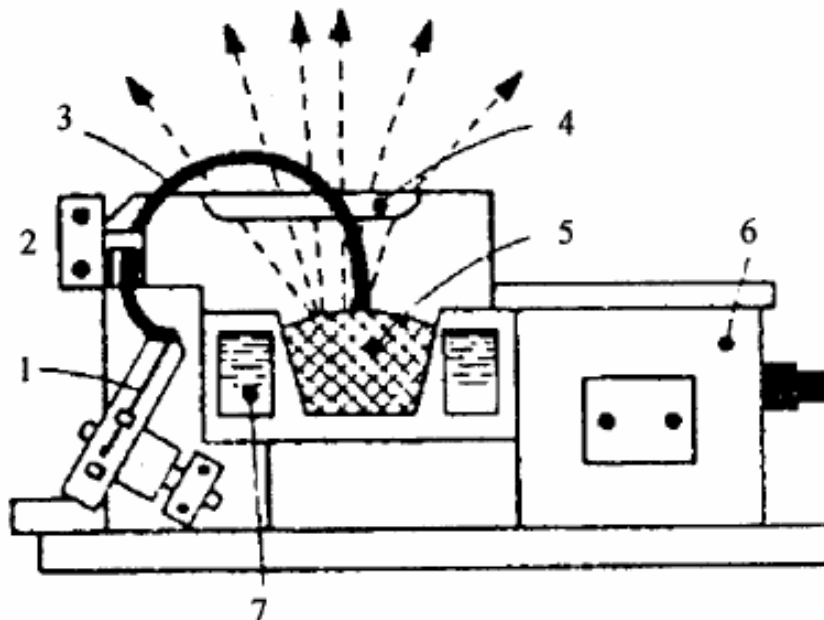
Dans ce chapitre nous décrivons d'abord les diverses méthodes utilisées pour la fabrication de films minces sous vide. Nous décrivons ensuite plus particulièrement le principe de la pulvérisation cathodique en soulignant les avantages et les difficultés. Nous montrerons que malgré leurs nombreux avantages, les méthodes de dépôt en phase vapeur chimique [1-17] sont un peu complexe.

2-1. Les techniques PVD de dépôt par évaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

2-1-1. Evaporation par bombardement d'électrons :

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (figure 2-1). Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500 °C à 2800 °C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.



1. Filament 2. Aimant 3. Faisceau d'électrons 4. Pôle magnétique
5. Matériau à évaporer 6. Electro-aimant 7. Circuit de refroidissement du creuset.

Fig. (2-1) : Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons.

2-1-2. Evaporation par effet joule (résistance) :

L'élément chauffant peut être un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué.

2-1-3 Evaporation par arc électrique :

L'évaporation est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode.

2-1-4. Evaporation par induction :

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

2-1-5. Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D) :

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assited Deposition – figure 2-2) est un système relativement récent, conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvais vieillissement, compacité médiocre...) obtenus par simple évaporation. L'évaporation assistée par faisceau d'ions met en jeu des éléments principaux :

- a- Une source d'ions ;
- b- Un évaporateur.

Les dépôts réalisés par IBAD s'effectuent sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa.

La technique de dépôt consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset à l'intérieur. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par le faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma.

L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui s'adsorbent à la surface de la couche. En fonction de la nature des atomes évaporés et des ions plasma du bombardement, des réactions chimiques peuvent être observées donnant naissance à des composés définis.

L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si l'on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux ; des structures multicouches peuvent être obtenues par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat. Il n'y a pas de plasma en contact avec la couche en croissance, d'où une pollution minimale.

Un bâti d'évaporation peut facilement être transformé en bâti d'évaporation assistée par insertion d'une source d'ions ; il sera toujours possible d'y réaliser des dépôts par évaporation classique.

Par ailleurs, les films déposés par évaporation peuvent parfois adopter une structure colonnaire, induisant des contraintes internes en tension. Les propriétés optiques, mécaniques et électriques des films minces sont donc affectées par cette structure colonnaire des dépôts. Un des buts de l'assistance du dépôt par un bombardement ionique est d'éliminer cette structure colonnaire. Le bombardement ionique influence de façon importante l'arrangement des atomes de la couche en formation. De nombreuses caractéristiques du fil dépendent de ce paramètre :

- a- L'adhérence au substrat ;
- b- Les contraintes internes ;
- c- La composition (impuretés) ;
- d- Les caractéristiques optiques ;

e- La résistivité électrique.

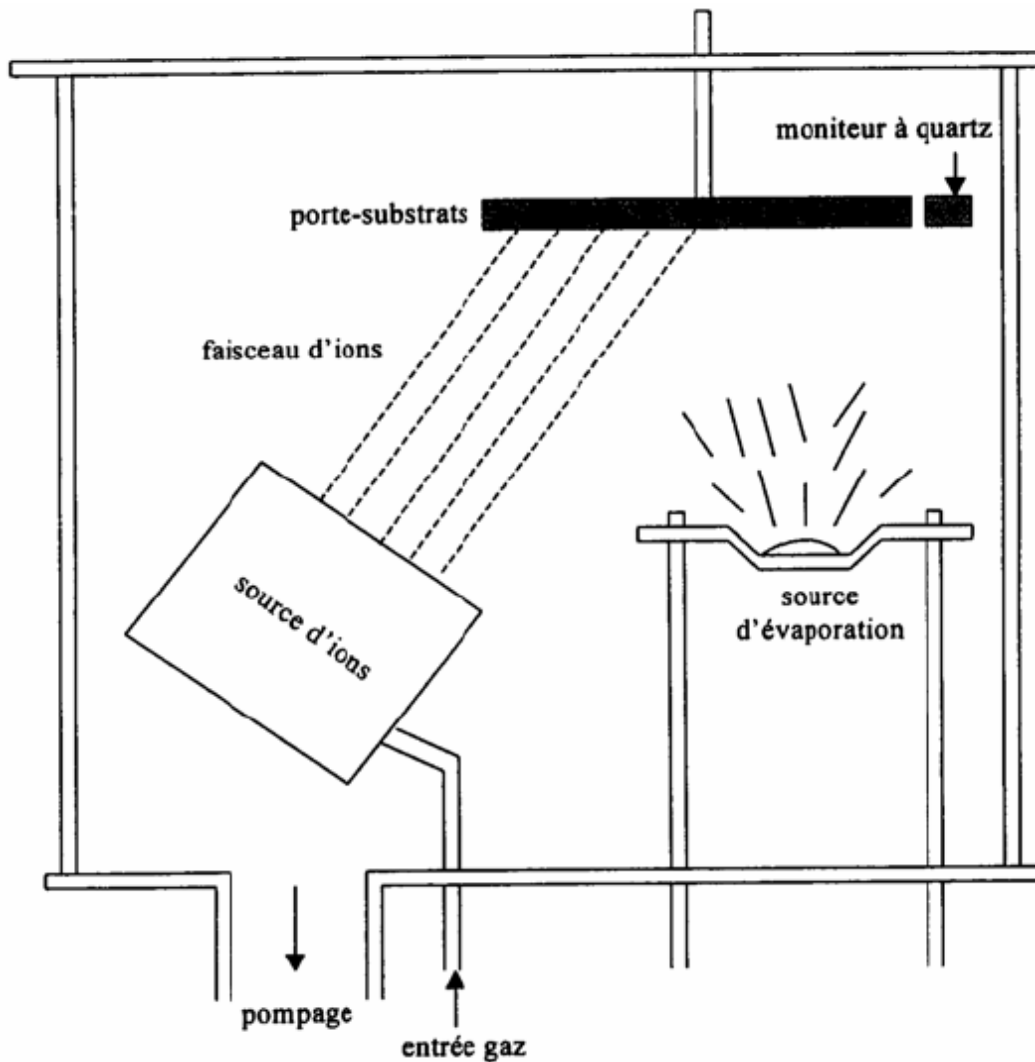


Fig.(2-2) : Schéma de principe de l'IBAD

2-2. Les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide :

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé (figure 2-3).

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- a- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- b- La composition des gaz résiduels ;
- c- La puissance appliquée sur la cible ;
- e- La tension de polarisation du porte-substrat
- f- La densité de courant ;

- g- La géométrie de l'ensemble ;
- h- La présence ou non des champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

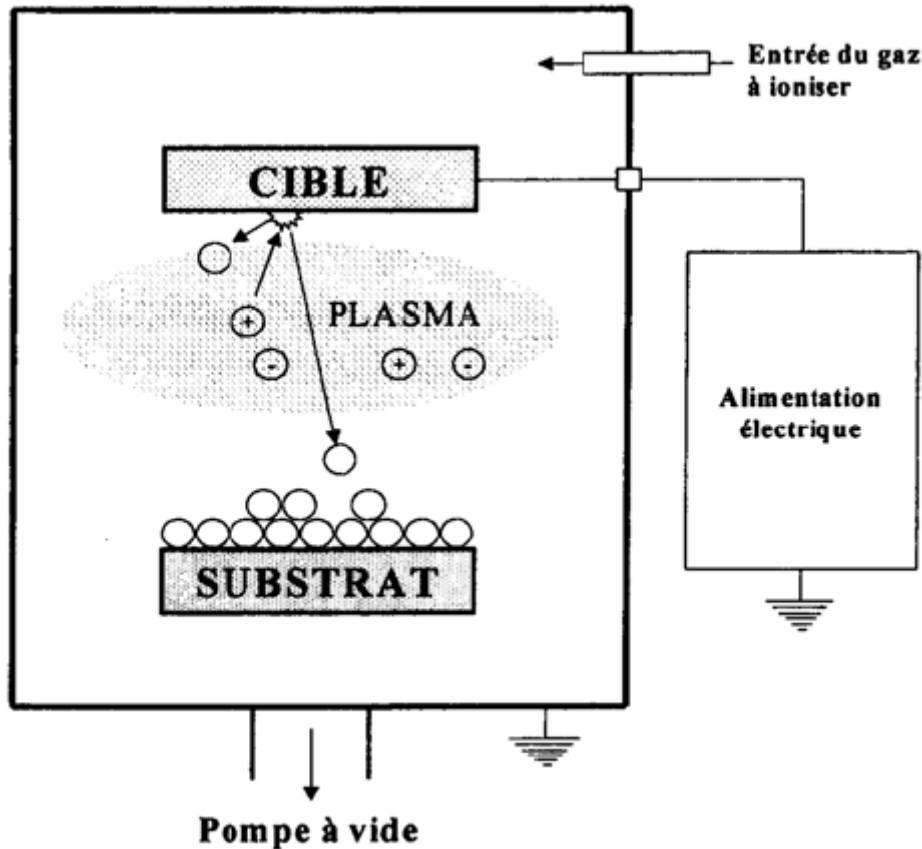


Fig.(2-3) : Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation.

2-2-1. Procédé diode :

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^2$ à $0,13$ Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrat, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse (figure 2-4). La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV.

2-2-2. Le procédé diode D.C :

La tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet pas de pulvériser des matériaux conducteurs.

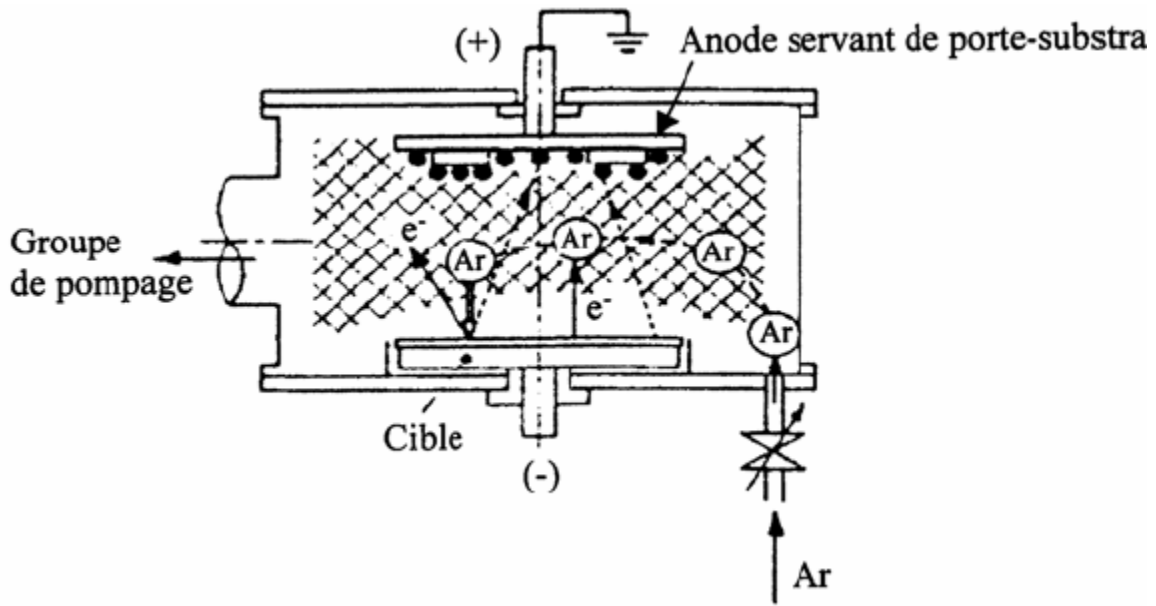


Fig. (2-4) : Enceinte de pulvérisation diode.

2-2-3. Le procédé diode RF :

La tension d'attraction des ions est alternative c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions : on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques.

Procédé Triode

Alors que dans le procédé diode, le plasma se faisait entre la cible et le porte-substrat, dans le procédé triode, le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible.

Le système triode comporte deux parties :

- a- Un générateur de plasma ;
- b- Une cible avec le porte-substrat placé devant.

Le générateur de plasma comprend :

- a- Un filament chaud en tungstène qui émet des électrons ;
- b- Une anode polarisée qui attire et capte les électrons ;
- c- Une bobine extérieure dont le champ magnétique a pour effet de spiraler les trajectoires des électrons, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant par là même leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent.

2-2-4. Procédé Magnétron :

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible (figure 2-5).

L'effet magnétron consiste en une décharge diode RC ou RF entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques

s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte.

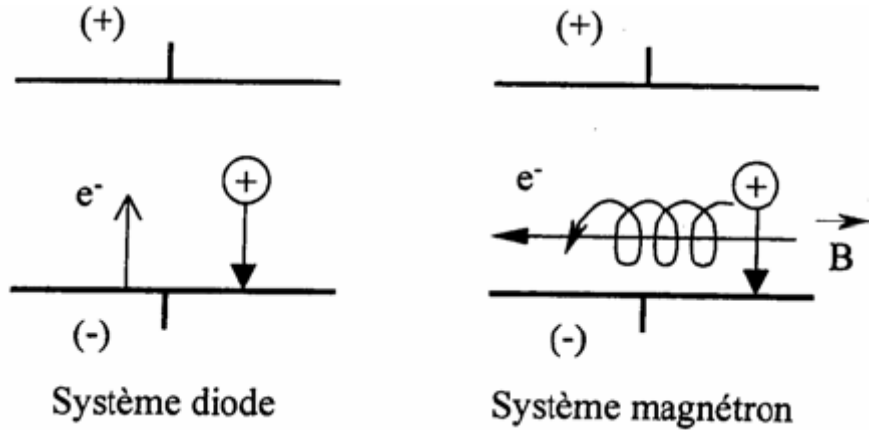


Fig. (2-5) : Trajectoire électronique.

Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

La pulvérisation magnétron (figure 2-6, figure 2-7) peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes (par exemple une cible de titane et une cible d'aluminium) permet de réaliser des multicouches de composés biphasés (TiN/AlN) et est appelé « dual magnétron ». Actuellement ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent la synthèse de couches 'superlattices' ou de couches triphasés (Ti, Al) N.

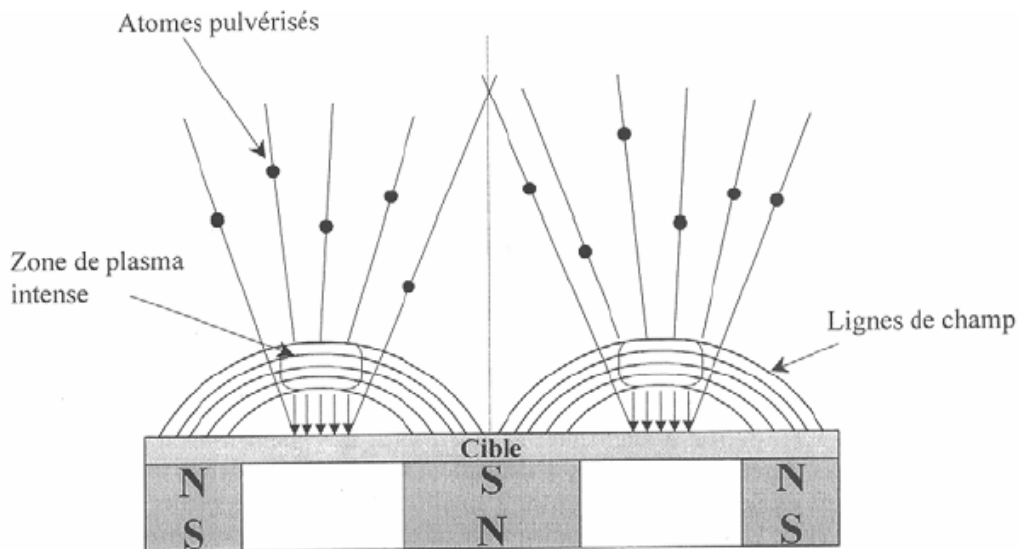


Fig. (2-6): Magnétron plan circulaire conventionnel

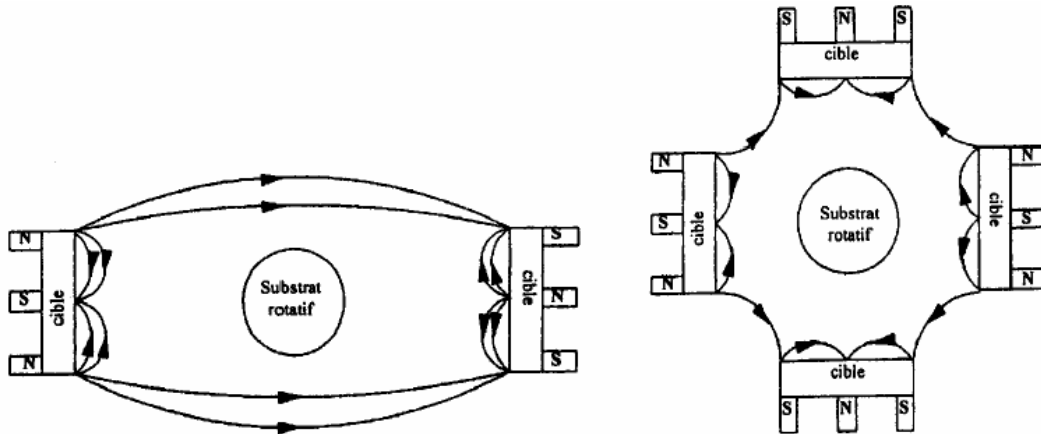


Fig. (2-7) : Exemples d'arrangement de cathodes magnétron (à gauche : dual magnétron-à droite : Arrangement à 4 cathodes pour multicouches ou alliages).

2-2-5. Pulvérisation par faisceau d'ions :

Dans le procédé diode, la cible créait elle-même son plasma et attirait les ions qu'elle avait engendrés. Dans le système de pulvérisation triode, on séparait les fonctions de création et d'utilisation des ions. Mais les ions engendrés par le générateur de plasma étaient diffus, la cible devait être polarisée pour les attirer. Ici on va créer des ions dont on pourra fixer le flux et l'énergie puis les accélérer sous forme d'un faisceau que l'on enverra sur la cible à pulvériser.

Le canon à ions comporte :

- a- Une chambre d'ionisation, dans laquelle on introduit le gaz qui sera ionisé par un ensemble cathode chaude plus anode ;
- b- Une (ou plusieurs) électrode extractrice d'ions destinée à les attirer et les accélérer. Afin d'avoir une neutralisation du faisceau, on associe un compensateur. Ce système peut être soit un filament chauffant, soit une source d'électrons.

Ce canon est généralement indépendant de l'enceinte dans laquelle il envoie ses ions et où on place la cible. La conductance entre le canon à ions et l'enceinte est telle qu'elle permet d'avoir des pressions de travail de l'ordre de 10^{-3} Pa.

2-3. Les techniques PVD de dépôt ionique ou ion plating :

Le procédé de dépôts ioniques est une sorte de technique hybride entre l'évaporation et la pulvérisation. Il consiste à évaporer le matériau dans une enceinte dans laquelle on entretient une pression résiduelle de 13 à 1,3 Pa en introduisant de l'argon par exemple.

Pendant le dépôt, on provoque et on entretient une décharge électrique luminescente de manière à créer un plasma. Cette décharge est obtenue généralement en appliquant une tension négative de quelques kV au porte-substrat, ce qui a pour effet d'attirer les ions sur ce dernier.

Remarque : Un plasma, dénommé également gaz ionisé, est un gaz auquel on a fourni une énergie suffisante afin d'arracher des électrons des couches externes.

La pression de gaz résiduel élevée diminuant considérablement le libre parcours moyen des atomes évaporés, ceux-ci s'agglomèrent au sein de la vapeur et forment un nuage diffus autour du substrat qui uniformise le flux de particules et, par conséquent, améliore l'uniformité de l'épaisseur. Par ailleurs, le bombardement ionique du substrat améliore

l'adhérence de la couche. Ce procédé n'a d'intérêt que si la vitesse d'évaporation est grande. Cela oblige à utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique mais, celles-ci ne peuvent fonctionner qu'en-dessous de $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Dans la pratique, l'enceinte comprend deux parties :

- a- La partie inférieure pompée à $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa ou en dessous, et qui est occupée par le canon à électrons ;
- b- La partie supérieure où l'on entretient une pression de 13 à 1.3 Pa et est occupée par le substrat.

La paroi qui sépare ces deux parties comporte :

- a- L'orifice de passage du faisceau d'électrons ;
- b- L'orifice d'échappement des vapeurs du creuset ;
- c- Un orifice de pompage généralement de faible diamètre pour ne pas perturber le fonctionnement du canon à électrons.

D'utilisation relativement compliquée, cette technique est surtout considérée comme un procédé de revêtement permettant de recouvrir des pièces de formes compliquées (outils-coupants du type fraises-mères par exemple).

2-4. Comparaison des modes de déposition PVD :

Comme les paragraphes précédents l'ont illustré, les procédés PVD offrent de loin la plus large variété comparativement aux procédés PVD. Il est dès lors très difficile de faire un choix optimum a priori. L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. On peut néanmoins tenter de faire un comparatif des 4 procédés les plus largement répandus (Tab. 2-1).

	Avantages	Inconvénients
Evaporation sous vide	♦ vitesse de dépôt élevée ♦ matériel simple ♦ investissement faible ♦ faible température du substrat (dépôt sur plastique) ♦ bien adapté aux applications électriques et optiques	♦ mal adapté aux dépôts réfractaires ♦ difficultés de déposer des alliages ♦ faible pouvoir de recouvrement ♦ adhérence faible ♦ dépôts poreux et non uniformes
Pulvérisation cathodique (diode)	♦ possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires, conducteurs ou diélectriques ♦ maîtrise de la stoechiométrie ♦ bonne adhérence des dépôts ♦ bon pouvoir de recouvrement	♦ faible vitesse de dépôt ♦ investissement élevé ♦ dépôts non uniformes
Pulvérisation	♦ idem système diode	♦ dépôts non uniformes en épaisseur

magnétron	♦ vitesse de dépôt élevée ♦ faible température de dépôt (plastiques)	♦ investissement élevé ♦ cibles sensibles à la fissuration ♦ réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse
Dépôts ioniques	♦ vitesse de dépôt élevée ♦ bonne adhérence ♦ bon pouvoir de recouvrement ♦ possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages, etc. ♦ bien adapté aux applications mécaniques	♦ investissement matériel élevé ♦ contrôle de la stoechiométrie parfois délicat ♦ dépôts non uniformes en épaisseur

Tab. (2-1) : Comparaison des 4 principaux procédés de déposition PVD.

2-5. Les techniques CVD :

Mis au point vers 1968, le CVD est un procédé fondamentalement différent des procédés précédents puisqu'il est basé sur une série de réactions chimiques dans une enceinte placée à haute température de l'ordre de 950 à 1000 °C. Le dispositif se compose de la façon suivante [9-18]: Un générateur de gaz porteurs (Fig. 2-8), une centrale de régulation des gaz comprenant un mélangeur, des débitmètres volumiques ou massiques, et un système de purification des gaz, forme de tamis moléculaires et d'assécheurs chimiques ; Une enceinte de dépôt à parois chaudes en acier réfractaire inoxydable; Un dispositif de chauffage régulé en plusieurs zones afin d'obtenir un contrôle et une homogénéité parfaite en température dans le réacteur de traitement[19-25]; Un ensemble de distribution des gaz qui permet un écoulement laminaire sur la totalité des surfaces à revêtir; Un système de neutralisation des gaz corrosifs, ces produits pour la plupart chlorés sont issus des réactions chimiques. Ces gaz polluants sont piégés par des absorbants se trouvant à la sortie de l'installation, figure (2.8).

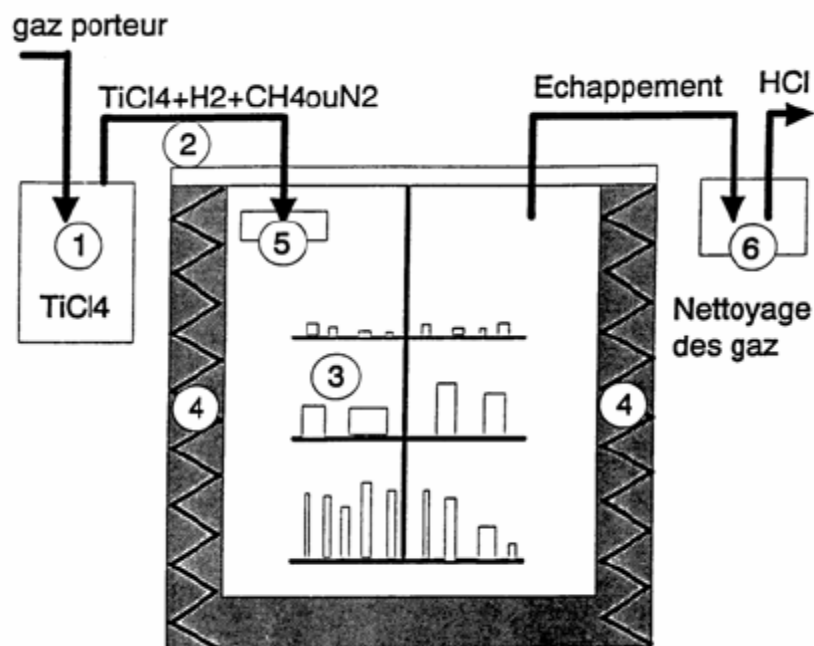


Fig. (2-8) : Principe d'une installation CVD.

A titre d'exemple, les revêtements de la famille des TiC, TiN, Ti(C, N) sont créés par une même famille de gaz mais en proportion variable : H_2 , $TiCl_4$, CH_4 , N_2 . Les dépôts d'alumine sont quant à eux issus de la réaction des gaz suivants : H_2 , $AlCl_3$, CO_2 .

Ce procédé permet de réaliser une très grande variété de couches, ainsi que des couches à gradient de composition (passage continu d'une couche de TiC à une couche de Ti(C, N) et enfin une couche de TiN) [26-34], et des revêtements multicouches en faisant varier dans le temps la composition des gaz (figure (2-9) : TiC, TiCN, Al_2O_3 , TiN). Le contrôle de la stoechiométrie est très simple comparativement au PVD.

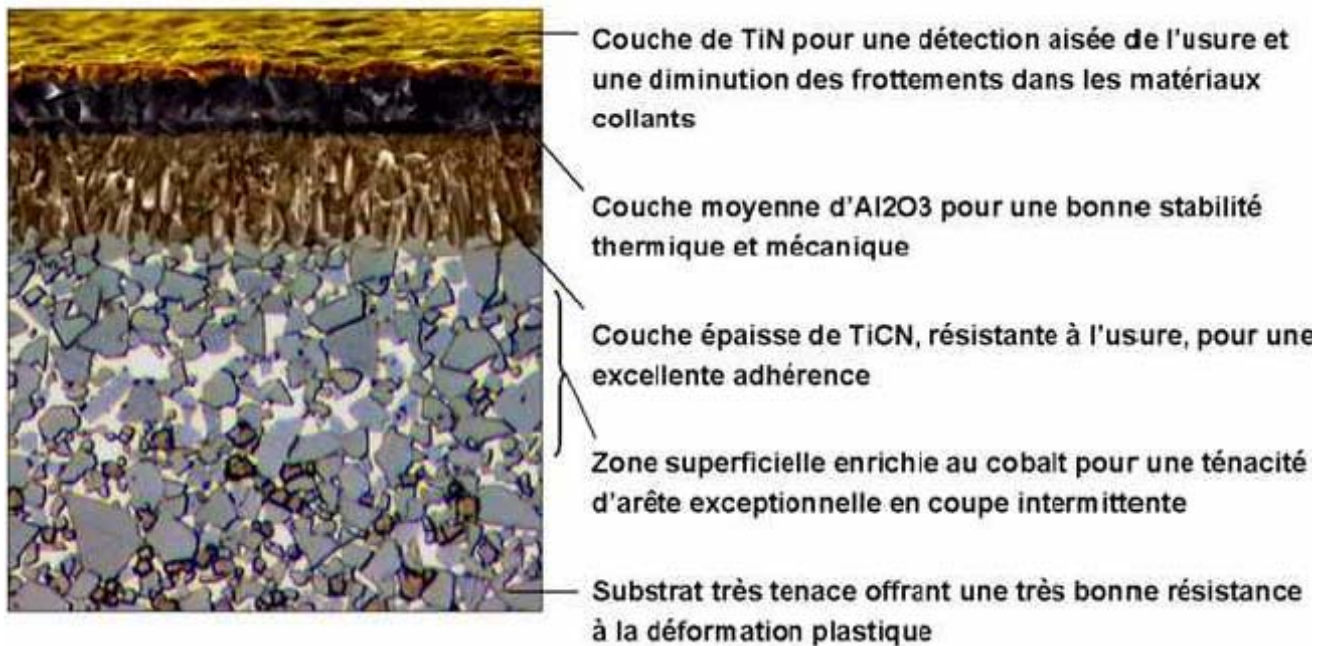


Fig. (2-9) : exemples de couche déposée par CVD sur un substrat carbure.

La première couche déposée sur les substrats carbures est souvent du TiC, car il possède une très grande affinité avec le carbure (même nature chimique que les composés du substrat fritté).

Ce procédé est extrêmement utilisé pour le dépôt sur des outils en carbure, mais n'est quasiment pas utilisé pour le revêtement d'outils en acier rapide. En effet, les très hautes températures provoquent un revenu de l'acier rapide, ce qui lui fait perdre ses propriétés mécaniques [35-42].

Les hautes températures sont également dommageables à la fragilité de la couche externe des outils carbures, ainsi qu'à l'adhésion des couches. Ceci est dû à la formation d'un composé externe $Co_xW_yC_z$ [Kloc_99b]. Cela est compensé partiellement en dopant la couche externe du substrat en cobalt (figure 2-9).

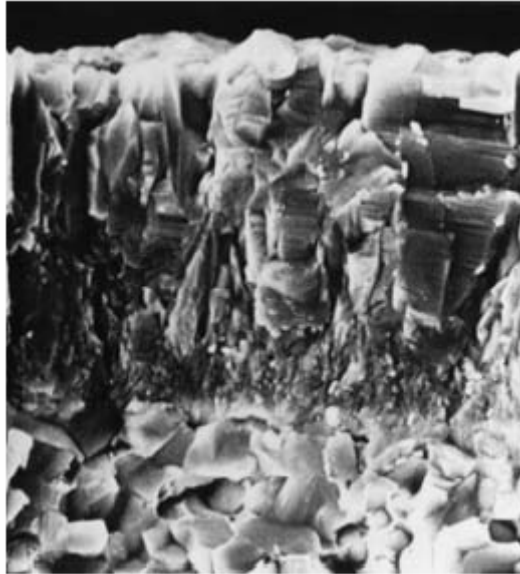


Fig. (2-10) : Exemple de revêtement à structure colonnaire obtenu par CVD.

En CVD, on peut obtenir des couches de structures granulaires colonnaires (fig. 2-10) lorsque l'on dépose à haute température, alors que l'on obtiendra des couches granulaires à basse température. La structure colonnaire est plus fragile car elle a tendance à se décohésionner lors du travail aux chocs. On privilégie les structures granulaires plus fiables.

Les dépôts CVD ont généralement des épaisseurs de 5 à 12 μm , alors que les dépôts PVD n'excèdent pas les 6 μm . Un des problèmes majeurs du CVD est le manque d'acuité d'arête du fait de l'importante épaisseur de la couche déposée. Cela explique que, dans certaines applications spécifiques, on réalise des revêtements PVD sur des outils carbures. Un exemple d'application est le fraisage de matériaux thermoplastiques (ex : ABS pour tableau de bord de voiture) avec des fraises monoblocs carbures ayant une très grande acuité d'arête. On dépose alors des revêtements à très basse adhésion comme des WC/C, des DLC (diamond like carbon), etc. Les films déposés par CVD possèdent fréquemment un état de contraintes résiduelles en tension, ce qui les rend sensibles à la fissuration. Cela explique que ces revêtements aient tout d'abord été employés dans des applications à coupe continue (tournage).

Il existe également une variante permettant d'abaisser la température des dépôts vers 850 °C. Il s'agit du PACVD ou MTCVD (figure 2-11). Celui-ci permet d'activer les réactions chimiques via un plasma créé par décharge électrique. Cette méthode de déposition tend à développer de plus en plus, car elle évite la fragilisation des substrats carbures. De nombreux développements sont en cours afin d'abaisser la température vers 500 °C et ainsi de réaliser des dépôts sur des aciers rapides.

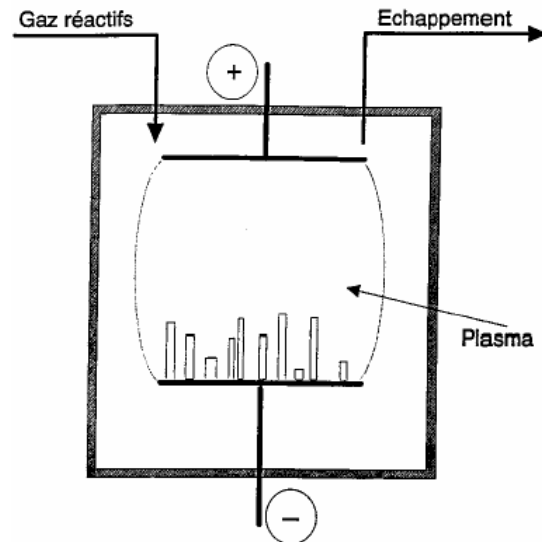


Fig. (2-11) : Principe d'une installation PACVD.

2-6. Les techniques de caractérisation :

2-6-1. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle est également mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours de divers traitements notamment des recuits sous atmosphère inerte ou oxydante. Deux types d'appareillages sont utilisés. Le premier est un diffractomètre Siemens D5000, fonctionnant selon la méthode $\theta - 2\theta$. L'anticathode du tube à rayons X est au cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) [43-44]. Avec cette méthode et dans le cas de films d'épaisseur inférieure à un micromètre, les raies de diffraction correspondant au substrat sont visibles sur les diffractogrammes. Il est alors possible de vérifier la calibration en θ du diffractomètre et éventuellement de la corriger à l'aide de la position de la raie la plus intense du substrat. Néanmoins, dans le cas de films mal cristallisés le rapport signal/bruit étant plus faible, la présence du substrat peut s'avérer particulièrement gênante. C'est pourquoi un deuxième appareil est utilisé. Il s'agit d'un diffractomètre équipé d'un compteur courbe INEL CPS 120, d'une anticathode au cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) et d'un monochromateur arrière. En travaillant en incidence rasante c'est à dire avec un angle d'incidence des rayons X compris entre $0,5$ et 1° , le diffractogramme n'exhibe alors que les raies caractéristiques des dépôts.

2-6-2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est essentiellement utilisée afin de vérifier la reproductibilité de la morphologie des dépôts suivant les substrats employés. Elle permet également la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation des tranches après clivage des couches minces. Des problèmes de charges sont rencontrés que pour les dépôts réalisés aux plus basses températures sur les substrats NaCl isolants. Les analyses morphologiques sont réalisées avec un JEOL JSM 6400F travaillant, le plus souvent, avec un faisceau d'électrons de 20 keV . Des analyses de la composition chimique de certains échantillons sont également réalisées à l'aide d'une microsonde électronique dispersive en énergie Oxford EXLII couplée à ce microscope. Dans les conditions expérimentales utilisées

(tension d'accélération pour les électrons incidents de 20 kV et distance de travail de 15 mm), le volume de l'analyse est alors de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

2-6-3. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) :

2-6-3-1. Le principe :

Les spectroscopies électroniques (XPS, AES, UPS) sont des techniques de choix pour l'étude de la surface des matériaux et de leurs propriétés électroniques. La photoémission X est particulièrement appliquée à l'étude des matériaux solides. Parmi celles-ci, l'XPS est basée sur l'effet photoélectrique, c'est à dire qu'elle met en jeu un seul type d'électron du matériau. Son principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon irradié par une source de rayons X [25-28]. Ce phénomène d'émission d'un électron de cœur ou de valence n'est possible que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie du seuil à exciter. Le rendement de photoémission est maximal lorsque l'énergie du photon est juste supérieure à l'énergie de liaison de l'électron qui est arraché.

2-6-4. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) :

2-6-4-1. Principe :

Le principe de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Le faisceau incident subit alors des interactions élastiques et inélastiques. Dans le second cas, les pertes d'énergies sont à l'origine de deux phénomènes principaux : des oscillations des électrons de valence (plasmons) et des transitions électroniques vers des niveaux supérieurs initialement vides. Les énergies ainsi perdues par les électrons incidents sont caractéristiques du matériau étudié et permettent l'identification de composés ou d'éléments chimiques présents en surface de l'échantillon. L'EELS permet donc de déterminer le plasmon des matériaux conducteurs, c'est à dire l'énergie cinétique des électrons de la bande de conduction qui oscillent après le passage d'un électron incident. Dans le cas d'isolants ou de semi-conducteurs, il est aussi possible de mesurer l'énergie de la bande interdite.

L'énergie du faisceau d'électrons incidents étant de quelques centaines d'eV, les libres parcours moyens électroniques sont de l'ordre de quelques nanomètres. Cette technique est donc spécifique à l'étude de l'extrême surface des matériaux.

2-6-5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) :

Le principe de fonctionnement du SIMS consiste à envoyer à la surface du solide à analyser des ions primaires (par exemple Ar^+) ayant une énergie cinétique incidente de quelques keV. Une série de collisions intervient alors à l'intérieur de l'échantillon pendant lesquelles les ions incidents cèdent toute leur énergie aux éléments du constituant cible. Une partie d'entre eux s'échappent depuis la surface sous forme ionique ou moléculaire. Les ions secondaires, positifs ou négatifs, sont alors différenciés et identifiés par leur rapport masse/charge dans un spectromètre de masse. Cette technique peut être destructive lorsque les couches à la surface de la cible sont éliminées successivement pour être analysées (SIMS en mode dynamique), mais, dans ce cas, elle a l'avantage de permettre la réalisation de profils de composition en profondeur.

2-6-7. La spectroscopie infrarouge :

2-6-7-1. Principe :

La spectroscopie d'absorption infrarouge consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur un composé et à enregistrer le signal transmis. La représentation graphique de l'absorption des radiations, due aux mouvements de vibrations des atomes, en fonction du nombre d'onde, constitue le spectre infrarouge du composé. Ce spectre fournit des informations principalement sur l'environnement des atomes et sur la nature des liaisons interatomiques dans le cas d'échantillons solides.

2-6-8. La spectroscopie Raman :

2-6-8-1. Principe :

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'un composé est soumis à un rayonnement monochromatique, des photons peuvent être diffusés inélastiquement avec une légère perte d'énergie. Cette perte d'énergie est à l'origine de la création (processus Stokes) ou de la destruction (processus anti-Stokes) de vibrations dans l'échantillon étudié. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre les atomes, mais la nature différente du processus d'interaction fait que certaines vibrations ne sont pas actives pour les deux spectroscopies.

2-6-9. Méthodes Ellipsométriques :

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface, utilisée pour caractériser une interface ou un film entre deux milieux. Cette technique repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée, après réflexion sur, ou transmission à travers l'interface ou le film en question. L'analyse de cet état de polarisation, peut se faire à l'aide, par exemple, d'un polariseur tournant [45-50].

Pour une onde électromagnétique polarisée p ou s les coefficients de réflexion de Fresnel peuvent s'exprimer ainsi:

$$\bar{r}_p = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad \bar{r}_s = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad 2.1$$

L'amplitude de l'onde réfléchie pour une couche transparente à faces parallèles, peut s'écrire :

$$r_i = \frac{r_{01i} + r_{12i} \exp(-2j\phi)}{1 + r_{01i} r_{12i} \exp(-2j\phi)} \quad 2.2$$

Où l'indice i indique le type de polarisation p pour un polarisation TM ou s pour un polarisation TE, et r_{01i} , r_{12i} représentent les coefficients de réflexion aux deux interfaces de la couche pour une polarisation p ou s et ϕ dénote la phase définie comme:

$$\phi = \frac{2\pi d (\sqrt{n^2 - n_0^2 (\sin x)^2})}{\lambda_0} \quad 2.3$$

Où n est l'indice de réfraction de la couche, d son épaisseur, x étant l'angle d'incidence, n_0 l'indice de réfraction du milieu ambiant, et λ_0 est la longueur d'onde d'illumination.

Après la réflexion sur la couche, le changement de l'état de polarisation intervient aussi bien en amplitude qu'en phase. Ce nouvel état de polarisation 'généralement elliptique' est décrit par l'orientation des axes de cette ellipse. Cette orientation dépend directement du rapport r_p/r_s .

Son ellipticité dépend de la différence de phase. L'état de polarisation peut donc se traduire par la relation :

$$\rho = \frac{\overline{r_p}}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp j(\delta_p - \delta_s) \quad 2.4$$

Si on pose $\tan(\psi) = r_p/r_s$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$, on obtient la relation fondamentale en ellipsométrie suivante :

$$\rho = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \quad 2.5$$

Où ψ et Δ sont les deux paramètres ellipsométriques qui contiennent l'information liée aux propriétés optiques matérielles (n) et aux dimensions physiques (d) de la couche.

Ce qui est mesuré en ellipsométrie des couches minces, c'est le rapport r_p/r_s des réflectances complexes de la surface étudiée; ce rapport r_p/r_s est usuellement représenté par les quantités angulaires ψ et Δ . (Figure 2-12).

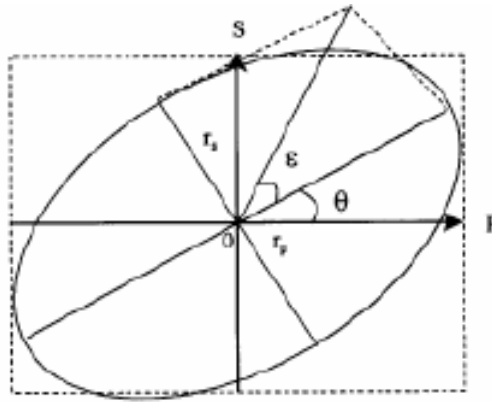


Fig. (2-12) : Représentation schématique de l'état de polarisation elliptique en fonction de ses différentes composantes.

Il existe plusieurs techniques [51-54] de mesures de ψ et Δ . La plus répandue consiste à utiliser un ellipsomètre monochromateur par la méthode d'extinction de l'intensité réfléchie ou par la méthode du zéro (Figure 2-13).

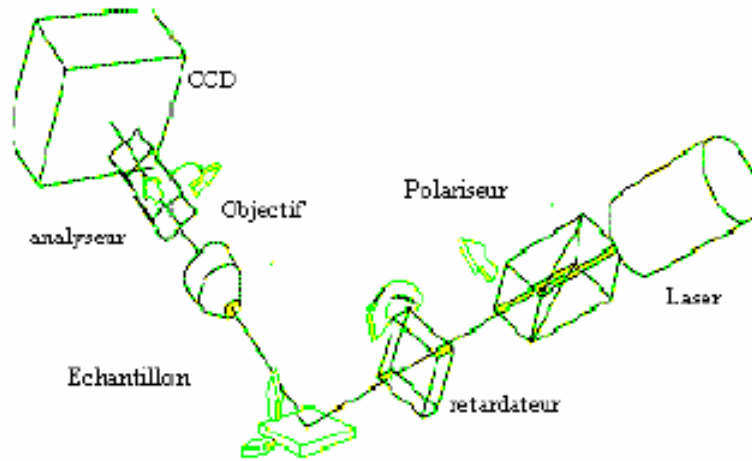


Fig. (2-13) : Schéma de base de montage d'un ellipsomètre.

Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, et l'ellipsométrie spectroscopique, qui permet d'effectuer des mesures sur tout un spectre de longueurs d'onde et qui permet aussi d'interpréter des structures plus complexes: multicouches, rugosité d'interface, homogénéité, etc.

Les méthodes ellipsométriques présentent des mesures parmi les plus fines que l'on puisse avoir. Leur avantage provient du fait que les changements de polarisation de la lumière, quand elle se reflète sur une surface, sont tout à fait sensibles aux couches minces déposées sur cette surface. Les mesures ellipsométriques peuvent donc être utilisées pour caractériser des couches dont l'épaisseur varient de quelques Å à quelques µm.

2.6-10. Méthodes spectroscopiques :

La réfractométrie spectroscopique est une méthode classique bien connue pour la caractérisation optique des couches minces, les mesures peuvent se faire par transmission ou par réflexion.

Considérons le cas de la réflexion, la courbe de l'intensité en fonction de la longueur d'onde, pour une incidence normale, possède des maximums tels que :

$$nd = n \left(\frac{\lambda_m}{2} \right) \quad 2.6$$

Où λ_m est la longueur d'onde qui correspond à un maximum (m) de l'intensité réfléchie. Les extremums de l'intensité réfléchie pour un matériau non absorbant sont les suivants:

$$\text{Minimum : } R_m = \left(\frac{n_0 - n_s}{n_0 + n_s} \right)^2, \text{ Maximum : } R_M = \left(\frac{n^2 - n_0 n_s}{n^2 + n_0 n_s} \right)^2 \quad 2.7$$

Où n est l'indice de réfraction de la couche et n_s est l'indice de réfraction du substrat.

Dans le spectre, l'amplitude des oscillations de l'intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde dépend entre autre de la différence des indices de réfraction, $n - n_s$. Leur périodicité dépend de l'épaisseur de la couche [55-56], Connaissant n_s on peut déterminer la valeur de n par la relation:

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{n_0 n_s (1 + \sqrt{R_M(\lambda)})}{1 - \sqrt{R_M(\lambda)}}} \quad 2.8$$

On peut déterminer l'épaisseur d , en comptant le nombre (k) de franges entre deux extremums correspondant aux deux longueurs d'onde λ_m et λ_{m+k} .

Donc l'épaisseur des couches est égale à :

$$d = \frac{k}{2n} \frac{\lambda_{m+k} \lambda_m}{\lambda_{m+k} - \lambda_m} \quad 2.9$$

Pour les couches très épaisses [57-58], l'épaisseur sera difficilement mesurable dès que le dénombrement des oscillations s'avère impossible, cette limitation est due à la résolution du spectrophotomètre utilisé. La plupart des méthodes optiques permettent de mesurer à la fois l'indice de réfraction et l'épaisseur d'une couche mince. Malheureusement, la précision de la mesure de l'épaisseur est, pour toutes ces méthodes, liée à la précision avec laquelle on a mesuré l'indice de réfraction.

2-7. Références :

- [1] P. Babelon, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1997).
- [2] F. Fabreguette, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2000).
- [3] R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, IEEE J. Quant. Electron, QE-15 (1979) 128.
- [4] S. J. Bass, Journal of Crystal Growth, 44 (1978) 29.
- [5] M. Sacilotti, L. Horiuchi and J. Decobertet, Journal of applied physics, 71 (1992) 179.
- [6] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan and K. G. K. Warriar, *Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor*, Polyhedron, 17 (18) (1998) 3131-3135.
- [7] N. Kaliwoh, J. Y. Zhang and I. W. Boyd, *Titanium dioxide films prepared by photoinduced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps*, Surface and coatings technology, 125 (1-3) (2000) 424-427.
- [8] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin and C. Pommier, *A semicontinuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts*, Materials Research Bulletin, 36 (5-6) (2001) 811-825.
- [9] M. Nakamura, D. Korzec, T. Aoki, J. Engemann and Y. Hatanaka, *Characterization of TiO_x film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using a multi-jet hollow cathode plasma source*, Applied surface science, 175-176 (2001) 697-702.
- [10] S. H. Jung and S. W. Kang, *Formation of TiO₂ using NH₃ as catalyst by metalorganic chemical vapor deposition*, Japanese journal of applied physics, 40 (5) (2001) 3147-3152.
- [11] A. Watanabe, T. Tsuchiya and Y. Imai, *Selective deposition of anatase and rutile films by KrF laser chemical vapor deposition from titanium isopropoxide*, Thin solid films, 406 (2002) 132-137.
- [12] S. Krumdieck and R. Raj, *Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD*, Surface and coatings technology, 141 (2001) 7-14.
- [13] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia and A. Marigo, *Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD*, Thin solid films, 239 (2) (1994) 186-191.
- [14] M. Yokozawa, H. Isawa and I. Teraoto, Jpn. J. Appl. Phys., 7 (1968) 96.
- [15] F. Fabreguette, J. Guillot, L. P. Cardoso, R. Marcon, L. Imhoff, M. C. M. d. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, P. Dufour and M. Sacilotti, *Structural characterization of TiN_xO_y/TiO₂*

single crystalline and nanometric multilayers grown by LP-MOCVD on (100) TiO₂, Thin solid films, 400 (2001) 125-129.

[16] F. Fabreguette, L. Imhoff, J. Guillot, B. Domenichini, M. C. M. d. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois and M. Sacilotti, *Temperature and substrate influence on the structure of TiN_xO_y thin films grown by low pressure metal organic chemical vapour deposition*, Surface and coatings technology, 125 (2000) 396-399.

[17] R. R. Stead, U.S. Pattern, 2 (973) (1961) 253.

[18] H. B. Poggé, Handbook of semi-conductor, T.S. Moss ed., Vol.3, Chap. 5, North Holland, Amsterdam, (1980) 335.

[19] D. N. Nasledov, A. Y. Patrakova and B. V. Tsatvenkov, Zh. Tech. Fiz., 28 (1958) 779.

[20] Y. Nishitani and T. Kotani, Journal of electrochemical society, 126 (1979) 2269.

[21] A. Reisman, M. Berkenblit, S. Zirinsky and S. A. Chan, Journal of electrochemical society, 126 (1979) 1004.

[22] R. G. Vadiman, Journal of electrochemical society, 118 (1971) 1804.

[23] R. L. Bersin and R. F. Reichelderfer, Solid state technol., 20 (4) (1977) 78.

[24] A. Bosseboeuf, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, (1989).

[25] D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, *X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings*, Surface and coatings technology, 37 (1989) 111-137.

[26] G. G. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proc. Rev. Soc. (London), A82 (1909) 172.

[27] C. Nouveau, *Thèse de Doctorat*, Cluny, (2001).

[28] C. A. Carrasco, V. S. Vergara, R. G. Benavente, N. Mingolo and J. C. Rios, *The relationship between residual stress and process parameters in TiN coatings on copper alloy substrates*, Materials characterization, 5493 (2002) 1-8.

[29] I. Dari-Bako, *Thèse de Doctorat*, Nantes, (1995).

[30] D. S. Rickerby, *Interlan stress and adherence of titanium nitride coatings*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2809-2814.

[31] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and interface analysis, 11 (1979) 2.

[32] B. Ealet and E. Gillet, *Metal-alumina interface: influence of the metal electronegativity and of the substrates stoichiometry*, Surface science, 367 (1996) 221-230.

[33] A. Fernandez, A. Caballero and A. R. Gonzalez-Elipe, *Size and support effects in the photoelectron spectra of small TiO₂ particles*, Surface and interface analysis, 18 (1992) 392-396.

[34] V. M. Jimenez, G. Lassaletta, A. Fernandez, J. P. Espinos and A. R. Gonzalez-Elipe, *Substrate effects and chemical state plots for the XPS analysis of supported TiO₂ catalysts*, Surface and interface analysis, 25 (1997) 292-294.

[35] G. Lassaletta, A. Fernandez and A. R. Gonzalez-Elipe, *Interface effects and the Auger parameter in titanium oxide thin films deposited on metals in sandwich structures*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 87 (1997) 61-71.

[36] Y. Iijima, N. Niimura and K. Hiraoka, *Prevention of the reduction of CuO during x-ray photoelectron spectroscopy analysis*, Surface and interface analysis, 24 (1996) 193-197.

[37] L. Q. Wang, D. R. Baer and M. H. Engelhard, *Creation of variable concentrations of defects on TiO₂(110) using low-density electron beams*, Surface science, 320 (1994) 295.

[38] V. E. Heinrich, *The surface of metal oxides*, Rep. Prog. Phys., 48 (1985) 1481.

[39] S. Pétigny, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1997).

[40] V. Blondeau-Patissier, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2001).

[41] A. J. M. Mens and O. L. J. Gijzeman, *AES study of electron beam induced damage on TiO₂ surface*, Applied surface science, 99 (1996) 133-143.

[42] D. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd ed., vol 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New-York, (1990) p.635.

- [43] D. A. Shirley, Physical review B, 5 (1972) 4709.
- [44] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome IX, Masson et Cie, Paris, (1963) p.92.
- [45] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara. Ellipsometry and polarized light. North Holland (1977).
- [46] D.E. Aspnes and A.A. Studna. High precision scanning ellipsometer. Applied Optics vol. 14, no 1, janv. 1975.
- [47] M.Erman. Ellipsométrie spectroscopique du proche IR au proche UV. Thèse de 3^e cycle. Université d'Orsay, mars 1982.
- [48] B. Drevillon, J. Perrin, R. Marbot, A. Violet and J.L Darby. A fast polarization modulated ellipsometer. Rev. Scientific Instr. 53 (7), juill. 1982.
- [49] D.E. Aspnes. The analysis of optical spectra by Fourier methods. Surface Science 135, p. 284-306 (1983).
- [50] H. Courdile, M. Steers and J.B Theeten. Brevet d'invention no 8020838, sept. 1980.
- [51] D.E. Aspnes. – Optimizing precision of rotation analyzer ellipsometers. Journal of the optics Society of America – vol. 64, no 5, mai 1974.
- [52] A.R. Reinberg. Ellipsometer data analysis with a small programmable desk calculator. Applied Optics 1273, vol. 11, no 5, mai 1972.
- [53] G. Vuye and J.M. Frigerio. Laboratoire d'Optique du Solide Paris VI. Communications privées.
- [54] D.E. Aspnes and J.B. Theeten. Investigation of effective medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. Physical Review B vol. 20, no 8-15, oct. 1979.
- [55] M. Erman, J.B. Theeten and P. Chambon. Optical properties and damage analysis of GaAs single crystals partly amorphized by ion implantation. J. Applied Physics 56 (10), 15 nov. 1984.
- [56] K. Vedom. Non destructive depth - profil- ing of multilayer structure by spectroscopic ellipsometry. MRS Bulletin, jan. 1987.
- [57] J.P. De La Boulinière, T.K. Vien, J.L. Stehlé, P. Bernstein and IL. Nevot. EUV Reflectors with metal oxide multilayered structures.
- [58] F. Ferrieu, J.L. Stehlé, F. Bernoux and O. Thomas. Multispectral spectroscopic ellipsometry. Materials Research Society Symp. Proc., vol. 101 (1988).

Chapitre 3 :

Les matériaux étudiés

Ce chapitre bibliographique est consacré aux caractéristiques physico-chimiques et aux différents matériaux rencontrés lors de ce travail, c'est à dire TiO_2 , TiN , les oxynitrures en général ainsi que l'oxyde d'étain.

3. Introduction:

Ces matériaux connaissent depuis quelque temps un fort développement du fait de leurs larges domaines d'applications, leur étude se limite, la plupart du temps, à la détermination de quelques unes de leurs propriétés, en vue d'une utilisation en microélectronique, en optique ou en mécanique des outils de coupe essentiellement. En particulier, parce qu'ils sont considérés comme des nitrures de métaux oxydés, peu de travaux concernant leur composition élémentaire réelle et leur structure ont été, jusqu'à ce jour, publiés.

Le rôle primordial de l'oxygène au sein de tels matériaux bien que celui-ci soit, bien souvent, passé sous silence dans la littérature pourtant nombreuse sur le sujet, les difficultés que pose l'analyse cristallographique d'un matériau composé de deux phases dont l'une est amorphe et, qui en plus, contenant deux éléments légers (l'azote et l'oxygène).

Les principales caractéristiques et applications du nitrure et du dioxyde de titane, ainsi que celles des oxynitrures métalliques, sont rappelées dans ce chapitre.

Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans les différents domaines industriels que sont l'optique, les capteurs chimiques ou bien encore les applications photovoltaïques.

Ainsi, dans le domaine des capteurs chimiques de gaz, les couches d'oxyde d'étain permettent la détection d'un grand nombre de gaz (CO , CO_2 , NO_x , éthanol...) avec des sensibilités variant suivant les modes d'élaboration des couches. De plus, la sensibilité et la sélectivité des capteurs peuvent être influencées par la présence ou non de dopants tels que des métaux précieux ou des terres rares au sein de la matrice de SnO_2 .

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

3-1. Le dioxyde de titane TiO_2 :

Il existe plusieurs formes allotropiques du dioxyde de titane. Le TiO_2 cristallise le plus souvent en structure rutile mais l'anatase et la brookite sont notamment deux autres formes polymorphiques qui peuvent être rencontrées.

3-1-1. Les différentes structures de TiO_2 :

3-1-1-1. Le rutile :

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure 3-1), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937 \text{ nm}$ et $c = 0,29581 \text{ nm}$.

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à

haute température ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous ultra-vide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [1] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [2]. De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO_2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [3, 4].

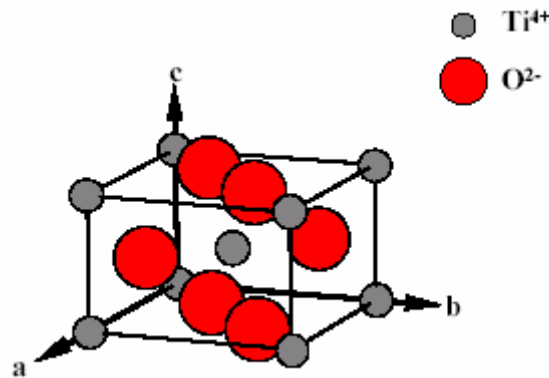


Fig. (3-1) : Maille quadratique du TiO_2 rutile.

3-1-1-2. Les autres structures cristallographiques :

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO_2 . Ses constantes de réseau sont $a = 0,378\text{ nm}$ et $c = 0,951\text{ nm}$, figure (3-2). En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C . La brookite est orthorhombique et est principalement observée à haute température.

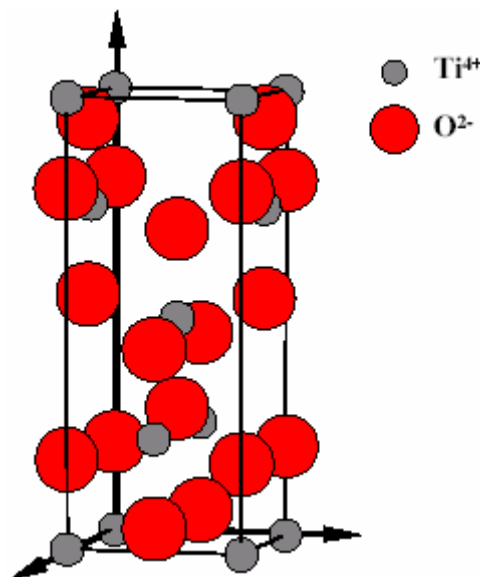


Fig. (3-2) : Maille quadratique du TiO_2 anatase.

3-1-2. Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

3-1-2-1. La photochimie :

Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [5- 6] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone [7] et la synthèse de l'ammoniac [8]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [9], la photoréduction de l'azote [10] et la purification d'effluents liquides et gazeux [11-13]. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur.

3-1-2-2. L'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [14, 15] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [16, 17]. Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique [18, 19], la conversion de l'énergie solaire [20] et les capteurs de gaz [21].

3-2. Le nitrure de titane TiN :

3-2-1. La structure cristallographique de TiN :

La structure cristallographique du nitrure de titane est cubique à faces centrées, de type NaCl figure (3-3). Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm [3]. Les liaisons chimiques dans le nitrure de titane sont d'une grande complexité et sont à l'origine des propriétés particulièrement intéressantes de ce matériau. En effet les liaisons ont à la fois un caractère covalent, conduisant à une grande dureté, un caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique à TiN , supérieure à celle du titane, mais également à caractère ionique [22-24]. Ses principales propriétés physicochimiques sont répertoriées ci dessous :

température de fusion	2930 °C	[25]
résistivité électrique	18 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K	[26]
conductivité thermique	29,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[27]
microdureté	200 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	[28]

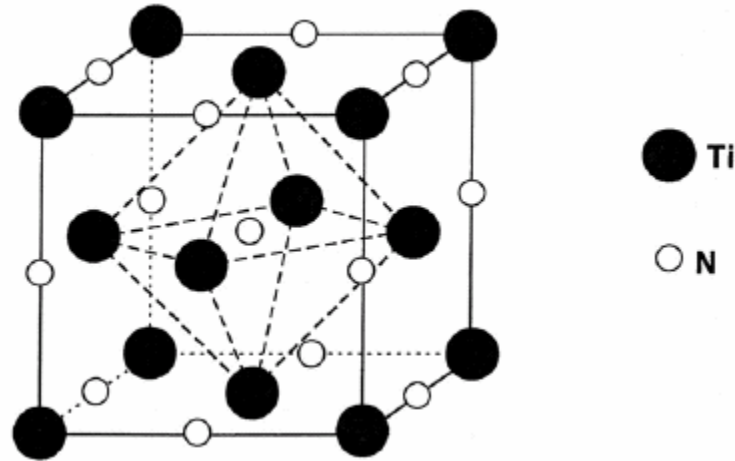


Fig. (3-3) : Maille cubique du nitrure de titane

3-2-2. Les applications du nitrure de titane :

Etant données ses propriétés remarquables, il n'est pas étonnant que le nitrure de titane représente un potentiel technologique très attractif et qu'il soit utilisé pour de nombreuses applications, aussi bien sous forme de couches minces (épaisseur inférieure au micron) que de revêtements plus épais.

3-2-2-1. La microélectronique :

Le nitrure de titane est couramment utilisé en microélectronique où la miniaturisation des dispositifs électroniques à des dimensions submicroniques nécessite l'emploi de barrières de diffusion. En effet, la métallisation des circuits intégrés et des transistors MOS est généralement assurée par des dépôts d'aluminium et de cuivre [29], ou plus rarement d'or [30], du fait de leur excellente conductivité électrique [31] et de leur bonne adhérence sur SiO_2 . Afin d'empêcher la diffusion entre ces métaux et le silicium, lors de l'élaboration ou de l'utilisation, il est nécessaire d'intercaler une barrière anti-diffusion constituée en général de nitrure de métaux réfractaires [32-34]. De part sa très bonne conductivité électrique, son adhérence et sa stabilité chimique, le nitrure de titane est le matériau idéal [35-37]. Ces propriétés sont également exploitées dans la conception d'autres dispositifs électroniques comme les électrodes de grilles dans les transistors MOS [38, 39], les diodes Schottky à faible barrière de potentiel [40], les couches d'accrochage pour les plots d'interconnexions [41] et les contacts de faibles diamètres [42].

3-2-2-2. La mécanique :

La mécanique est un autre domaine important dans lequel le nitrure de titane est beaucoup employé, le but étant d'augmenter la durée de vie des outils de coupe et de formage et leurs performances de travail [28]. Ces outils sont ainsi généralement revêtus d'une couche protectrice de TiN de façon à améliorer leur résistance à l'usure et à l'abrasion [43, 44], leur dureté [45, 46] leur stabilité chimique [36], leur coefficient de frottement [47] et de conductivité thermique afin d'évacuer plus rapidement la chaleur.

3-2-2-3. L'optique et la bijouterie :

Les propriétés optiques de TiN sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière [48-50], l'élaboration de couches antireflet [51], la protection contre les rayures de surfaces vitrées et la conversion photothermique de l'énergie solaire à haute température. Le nitrure de titane étant de couleur jaune doré lorsqu'il est proche de la stœchiométrie, il est répandu en bijouterie ou il remplace l'or [33, 52]. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion est un atout supplémentaire [53].

Il convient également de citer l'utilisation du nitrure de titane comme barrière antidiffusion gazeuse pour les enceintes à ultra-vide [54]. Ces chambres sont en général conçues à partir d'acier particulièrement perméable à l'hydrogène de l'atmosphère extérieure [55] ce qui dégrade le vide limite. Un revêtement sous forme de couche mince de TiN, réduisant la diffusion de l'hydrogène à travers les parois, donne de bien meilleurs résultats que les autres techniques telles l'électropolissage ou le nettoyage par décharge [55], utilisées pour empêcher ce phénomène [56].

3-3. Les oxynitrures :

Seuls seront traités, dans la suite, les systèmes ternaires métal-azote-oxygène. Mis à part le SiN_xO_y qui est de loin l'oxynitrure le plus étudié et le plus utilisé, la bibliographie sur les autres oxynitrures est quasiment inexistante malgré leurs propriétés souvent remarquables et leur fort potentiel technologique, tableau (3-1). Ces composés sont, en effet, prometteurs puisqu'il est possible d'obtenir une gamme de matériaux allant de l'oxyde au nitrure, ceux-ci ayant souvent des propriétés antagonistes. Les premières études concernant CuN_xO_y [57] et GaN_xO_y [58] n'ont été réalisées que ces dernières années, confirmant ainsi la grande diversité des domaines d'application des oxynitrures et l'intérêt toujours grandissant qu'ils suscitent.

oxynitrure	structure cristallographique	domaines d'applications ou propriétés particulières	références
AlN_xO_y	cubique spinel	optique (transparent, UV, IR) propriétés électriques propriétés mécaniques emballages alimentaires	[59-64]
CrN_xO_y	cubique (type NaCl)	propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion) résistance à la corrosion	[65-67]
CuN_xO_y	tétragonal type Cu_3N et Cu_2O		[57]
GaN_xO_y	wurtzite (type GaN) hexagonal	composants en opto-électronique optique (émission bleue et UV)	[58, 68, 69]
InN_xO_y	cubique	détecteur de gaz (NO_2 , SO_2 , CO , H_2)	[70]
MoN_xO_y		catalyseur (craquage hydrocarbure)	[71, 72]
NbN_xO_y	cubique hexagonal (type NbN)	catalyseur	[73-75]
PN_xO_y	quartz (type diamant) amorphe	ignifugeur de textile	[76-81]
SiN_xO_y	quartz	microélectronique optique capteur, détecteur systèmes électromécaniques	[82-88] [89-93] [94-96] [97-99]
TaN_xO_y	monoclinique	microélectronique optique capteur (pH, contraintes, température)	[100-103]
TiN_xO_y	cubique (type NaCl)	microélectronique mécanique optique matériaux biocompatibles	[104-110]
VAN_xO_y	cubique (type NaCl)	technologie semi-conducteurs catalyseur	[111, 112]
ZnN_xO_y	type ZnO	optique catalyseur	[113]
ZrN_xO_y	cubique	propriétés thermiques propriétés mécaniques	[114-118]

Tab. (3-1) : Structure cristallographique et principaux domaines d'application des oxynitrures de métaux de transition.

Les oxynitrures ont souvent été considérés comme des phases résultant de l'oxydation partielle de nitrures de métaux attendus purs et n'ont alors pas fait l'objet d'étude particulière [50, 119-124]. Cependant, ceux élaborés volontairement sous forme de couches minces en contrôlant le rapport N/O sont de plus en plus nombreux bien que les études qui leurs sont consacrées se limitent encore souvent à quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques et à leurs applications, tableau (3-1). Leur caractérisation structurale en tant que phase à part entière reste encore marginale.

3-4. L'oxynitride de titane TiN_xO_y :

L'oxynitride de titane repose sur le fait qu'il existe déjà de très nombreuses données sur les binaires limitrophes Ti-O et Ti-N. Les oxydes et nitrures de métaux de transition existent sous un large éventail de compositions et de stœchiométries. Des lacunes peuvent facilement se former, créant ainsi de nouveaux niveaux électroniques remplis [125]. Alors que les nitrures ne possèdent généralement des lacunes que dans leur réseau anionique [126], des lacunes cationiques peuvent également exister pour les oxydes et les oxynitrides [125, 127-128]. En conséquence, le réseau cristallin peut comporter une importante quantité de lacunes tout en conservant la même structure cristallographique. Cette caractéristique est très intéressante pour atteindre de nouvelles propriétés physico-chimiques puisque nombre d'entre elles dépendent étroitement du taux de lacunes [129-130].

3-4-1. La structure cristallographique de TiN_xO_y :

Les rares résultats de la littérature montrent que la structure de TiN_xO_y reste plutôt méconnue, généralement décrite comme un mélange plus ou moins complexe de TiN et de différents oxydes figure (3-4). Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées de type NaCl correspondant à une solution solide entre TiN et TiO [126, 128, 131] et notée Ti (N, O). Un mélange de deux phases cubiques distinctes correspondant respectivement à TiN et TiO a cependant été obtenu pour des oxynitrides de titane préparés par cofusion, sous atmosphère d'argon et d'azote, à partir d'un mélange de titane métallique en poudre et de TiO_2 rutile [128]. Des phases hexagonales ont également été observées seules pour des composés très lacunaires (TiN_x avec $x = 0,25$) ou mélangées avec une phase cubique pour $x = 0,45$ [22]. La phase cubique est conservée jusqu'à un taux de lacunes anioniques de 40 % alors que tous les sites cationiques sont remplis [130]. Les lacunes dans le réseau anionique semblent avoir un ordre à courte distance lorsque $x < 0,75$ mais sont désordonnées si leur nombre est supérieur [127]. Ces composés peuvent être également sur-stœchiométriques, allant jusqu'à une composition de $\text{Ti}(\text{N}, \text{O})_{1,2}$ soit à cause de lacunes de titane [132], soit par la présence d'anions interstitiels [121, 126, 133]. Au delà de cette composition, c'est la structure du type Ti_2N qui est prévue [132].

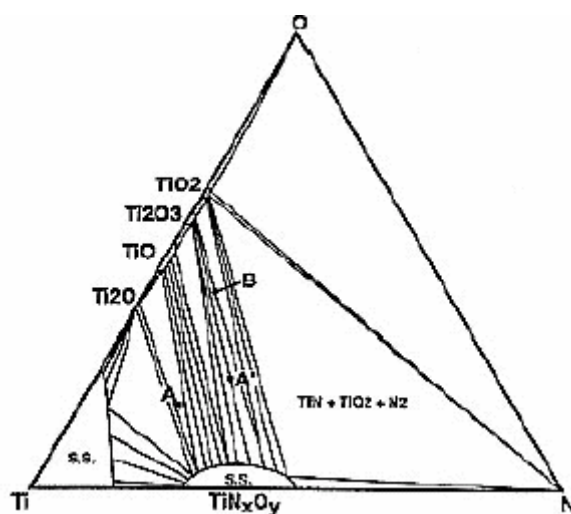


Fig. (3-4) : diagramme de phase ternaire du système Ti-N-O.

3-4-2. Les applications de l'oxynitrure de titane :

Les principales utilisations de l'oxynitrure de titane concernent les mêmes domaines que le TiN, c'est à dire la microélectronique, la mécanique et l'optique, avec, cependant, l'avantage d'avoir une meilleure résistance à la corrosion et d'être plus stable chimiquement dans le temps. L'insertion d'oxygène dans le nitrure de titane permet, également, d'augmenter sa dureté, celle-ci décroît cependant rapidement si cette quantité d'oxygène est trop importante [134]. De même, le TiN_xO_y présente une résistivité variable en fonction de la quantité d'oxygène [135].

L'oxynitrure de titane, en tant que matériau biocompatible, s'est fortement développé ces dernières années le titane étant un des éléments de base dans l'élaboration de matériaux biocompatibles utilisés pour des implants ou pour la réalisation de prothèses [104, 136, 137].

Deux problèmes majeurs sont fréquemment rencontrés lors de ce type d'intervention chirurgicale : les phénomènes de rejet et la dégradation trop rapide de l'implant dans l'organisme humain. La présence d'un corps étranger est à l'origine de l'adsorption de protéines qui sont alors dénaturées. Il s'en suit une coagulation du sang ou la mort des cellules voisines [138]. Il est possible d'empêcher ce phénomène et d'améliorer la biocompatibilité en incorporant de l'oxygène à ces matériaux ou en les recouvrant d'un film protecteur, souvent à base de TiO_2 [139]. Cette méthode est suffisante pour les implants servant à la reconstruction osseuse mais il convient d'augmenter leur tenue mécanique et leur dureté dès qu'il s'agit d'organes artificiels comme les valves cardiaques ou les prothèses remplaçant les articulations. Ce résultat est obtenu par insertion d'azote dans les implants. L'oxynitrure de titane, alliant à la fois biocompatibilité et excellente résistance mécanique, se révèle être un candidat de choix [140].

3-5. Résultats antérieurs sur les couches minces de TiN_xO_y :

L'élaboration et les premières caractérisations de couches minces d'oxynitrure de titane ont été réalisées [141]. Les films ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur sur différents types de substrats (silicium monocristallin (100) et alumine monocristalline, Al_2O_3 (1-102)), et pour des températures s'échelonnant de 450 à 750 °C. Les principaux résultats lors des études précédentes sont récapitulés dans ce paragraphe.

3-5-1. Etude morphologique :

La morphologie de la surface des films élaborés sur silicium en fonction de la température de croissance a été observée par microscopie électronique à balayage. Pour les dépôts réalisés à des températures comprises entre 450 et 500 °C, les grains sont triangulaires avec une taille comprise entre 50 et 100 nm qui augmente avec la température d'élaboration. La morphologie change radicalement pour les croissances effectuées entre 550 et 650 °C. En effet, les grains deviennent de forme arrondie et boursoufflée, appelée trivialement « choux-fleurs ». Là encore, la taille des grains augmente avec la température de dépôt et passe de 20 à 100 nm. Enfin, lorsque les croissances ont lieu à 700 ou 750 °C, les grains deviennent sphériques et ressemblent à des perles. Leur taille est comprise entre 20 et 50 nm environ, figure (3-5). Il est ainsi possible de définir trois zones morphologiques distinctes suivant la température d'élaboration. La taille des grains augmente avec la température de dépôt à l'intérieur d'une même zone mais celle-ci est réduite lors de la transition d'une zone à l'autre. D'une manière générale, la compacité des couches augmente avec la température d'élaboration. De plus, l'observation des films par la tranche après clivage des échantillons a permis d'apprécier la

structure colonnaire, figure (3-6) typique des dépôts en phase vapeur [142]. L'épaisseur des couches minces a également été déterminée par observation directe de la tranche.

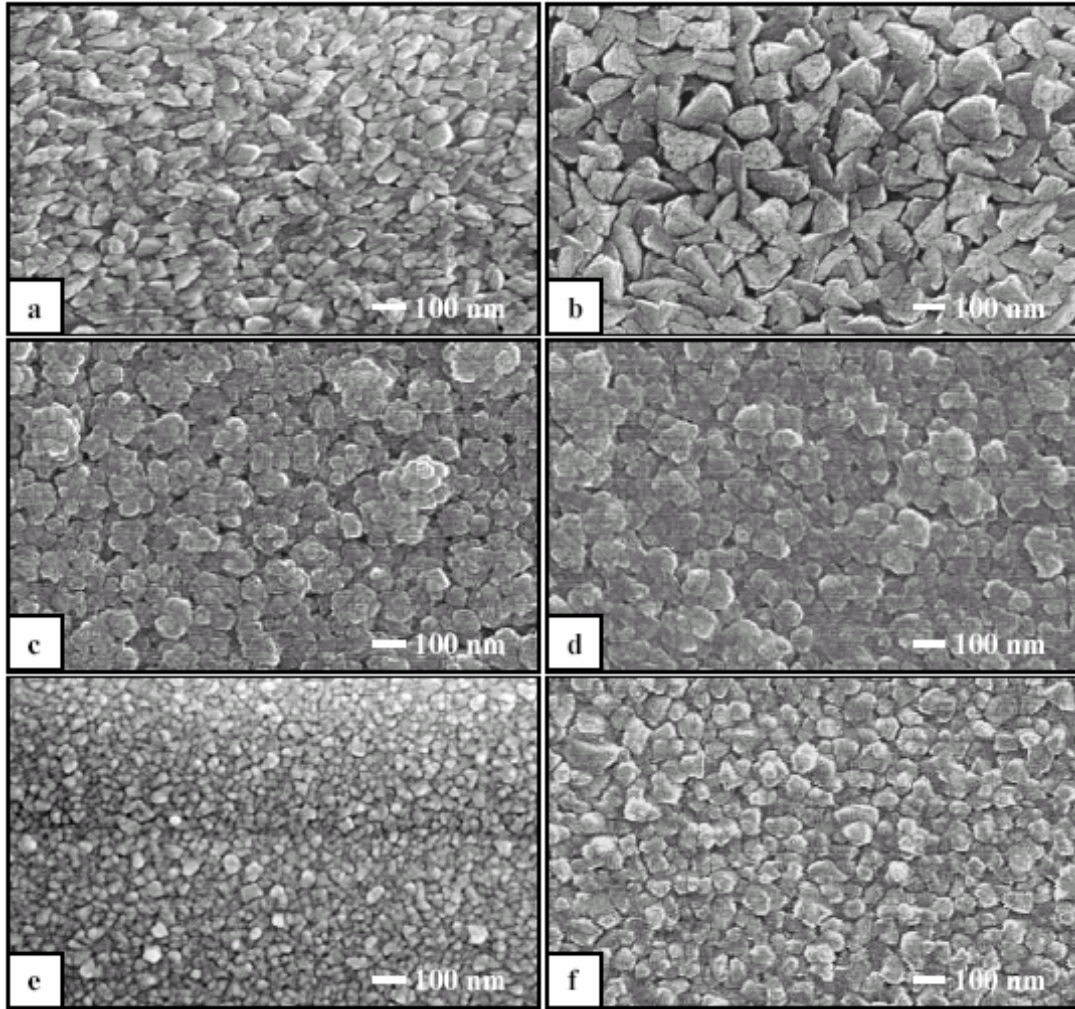


Fig. (3-5) : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage représentant l'évolution de la morphologie de la surface des couches minces du TiN_xO_y déposées sur silicium en fonction de leur température de croissance (a) 450°C ; (b) 500°C ; (c) 550°C ; (d) 600°C ; (e) 650°C ; (f) 700°C.

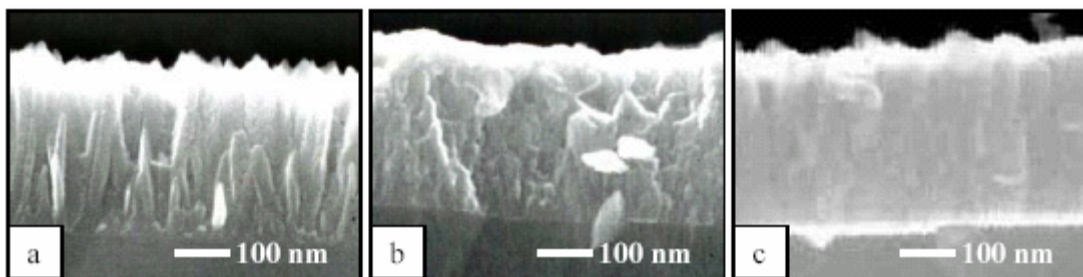


Fig. (3-6) : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage de la tranche des couches minces de TiN_xO_y déposées sur silicium en fonction de leur température de croissance. (a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 750°C.

3-5-2. Mesures de conductivité :

Afin de n'obtenir que la contribution du film d'oxynitride de titane, les mesures électriques ont été effectuées sur des couches minces déposées sur substrat isolant. Les croissances ont donc été réalisées sur corindon (1-102). La résistivité des films a ensuite été calculée en intégrant dans la formule de Van der Pauw [143] l'épaisseur et la résistance des dépôts obtenue en configuration quatre pointes.

La conductivité des films de TiN_xO_y croît avec la température d'élaboration, et présente une forte augmentation au niveau de la transition entre les zones morphologiques 1 et 2 définies au paragraphe précédent, figure (1-7). En se basant sur les observations MEB, cette variation brutale peut s'expliquer par le passage d'une morphologie triangle à une morphologie « choux-fleurs », nettement plus compacte et donc plus conductrice. Cette nette augmentation de conductivité peut être décrite en terme de diminution de vide aux joints de grains des colonnes de TiN_xO_y . En revanche, il n'y a pas de changement de la compacité des couches lors de la transition de la morphologie « choux-fleurs » à la morphologie perle et donc pas de saut de la conductivité entre les zones 2 et 3.

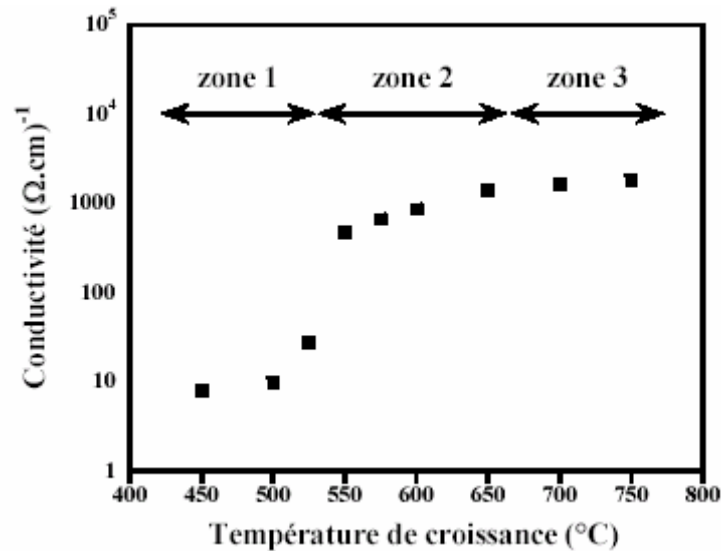


Fig. (3-7) : Evolution de la conductivité à température ambiante des couches minces de TiN_xO_y en fonction de leur température de croissance.

3-6. propriétés physico-chimique de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est à dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

3-6-1. Définition d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite notée E_g (également appelée "gap") séparant la bande de conduction et la bande de valence et selon les propriétés de cette bande interdite, nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau.

3-6-1-1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur :

Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique (lorsque l'on se trouve à des températures supérieures à 200°C) ou par photo excitation, les électrons peuvent "sauter" de la bande de valence vers la bande de conduction. Il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau, figure (3-8).

La largeur de la bande de conduction E_g définit le seuil d'absorption du matériau et la relation : $E_g = hc / \lambda_a$ précise la longueur d'onde λ_a minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron.

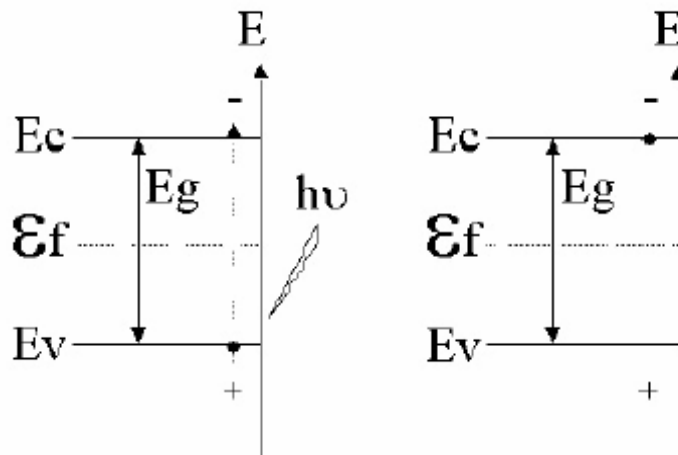
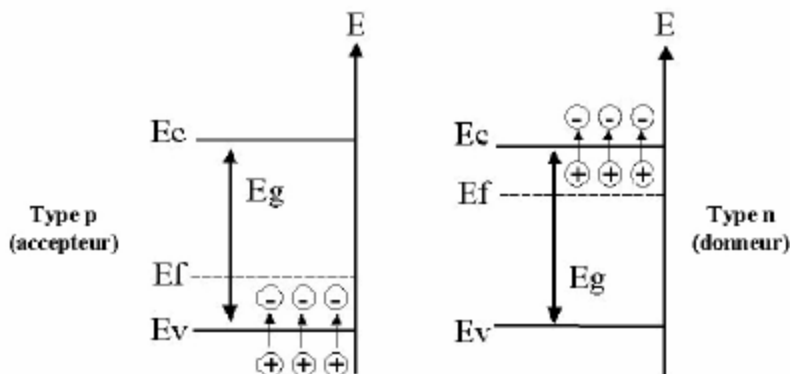


Fig. (3-8) : Bande de valence et de conduction du matériau.

3-6-1-2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur :

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stœchiométrie modifient ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction par le schéma suivant : $D \rightarrow D^+ + e^- (BC)$.

L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais le rôle des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde jouent également le rôle de dopant de type n. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon le mécanisme : $A + e^- (BV) \rightarrow A^-$.



Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence et nous parlerons alors de semi-conducteur de type "accepteurs".

Le contrôle de la teneur en dopants répond à la conception d'un matériau semi-conducteur à propriétés contrôlées. Cependant, des impuretés ou des éléments provenant des étapes d'élaboration de la couche peuvent contribuer à une modification des propriétés. Ainsi, l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires d'un film d'oxyde d'étain déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à une température de 650°C, figure (3-9) montre la présence dans le film de chlore (provenant de la décomposition du précurseur SnCl_4) et d'ions Na^+ provenant du substrat en verre sodocalcique. En effet, du fait de leurs faibles rayons ioniques, ces ions peuvent facilement migrer au sein de la matrice de l'oxyde d'étain jouant ainsi le rôle d'accepteur d'électrons [144]. On parlera dans ce cas de dopage non intentionnel de la couche.

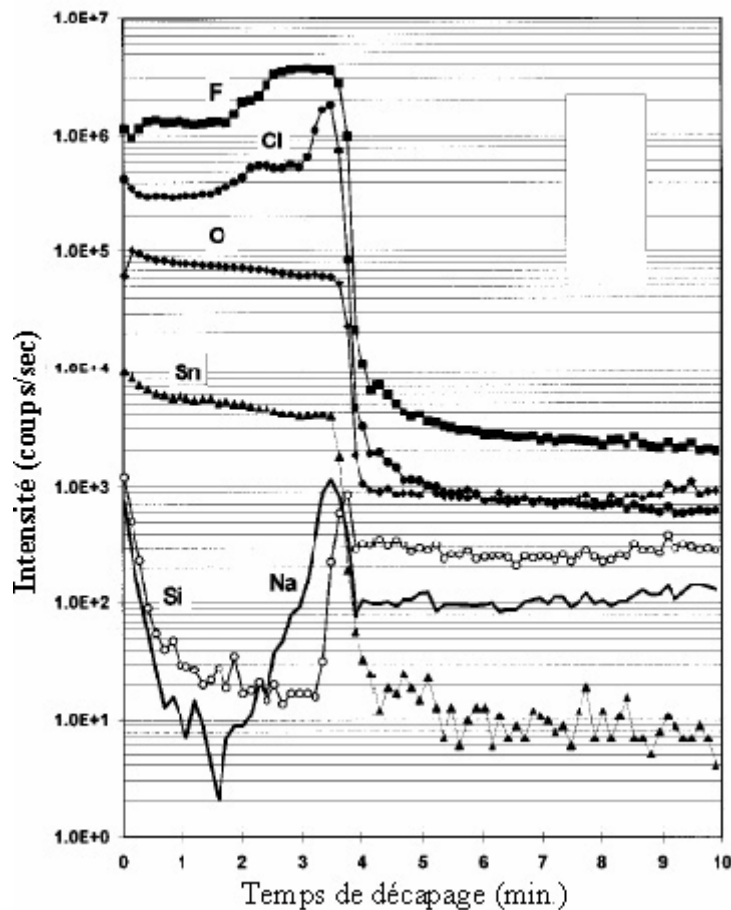


Fig. (3-9): Profil de composition mesuré par SIMS; SnO_2 dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) déposé par CVD [144].

3-6-1-3. Transitions directes et indirectes :

Pour avoir une transition directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction, figure (3-10) [145].

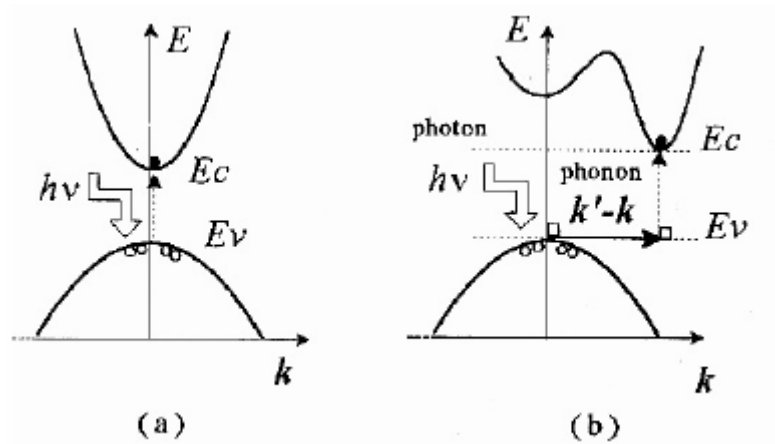


Fig. (3-10): Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur
Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b).

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente de k (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence. Les transitions électroniques seront alors assistées par les phonons (particules associées à la vibration du réseau). Ce phénomène à trois corps possède une probabilité de transition plus faible que dans le cas des transitions directes et donc le front d'absorption sera plus progressif comme on peut le voir sur la figure (3-11).

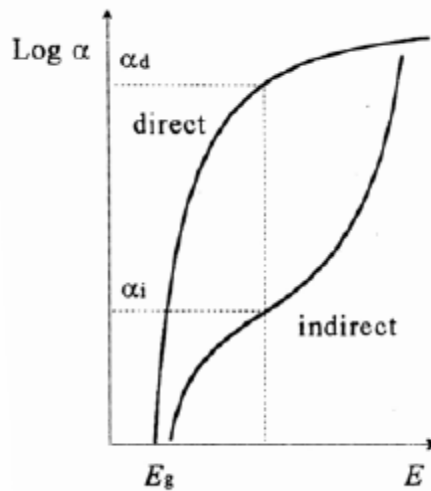


Fig. (3-11): Front d'absorption optique dans le cas de matériau
semi-conducteur à gap direct et indirect.

Avec α : coefficient d'absorption E : énergie des photons (eV).

3-6-2. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0.8 < x < 2.0$. Présent à l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise avec une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h} . Les paramètres du réseau cristallin

sont les suivants : $a=4.74 \text{ \AA}$ et $c=3.19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{Sn_4} = 0.71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($RO_2 = 1.40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier, Figure (3-12). La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [146], [147].

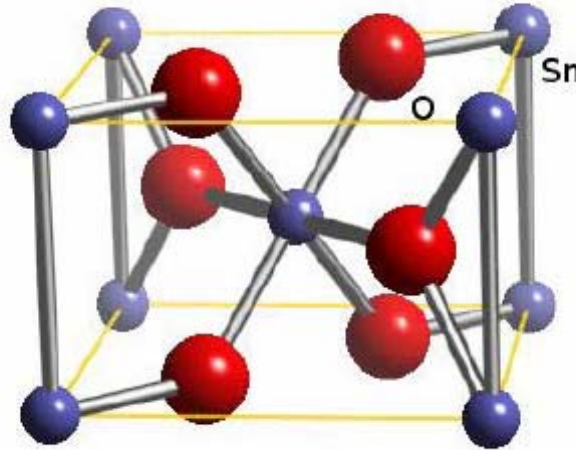


Fig. (3-12): Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en [101] ou [110] mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375°C , les films déposés sont amorphes [148], [149].

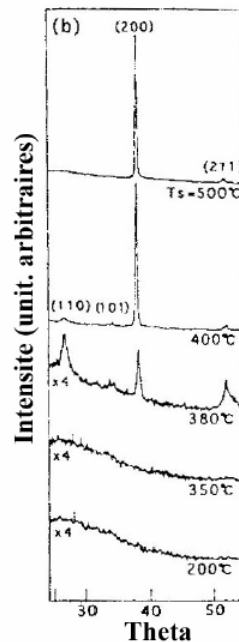


Fig. (3-13) : Spectre de diffraction X en fonction de la température [148]
 Conditions opératoires: technique PACVD Puissance: 80 W;
 Débits (Ar): 120 sccm – (O₂): 100 sccm; Temps: 120 min

3-6-3. Propriétés optiques et électriques :

3-6-3-1. Propriétés optiques :

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission. L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut nous permettre de définir trois paramètres importants :

3-6-3-1-1. L'indice de réfraction du film :

La détermination de l'indice de réfraction se fait en utilisant la relation suivante (valable dans le cas où l'on est à un minimum de transmission $T_{\min}$ et pour une incidence normale de la lumière) :

$$n_c = \sqrt{M + \sqrt{(M^2 + n_s^2)}} \quad 3.1$$

$$\text{Avec } M = \left(\frac{1 + n_s^2}{2} \right) + 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \quad 3.2$$

Où n_s et n_c sont respectivement les indices de réfraction du substrat et de la couche et $T_{\min}$ et $T_{\max}$ représentent les maxima et minima de la courbe de transmission. L'indice du substrat étant connu, nous pouvons donc remonter à la valeur de l'indice de réfraction de la couche pour toutes les longueurs d'onde.

3-6-3-1-2. L'épaisseur de la couche :

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes et par la formule :

$$e = \frac{N * \lambda_1 * \lambda_2}{2 * (n_{c(\lambda_1)} * \lambda_1 - n_{c(\lambda_2)} * \lambda_2)} \quad 3.3$$

Avec :

N représente le nombre d'interférences présentes entre les deux minima utilisés

$n_c(\lambda_i)$ l'indice de réfraction du film à une longueur d'onde λ_i .

λ_i la longueur d'onde (nm).

Les longueurs d'onde seront celles correspondant à deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

3-6-3-1-3. L'énergie de gap du semi-conducteur :

La largeur de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à transmission directe est donnée par la relation suivante :

$$\alpha^2(\lambda g) = A * (h g - E_g) \quad 3.4$$

Où :

A est une constante, $\alpha_{(h\nu)}$ est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde), ν la fréquence d'absorption et E_g le gap optique (exprimé en eV).

Le coefficient d'absorption α pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission par la formule suivante :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha e) \quad 3.5$$

Avec la transmission T, le coefficient de réflexion R et l'épaisseur e de la couche (nm). Dans le cas où l'on considère R = 20% (valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain), le coefficient d'absorption est donné par la relation $\alpha = 1/e \ln (0.8/T)$.

En traçant la courbe $\alpha (h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et par extrapolation linéaire, nous obtenons la valeur de la largeur de la bande interdite ou gap optique [150].

L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.6 eV.

3-6-4. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain :

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage. Le dopage non-intentionnel dont nous avons parlé précédemment est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures (cas d'un procédé CVD par exemple [1]). Il s'agira typiquement dans ce cas d'ions Li^+ ou Na^+ qui de fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice.

Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain (par l'antimoine par exemple) soit par substitution de l'oxygène (par du fluor par exemple).

3-6-5. Application de l'oxyde d'étain :

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n, conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications :

- * Vitrage à isolation thermique.
- * Electrodes.
- * Piles au lithium.
- * Les capteurs chimiques.
- * Les applications photovoltaïques.

3-7. References:

- [1] J. F. Marucco and B. Poumellec, *Electron transport in niobium titanium oxide ($\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$)*, J. Phys. Chem. Solids, 46 (1985) 709.
- [2] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehnig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rocker, *Surface defects of $\text{TiO}_2(100)$: a combined XPS, XAES, and ELS study*, Surface science, 139 (1984) 333.
- [3] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition, (1982-1983)
- [4] L. B. Lin, S. D. Mo and D. L. Lin, J. Phys. Chem. Solids, 54 (1993) 907.

- [5] J. M. Hermann, Entropie 36, 228 (2000) 12.
- [6] C. Jaussaud, O. Paisse and R. Faure, *Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions mechanisms, pH and cadmium chloride effects*, J. of phoyochemistry and photobiology A, 2-3 (2000) 157.
- [7] J. F. Lepage, Catalyse de contact, Ed. Technip., Paris, (1978).
- [8] D. Diakité, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1985).
- [9] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [10] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, J. Am. Chem. Soc., 99 (1997) 7189.
- [11] L. Amalric, C. Guillard and E. Blanc-Brude, Wat. Res, 30 (1996) 1137.
- [12] D. Mas, P. Pichat and C. Guillard, Res. Chem.Intermed., 23 (1997) 275.
- [13] L. Cermenati and P. Pichat, J. Phys. Chem., 101 (1997) 2650.
- [14] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem. Phys., 32 (1992) 203.
- [15] P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE J. Quant. Electron, 19 (1983) 1735.
- [16] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, *New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers*, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.
- [17] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, *Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering*, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266.
- [18] P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, Vacuum, 47 (1996) 1333.
- [19] T. W. Kim, M. Jung and H. J. Kim, Applied physic letters, 64 (1994) 1407.
- [20] T. Maruyama and T. Nishimoto, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 1634.
- [21] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, American ceramic society bulletin, 54 (1975) 280.
- [22] M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan and J.-C. Parlebas, *Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theorical investigations*, Journal of physical condensed material, 9 (1997) 8453-8463.
- [23] I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek and M. Metikos-Hukovic, *Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS*, Surface and interface analysis, 23 (1995) 529-539.
- [24] W. Kress, P. Roedhammer and H. Bilz, *Phonon anomalies in transition-metal nitride: TiN*, Physical review B, 17 (1) (1978) 111-113.
- [25] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition, (1982/83).
- [26] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, Thin solid films, 140 (1986) 277.
- [27] J. J. Dakes, Thin solid films, 107 (1983) 159.
- [28] *Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'étude, CETIM*, (1987).
- [29] J. Li, W. Mayer and Y. Shacham-Diamant, Applied physic letters, 60 (1992) 2983.
- [30] J. N. Musher and R. G. Gordon, J. Electon. Mater., 20 (1991) 1105.
- [31] C. Ernsberger, J. Nickerson and T. Smith, *Low temperature oxidation behavior of reactively sputtered TiN by x-ray photoelectron spectroscopy and contact resistance measurements*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2784-2788.
- [32] M. A. Nicolet, Thin solid films, 52 (1978) 415.
- [33] S. Wang, X. Bai, B. Wang and Y. Fan, Thin solid films, 278 (1996) 67.
- [34] A. Alberti, S. Molinaro, F. L. Via, C. Bongiorno, G. Ceriola and S. Ravesi, *Correlation between microstructure control, density and diffusion barrier properties of TiN(O) films*, Microelectronic engineering, 60 (2002) 81-87.
- [35] S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K. B. Kim, *Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si*, Journal of applied physics, 68 (10) (1990) 5176-5187.

- [36] E. Lunarska, N. Ageeva and J. Michalski, *Surface and coatings technology*, 76-77 (1995) 297.
- [37] M. Repeta, I. Dignard-Bailey, J. F. Curie, J. L. Brebner and K. Barla, *The fabrication of TiN films by reactive evaporation and rapid thermal annealing*, *Journal of applied physics*, 63 (8) (1988) 2796-2799.
- [38] M. Wittmer, *Journal of vacuum science technology A*, 3 (1995) 1797.
- [39] M. Wittmer and H. Melchior, *Applications of TiN thin films in silicon device technology*, *Thin solid films*, 93 (1982) 397-405.
- [40] C. A. Dimitriadis, S. Logothetidis and I. Alexandrou, *Applied physics letters*, 66 (1995) 502.
- [41] S. L. Zhang, R. Palmans and J. Keinonen, *Applied physics letters*, 67 (1995) 2998.
- [42] E. O. Travis and R. W. Fiordalice, *Thin solid films*, 236 (1993) 325.
- [43] J. W. He, C. D. Bai and K. W. Xu, *Surface and coatings technology*, 74-75 (1995) 387.
- [44] M. H. Staia, B. Lewis, J. Cawley and T. Hudson, *Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel*, *Surface and coatings technology*, 76-77 (1995) 231-236.
- [45] S. Oh, D. Suh and S. Lee, *Microstructure of TiN / carbon steel functionally gradient materials processed by high-energy electron beam irradiation*, *Materials science and engineering A*, 248 (1998) 245-255.
- [46] C. L. Louw, I. L. R. Strydom, K. v. d. Heever and M. J. v. Staden, *Selective steam oxidation of titanium and aluminium in TiN and (Ti, Al)N physically vapour deposited coatings on dental surgical tools*, *Surface and coatings technology*, 49 (1991) 348-352.
- [47] Z. Yu, K. Ingawa and Z. Jin, *Thin solid films*, 264 (1995) 52.
- [48] D. Mahéo, *Thèse de Doctorat*, (1991).
- [49] G. B. Smith and P. D. Swift, *TiN_x films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows*, *Applied physics letters*, 75 (5) (1999) 630-632.
- [50] A. Tarniowy, R. Mania and M. Rekas, *The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films*, *Thin solid films*, 311 (1997) 93-100.
- [51] G. S. Was, V. Rotberg, D. Platts and J. Bomback, *Implantation of Ti and N into soda lime glass to minimize solar load and reflectivity*, *Nuclear instrumentation and methods in physics research B*, 106 (1995) 560-566.
- [52] A. Katz, *Journal of applied physics*, 71 (1992) 993.
- [53] Z. Yu, Z. Jin, C. Liu, L. Yu and S. Dai, *Preparation and properties of Ti(Y)N coatings*, *Journal of vacuum science technology A*, 13 (5) (1995) 2303-2309.
- [54] K. H. Chung, S. K. Lee, Y. H. Shin, J. Y. Lim, S. S. Hong and S. H. Be, *The outgassing from TiN and BN films grown on stainless steel by IBAD*, *Vacuum*, 53 (1999) 303-307.
- [55] G. Raiteri and A. Calcatelli, *Thermal desorption from stainless steel samples coated with TiN and oxide layers*, *Vacuum*, 62 (2001) 7-14.
- [56] K. Saito, S. Inayoshi, Y. Ikeda, Y. Yang and S. Tsukaba, *TiN thin film on stainless steel for extremely high vacuum material*, *Journal of vacuum science technology A*, 13 (3) (1995) 556-561.
- [57] A. V. Richthofen, R. Dommick, R. Cremer and D. Neuschütz, *Preparation of a new tetragonal copper oxynitride phase by reactive magnetron sputtering*, *Thin solid films*, 317 (1998) 282-284.
- [58] S. D. Wolter, J. M. DeLucca, S. E. Mohny, R. S. Kern and C. P. Kuo, *An investigation into the early stages of oxide growth on gallium nitride*, *Thin solid films*, 371 (2000) 153-160.
- [59] T. M. Harnett, S. D. Bernstein, E. A. Maguire and R. W. Tustison, *Optical properties of AlNO (aluminium oxynitride)*, *Infrared Physics & Technology*, 39 (4) (1998) 203-211.

- [60] Z. Jie and B. Forslund, *Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlNO) powder : influence of starting materials and synthesis parameters*, Journal of the european ceramic society, 15 (11) (1995) 1087-1100.
- [61] H. X. Willems, P. F. V. Hal, R. Metselaar and G. d. With, *AC-conductivity measurement on aluminium oxynitride*, Journal of the european ceramic society, 15 (11) (1995) 1157-1161.
- [62] D. Djenkal, D. Goeuriot and F. Thevenot, *SiC-reinforced of an Al₂O₃-AlON composite*, Journal of the european ceramic society, 20 (14-15) (2000) 2585-2590.
- [63] S. Dreer, R. Krismer and P. Wilhartitz, *Multidimensional optimisation of process parameters by experimental design for the deposition of aluminium and silicon oxynitride films with predictable composition*, Surface and coatings technology, 114 (1) (1999) 29-38.
- [64] A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Ingram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs and Y. Tsukahara, *Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films*, Thin solid films, 388 (1-2) (2001) 78-86.
- [65] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Preparation of Cr(N_xO_y) thin films by pulsed laser deposition*, Thin solid films, 407 (1-2) (2002) 118-121.
- [66] T. Wierzchon, I. Ulbin-Pokorska and K. Sikorski, *Corrosion resistance of chromium nitride and oxynitride layers produced under glow discharge conditions*, Surface and coatings technology, 130 (2000) 274-279.
- [67] S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer and H. Moussaoui, *The reactive magnetron deposition of CrN_xO_y films: first results of property investigations*, Surface and coatings technology, 112 (1999) 181-184.
- [68] T. Tsuruoka, M. Kawasaki, S. Ushioda, R. Franchy, Y. Naoi, T. Sugahra, S. Sakai and Y. Shintani, *Combined HREELS/LEED study on the oxidation of GaN surfaces*, Surface science, 427-428 (1999) 257-261.
- [69] G. Schmitz, M. Eumann, D. Stapel and R. Franchy, *Combined EELS/STM study of the adsorption of nitric oxide and the formation of GaO_xN_y on CoGa(001)*, Surface science, 427-428 (1999) 91-96.
- [70] H. Steffes, C. Imawan, P. Fricke, H. Vöhse, J. Albrecht, R. schneider, F. Solzbacher and E. Obermeier, *New In_xO_yN_z films for the application in NO₂ sensors*, Sensors and actuators B, 77 (2001) 352-358.
- [71] T. Bécue, J. M. Manoli, C. Potvin and G. Djéga-Mariadassoul, *Preparation, characterization, and catalytic behavior of molybdenum oxynitrides supported on EMT zeolite (NaEMT and HEMT)*, Journal of catalysis, 170 (1) (1997).
- [72] K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki and G. Djéga-Mariadassou, *Bifunctional behavior of bulk MoN_xO_y and nitrated supported NiMo catalyst in hydrodenitrogenation of indole*, Journal of catalysis, 183 (1999) 63-68.
- [73] H. S. Kim, C. H. Shin, G. Bugli, M. Bureau-Tardy and G. Djéga-Mariadassou, *Catalytic activity of niobium oxynitride and carbide. Preparation, characterization and thermal stability of finely divided niobium oxynitrides*, Applied catalysis A, 119 (2) (1994) 223-240.
- [74] R. Brayner, J. A. J. Rodrigues and G. M. Cruz, *Synthesis and molding of niobium oxynitrides with macropores generation reactivity and stability in cyclohexane dehydrogenation*, Catalysis today, 57 (2000) 219-223.
- [75] K. Yamada, H. Masuda, N. Sato and T. Fujino, *Synthesis and crystal structure of a new niobium oxynitride, Nb₂N_{0.88}O_{0.12}*, Journal of solid state chemistry, 150 (2000) 36-42.
- [76] J. M. Léger, A. Haines, L. S. d. Oliveira, C. Chateau, A. L. Sauze and R. Marchand, *High-pressure amorphization of the quartz phase of phosphorus oxynitride PON*, Comptes rendus de l'Académie des sciences-series IIC- Chemistry, 1 (4) (1998) 237-239.
- [77] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider and F. Frey, *Crystal structure of the phosphorus oxynitride P₄ON₆*, Journal of solid state chemistry, 115 (1) (1995) 265-269.

- [78] A. I. Balabanovitch, S. V. Levchik, G. F. Levchik, W. Schabel and C. A. Wilkie, *Thermal decomposition and combustion of irradiated polyamide 6 containing phosphorus oxynitride or phospham*, Polymer degradation and stability, 64 (2) (1999) 191-195.
- [79] H. Hbib, O. Bonnaud, M. Gauneau, L. Hamedi, R. Marchand and A. Quemerais, *Characterization of phosphorus oxynitride (PON) gate insulators for InP metal-insulatorsemiconductor devices*, Thin solid films, 310 (1997) 1-7.
- [80] J. M. Léger, J. Haines, C. Chateau and R. Marchand, *High-pressure investigation of the mogamite-and quartz-type phases of phosphorus oxynitride*, Journal of physics and chemistry of solids, 61 (2000) 1447-1453.
- [81] J. M. Léger, J. Haines, L. S. d. Oliveira, C. Chateau, A. L. Sauze, R. Marchand and S. Hull, *Crystal structure and high pressure behaviour of the quartz-type phase of phosphorus oxynitride PON*, Journal of physics and chemistry of solids, 60 (1999) 145-152.
- [82] R. W. Michelmann, H. Baumann, A. Markwitz, J. D. Meyer and K. Bethge, *Investigation of ultra thin SiN_xO_y layers produced by low-energy ion implantation with NRA and channeling-RBS*, Nuclear instrumentation and methods in physics research B, 108 (1996) 62-64.
- [83] A. C. Diebold, J. Canterbury, W. Chism, C. Richter, N. Nguyen, J. Ehrstein and C. Weintraub, *Characterization and production metrology of gate dielectric films*, Material science in semiconductor processing, 4 (1-3) (2001) 3-8.
- [84] A. Ikeda, M. A. Elnaby, R. Hattori and Y. Kuroki, *Effect of nitrogen plasma conditions on electrical properties of silicon oxynitrided thin film for flash memory*, Thin solid films, 386 (1) (2001) 111-116.
- [85] M. C. Poon, Y. Gao, T. C. W. Kok, A. M. Myasnikov and H. Wong, *SIMS study of silicon oxynitride prepared by oxidation of silicon-rich silicon nitride layer*, Microelectronics reliability, 41 (12) (2001) 2071-2074.
- [86] M. Vogt, M. Kachel, M. Plötner and K. Drescher, *Dielectric barriers for Cu metallization systems*, Microelectronic Engineering, 3738 (1997) 181-187.
- [87] W. L. Hill, E. Vogel, P. K. McLarty, V. Misra, V. Watt and J. J. Wortman, *N-channel and P-channel MOSFETs with oxynitride gate dielectrics formed using low pressure rapid thermal chemical vapor deposition*, Microelectronic Engineering, 28 (1-4) (1995) 269-272.
- [88] K. Danaie, A. Bosseboeuf, C. Clerc, C. Gousset and G. Julie, *Fabrication of UVtransparent SiN_xO_y membranes with a low frequency PECVD reactor*, Sensors and actuators A, in press (2002).
- [89] R. Gonzalez-Luna, M. T. Rodrigo, C. Jimenez and J. M. Martinez-Duart, *Deposition of silicon oxynitride films from hexamethyldisilazane (HMDS) by PECVD*, Thin solid films, 317 (1-2) (1999) 347-350.
- [90] M. Serenyi, M. Racz and T. Lohner, *Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating*, Vacuum, 61 (2-4) (2001) 245-249.
- [91] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel and M. C. A. Fantini, *On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiN_xO_y films*, Thin solid films, 402 (1-2) (2002) 154-161.
- [92] R. F. Xiao, L. C. Ng, C. Jiang, Z. Y. Yang and G. K. L. Wong, *Preparation of silicon oxynitride (SiN_xO_y) thin films by pulsed laser deposition*, Thin solid films, 260 (1) (1995) 10-13.
- [93] C. Gorecki, *Optimization of plasma-deposited silicon oxynitride films for optical channel waveguides*, Optics and lasers in engineering, 33 (2000) 15-20.
- [94] H. Bezzaoui and E. Voges, *Integrated optics combined with micromechanics on silicon*, Sensors and actuators A, 29 (3) (1991) 219-223.

- [95] K. Fischer and J. Müller, *Sensor application of SiON integrated optical waveguides on silicon*, Sensors and actuators B, 9 (3) (1992) 209-213.
- [96] A. U. Ebong, M. Taouk, C. B. Honsberg and S. R. Wenham, *The use of oxynitride for the fabrication of buried contact silicon solar cells*, Solar energy materials and solar cells, 40 (2) (1996) 183-195.
- [97] Y. Matsumoto and M. Esashi, *Integrated silicon capacitive accelerometer with PLL servo technique*, Sensors and actuators A, 39 (3) (1993) 209-217.
- [98] M. Hoffmann, H. Bezzaoui and E. Voges, *Micromechanical cantilever resonators with integrated optical interrogation*, Sensors and actuators A, 44 (1) (1994) 71-75.
- [99] M. S. Guimaraes, A. Sinatora, M. I. Alayo, I. Pereyra and M. N. P. Carreno, *Mechanical and thermophysical properties of PECVD oxynitride films measured by MEMS*, Thin solid films, 398-399 (2001) 626-631.
- [100] C.-A. Jong, T.-S. Chin and W. Fang, *Residual stress and thermal expansion of TaN_xO_y films by the micro-cantilever method*, Thin solid films, 401 (2001) 291-297.
- [101] D. Wilhelm, H. Voigt, W. Treichel, R. Ferretti and S. Prasad, *pH sensor based on differential measurements on one pH-FET chip*, Sensors and actuators B, 4 (1-2) (1991) 145-149.
- [102] C.-A. Jong and T. S. Chin, *Optical characteristics of sputtered tantalum oxynitride Ta(N,O) films*, Material Chemistry and Physics, 74 (2002) 201-209.
- [103] I. Ayerdi, E. Castano, A. Garcia-Alonso and F. J. Gracia, *Characterization of tantalum oxynitride thin films as high temperature strain gauges*, Sensors and actuators A, 46-47 (1995) 218-221.
- [104] R. Thull, *Corrosion behavior of dental alloys coated with titanium niobium oxinitride*, Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift, 46 (11) (1991) 712-717.
- [105] J. O. Olowolafe, J. Li, J. W. Mayer and E. G. Colgan, *Effects of oxygen in TiN_x on the diffusion of Cu/TiN/Al and Cu/TiN_x/Si structures*, Applied physics letters, 58 (5) (1991) 469-471.
- [106] M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger and W. Spirkel, *Optical constants and film density of TiN_xO_y solar selective absorbers*, Journal of applied physics, 77 (5) (1995) 2133-2137.
- [107] B. W. Jones and A. Pantinakis, *Directional total emittance of three hard coated glasses at 283 K*, Glass science and technology, 69 (5) (1996) 140-142.
- [108] K. Abe, Y. Sanada and T. Morimoto, *Anti-reflective coating for CRTs by sol-gel process*, Journal of sol-gel science and technology, 22 (1-2) (2001) 151-166.
- [109] C. F. Wan, F. C. Sulzbach and J. D. Luttmer, *TiN_xO_y transparent electrode material for HgCdTe infrared devices*, Journal of vacuum science technology B, 10 (4) (1992) 1658-1662.
- [110] J. Bartella, J. Schroeder and K. Witting, *Characterization of ITO- and TiN_xO_y films by spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry and XPS*, Applied surface science, 179 (2001) 181-190.
- [111] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales and J. B. Bates, *Synthesis, crystal structure, electrical, magnetic and electrochemical lithium intercalation properties of vanadium oxynitrides*, Journal of solid state chemistry, 122 (1996) 376-383.
- [112] L. Bois, P. L'Haridon, H. Wiame and P. Grange, *Synthesis and characterization of high surface area oxinitride powders in the Al-V-O-N system*, Material Research Bulletin, 33 (1) (1998) 9-19.
- [113] M. Futsuhara, K. Yoshioka and O. Takai, *Optical properties of zinc oxynitride thin films*, Thin solid films, 17 (1998) 322-325.
- [114] H. Wiame, M. A. Centeno, S. Picard, P. Bastians and P. Grange, *Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFTS, TG-MS*, Journal of the european ceramic society, 18 (1998) 1293-1299.

- [115] P. Prieto, L. Galan and J. M. Sanz, *Interaction of oxygen with ZrN at room temperature: an XPS study*, Surface and interface analysis, 21 (1994) 395-399.
- [116] S. J. Clarke, C. W. Michie and M. J. Rosseinsky, *Structure of Zr₂ON₂ by neutron powder diffraction: the absence of nitride-oxide ordering*, Journal of solid state chemistry, 146 (1999) 399-405.
- [117] A. D. Mazzoni and E. F. Aglietti, *The formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures*, Material Chemistry and Physics, 65 (2000) 166-172.
- [118] R. Rosenbaum, B. Brandt, S. Hannahs, T. Murphy, E. Palm and B. J. Pullum, *Anomalous magnetoresistance behavior of an insulating zirconium oxinitride Cernox thermometer*, Physica B, 294-295 (2001) 489-491.
- [119] S. Acquaviva, E. D'Anna, L. Elia, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, P. Mengucci and A. Zocco, *Characterization of TiAlN films deposited by reactive pulsed laser ablation*, Thin solid films, 379 (2000) 45-49.
- [120] N. C. Saha and H. G. Tompkins, *Titanium nitride oxidation chemistry: an x-ray photoelectron spectroscopy study*, Journal of applied physics, 72 (7) (1992) 3072-3079.
- [121] F. Fracassi, R. d'Agostino, R. Lamendola and I. Mangieri, *Dry etching of titanium nitride thin films in CF₄-O₂ plasma*, Journal of vacuum science technology A, 13 (2) (1994) 335-342.
- [122] J. Zhao, E. G. Garza, K. Lam and C. M. Jones, *Comparison study of physical vapor-deposited and chemical vapor-deposited titanium nitride thin films using x-ray photoelectron spectroscopy*, Applied surface science, 158 (2000) 246-251.
- [123] S. Hofmann, *Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2789-2796.
- [124] H. Z. Wu, T. C. Chou, A. Mishra, D. R. Anderson and J. K. Lampert, *Characterization of titanium nitride thin films*, Thin solid films, 191 (1990) 55-67.
- [125] L. Porte, L. Roux and J. Hanus, *Vacancy effects in the x-ray photoelectron spectra of TiN_x*, Physical review B, 28 (6) (1983) 3214-3224.
- [126] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface characterisation of plasmanitrided titanium: an XPS study*, Applied surface science, 84 (1995) 357-371.
- [127] P. Herzig, J. Redinger, R. Eibler and A. Neckel, *Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium nitride*, Journal of solid state chemistry, 70 (1986) 281-294.
- [128] B. Granier, R. Renard and J. P. Coutures, *Rev. int. hautes temper. réfract.*, 17 (1980) 235-247.
- [129] M. Guemmaz, A. Mosser and J.-C. Parlebas, *Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 107 (2000) 91-101.
- [130] H. Höchst and R. D. Bringans, *Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN*, Physical review B, 25 (12) (1982) 7183-7191.
- [131] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev and V. A. Gubanov, *XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 58 (1992) 169-176.
- [132] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment*, Surface and interface analysis, 21 (1994) 467-473.

- [133] Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, Y.-K. Lee, M.-S. Lee, D.-K. Kim, D.-Y. Jin, T.-H. Nam, H.-J. Ahn and D.-K. Park, *Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (100)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering*, Journal of Crystal Growth, 234 (2002) 498-504.
- [134] Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, Tanimoto, Nakai and K. Nogi, *Characterization of Ti(N_xO_y) coatings produced by the arc ion plating method*, Surface and coatings technology, 98 (1998) 934.
- [135] A. Bittar, D. Cochrane and S. Caughley, Journal of vacuum science technology A, 15 (1997) 223.
- CHAPITRE 1 : Les matériaux étudiés
- [136] B. Stroetmann, G. Siemens and B. Straehler, *TiN: a suitable coating for defibrillator electrodes?*, Pacing and clinical electrophysiology: PACE, 18 (1) (1995) 237-242.
- [137] A. Boltz, M. Hubmann, R. Hardt, J. Riedmuller and M. Schaldach, *Low polarization pacing lead for detecting the ventricular-evoked response*, Medical progress through technology, 19 (3) (1993) 129-137.
- [138] Y. X. Leng, H. Sun, P. Yang, J. Y. Chen, J. Wang, G. J. Wan, N. Huang, X. B. Tian, L. P. Wang and P. K. Chu, *Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering*, Thin solid films, 398-399 (2001) 471-475.
- [139] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi and G. Scavia, *Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings*, Applied surface science, 172 (2001) 167-177.
- [140] J. Probst, U. Gbureck and R. Thull, *Binary nitride and oxynitride PVD coating on titanium for biomedical applications*, Surface and coatings technology, 148 (2001) 226-233.
- [141] F. Fabreguette, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2000).
- [142] G. Deutscher, Proc. IX IVC-ICCS, Madrid, (1983).
- [143] L. J. V. d. Pauw, Phillips Res. Repts, 13 (1958) 1.
- [144] P. Athey, F. Urban and P. Holloway, *Use of multiple analytical techniques to confirm improved optical modeling of SnO₂:F by atomic force microscopy and spectroscopic ellipsometry*, Journal of Vacuum Science and Technology, B 14(6)(1996), 3436.
- [145] A. Ricaud, *Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [146] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h and J. Amouroux, *Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition*, Journal of Vacuum Science and Technology, A 16(4) (1998) , 2240.
- [147] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev, *Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by r.f. sputtering*, Sensors and Actuators, B 55 (1999), 55.
- [148] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura, *Preparation of SnO₂ thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition*, Japanese Journal of Applied Physics, 35(2) (1996), 722.
- [149] F. Hellegouarc'h, *Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [150] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, 1953.

Chapitre IV :
Détermination des constantes optiques
des couches minces

4-1. Introduction :

Le développement prodigieux des lasers à forte puissance ainsi que la forte demande en filtres optiques ont imposé à la technologie de revêtement de surface une parfaite connaissance des paramètres physiques qui déterminent la qualité de la couche mince déposée.

Les revêtements optiques sont basés sur le phénomène d'interférence. Des couches minces de matériaux diélectriques sont déposées avec des épaisseurs submicroniques, assemblées d'une façon à provoquer des interférences constructives ou destructives d'ondes lumineuses de différentes longueurs d'ondes. L'interférence de ces ondes qui se réfléchissent dans la structure à couches minces va entraîner la réflexion ou la transmission de certaines bandes de longueurs d'ondes. Pour répondre au besoins technologiques modernes et au développement de la recherche scientifique, des études approfondies doivent être entreprises autant sur les surfaces de substrats pour déterminer leurs structures géométriques que sur les couches minces déposées sur ces mêmes surfaces de substrats pour améliorer ou même changer certaines propriétés physiques de ces substrats. Pour faire face à ces exigences, il est nécessaire de connaître les aspects théoriques et pratiques de ces couches minces et de maîtriser parfaitement les technologies de dépôt (adhérence du film, épaisseur, indice de réfraction, indice d'absorption, etc...). Plusieurs articles publiés traitent de ce problème. Certains ont utilisé l'ellipsométrie, d'autres les interférences ou la photométrie ou encore les méthodes d'ajustage des courbes à plusieurs longueurs d'onde.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la détermination de l'indice de réfraction (n_1) et le coefficient d'absorption (k_1) ainsi que l'épaisseur de la couche mince d_1 d'un matériau diélectrique ou absorbant. Celui-ci est déposé sur un substrat (d'indice n_2 , de coefficient k_2 et d'épaisseur d_2 connus), par la technique de la spectrophotométrie et spécialement par la R-T méthode. Notre approche est théorique. Elle est basée sur l'élaboration d'un programme de calcul pour tracer des abaques, qui nous permettront de déterminer n'importe quel paramètre (indice, coefficient ou épaisseur de la couche mince).

4-2. Position du problème :

Notre but est de déterminer les constantes optiques d'une couche mince absorbante, pour résoudre ce problème, on doit déterminer les trois facteurs suivants (R , R_1 , T).

Pour la simplification des calculs, on utilise l'incidence normale. Le choix du système est le suivant représenté par la figure (4-1):

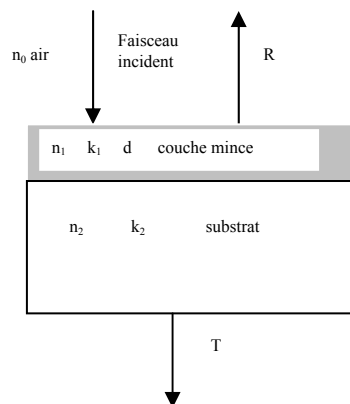


Fig. (4-1) : Géométrie de la mesure; le film, face au faisceau incident.

Avec :

n_0 : Indice de réfraction de l'air.

n_1 : Indice de réfraction du film.

n_2 : Indice de réfraction du substrat.

d_1 : Épaisseur du film.

d_2 : Épaisseur du substrat.

R : réflexion sur tout le système.

R_2 : réflexion sur la première surface de la couche.

T : transmission de tout le système.

- sous incidence normale, on peut écrire :

$$R = \frac{|r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1||r_2|\cos 2\delta_1}{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1||r_2|\cos 2\delta_1} \quad 4.1$$

Avec : $\bar{n}_1 = n_1 - jk_1$.

$n_0 = 1$, indice de réfraction de l'air

$$\bar{R}_1 = \left(\frac{n_0 - \bar{n}_1}{n_0 + \bar{n}_1} \right)^2 = \left(\frac{n_0 - n_1 + jk_1}{n_0 + n_1 - jk_1} \right)^2 \quad 4.2$$

$$T = \frac{n_2 |t_1|^2 + |t_2|^2}{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1||r_2|\cos 2\delta_1}$$

4-2-1. Calcul de R :

$$R = \frac{|r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1||r_2|\cos 2\delta_1}{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1||r_2|\cos 2\delta_1}. \quad 4.3$$

On a:

$$\bar{r}_1 = \left(\frac{n_0 - \bar{n}_1}{n_0 + \bar{n}_1} \right) = \left(\frac{n_0 - n_1 + jk_1}{n_0 + n_1 - jk_1} \right).$$

$$r_1 = |\bar{r}_1|^2 = \left(\frac{1 - n_1 + jk_1}{1 + n_1 - jk_1} \right)$$

$$= \frac{1 - n_1^2 - k_1^2}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} + j \frac{2k_1}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} \quad 4.4$$

On peut mettre « r_1 » sous la forme suivante :

$$|r_1| = \sqrt{R_e^2 + I_m^2}$$

Avec :

$$R_e = \frac{1 - n_1^2 - k_1^2}{(1 + n_1)^2 + k_1^2}; \text{Im} = \frac{2k_1}{(1 + n_1)^2 + k_1^2}$$

Et on a:

$$\bar{r}_2 = \frac{\bar{n}_1 - n_2}{\bar{n}_1 + n_2} = \frac{n_1 - jk_1 - n_2}{n_1 + jk_1 + n_2}$$

$$r_2 = |\bar{r}_2|^2 = \left(\frac{n_1 - jk_1 - n_2}{n_1 + jk_1 + n_2} \right) \left(\frac{n_1 + jk_1 + n_2}{n_1 + jk_1 + n_2} \right) = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} - j \frac{2k_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \quad 4.5$$

Donc :

$$|r_2| = \sqrt{R_e^2 + I_m^2}$$

Avec :

$$R_e = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}, \quad \text{Im} = \frac{-2k_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}$$

4-2-.2. Calcul de R_1 :

$$R_1 = \left(\frac{n_0 - \bar{n}_1}{n_0 + \bar{n}_1} \right)^2 = \left(\frac{1 - n_1 + jk_1}{1 + n_1 - jk_1} \right)^2.$$

En simplifiant les calculs, on obtient :

$$R_1 = \left(\frac{(1 - n_1)^2 + k_1^2}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} \right).$$

Donc :

$$R_1 = 1 - \frac{4n_1}{(n_1 + 1)^2 + k_1^2} \quad 4.6$$

4-2-3. Calcul de T :

$$T = \frac{n_2 |t_1|^2 + |t_2|^2}{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1||r_2|\cos 2\delta_1}.$$

On a :

$$\begin{aligned} \bar{t}_1 &= \frac{2n_0}{n_0 + \bar{n}_1} = \frac{2}{1 + n_1 - jk_1} \\ t_1 &= |\bar{t}_1|^2 = \frac{2}{1 + n_1 - jk_1} \cdot \frac{1 + n_1 + jk_1}{1 + n_1 + jk_1} = \frac{2(1 + n_1)}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} + j \frac{2k_1}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} \end{aligned} \quad 4.7$$

On peut mettre « t_1 » sous la forme :

$$|t_1| = \sqrt{g_1^2 + h_1^2}$$

Avec :

$$g_1 = \frac{2(1 + n_1)}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} \quad \text{Et} \quad h_1 = \frac{2k_1}{(1 + n_1)^2 + k_1^2}.$$

Et on a :

$$\begin{aligned} |\bar{t}_2| &= \frac{2\bar{n}_1}{\bar{n}_1 + n_2} = \frac{2(n_1 - jk_1)}{n_1 - jk_1 + n_2} \\ |t_2| &= |\bar{t}_2|^2 = \frac{2(n_1 - jk_1)(n_1 + jk_1 + n_2)}{(n_1 - jk_1 + n_2)(n_1 + jk_1 + n_2)} = \frac{2(n_1^2 + n_1n_2 + k_1^2)}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} - j \frac{2k_1n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \end{aligned} \quad 4.8$$

On peut mettre « t_2 » sous la forme :

$$|t_2| = \sqrt{g_2^2 + h_2^2}$$

Avec :

$$g_2 = \frac{2(n_1^2 + n_1 n_2 + k_1^2)}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}$$

$$h_2 = \frac{2k_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}$$

Notre but est de calculer (n_1 , k_1 , d_1) en fonction de la transmittance (T) et de la réflectance (R), partant des formules (4.1) et (4.3), on peut diviser T/R, on trouve :

$$\frac{T}{R} = \frac{n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2}{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1| \cdot |r_2| \cos 2\delta_1} \times \frac{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1| |r_2| \cos 2\delta_1}{|r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1| |r_2| \cos 2\delta_1}.$$

$$\frac{T}{R} = \frac{n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2}{|r_1|^2 + |r_2|^2 + 2|r_1| \cdot |r_2| \cos 2\delta_1} \Rightarrow \frac{\frac{R}{T} \cdot n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2 - |r_1|^2 - |r_2|^2}{2|r_1| \cdot |r_2|} = \cos 2\delta_1$$

$$\cos 2\delta_1 = \frac{n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2 - \frac{T}{R}(|r_1|^2 + |r_2|^2)}{2|r_1| \cdot |r_2| \frac{T}{R}}$$

On a :

$$\cos 2\delta_1 = \cos \frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda}$$

Donc :

$$\cos \frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda} = \frac{n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2 - \frac{T}{R}(|r_1|^2 + |r_2|^2)}{2|r_1| \cdot |r_2| \frac{T}{R}}$$

Alors :

$$\frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda} = \arccos \left[\frac{n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2 - \frac{T}{R}(|r_1|^2 + |r_2|^2)}{2|r_1| \cdot |r_2| \frac{T}{R}} \right]$$

On peut sortir d_1 on fonction des autres paramètres:

$$d_1 = \frac{\lambda}{4\pi n_1} \arccos \left[\frac{n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2 - \frac{T}{R} (|r_1|^2 + |r_2|^2)}{2|r_1| \cdot |r_2| \frac{T}{R}} \right] \quad 4.9$$

On remplace (d_1) dans l'équation (4.3), on trouve :

$$T = \frac{n_2 |t_1|^2 \cdot |t_2|^2}{1 + \frac{|t_1|^2 \cdot |t_2|^2 \cdot n_2}{T/R}}$$

En simplifiant les calculs, on obtient :

$$T + n_2 \cdot |t_1|^2 \cdot |t_2|^2 (R - 1) = 0$$

$$t_1^2 \cdot t_2^2 = \frac{1}{n_2} \quad 4.10$$

On remplace les valeurs de $|t_1|^2$ et $|t_2|^2$ dans l'équation (4.10) on trouve :

$$\left[\left(\frac{2(1+n_1)}{(1+n_1)^2 + k_1^2} \right)^2 + \left(\frac{2k_1}{(1+n_1)^2 + k_1^2} \right)^2 \right] \left[\left(\frac{2(n_1 + n_1 n_2 + k_1^2)}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \right)^2 \left(\frac{2k_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \right)^2 \right] = \frac{1}{n_2}$$

On simplifiant les calculs, on obtient :

$$\left[\left(\frac{4}{(1+n_1)^2 + k_1^2} \right) \right] \left[\left(\frac{4(n_1^2 + k_1^2)}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \right) \right] = \frac{1}{n_2} \quad 4.11$$

A partir de l'équation (III-6) on peut calculer k_1 :

$$k_1^2 = \frac{4n_1 - T_1(n_1 + 1)^2}{T_1} = -n_1^2 + n_1 \left(\frac{4 - 2T_1}{T_1} \right) - 1$$

Avec : $T_1 = 1 - R_1$

On pose :

$$x = (4 - 2T_1) / T_1$$

Donc :

$$k_1^2 = -n_1^2 + xn_1 - 1 \quad 4.12$$

On remplace l'équation (4.12) dans (4.11) on trouve :

$$\frac{16.(xn_1 - 1)}{(2+x).n_1.[(2n_2+x).n_1 + n_1^2 - 1]} = \frac{1}{n_2} \quad 4.13$$

$$16.n_2.(x.n_1 - 1) = (2+x).n_1[(2n_2+x)n_1 + n_1^2 - 1]$$

On simplifiant les calculs, on obtient :

$$(x+2).(2n_2+x).n_1^2 + [(x+2).(n_2^2 - 1) - 16n_2x].n_1 + 16n_2 = 0. \quad 4.14$$

On pose :

$$(x+2).(2n_2+x) = a$$

$$[(x+2).(n_2^2 - 1) - 16n_2x] = b..$$

$$16.n_2 = c$$

Alors l'équation (4.13) devienne :

$$a.n_1^2 + b.n_1 + c = 0 \quad 4.15$$

C'est une équation du deuxième ordre

Calcul de (Δ) :

$$\Delta = b^2 - 4.a.c \quad , \quad \Delta > 0$$

Alors : l'indice de réfraction de la couche est donné par :

$$n_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2.a} \quad 4.16$$

$$n_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2.a} \quad 4.17$$

On prend n_1 positif :

On remplace (n_1) dans k_1 , on trouve l'indice d'absorption sous la forme :

$$k_1 = \left[-\left(\frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2.a}\right)^2 + \left(\frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2.a}\right)x - 1 \right]^{1/2} \quad 4.18$$

Et l'épaisseur (d_1) de notre couche est donné par :

$$d_1 = \frac{\lambda}{4\pi.n_1} \arccos \left[\frac{n_2 \cdot t_1^2 \cdot t_2^2 - \frac{T}{R} (|r_1|^2 + |r_2|^2)}{2.r_1.r_2 \cdot \frac{T}{R}} \right]$$

On pose:

$$d_{11} = n_2 \cdot t_1^2 \cdot t_2^2 - \frac{T}{R} (r_1^2 + r_2^2)$$

$$d_{12} = 2r_1.r_2 \cdot \frac{T}{R}$$

Alors :

$$d_1 = \frac{\lambda}{4\pi \left(\frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2.a} \right)} \arccos \frac{d_{11}}{d_{12}} \quad 4.19$$

4-3. Précisions sur la mesure de n_1 et d :

Nous supposons que l'indice du support (n_2) et la transmission (T_1) sont connus sans erreurs.

a) calcul de l'erreur sur n_1 :

$$n_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{8}{T_1} n_2 + \frac{16}{T_1^2} - \frac{8}{T_1} \\ b = \frac{4}{T_1} (n_2^2 - 16n_2 - 1) + 32n_2 \\ c = 16n_2 \end{array} \right\}$$

Après le calcul, on trouve :

$$\Delta a = [(-8/T_1^2) n_2 + (8/T_1^2) - (16/T_1^3)] \Delta T_1 + (8/T_1) \Delta n_2$$

$$\Delta b = [(-4/T_1^2) (n_2^2 - 16n_2 - 1)] \Delta T_1 + [(4/T_1) (2n_2 - 16) + 32] \Delta n_2$$

$$\Delta c = 16 \Delta n_2$$

Par dérivation de l'équation définissant n_1 :

$$\Delta n_1 \leq \left(\frac{1}{2a} \right)^2 \left[\left(-ba + \frac{ab^2}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \frac{\Delta b}{b} + 2a \left[\left(-b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) - \frac{2c}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right] \frac{\Delta a}{a} - \left(\frac{2c^2}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \frac{\Delta c}{c} \right]$$

b) calcul de l'erreur sur d_1 :

$$d_1 = \frac{\lambda}{4\pi n_1} \arccos \alpha .$$

On pose:

$$\alpha = \frac{d_{11}}{d_{12}} , \Delta \alpha = (-d_{11} \cdot \Delta d_{12} + \Delta d_{11} \cdot d_{12}) / d_{12}^2 .$$

Par dérivation de l'équation définissant d_1 :

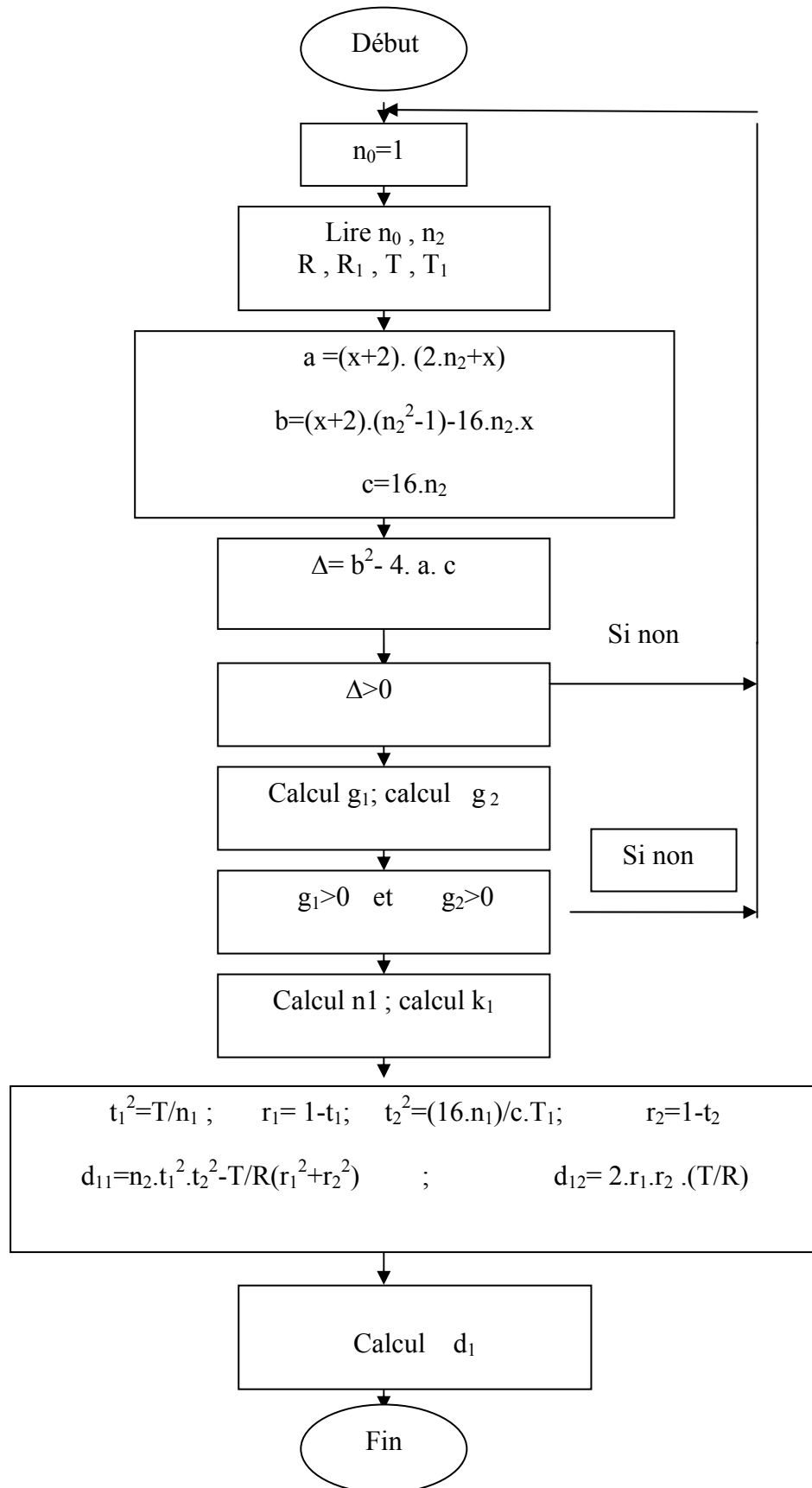
$$\Delta d_1 \leq \left(\frac{\arccos \alpha}{4\pi n_1} \right) \Delta \lambda + \left(\frac{-\lambda}{4\pi n_1^2} \right) \Delta n_1 + \left(\frac{\lambda \alpha}{4\pi n_1 \sqrt{1 - \alpha^2}} \right) \Delta \alpha$$

4-4. Organigramme de calcul :

La complexité du calcul exige de développer un organigramme de calcul, figure (4-2), qui permet de calculer les facteurs de réflexion et de transmission d'une couche mince sous une incidence normale.

Après avoir calculé ces constantes, le programme permet de tracer des abaques qui donnent directement les valeurs des constantes optiques (n_1 , k_1) pour une couche mince dont des facteurs de transmission et de réflexion sont connus. Il permet aussi de comprendre l'influence des différents paramètres (d_2 , λ , n_2 , k_2) sur les propriétés optiques de la couche

Fig. (4-2) : Organigramme de calcul.



4-5. Résultats et interprétations :

Après exécution du programme les résultats enregistrés sont représentés par les figures ci-dessous [figures (4-3) ; (4-4) ; (4-4) ; (4-5) ; (4-6) et (4-7)].

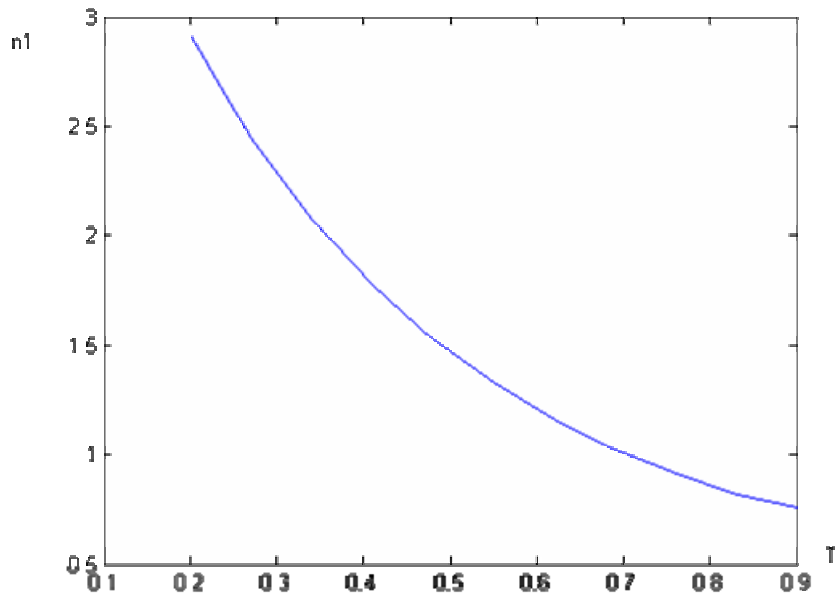


Fig. (4-3) : Variation de n_1 en fonction de T .

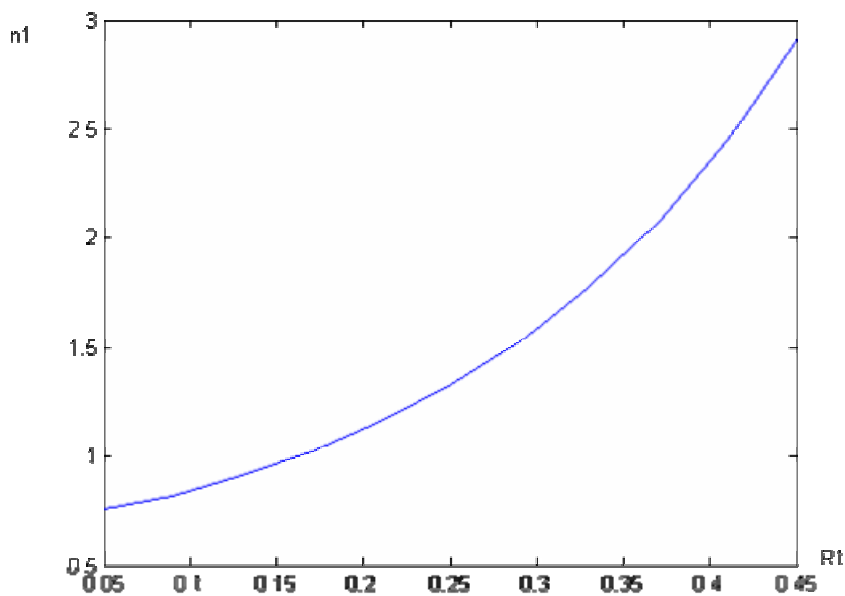


Fig. (4-4) : Variation de n_1 fonction de R_1 .

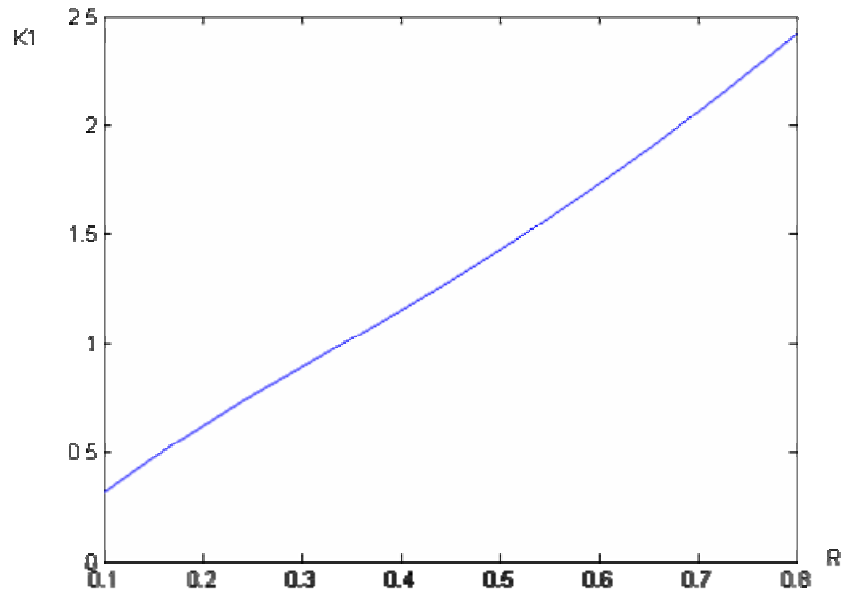


Fig. (4-5) : Variation de k_1 en fonction de R .

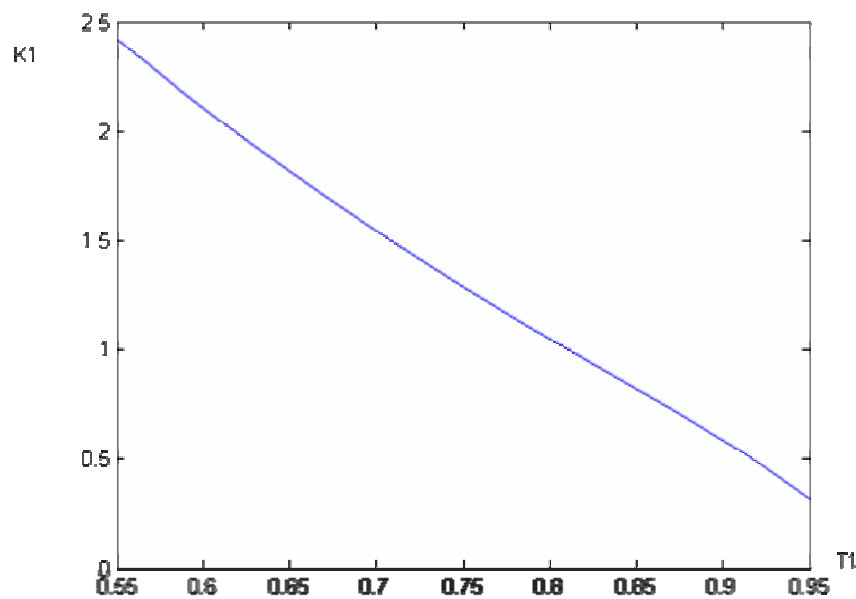


Fig. (4-6) : Variation de k_1 en fonction de T_1

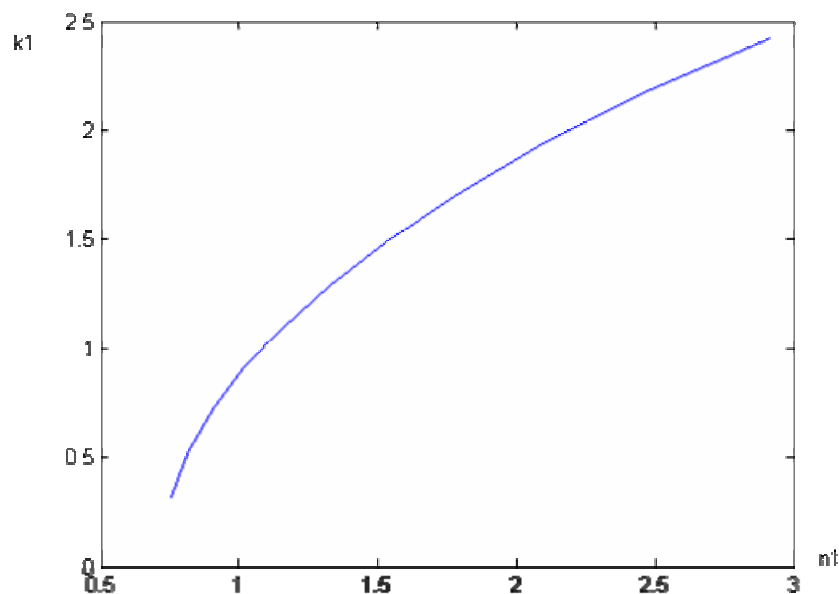


Fig. (4-7) : Variation de k_1 en fonction de n_1 .

4-6. Les abaques de variation de la longueur d'onde λ en fonction de d_1 :

L'exécution du programme donne les abaques dont la représentation est donnée par les figures suivantes [Figure (4-8) ; (4-9), (4-10) et (4-11)].

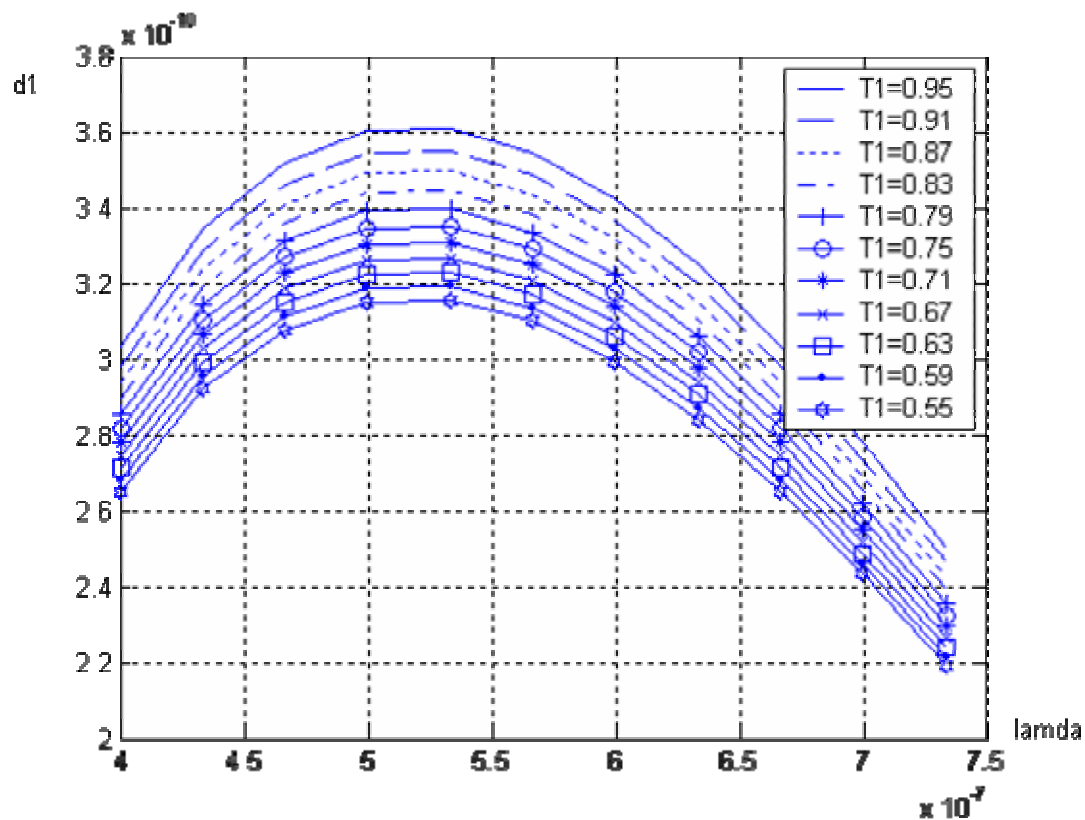


Fig. (4-8) : Variation de d_1 en fonction de λ pour $n_2=1.5$.

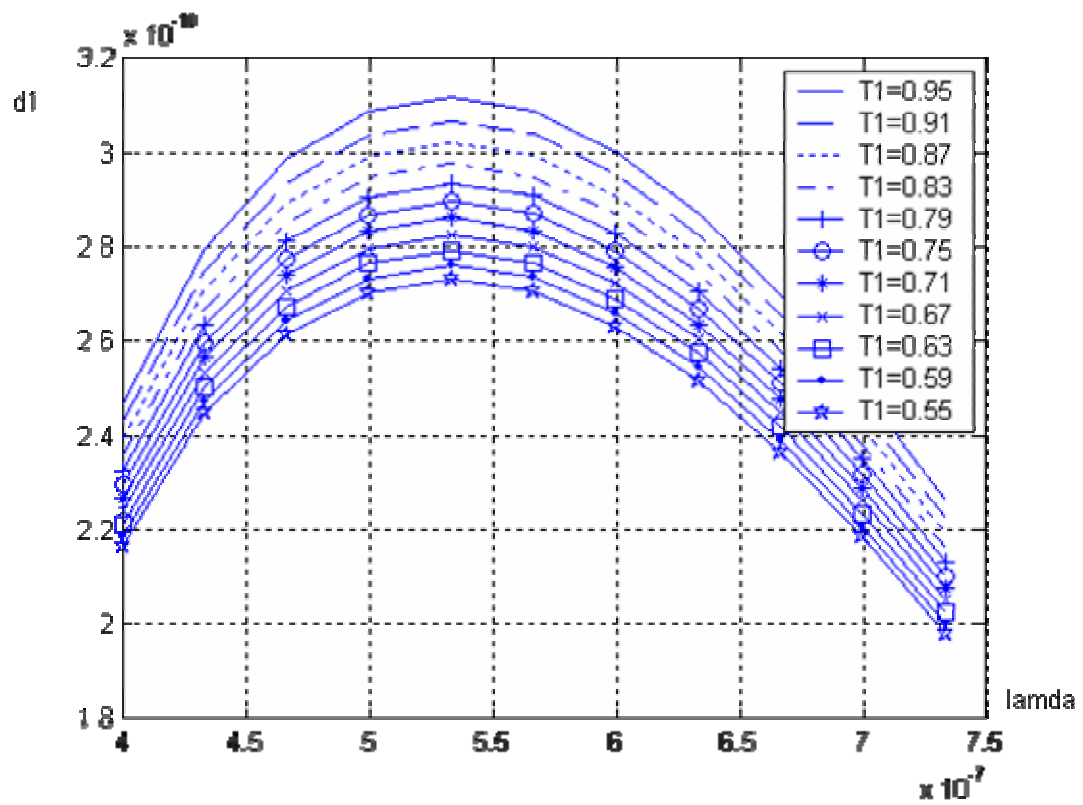


Fig. (4-9) : Variation de d_1 en fonction de λ pour $n_2=1.7$.

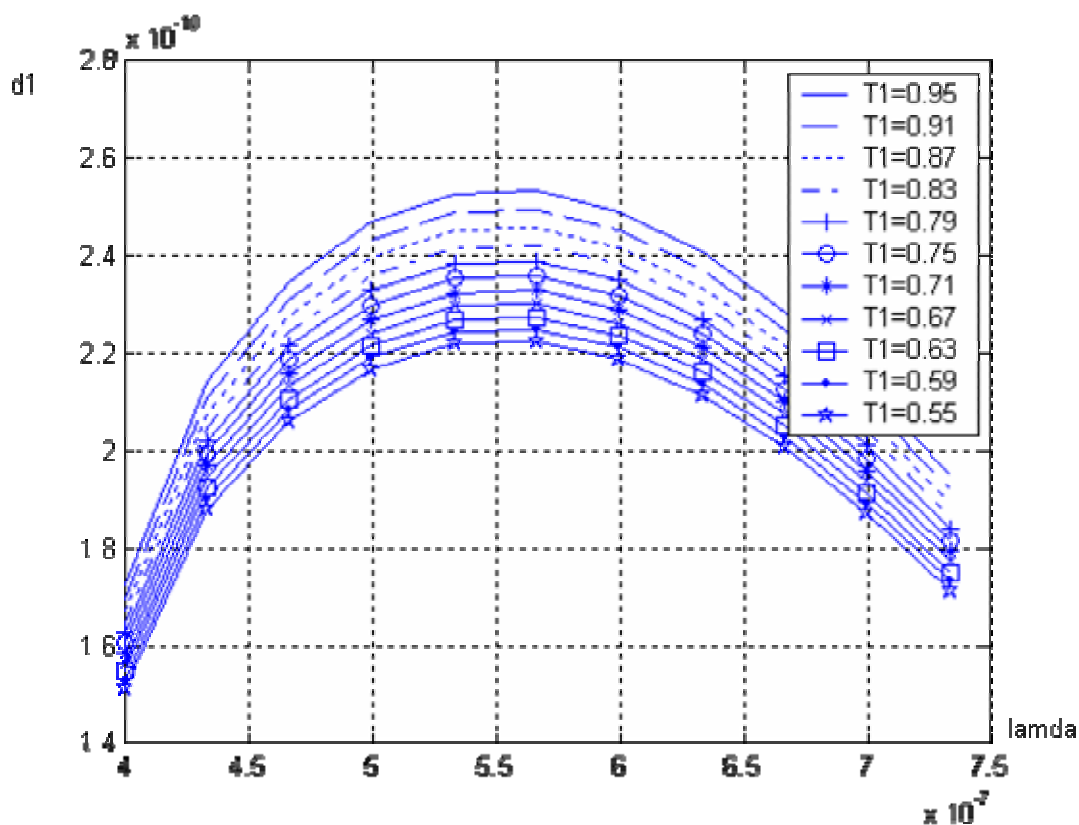


Fig. (4-10) : Variation de d_1 en fonction de λ pour $n_2=2$.

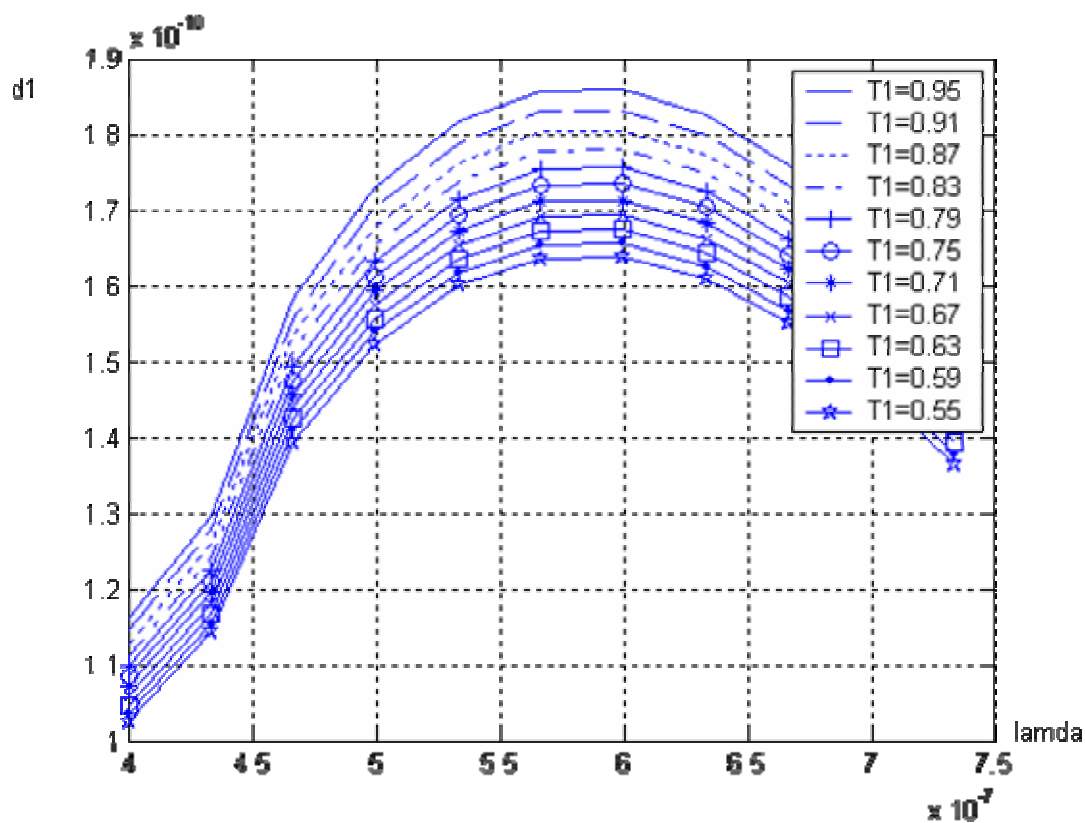


Fig. (4-11) : Variation de d_1 en fonction de λ pour $n_2=2.5$.

4-7. Interprétation :

a- la figure (4-3) montre la variation de l'indice de réfraction (n_1) en fonction du facteur de transmission (T) ; à partir de cette courbe, on voit que l'indice de réfraction diminue lorsque le facteur de transmission augmente.

b- la figure (4-4) montre une allure croissante de l'indice de réfraction en fonction du facteur de réflexion (R_1).

c- la figure (4-5) montre la variation du coefficient d'absorption (k_1) en fonction du facteur de réflexion (R) ; De cette courbe, on observe que le coefficient d'absorption augmente lorsque la facture de réflexion augmente.

d- la figure (4-6) montre la variation du coefficient d'absorption (k_1) en fonction du facture de transmission (T_1) ; on remarque que le coefficient d'absorption augmente lorsque la facture de la transmission diminue.

e- la figure (4-7) montre la variation du coefficient d'absorption (k_1) en fonction de l'indice de réfraction (n_1) ; on remarquant que le coefficient d'absorption augmente lorsque l'indice de réfraction augmente.

Touts ces résultats ont été donnés par le programme, donc on peut faire varier n'importe quel paramètre en fonction d'une autre donnée.

f- Les figures [(4-8) ; (4-9) ; (4-10); (4-11)] illustrent la variation de l'épaisseur de la couche (d_1) en fonction de la longueur d'onde (λ), pour différents indice de réfraction et différents facteur de transmission (T_1), On remarque que:

Entre [400-550] nm, l'épaisseur de la couche (d_1) augmente jusqu'à une valeur bien déterminée, puis à partir de cette valeur elle ce diminue donc on peut en conclure qu'il y a une relation importante entre les paramètres précédents pour le Choix d'un matériau à une application donnée. Ces courbes présentent deux branches une ascendante jusqu'à une valeur maximale et l'autre descendante. Donc, pour une valeur de longueur d'onde donnée, il y a deux valeurs de d_1 .

4-8. Partie expérimentale :

4-8-1. Introduction :

La détermination des paramètres des couches minces déposées est toujours un problème important et difficile. Plusieurs méthodes numériques et analytiques ont été proposées pour déterminer l'indice de réfection, le coefficient d'extinction, et l'épaisseur des couches minces. Dans toutes ces méthodes, les données d'entrée sont la transmittance ou la reflectance mesurée à partir de nombreuses longueurs d'ondes ; puis, en utilisant un modèle décrivant les constantes optiques de la couche mince, le logiciel informatique adapte les paramètres du modèle pour obtenir le meilleur accord avec les données expérimentales. L'utilisation d'opération d'un tel logiciel exige une expérience étendue parce qu'a priori l'utilisateur ne connaît pas quel modèle est le plus approprié à un film déposé. Par exemple, le logiciel commercial largement répandu, contient plus de 20 modèles différents décrivant l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. On voudrait noter la méthode des enveloppes. À la différence des méthodes mentionnées ci-dessus, il n'exige pas d'un modèle de dispersion de déterminer l'épaisseur de film et les paramètres optiques du film, toutefois cette méthode n'est pas précise quand le film a la dispersion significative ou l'absorption élevée. La méthode d'enveloppe est habituellement employée pour estimer l'épaisseur de film et les constantes optiques d'une couche mince. Une autre méthode pour la

détermination de l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, et l'épaisseur de film (n , k et d), respectivement, en utilisant des mesures de réflectivité et de transmittance pour seulement une fréquence a été proposée dans les mi années 30. Goos a mesuré la réflectivité des deux côtés de l'échantillon et la transmittance de l'un ou l'autre des deux côtés. Puisque l'absorption dans le film dépend de quel côté de l'échantillon est illuminé, les grandeurs de réflectivité sont différentes. Ainsi, il y a trois équations (deux pour la réflectivité et une pour la transmittance) avec trois variables n , k et d ; résolvant ces équations l'auteur a pu avoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, et l'épaisseur de film. Comme nous pouvons voir que cette technique n'était pas conformée, puisque l'épaisseur du film n'a pas été déterminée en utilisant des mesures photométriques. Le but de notre travail est de déterminer les différents paramètres des couches minces, pour cela on a choisis la méthode d'ellipsometrie à éléments tournants (polariseur ou analyseur) à cause de ces avantages. En ce travail, nous développons la technique et proposons un algorithme pour résoudre numériquement les équations photométriques. Les équations présentées dans ce travail supposent que toutes les mesures sont conduites avec la lumière de s ou p-polarisée. Les considérations théoriques de base sont décrites auparavant. La méthode utilisée est décrite dans la suite du travail.

4-8-2. Le montage utilisé :

Le montage utilisé dans l'expérience est représenté par la figure (4-10-1) dont les éléments sont comme suit :

- 1- Source lumineuse : la source utilisée est une lampe à Xénon (1500 w) alimentée au moyen d'un générateur de tension.
- 2- Objectif photographique : on a utilisé un objectif photographique (4.5/210) pour élargir le faisceau lumineux sortant de la lampe et le rendre parallèle.
- 3- Diaphragme (filtre spatial) : éliminer les faisceaux parasites.
- 4- Filtres monochromatiques : On a utilisé cinq filtres de longueur d'onde différentes variant de 510nm à 670nm, fixés sur un support.
- 5- Polariseur : le polariseur est orienté d'un angle de 45° par rapport au plan d'incidence.
- 6- Echantillons : les échantillons que nous allons caractériser sont des couches minces de TiO_2 (dioxyde de Titane) et de SnO_2 . (Dioxyde d'Etain).

Tous ces éléments sont fixés sur un banc optique fixe. Une deuxième partie fixée sur un bras tournant permettant de faire un angle de 140° par rapport à la première partie (c.à.d. l'angle d'incidence est 70°). Cette deuxième partie contient les éléments suivants.

- 7- Analyseur: cet analyseur est fixé sur un goniomètre permettant la rotation de 0° à 360° .
- 8- Objectif photographique : On a utilisé un autre objectif photographique pour focaliser le faisceau lumineux sur le centre de la photodiode (capter le maximum d'intensité).
- 9- Détecteur: c'est une photodiode qui permet la détection de l'intensité lumineuse reçue dont la valeur sera affichée sur le nano-ampèremètre.
- 10- Nano ampèremètre : permet l'affichage des différentes intensités enregistrées par la photodiode.

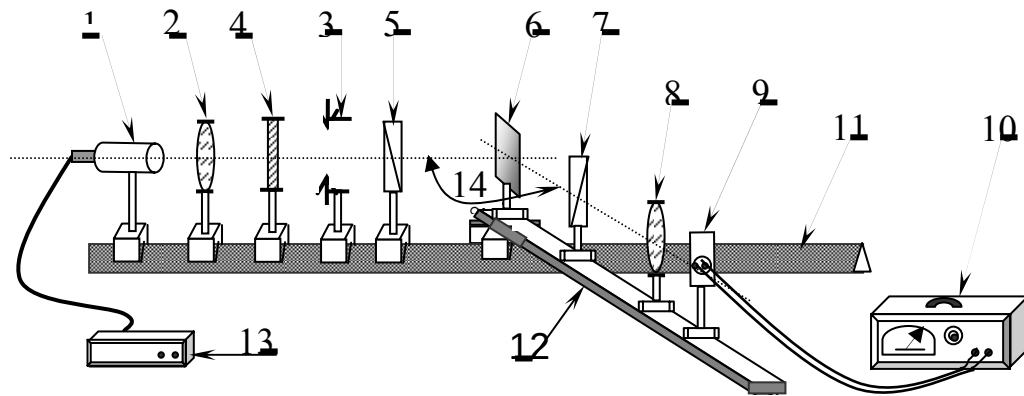


Fig. (4-7-1) : Le montage expérimental

Avec :

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1 : Lampe à Xénon. (1500w). | 7 : Analyseur. |
| 2, 8 : Objectif photographique (4.5/210). | 9 : Photodiode. |
| 4 : Filtre monochromatique. | 11 : Banc d'optique. |
| 3 : Filtre spatial. | 10 : Nano - ampèremètre. |
| 5 : Polariseur. | 12 : Bras tournant. |
| 6 : Echantillon. | 13 : Générateur de tension. |

4-8-3. Mise au point et ajustage du montage :

Pour avoir de bons résultats tous les éléments doivent être parfaitement ajustés et stables et avoir une obscurité totale.

4-8-4. Déroulement de l'expérience :

-On allume la lampe à Xénon , le faisceau émis est polarisé linéairement dont l'axe est tourné d'un angle de 45° par rapport au plan d'incidence .

Le faisceau tombant sur l'échantillon est réfléchi vers l'analyseur, ce dernier est focalisé par l'objectif photographique sur le centre de la photodiode. On fixe l'échantillon de TiO_2 sur son support. Une fois eu le maximum d'intensité, on met le premier filtre ($\lambda=510 \text{ nm}$) et on varie l'angle de l'analyseur ($\hat{A}$) de 0° à 350° avec un pas de 10° et on lit les valeurs enregistrées par le nano ampèremètre.

-On refait les mêmes pas pour les autres filtres ($\lambda=550 \text{ nm}$, $\lambda=590 \text{ nm}$, $\lambda=630 \text{ nm}$, $\lambda=670 \text{ nm}$) et aussi pour les échantillons de SnO_2 .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux « annexe 01 ».

Pour tracer les ellipses on calcule la racine des valeurs normalisées des intensités de chaque échantillon ; les résultats sont données par les Tab [(4-10-2), (4-10-3)].

Echantillon de : TiO_2

$\hat{\Lambda}$ (°)	$I(\lambda=510\text{nm})$	$I(\lambda=550\text{nm})$	$I(\lambda=590\text{nm})$	$I(\lambda=630\text{nm})$	$I(\lambda=670\text{nm})$
0	1	1	1	1	1
10	0.984	0.987	0.990	0.993	1
20	0.937	0.946	0.950	0.954	0.980
30	0.870	0.862	0.887	0.882	0.921
40	0.778	0.774	0.801	0.796	0.826
50	0.662	0.663	0.690	0.674	0.718
60	0.557	0.544	0.554	0.552	0.600
70	0.426	0.422	0.434	0.423	0.454
80	0.325	0.303	0.322	0.307	0.321
90	0.275	0.243	0.270	0.237	0.246
0	0.320	0.296	0.306	0.279	0.272
110	0.429	0.404	0.406	0.380	0.378
120	0.557	0.532	0.531	0.513	0.516
130	0.662	0.654	0.670	0.642	0.661
140	0.778	0.766	0.784	0.754	0.781
150	0.870	0.853	0.870	0.868	0.875
160	0.933	0.938	0.940	0.938	0.957
170	0.977	0.979	0.980	0.981	1
180	0.984	0.991	0.996	1	1
190	0.969	0.979	0.986	0.987	1
200	0.929	0.938	0.950	0.947	0.974
210	0.857	0.843	0.881	0.882	0.912
220	0.768	0.753	0.794	0.792	0.822
230	0.657	0.641	0.687	0.665	0.718
240	0.543	0.521	0.547	0.538	0.585
250	0.476	0.400	0.420	0.416	0.435
260	0.306	0.292	0.319	0.304	0.313
270	0.264	0.238	0.270	0.235	0.244
280	0.316	0.296	0.310	0.279	0.275
290	0.426	0.406	0.411	0.386	0.387
300	0.554	0.513	0.531	0.510	0.520
310	0.668	0.632	0.670	0.628	0.680
320	0.768	0.745	0.777	0.742	0.778
330	0.857	0.836	0.878	0.861	0.875
340	0.908	0.920	0.936	0.935	0.945
350	0.961	0.963	0.980	0.993	0.991

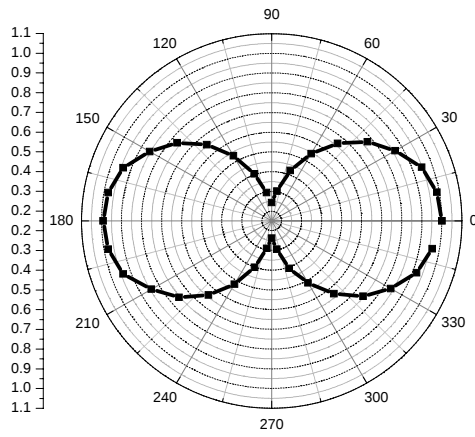
Tab 4-7-1 : Les valeurs enregistrées pour le TiO_2 .

Echantillon de : SnO_2

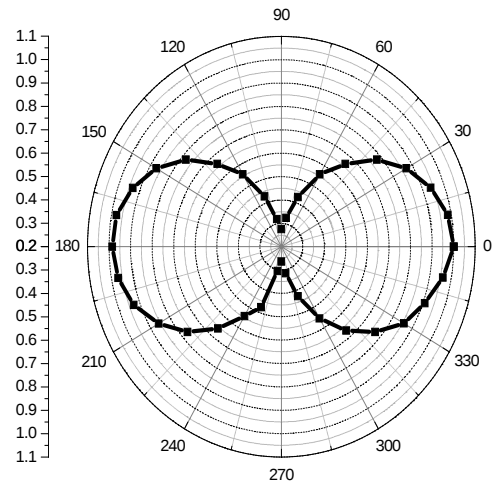
$\hat{\Lambda}$ (°)	$I(\lambda=510\text{nm})$	$I(\lambda=550\text{nm})\mu\text{A}$	$I(\lambda=590\text{nm})\mu\text{A}$	$I(\lambda=630\text{nm})\mu\text{A}$	$I(\lambda=670\text{nm})\mu\text{A}$
0	0.987	0.988	0.989	0.988	0.980
10	1	1	1	1	1
20	0.983	0.988	0.983	0.985	0.987
30	0.940	0.951	0.938	0.941	0.933
40	0.871	0.859	0.871	0.868	0.865
50	0.776	0.771	0.782	0.767	0.774
60	0.675	0.657	0.842	0.641	0.654
70	0.545	0.534	0.676	0.507	0.511
80	0.412	0.398	0.391	0.374	0.368
90	0.278	0.262	0.287	0.259	0.251
100	0.222	0.195	0.229	0.195	0.193
110	0.275	0.248	0.280	0.269	0.263
120	0.410	0.379	0.401	0.393	0.395
130	0.545	0.511	0.523	0.534	0.537
140	0.674	0.642	0.669	0.650	0.675
150	0.771	0.755	0.771	0.789	0.785
160	0.871	0.854	0.867	0.878	0.881
170	0.944	0.947	0.938	0.941	0.949
180	0.983	0.992	0.980	0.979	0.987
190	0.995	1	0.992	0.988	0.996
200	0.983	0.983	0.974	0.971	0.982
210	0.935	0.951	0.935	0.925	0.942
220	0.867	0.859	0.867	0.855	0.865
230	0.782	0.766	0.778	0.763	0.769
240	0.655	0.648	0.666	0.623	0.649
250	0.537	0.519	0.532	0.498	0.500
260	0.406	0.386	0.394	0.370	0.363
270	0.278	0.261	0.280	0.250	0.241
280	0.222	0.193	0.228	0.195	0.243
290	0.275	0.248	0.287	0.269	0.270
300	0.435	0.377	0.399	0.396	0.387
310	0.545	0.519	0.515	0.520	0.532
320	0.677	0.645	0.666	0.645	0.673
330	0.782	0.766	0.769	0.781	0.785
340	0.871	0.859	0.861	0.875	0.875
350	0.953	0.955	0.931	0.935	0.942

Tab 4-7-2. Valeurs enregistrées pour le SnO_2 .

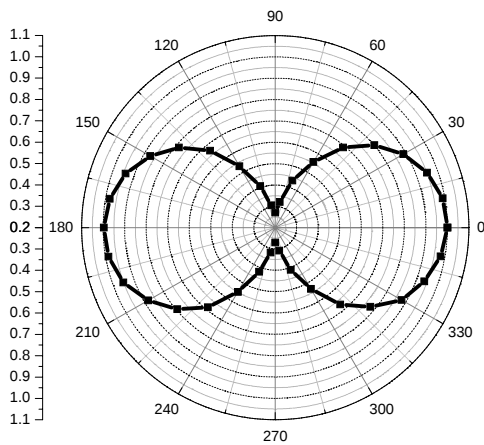
Les figures [(4.7.2), (4.7.3)] représentent les tracés des différentes courbes pour les différents échantillons.



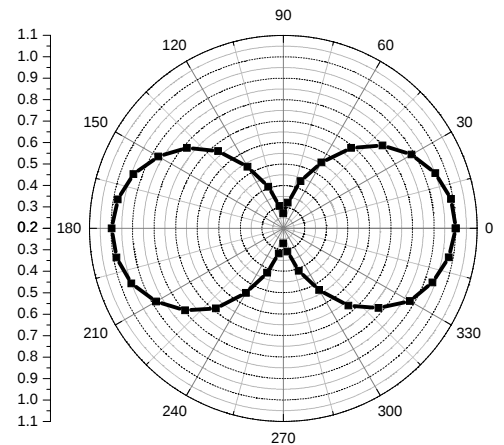
$\lambda=510\text{nm}$



$\lambda=550\text{nm}$



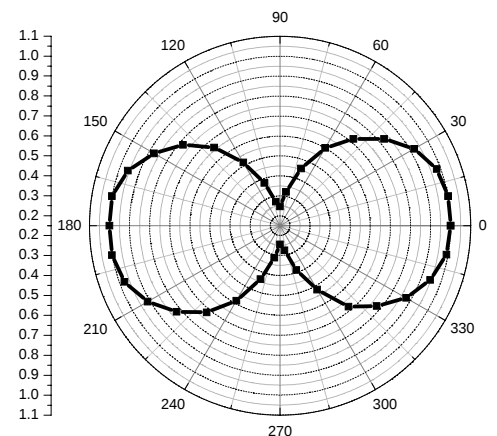
$\lambda=590\text{nm}$



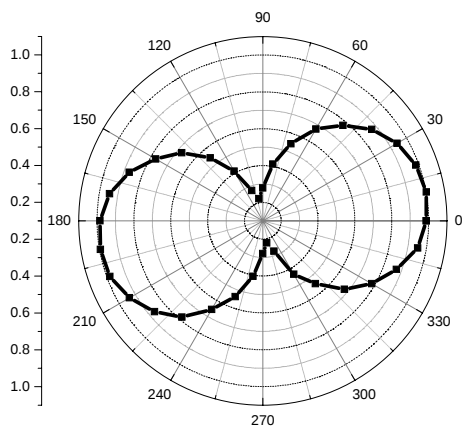
$\lambda=630\text{nm}$

$\lambda = 690\text{nm}$

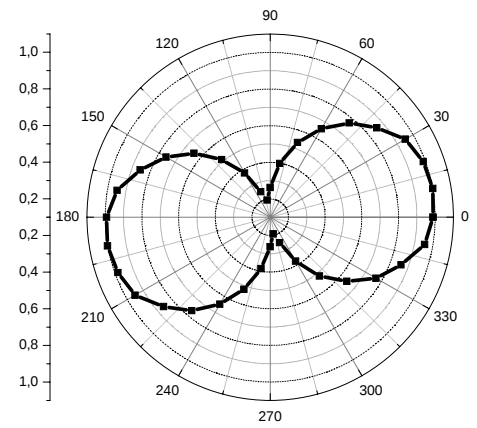
Fig. (4-7-2) : la racine de la valeur normalisée en fonction de l'angle de l'analyseur pour différentes longueurs d'ondes (échant de TiO_2).



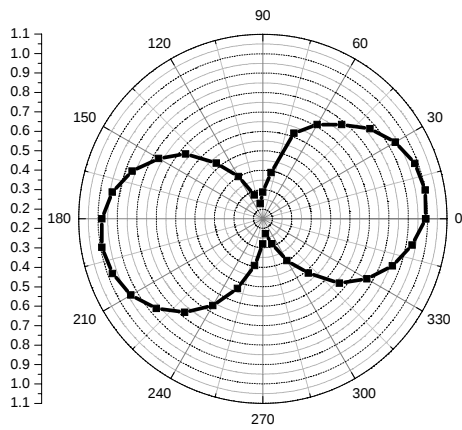
Chapitre 4 : Détermination des constantes optiques des couches minces



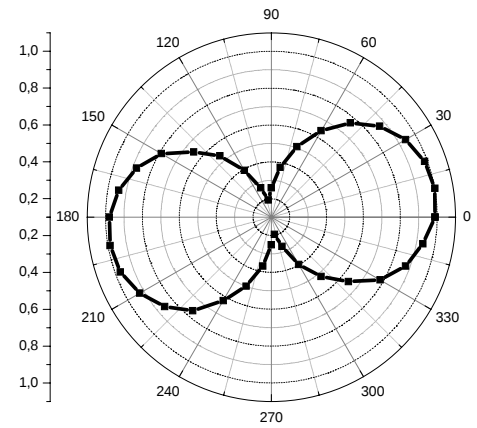
$\lambda=510 \text{ nm}$



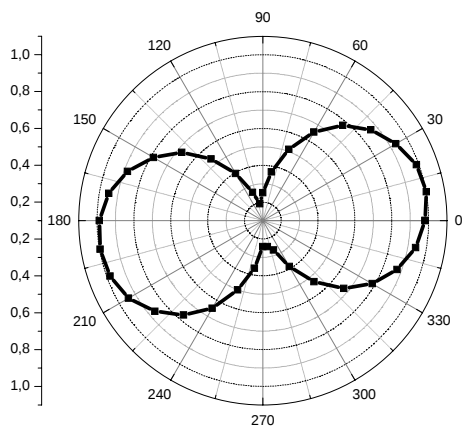
$\lambda=550 \text{ nm}$



$\lambda=590 \text{ nm}$



$\lambda=630 \text{ nm}$



$\lambda=670 \text{ nm}$

Fig. 4-7-3 : la racine de la valeur normalisée en fonction de l'angle de l'analyseur pour différentes longueurs d'ondes (échant SnO_2).

Chapitre 4 : Détermination des constantes optiques des couches minces

Pour déterminer les différentes valeurs des paramètres de la couche “ Δ , ψ , n , k , ϵ_1 et ϵ_2 ”, on utilise un programme en turbo pascal. (*Annexe 02*). Les données d’entrée sont les valeurs de l’intensité du courant, de l’angle de rotation de l’analyseur et l’angle d’incidence, Les résultats obtenus sont données par les Tab [(4-7-3), (4-7-4)].

Tab 4-7-3 : Les valeurs données par le programme (TiO₂).

	Echantillon 01de : TiO ₂				
	$\lambda=510$ nm	$\lambda=550$ nm	$\lambda=590$ nm	$\lambda=630$ nm	$\lambda=670$ nm
k_0	0.525	0.512	0.535	0.523	0.550
k_1	0.446	0.460	0.465	0.475	0.483
k_2	1.99×10^{-4}	6.41×10^{-3}	1.18×10^{-2}	2.26×10^{-2}	3.92×10^{-2}
Δ	- 90.004	- 88.412	- 87.478	- 84.128	- 81.406
ψ	74.188	77.009	75.174	77.633	75.835
n	2.9229	2.8558	2.8546	2.7696	2.7240
k	1.0143	0.8942	0.9571	0.8342	0.8780
ϵ_1	7.514	7.356	7.232	6.975	6.649
ϵ_2	5.929	5.107	5.464	4.620	4.783

	Echantillon 02de : SnO ₂				
	$\lambda=510$ nm	$\lambda=550$ nm	$\lambda=590$ nm	$\lambda=630$ nm	$\lambda=670$ nm
k_0	0.526	0.514	0.520	0.511	0.519
k_1	0.443	0.452	0.439	0.453	0.475
k_2	0.155	0.168	0.163	0.149	0.150
Δ	- 56.737	- 46.131	- 53.946	- 50.351	- 51.999
ψ	73.734	75.906	73.879	76.308	75.974
n	2.2559	2.1637	2.2161	2.2301	2.240
K	0.6648	0.5225	0.6325	0.5618	0.5826
ϵ_1	6.647	4.408	4.511	4.658	4.680
ϵ_2	2.999	2.261	2.803	2.505	2.610

Tab 4-7-4 : Les valeurs données par le programme (SnO₂).

Les courbes pour les échantillons sont représentées par les figures [(4-7-6), (4-7-7)].

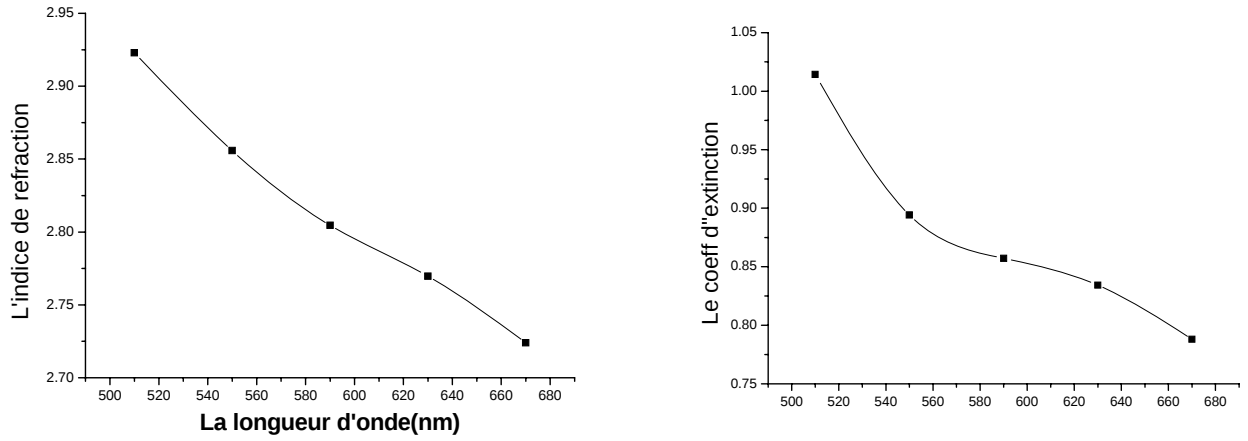


Fig. (4-7-4) : La variation de l'indice de réfraction (n) , le coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde Pour l'échantillon TiO_2

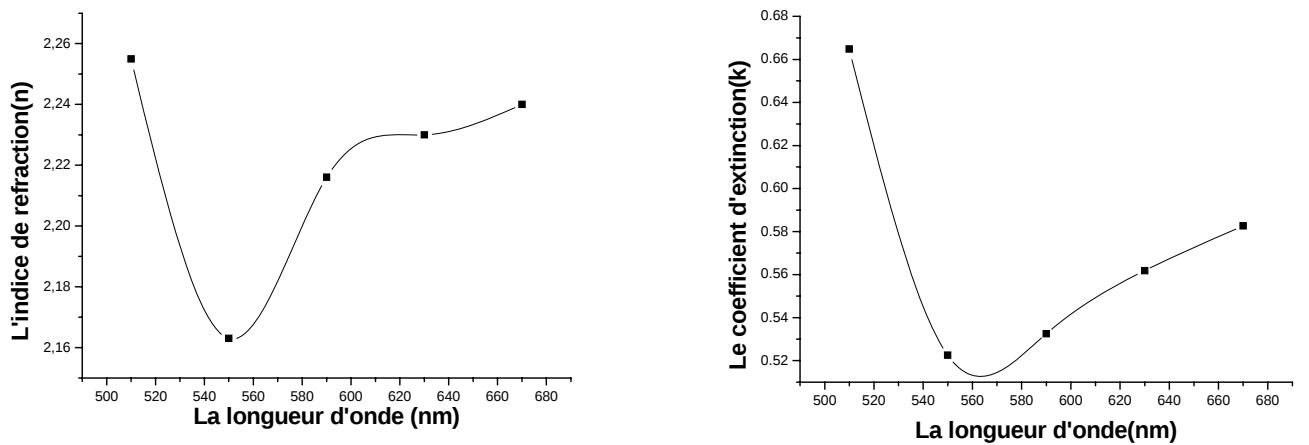


Fig. (4-7-5) : La variation de l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde Pour l'échantillon de SnO_2 .

4-8-5. Interprétations :

- Pour la fig. (4-7-4) : On remarque que la l'indice de réfraction diminue lorsque la longueur d'onde augmente, elle est maximale pour ($\lambda=510\text{nm}$) et minimale pour ($\lambda=670\text{nm}$). Elle suit une dispersion normale.

La même allure est remarquée sur la courbe qui représente les variations du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde.

- Pour la fig. (4-7-5) : On a deux stades de variation de l'indice de réfraction. Dans le premier intervalle ($\lambda = 510\text{nm}$ à $\lambda = 550\text{nm}$), la courbe décroît considérablement en fonction de la longueur d'onde. A partir de 650 nm , l'indice croît proportionnellement par rapport à la longueur d'onde.

- Pour la courbe de la variation du coefficient d'extinction, on remarque aussi deux stades. Le premier correspondant à [$\lambda=510\text{nm}$ - $\lambda=550\text{nm}$] dont k décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde. En revanche, dans le deuxième intervalle, k croît considérablement en augmentant la longueur d'onde.

4-9. Caractérisation des constantes optiques des couches minces de TiN

4-9-1. Introduction :

Les films minces de TiN ont les propriétés intéressantes telles que la dureté exceptionnelle, la résistance à l'usure élevée, le haut point de fusion, la bonne inertie chimique, la stabilité thermodynamiques et la couleur d'or-jaune. Par conséquent, ils sont largement répandus comme enduits résistants d'usage et de corrosion et pour la décoration extérieure. En outre, en raison de leur conductivité électrique élevée, les films de TiN sont employés dans plusieurs secteurs de la microélectronique telle que des barrières de diffusion, des contacts de Schottky et des couches de contact en piles solaires, Récemment, les films de TiN sont devenus très importants pour l'antiréflexion, les enduits antistatiques dans les applications optiques. Des enduits de TiN sont également employés pour les prothèses orthopédiques, les valves cardiaques et les prothèses dentaires. Cette étude est consacrée à la caractérisation des couches minces de TiN par voie optique.

4-9-2. Déroulement de l'expérience :

Le montage utilisé durant cette étude est représenté par la figure (4-7-1). Pour une bonne exactitude de mesures, l'ajustage des différents éléments optiques et l'obscurité durant la manipulation sont exigés.

On envoi un faisceau lumineux incident sur un filtre monochromatique de longueur d'onde fixe, après passage à travers ce dernier, ce faisceau éclaire notre échantillon après passage par le polariseur. L'échantillon en question réfléchit la lumière du faisceau incident pour être captée par le détecteur, une fois le passage effectué par l'analyseur.

Pour déterminer les différents paramètres optiques, un programme de calcul a été utilisé (Annexe 01).

4-9-3. Résultats et discussion :

Les résultats obtenus durant cette étude sont collectés dans les tableaux [(4-9-1), (4-9-2)].

L'échantillon TiN 03/01

$\lambda(\text{nm})$	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
510	2.33	0.28	-5.35	1.33	0.93	-9.84	-1.90	-88.87	42.00
550	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	2.13	0.31	-4.47	1.34	0.98	-0.12	-9.19	-84.62	41.50
590	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	2.10	0.31	-4.31	1.33	0.96	-0.12	-0.10	-83.72	41.42
630	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	2.11	0.26	-4.39	1.10	0.98	-0.10	-0.10	-83.88	42.07
670	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	2.11	0.30	-4.39	1.30	0.97	-0.11	-0.10	-84.12	41.54

Tab. (4-9-1) : Variation des différents paramètres en fonction des longueurs d'ondes pour le TiN 03/01.

L'échantillon TiN 11/00

$\lambda(\text{nm})$	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
510	4.25	2.50	6.27	-0.21	0.88	-1.74	9.37	-83.95	44.45
550	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	6.30	2.52	6.36	-0.31	0.88	-2.57	8.64	-84.44	44.19
590	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	8.64	2.04	4.18	-0.35	0.85	-4.60	0.31	-68.46	43.48
630	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	6.00	2.10	4.42	-0.25	0.90	-3.22	0.29	-70.71	43.99
670	k	n	ϵ_1	ϵ_2	k_0	k_1	k_2	Δ	ψ
	2.26	1.91	3.68	-8.68	0.80	0.80	0.36	-63.07	44.57

Tab. (4-9-2) : Variation des différents paramètres en fonction des longueurs d'ondes pour le TiN 11/00.

Les variations des différentes propriétés optiques des couches minces des deux échantillons de TiN sont représentées par les courbes suivantes.

L'échantillon TiN 03/01 $p(n_2) = 8.7 \cdot 10^{-4}$ mbar $t = 30$ mn

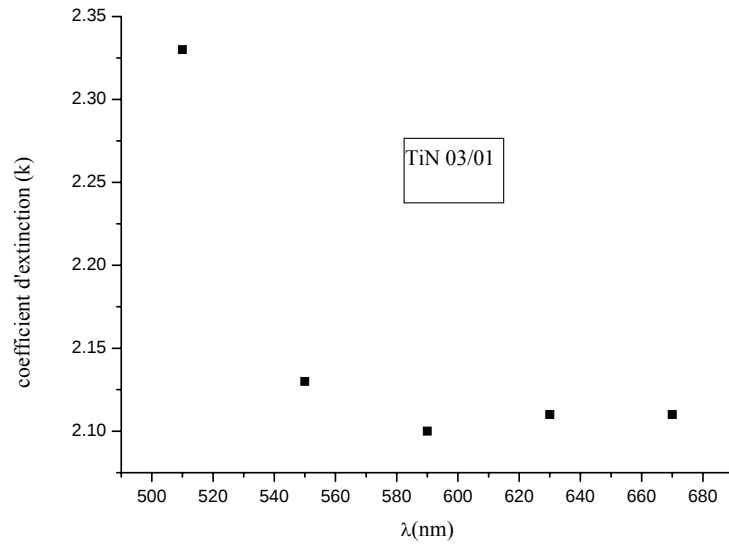


Fig. (4-9-1) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde.

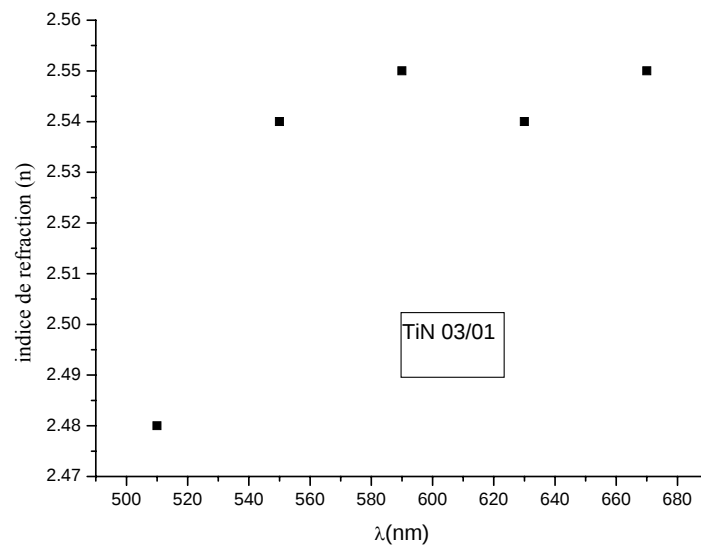


Fig. (4-9-2) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

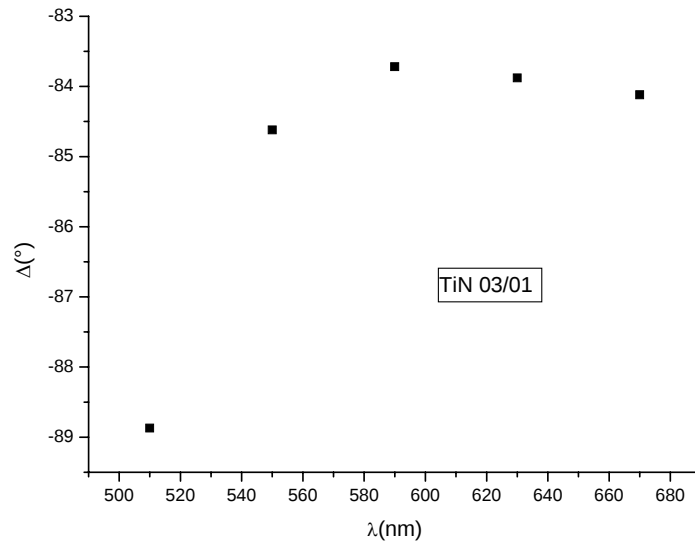


Fig. (4-9-3) : Variation de Δ en fonction de λ .

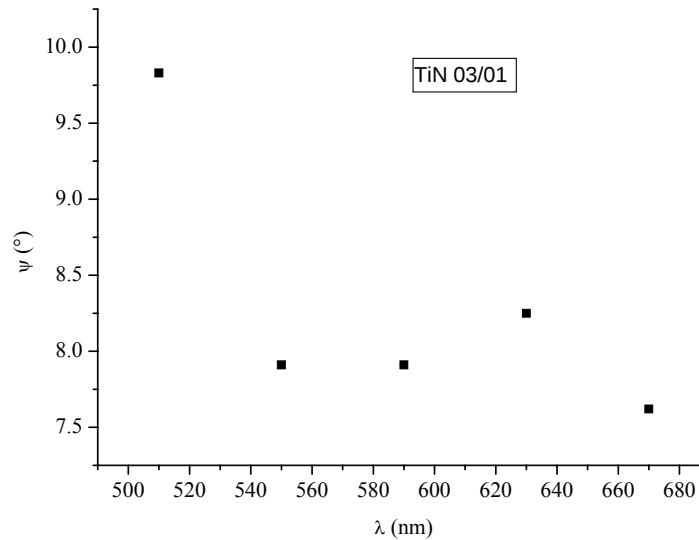


Fig. (4-9-4) : Variation de ψ en fonction de λ .

- A partir de la figure (4-9-1), on remarque que la variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde diminue au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente, atteignant la valeur $\lambda = 590\text{nm}$ un minimum se présente, puis, un maximum au tour de $\lambda = 630\text{ nm}$ et enfin une stabilité pour $\lambda = 690\text{ nm}$.
- La figure (4-9-2) reflète la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Cette dernière ne suit pas la loi de dispersion, elle augmente jusqu'à

un maximum autour de $\lambda = 590\text{nm}$, puis, elle décroît légèrement autour de $\lambda = 630\text{nm}$, finalement, elle atteint un autre maximum dont la longueur d'onde est de 690nm .

- La variation de δ en fonction de la longueur d'onde est représentée par la figure (4-9-3). Cette représentation illustre un maximum pour une longueur d'onde égale à 590nm et un minimum autour de 510nm . On remarque, en augmentant la longueur d'onde au fur et à mesure, le δ augmente.
- De même pour la courbe représentée par la figure (4-9-4), où, ψ a une valeur maximale elle aussi pour une longueur d'onde égale à 510nm .

L'échantillon TiN 11/00 $p(n_2)=6.10^{-3}\text{ mbar}$

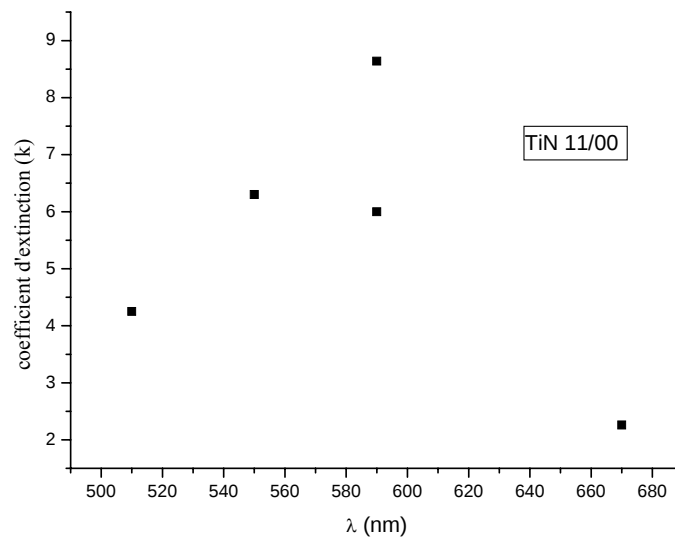


Fig. (4-9-5): Variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde.

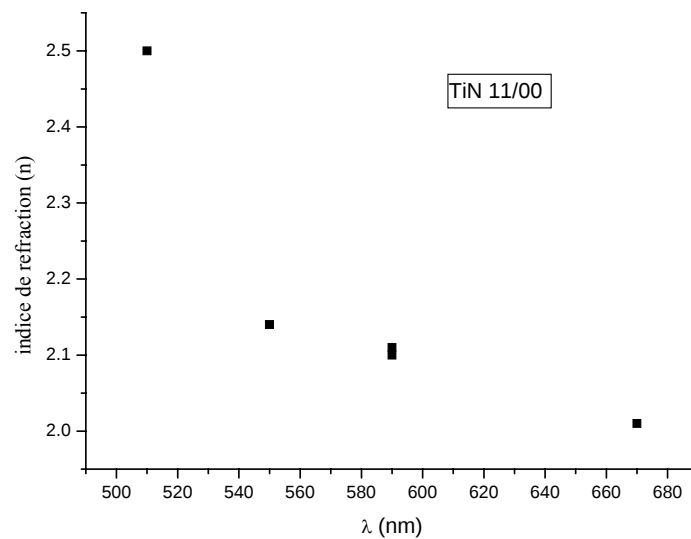


Fig. (4-9-6): Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

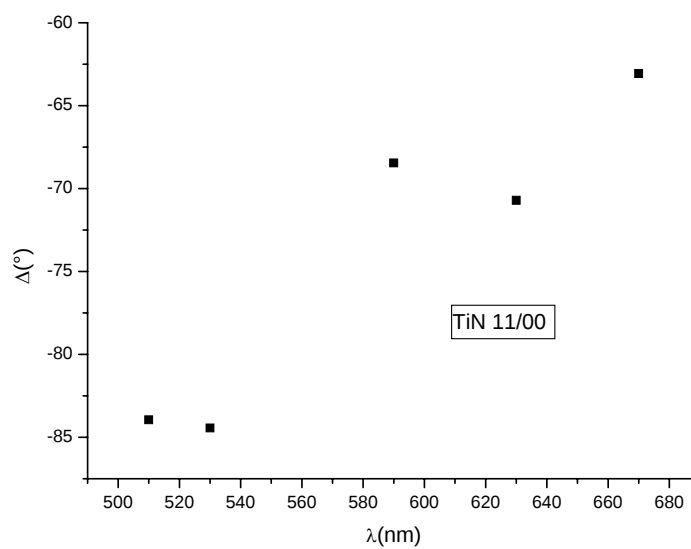


Fig. (4-9-7) : Variation de Δ en fonction de λ .

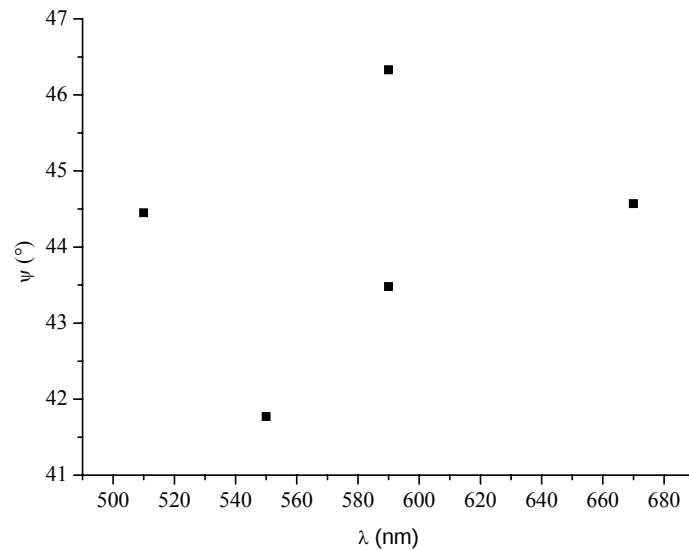


Fig. (4-9-8) : Variation de ψ en fonction de λ .

- La figure (4-9-5) illustre la variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Pour cet échantillon, cette variation augmente jusqu'à un maximum autour de 550nm, puis, elle rechute. On peut dire qu'elle a la forme d'une courbe gaussienne
- La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde suit presque la loi de dispersion, comme le montre la figure (4-9-6), c'est-à-dire lorsque λ augmente l'indice de réfraction diminue.
- En fin, la variation de delta en fonction de la longueur d'onde, n'a pas la même allure que l'échantillon précédent. Cette allure croît en faisant augmenter la longueur d'onde. Elle montre un maximum autour de 670 nm.
- De même, pour la courbe de la figure (4-9-8), il y a un maximum pour la longueur d'onde égale à 590 nm. Puis elle chute pour la longueur d'onde 670 nm.

La même remarque est enregistrée pour les deux courbes.

Les deux échantillons de TiN (TiN 03/01, TiN 11/00) présentent deux comportements différents dans cet intervalle de longueurs d'onde. Le premier est de couleur jaune doré, par contre le deuxième est de couleur violette.

Les propriétés optiques de TiN sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière, l'élaboration de couches antireflets, la protection contre les rayures de surfaces vitrées et la conversion photothermique de l'énergie solaire à haute température. Le nitrure de titane étant de couleur jaune doré lorsqu'il est proche de la stœchiométrie, il est répandu en bijouterie ou il remplace l'or. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion est un atout supplémentaire.

Le nitrure de titane (TiN) a une stabilité thermo-dynamique élevée, une basse résistivité et peut être déposé avec une bonne assurance d'étape. Il peut également être employé en tant qu'enduit Anti-Réfléchissant.

Une telle caractérisation peut être faite d'une façon simple et franche. L'ellipsométrie, qui est rapide, sans contact, non destructif et permet la commande en ligne, est une excellente technique pour exécuter la caractérisation fiable et précise des films du TiN.

De la mesure de deux paramètres ψ et Δ , l'épaisseur et les paramètres optiques (n , k) peuvent être extraits. Les figures précédentes donnent une idée sur l'extraction des constantes optiques des deux échantillons différents du TiN.

L'observation du paramètre k montre une croissance d'absorption dans la partie autour de 550 nm pour le premier échantillon et autour de 600nm pour le deuxième échantillon. Ce phénomène est lié à la conductivité électrique du matériel. Par conséquent, en plus des propriétés optiques et de l'épaisseur, l'ellipsométrie fournit des informations qualitatives sur la conductivité électrique du matériel par l'extraction du coefficient k d'extinction : plus cette croissance est importante, plus le matériel est conducteur.

En conclusion, à partir des résultats, les paramètres optiques peuvent être sensiblement influencés par le changement des paramètres de dépôt.

Chapitre 5 :
Influence de la température sur les
couches minces de SnO₂ et TiO₂.

5-1. Introduction :

Certains matériaux de constructions et revêtements spéciaux contenant du dioxyde de titane (TiO₂) sont capables d'attraper et de dévorer les polluants atmosphériques organiques ou inorganiques après avoir été exposés au rayonnement ultraviolet au solaire. Les substances polluantes ainsi dégradés sont ensuite éliminées par l'eau de pluie. Ces nouveaux matériaux de construction devraient aider à faire baisser les concentrations d'oxyde d'azote (gaz NO_x) qui provoquent des problèmes respiratoires. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la température sur les couches minces de SnO₂ et TiO₂ utilisées sur des fenêtres à l'aide d'un dispositif de chauffage en simulant ces conditions aux conditions climatiques de notre région (région de Sétif).

«Les revêtements intelligents peuvent entraîner une révolution, non seulement dans la gestion de la pollution atmosphérique, mais aussi dans la manière dont les architectes et les urbanistes abordent le problème persistant du smog urbain». Divers types de matériaux de construction «intelligents» ont été testés dans des conditions d'humidité, de température et de rayonnement ultraviolet (UV) expérimentales, afin de simuler un environnement réel. Les gaz NO_x et les composés organiques diffusent à travers la surface poreuse et se fixent sur les nano particules de dioxyde d'azote des matériaux de construction et des revêtements. L'absorption du rayonnement UV par le TiO₂ incorporé entraîne la «photo activation» de ce dernier et la dégradation subséquente des polluants adsorbés par les particules [1-5]. Les propriétés dépolluantes de ces matériaux reposent sur les propriétés semi-conducteurs photo catalytiques du dioxyde de titane (TiO₂). Les revêtements contenant du TiO₂ sont efficaces car la turbulence de l'air amène constamment des NO_x et d'autres composés volatils ou semi volatils à la surface des bâtiments; les molécules adhèrent à la surface suffisamment longtemps pour pouvoir être décomposées par le processus d'oxydation [6].

5-2. Les équations de base et théorie :

La détermination des constantes optiques «l'indice de réfraction (n), le coefficient d'absorption (k), l'épaisseur de la couche mince (d) d'un matériau diélectrique ou absorbant » est très importante dans l'optique, l'optoélectronique, etc.

La mesure de ces constantes optiques d'une couche mince, est une application traditionnelle de la métrologie optique. On peut noter que la méthode idéale n'existe pas. Chaque méthode possède des avantages et des Inconvénients. Les différentes méthodes existantes peuvent être classées suivant le principe sur lequel elles sont basées. Elles sont réparties dans quatre grandes familles :

- a) méthodes interférométriques.
- b) Méthodes ellipsométriques.
- c) Méthodes basées sur le guidage dans une couche mince utilisant un prisme coupleur.
- d) Autres méthodes.

Pour le calcul de ces paramètres optiques, on doit passer par des étapes mathématiques un peu complexes.

L'application de films minces ou d'enduits de métaux ou de matériaux semi-conducteurs peut modifier la transmittance, la réflectivité et l'absorptivité d'une surface [6]. Ces films peuvent être conçus pour absorber ou réfléchir différentes plages de longueurs d'ondes. On peut réaliser un profil réflectivité-transmittance correspondant aux caractéristiques désirées. Une fenêtre de type résidentiel devant être exposée à un climat froid, par exemple, devrait laisser passer la lumière visible et le rayonnement à ondes courtes du soleil, mais réfléchir le rayonnement à longue longueur d'onde émis par le contenu des pièces, figure(5-1).

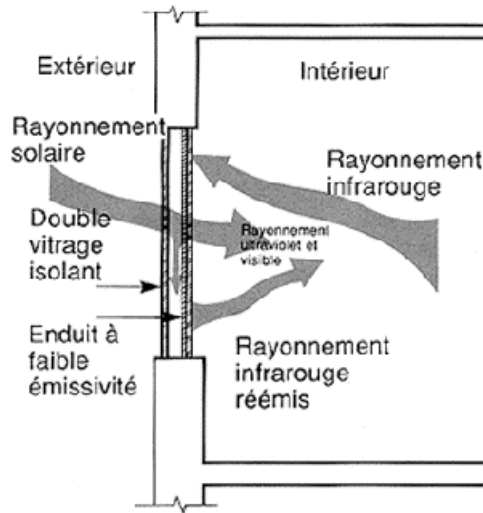


Fig. (5-1) : Un enduit à faible émissivité appliqué sur le verre réduit la perte de chaleur par rayonnement.

Dans les établissements commerciaux, où la charge de refroidissement est la plus importante, le rayonnement solaire à ondes courtes (infrarouge proche) devrait être réfléchi à l'extérieur pour réduire au minimum les gains de chaleur solaire. Des profils de réflectivité et de transmittance idéaux pour les bâtiments résidentiels et commerciaux sont donnés à la figure (5-2).

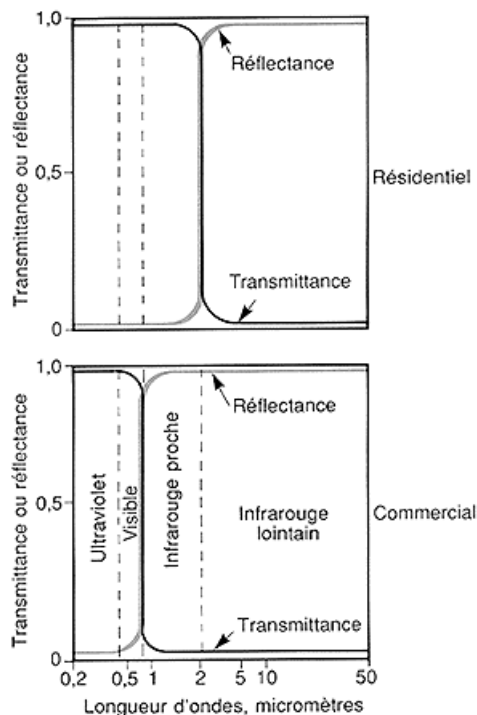


Fig. (5-2) : Réponse spectrale idéale d'enduits à faible émissivité pour les utilisations résidentielles et commerciales.

Enduits à faible émissivité :

Les enduits à faible émissivité sont constitués de fines couches de métaux purs ou de semi-conducteurs. Les enduits sont rendus sélectifs par un dopage afin de leur donner la transmittance désirée [6-7]. Ces enduits sont soit durs, soit mous. Ils peuvent aussi être appliqués sur un mince film plastique incorporé à la fenêtre.

Un enduit mou est généralement constitué d'une mince couche de métal pur déposée sur le verre. L'application se fait par pulvérisation cathodique. L'étain, l'argent, l'or, l'indium et le cuivre sont des exemples de métaux utilisés comme enduits mous. À l'exception de l'or, ces métaux s'oxydent facilement; ils ne doivent donc être utilisés que dans les vitrages isolants afin de protéger les enduits.

Les enduits sont constitués d'une couche de métal et d'un enduit protecteur (Ag-TiO₂, par exemple) ou d'une couche de métal, d'un enduit de séparation et d'un enduit protecteur (TiO₂-Ag-TiO₂, par exemple). Des émissivités se situant entre 0,05 et 0,1 peuvent être réalisées grâce aux enduits mous. Cela se traduit par une résistance thermique d'environ RSI 0,55 pour une fenêtre à double vitrage avec enduit sur la vitre extérieure, en comparaison d'une résistance de RSI 0,31 pour une fenêtre à double vitrage ordinaire. Le Tableau I donne les résistances thermiques de différentes configurations de fenêtres [8-9].

L'enduit dur est obtenu par pulvérisation d'un matériau semi-conducteur, comme l'oxyde d'étain (SnO₂), sur le verre chaud sortant de la flottaison. L'enduit est cuit sur le verre à mesure que ce dernier refroidit et forme une couche dure et durable. Le verre ainsi revêtu peut être manipulé et coupé comme du verre ordinaire. Malheureusement, il faut sacrifier un peu de rendement thermique pour obtenir cette durabilité accrue et cette plus grande facilité de manipulation. L'émissivité du verre ainsi revêtu se situe entre 0,35 et 0,5. Une émissivité de seulement 0,2 a été atteinte en laboratoire, mais la transparence et l'esthétique du verre laissaient à désirer.

Des films suspendus et appliqués peuvent être utilisés pour réduire l'émissivité du vitrage. Les films suspendus sont généralement de minces pellicules de polyester ou de mylar sur lesquelles on a déposé sous vide une couche d'oxyde de métal. Cette technique est semblable à celle de l'enduit mou et, comme ce dernier, le film suspendu doit être utilisé dans un vitrage isolant. Les films suspendus doivent être maintenus constamment sous tension pour éviter que des plis s'y forment, ce qui nuirait aux caractéristiques optiques du vitrage. En raison des différents coefficients de dilatation des matériaux, il faut mettre un soin particulier à maintenir une tension constante. Ces films sont généralement montés dans leur propre dormant ou entre deux intercalaires à l'intérieur des vitrages isolants.

5-3. Déroulement de l'expérience :

L'expérience consiste à chauffer la surface de la couche à l'aide d'un séchoir avec un pas de 5°C. Premièrement, on place l'échantillon de SnO₂ (puis l'échantillon de TiO₂), on fixe le premier filtre ($\lambda=470\text{nm}$), on fixe l'angle de l'analyseur à (0°) et on augmente la température qui sera contrôlée par un thermomètre.

Les mêmes étapes seront répétées pour les autres filtres ($\lambda=510\text{ nm}$, $\lambda=550\text{ nm}$, $\lambda=590\text{ nm}$, $\lambda=630\text{ nm}$, $\lambda=670\text{ nm}$).

Les valeurs enregistrées dans les tableaux ci-dessous [tab (5-1), tab (5-2), tab (5-3)] sont les résultats de mesure de l'expérience pour différents échantillons.

On utilise le montage ci-dessous et en plus l'utilisation d'un dispositif de chauffage "Un séchoir " et un thermomètre voir la fig. (5.3).

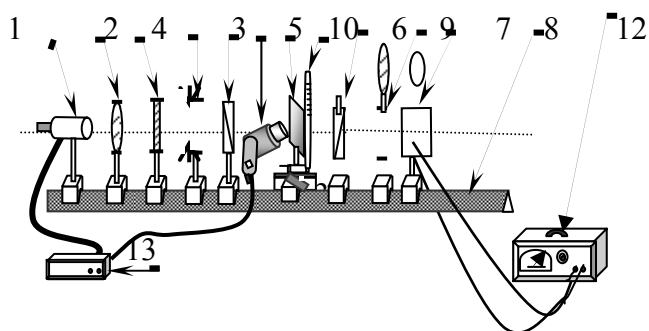


Fig. (5-3) : Le montage expérimental.

5-4. Résultats et discussion :

5-4-1. Pour l'échantillon de SnO₂ :

λ (nm)	$I(t=30^0)$ C) μm	$I(t=35^0)$ C) μm	$I(t=40^0)$ C) μm	$I(t=45^0)$ C) μm	$I(t=50^0)$ C) μm
470	0.37	0.39	0.39	0.41	0.43
510	0.59	0.58	0.58	0.56	0.55
550	1.23	1.22	1.21	1.2	1.2
590	2.72	2.72	2.71	2.7	2.68
630	1.71	1.71	1.7	1.69	1.68
670	2.79	2.76	2.77	2.75	2.75

Tab (5-1) les valeurs de l'intensité en fonction de la température pour les différentes Longueurs d'ondes

5-4-2. Pour l'échantillon SnO₂ :

λ (nm)	$I(t=30^0)$ C) μm	$I(t=35^0)$ C) μm	$I(t=40^0)$ C) μm	$I(t=45^0)$ C) μm	$I(t=50^0)$ C) μm
470	0.130	0.130	0.125	0.130	0.140
510	0.125	0.130	0.135	0.140	0.135
550	0.190	0.205	0.210	0.205	0.210
590	0.690	0.675	0.680	0.715	0.720
630	0.410	0.420	0.415	0.420	0.450
670	1.490	1.470	1.460	1.450	01.44

Tab (5-2) les valeurs de l'intensité en fonction de la température pour les différentes Longueurs d'ondes.

5-4-3. Pour l'échantillon de TiO₂ :

λ (nm)	I(t=30 ⁰) C) μm	I(t=35 ⁰) C) μm	I(t=40 ⁰) C) μm	I(t=45 ⁰) C) μm	I(t=50 ⁰) C) μm
470	0.060	0.090	0.100	0.115	0.12
510	0.080	0.070	0.070	0.075	0.080
550	0.285	0.280	0.270	0.260	0.260
590	0.500	0.515	0.570	0.525	0.530
630	0.360	0.360	0.365	0.365	0.370
670	1.370	1.360	1.340	1.290	1.350

Tab. (5-3) : les valeurs de l'intensité en fonction de la température pour les différentes longueurs d'onde.

Les courbes permettant l'interprétation des résultats enregistrés dans les tableaux ci-dessus sont représentées par les figures qui suivent.

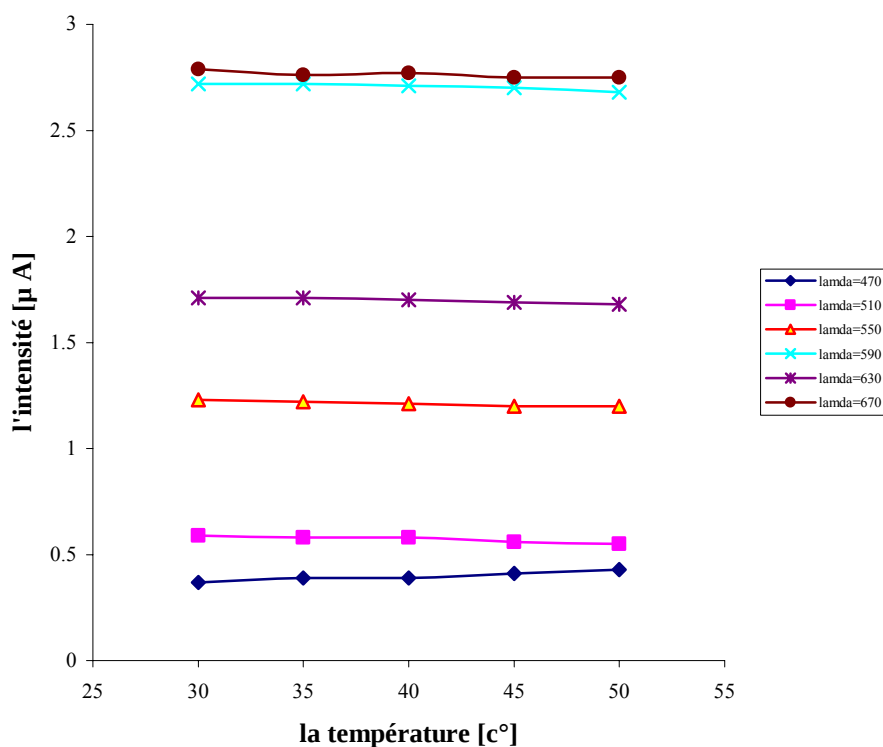


Fig. (5-3) : Variation de l'intensité en fonction de la température pour l'échantillon (1) de SnO₂

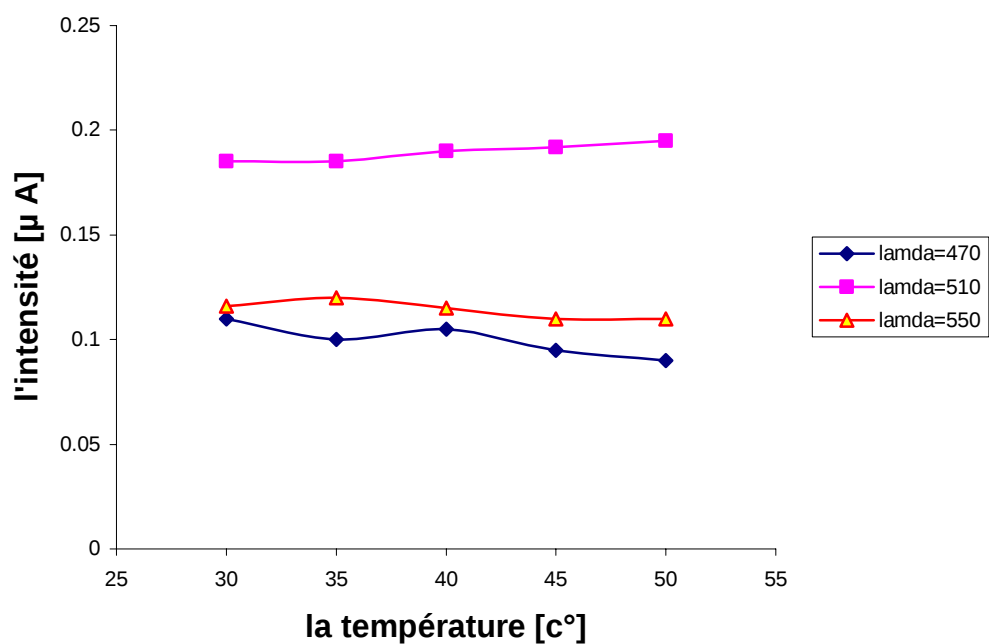


Fig. (5-4) : la variation de l'intensité en fonction de la température pour l'échantillon (2) de SnO₂

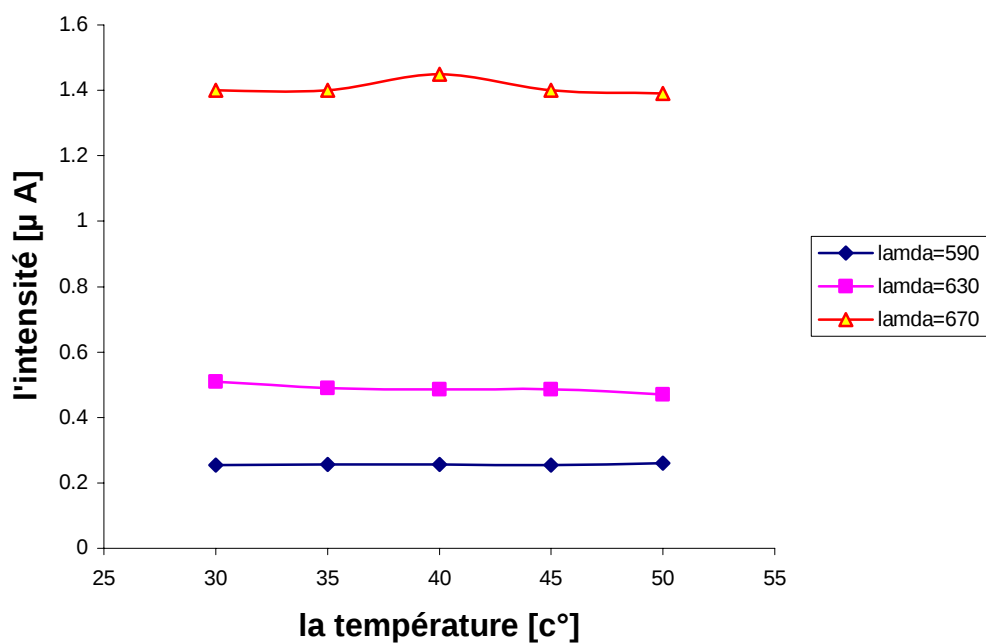


Fig. (5-5) : la variation de l'intensité en fonction de la température pour l'échantillon (2) de SnO₂

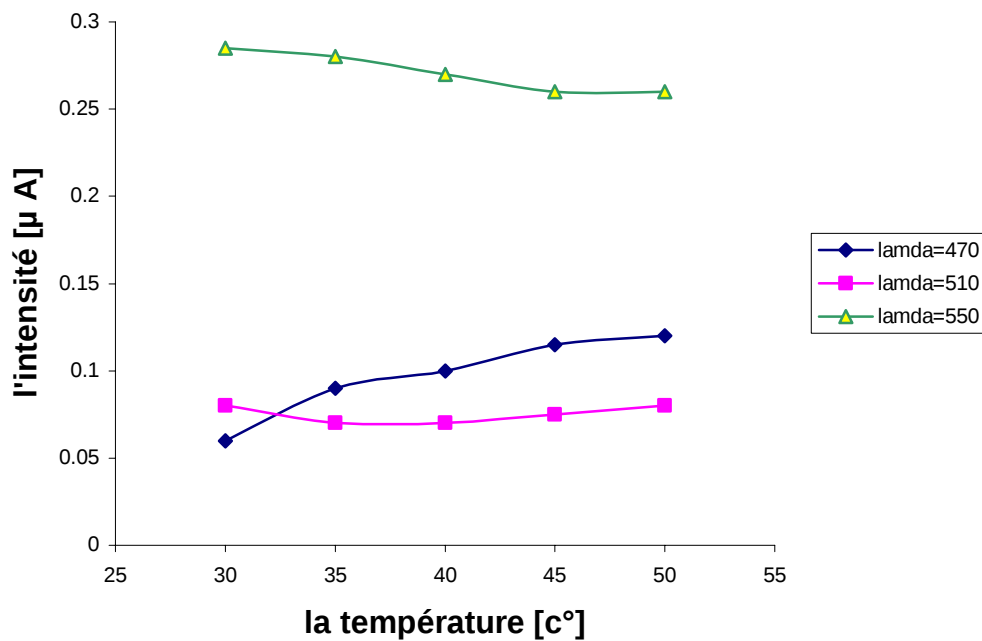


Fig. (5-6) : Variation de l'intensité en fonction de la température pour l'échantillon de (TiO_2)

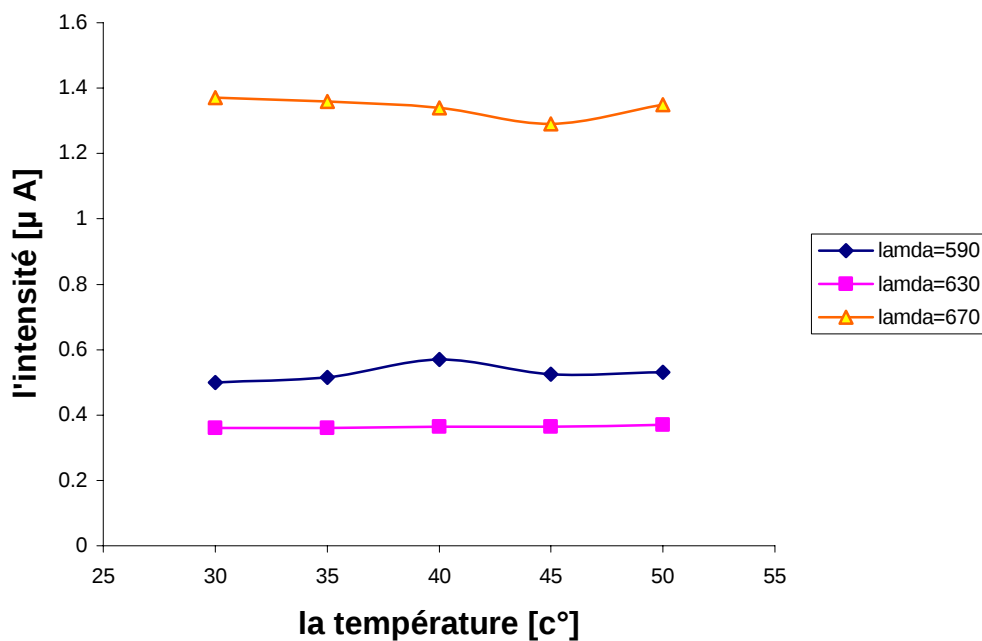


Fig. (5-7) : Variation de l'intensité en fonction de la température pour l'échantillon de (TiO_2)

5-5. Interprétations :

D'après les figures précédentes, on constate les remarques suivantes :

- Pour le premier échantillon (SnO₂) ; on remarque que l'intensité décroît faiblement au fur et à mesure que la température augmente, figures (5-3) et (5-4).

- Pour le deuxième échantillon (SnO₂) ; on a deux allures différentes :

Dans le premier cas on voit une croissance de l'intensité en augmentant la température pour les longueurs d'ondes ($\lambda=470$ nm, $\lambda=550$ nm, $\lambda=590$ nm; $\lambda=630$ nm).

- Dans le deuxième cas ou ($\lambda=670$ nm) on constate une décroissance de l'intensité avec l'augmentation de la température figure (5-4) et (5-5).

- Pour l'échantillon (TiO₂) ; on constate aussi la même remarque que le deuxième échantillon.

Dans le premier cas on voit une croissance de l'intensité en fonction de l'augmentation de la température pour les longueur d'onde ($\lambda=470$ nm, $\lambda=590$ nm, $\lambda=630$ nm).

Dans le deuxième cas ou ($\lambda=550$, $\lambda=670$ nm), on constate une décroissance de l'intensité avec L'augmentation de la température figure (5-6) et (5-7).

On peut en conclure, qu'il n'y a pas d'influence de la température sur les couches minces de SnO₂ et TiO₂ dans le visible (dans la région de Sétif).

5-6. Milieux effectifs :

5-6-1. Introduction :

Nous avons supposé jusqu'à maintenant que nos milieux étaient homogènes, mais que se passe-t-il lorsqu'un milieu est composé de deux phases distinctes.

On a utilisé un logiciel Sentech de telle sorte à étudier le comportement des milieux effectifs (sans et avec oxydation).

5-6-2. Caractérisation d'une couche de platine Pt déposée sur un substrat de Si₃N₄ :

Avant de caractériser la couche de Pt déposée sur un substrat de Si₃N₄, on caractérise d'abord le substrat pour différents cas, précisément l'effet de l'oxydation, l'opération de simulation sera effectuée pour quatre échantillons mentionnés dans le tableau (1.1) :

Echantillon	Nature de substrat	Mode
I	Substrat de Si ₃ N ₄	Sans oxydation
II	Substrat de Si ₃ N ₄	oxydation à une température de 1100 ° C
III	Couche de platine sur un substrat Si ₃ N ₄	Sans oxydation
IV	Couche de platine sur un substrat Si ₃ N ₄	Oxydation à une température de 1100°C

Tab. (5-6-1) : Les échantillons utilisés au cours de la simulation.

Avant de présenter les mesures déterminées par simulation, on doit d'abord représenter les mesures expérimentales de Δ et ψ pour une série de trois mesurages à un angle d'incidence de 70° dont les résultats sont collectés dans le tableau (1.2).

	Echantillon I			Echantillon II			Echantillon III			Echantillon IV		
ψ (°)	20.5	19.3	19.5	22.5	23.5	22	32	31.5	32.5	20.4	22.6	22
Δ (°)	335	338	338	308	315	315	88	85	85	335	300	298

Tab. (5-6-2) : Valeurs de ψ et Δ déterminées expérimentalement.

5-7. Simulation :

5-7-1. Echantillons I et II :

Pour la caractérisation du substrat de Si₃N₄, on a choisi deux modèles théoriques qui nous permettent d'expliquer les valeurs obtenues expérimentalement, représentées par la figure (5-7-1), de même, pour l'échantillon II qui représente le cas de l'oxydation du substrat.

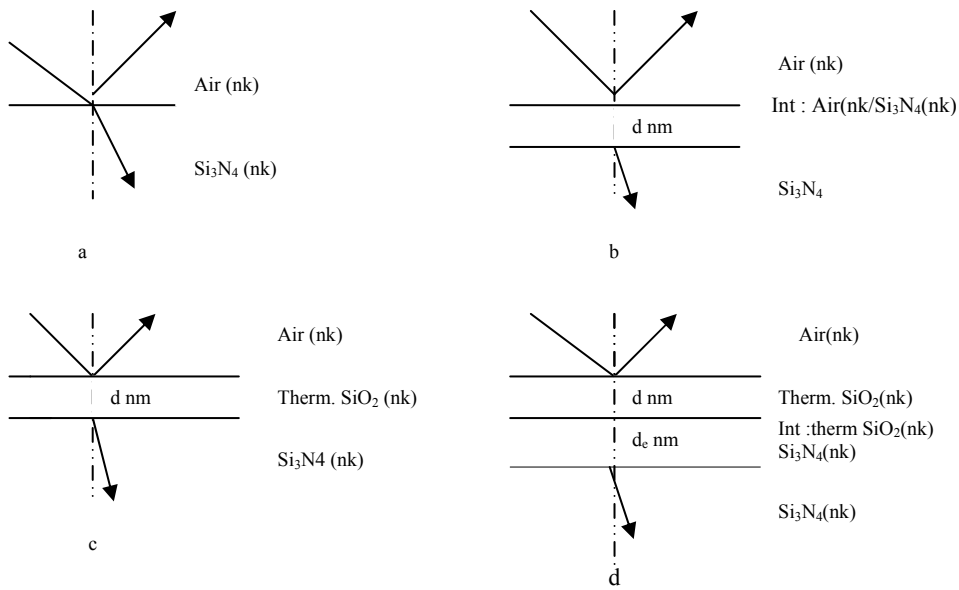


Fig. (5-7-1) : Possibilités de modèles théoriques de la structure des couches.

5-7-2. Résultats :

Les résultats obtenus par simulation représentés précédemment déterminent la variation de Δ et ψ en fonction de l'angle d'incidence.

Les courbes représentées dans la figure (5-7-2) sont obtenues pour des épaisseurs de couches pour chaque structure proposée.

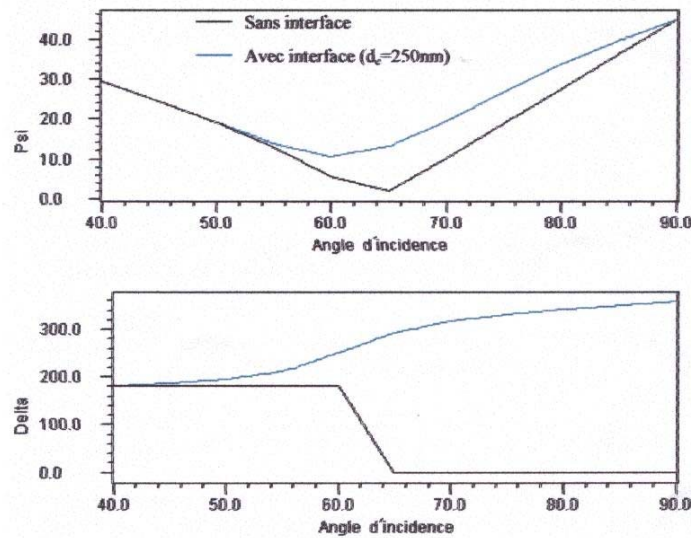


Fig. (5-7-2) : Variation de Δ et ψ en fonction de l'angle d'incidence.
Echantillon I {(a), (b) sans et avec interface}.

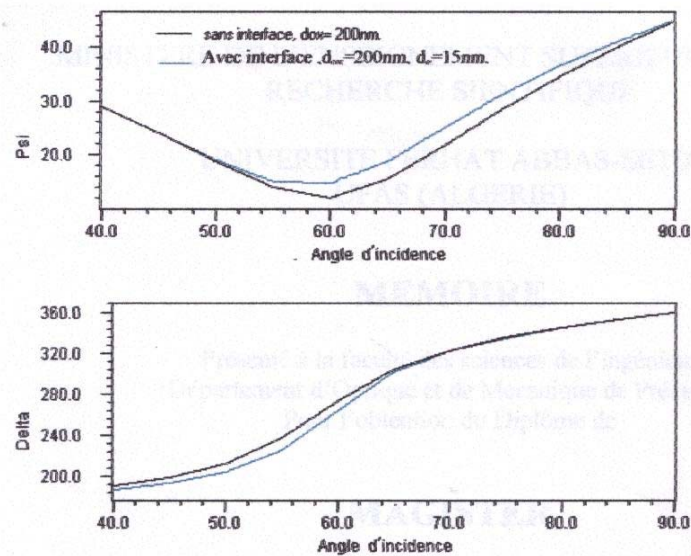


Fig. (5-7-3) : Variation de Δ et ψ en fonction de l'angle d'incidence.
Echantillon II {(c), (d) sans et avec interface}.

Pour le modèle de la figure [(5-7-2), (b)], l'épaisseur de la couche effective (air/ Si_3N_4) s'étale de 200 nm à 250 nm avec une fraction volumique variant de 60% à 65%. Les valeurs enregistrées représente une épaisseur de 250 nm pour une fraction volumique de 60%, ce qui donne un indice de réfraction effectif de $n_e = 1.375$ et un coefficient d'absorption effectif $k_e = 0$. L'épaisseur de la couche d'oxyde de 200 nm est représentée dans la figure [(5-7-3), (c)], par contre, la figure [(5-7-3), (d)] représente une épaisseur de la couche de 200 nm mais l'épaisseur de la couche effective ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$) est $d_e = 15$ nm avec un indice de réfraction effectif $n_e = 1.648$ et un coefficient d'absorption $k_e = 0$ pour une fraction volumique 60%.

5-7-3. Echantillon III et IV :

Le modèle théorique proposé pour le cas des échantillons III et IV est représenté par la figure (5-7-4).

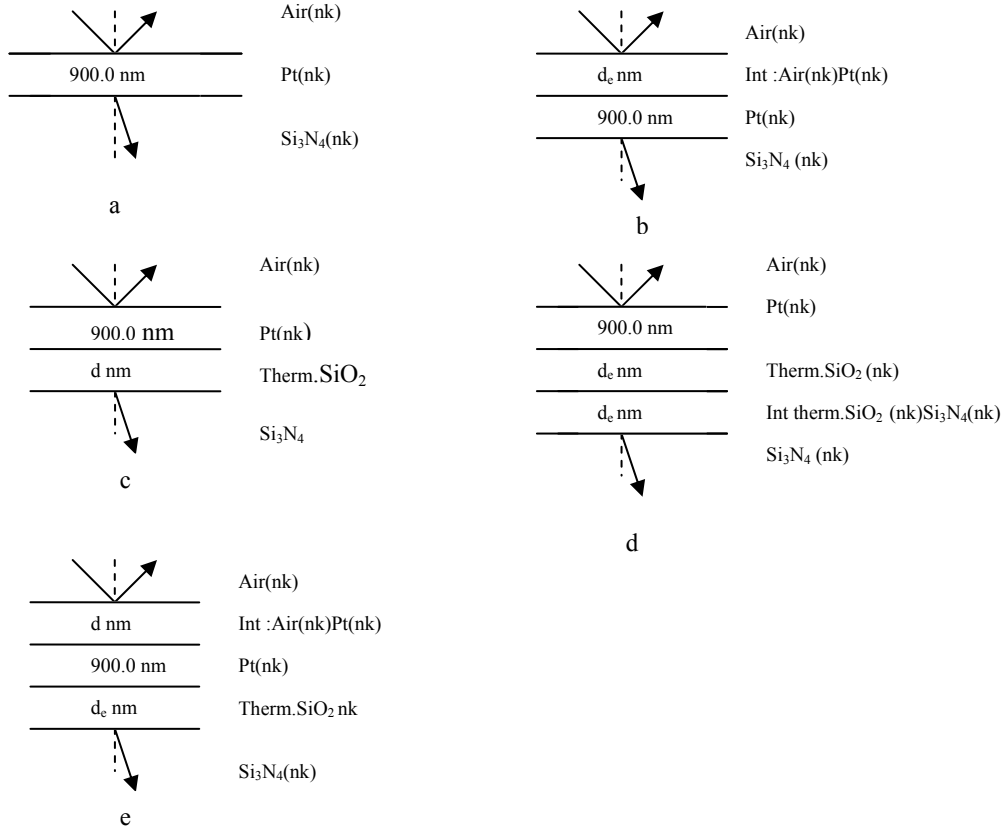


Fig. (5-7-4) : Modèle théorique de la structure de couche
Echantillon III {(a), (b) sans et avec interface}.
Echantillon IV {(c), (d) sans et avec interface}.

5-7-4. Résultats :

Les valeurs de ψ et Δ enregistrées par simulation en faisant varier l'angle d'incidence pour chaque modèle sont représentées par la figure [(5-7-5), (5-7-6)].

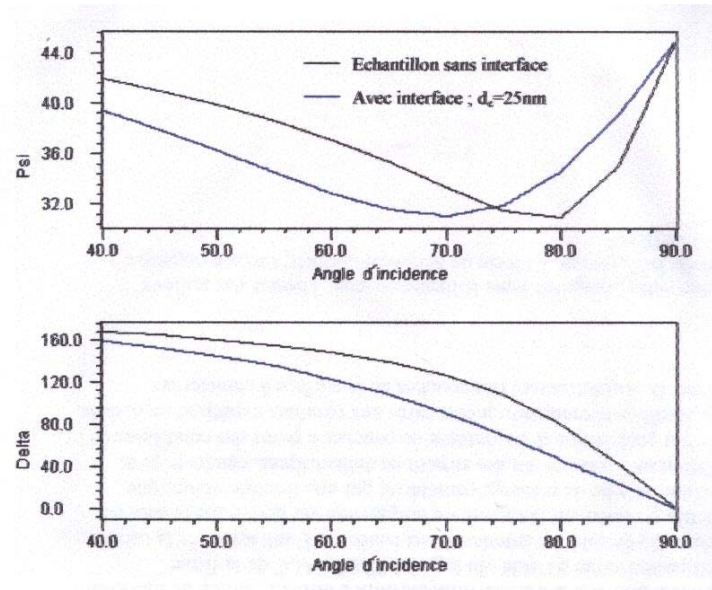


Fig. (5-7-5) : Variation de ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence.
Échantillon III {(a), (b) sans et avec interface}.

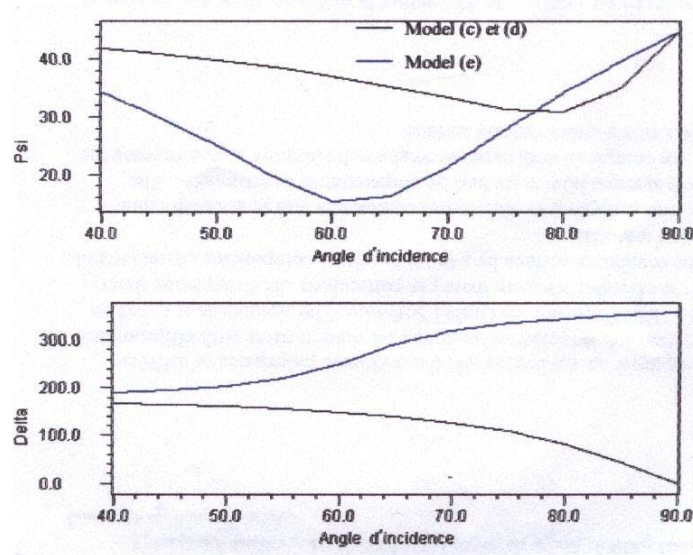


Fig. (5-7-6) : Variation de ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence.
Échantillon IV {(c), (d) sans et avec interface}.

Cette représentation des courbes est faite pour des épaisseurs de couches bien déterminées. L'épaisseur de la couche d'interface (air/Pt) figure [(5-7-5), (b)] de l'échantillon III est prise dans un intervalle allant de 20 nm jusqu'à 30 nm avec une fraction volumique variant de 60% à 75% ; pour notre travail, le choix de l'épaisseur est focalisé sur une épaisseur de 25 nm pour une fraction volumique égale à 65%. La simulation pour la couche d'oxyde est prise dans un intervalle allant de 100 nm à 200 nm est représentée dans la figure [(5-7-6) (c)]. La figure [(5-7-6), (d)] représente une épaisseur de la couche d'oxyde égale à 150 nm, mais, l'épaisseur de la couche d'interface ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$) varie de 20 nm à 150 nm. La couche d'interface proposée est celle de l'interface (air/platine) dont l'épaisseur est choisie dans un intervalle de 150 nm à 200 nm avec une fraction volumique variant de 70% à 80% est représentée par la figure [(5-7-4), (e)].

Ces valeurs ont été choisies pour se rapprocher plus des valeurs expérimentales.

5-7-4. Sans interface :

a. Echantillon I

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	29.278	24.520	18.981	12.658	5.599	2.095	10.277	18.782	27.464	36.221	45
Δ (°)	180	180	180	180	180	0	0	0	0	0	0

b. Echantillon II

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	28.804	23.989	18.922	14.914	14.632	18.855	25.018	31.135	36.460	40.969	45
Δ (°)	187.358	193.102	203.778	225.216	300.439	303.790	322.439	334.892	344.436	352.536	360

c. Echantillon III

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	41.913	41.000	39.917	38.634	37.115	35332	33.331	31.456	31.025	35.070	45.000
Δ (°)	168.686	165.173	160.871	155.517	148.682	139.620	126.992	108.396	80.383	42.211	0

L'échantillon IV a les mêmes valeurs que l'échantillon précédent.

5-7-5. Avec interface :

a. Echantillon I

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	29.269	24.518	19.146	13.741	10.551	13.109	19.558	26.785	33.546	29.563	45
Δ (°)	182.593	186.62 2	194.67 9	212.047	249.275	292.667	317.043	331.135	341.692	351.040	360

b. Echantillon II

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	28.991	24.158	18.827	13.903	12.020	15.458	21.769	28.465	34.597	40.020	45
Δ (°)	187.358	193.102	203.778	225.216	261.684	300.439	321.638	334.628	344.249	352.415	360

c. Echantillon III

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	39.368	37.875	36.248	34.555	32.931	31.634	31.095	31.907	34.590	39.185	45
Δ (°)	158.977	152.494	144.621	134.996	123.133	108.468	90.571	69.613	46.692	23.254	0

d. Echantillon IV

Pour le modèle de la figure (5-7-4), les résultats trouvés sont les mêmes que ceux trouvés pour l'échantillon III sans interface.

Pour l'échantillon IV du modèle (e) de la figure (5-7-4).

Φ (°)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Ψ (°)	34.010	29.933	24.925	19.466	15.446	16.156	21.321	27.797	34.016	39.684	45
Δ (°)	188.561	194.488	204.251	221.315	251.712	291.028	319.241	319.241	345.970	353.559	360

5-8. Discussion et interprétation :

Les valeurs obtenues par simulation pour le modèle de la figure [(5-7-1), (a)] sont loin d'expliquer les valeurs expérimentales, contrairement, au modèle proposé par la figure [(5-7-1), (b)] avec interface, où, la variation du paramètre ellipsométrique Δ est plus remarquable que le premier cas, représentant ainsi, le cas d'une surface idéale (sans interface). Cette

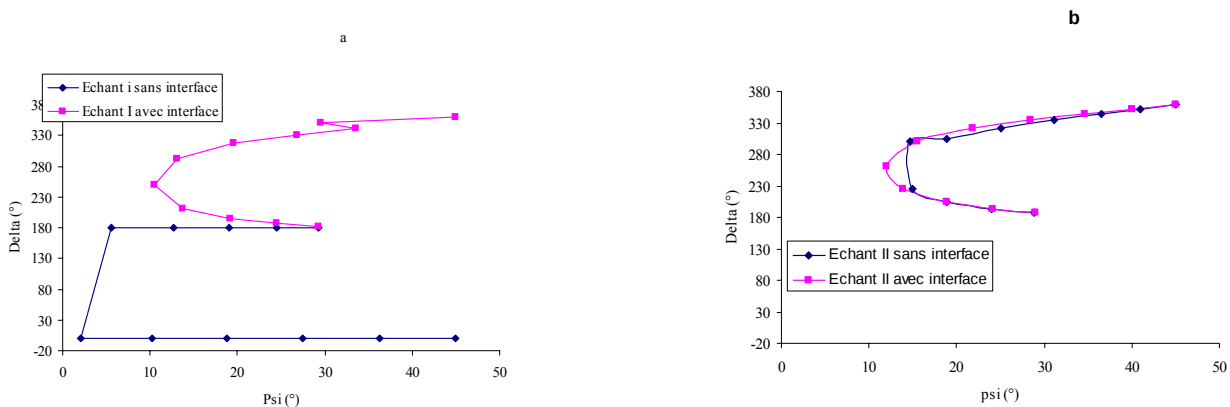
variation est plus remarquable dans la courbe (1. (a)) qui représente la variation de Δ en fonction de ψ . Les valeurs des paramètres ellipsométriques du modèle avec interface (couche rugueuse) sont proches à celles déterminées expérimentalement courbe (5-7- 8 (b)), d'où, on peut dire, que la microstructure de la couche de l'échantillon I est celle de la figure (1.1 (b)), où, l'épaisseur de la couche rugueuse est de l'ordre de 250 nm, avec, un indice de réfraction effectif $n_e = 1.375$. Pour le cas d'oxydation du substrat figure (5-7-1(c), (d)), il n'y a pas de différence dans la variations des paramètres ellipsométriques pour les deux cas illustrées par la courbe (5-7-2 (b)), sans et avec interface, ce résultat est confirmé par la courbe (5-7-7 (c)), donc l'échantillon II peut être représenté par la microstructure de couche du modèle avec interface figure (5-7-4, (b)). On a remarqué aussi, que la structure de couche (échantillon II, sans interface), n'est pas influencée par la couche d'oxyde que pour des épaisseurs se trouvant dans un intervalle allant de 200 nm à 250nm, hors cet intervalle, les résultats obtenus sont similaires à celles de l'échantillon I.

La caractérisation d'une couche de platine (Pt) déposée sur un substrat Si₃N₄, nous donne les résultats de simulation représentés par la courbe (1. 6), pour les deux cas.

La courbe (1.6, (a)), représente la courbe de simulation du modèle sans et avec interface (figure (5-7-4, (a), (b))), cette courbe montre que l'angle de Brewster est 80° pour le modèle sans interface et de 70° pour le modèle avec interface. Les valeurs éllipsométriques déterminées de la simulation sont représentées dans la courbe (5-7-7, (b)), où, on remarque que les deux courbes sont superposées à l'exception des valeurs enregistrées pour un angle de 70°.

Pour le cas d'existence d'une couche d'oxyde (SiO₂ therm), modèle de la figure (5-7-4, (c), (d) et (e)) , les résultats de simulation ont montré que la couche d'oxyde (modèle c) donne les mêmes résultats que l'échantillon III du modèle sans interface quelque soit l'épaisseur de la couche d'oxyde, de même pour le cas d'interface d'oxyde /Si₃N₄; ce qui nous permis de conclure , que, les couches d'oxyde, malgré leurs existences, n'ont aucune influence sur la variation des paramètres éllipsométriques.

Pour le cas Pt/air, on remarque, un déplacement de la valeur minimal de ψ vers un angle de 60°, représentant l'angle de Brewster. Le paramètre éllipsométrique Δ marque une croissance de ces valeurs, pouvant ainsi atteindre une valeur maximale de 360°. La figure (5-7-7, (d)) illustre clairement la représentation graphique de Δ en fonction de ψ . Pour un angle de 70° et à partir des valeurs de ψ et Δ la courbe (5-7-8)), on peut dire, que, les microstructures qui peuvent être exprimées par les valeurs de ψ et Δ expérimentalement sont celles du modèle de la figure (5-7-4, (b) et (e)), pour l'échantillon III et IV respectivement.



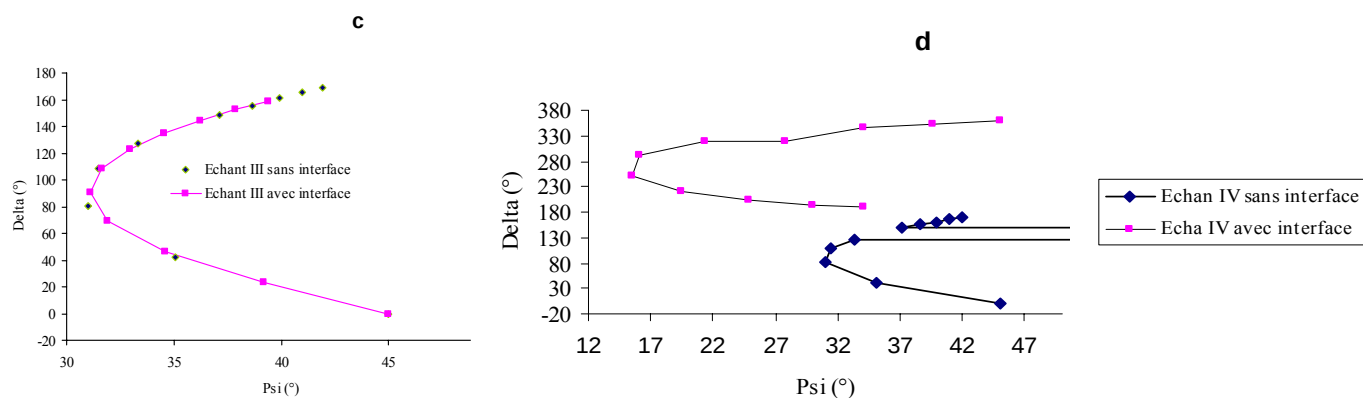


Fig. (5-7-7) : Variation de Δ en fonction de ψ , [(a) et (b), échantillon I et III sans et avec interface], [(c) et (d), échantillon II et IV, avec et sans interface].

A partir de ces mesures, on donne les valeurs de Δ et ψ pour un angle d'incidence de 70°, afin de faire une comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées, dont les résultats sont collectés dans les tableaux suivants :

Sans interface				Avec interface					
E I	E II	E III	E IV	E I	E II	E III	E IV		
							Fig	Fig	
10.277	25.018	33.331	33.331	19.558	21.769	31.095	33.331	21.321	
0	322.439	126.992	126.992	317.043	321.638	90.571	126.992	319.241	
									Ψ (°)
									Δ (°)

Tab. (1.4): Valeurs de simulation des paramètres ellipsométriques ψ et Δ .

La représentation graphique de ces paramètres est illustrée par la figure suivante fig. (1. 8).

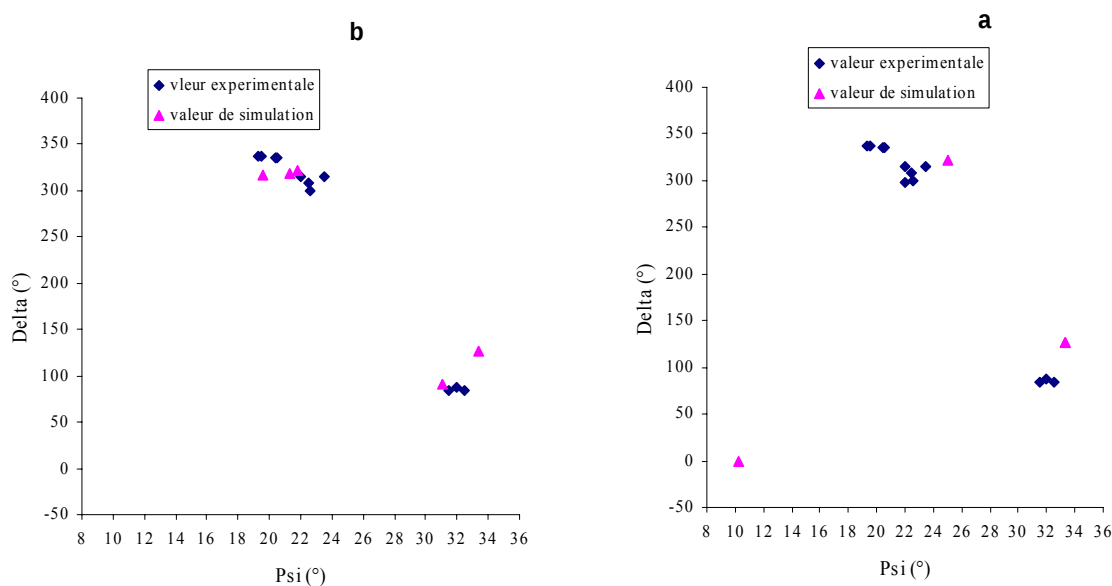


Fig. (5-7- 8) : Variation de Δ en fonction de ψ pour un angle d'incidence de 70°. a- sans interface, b- avec interface.

5-9. Effet de traitement de surface du verre sur les performances optiques des couches minces diélectriques :

5-9-1. Introduction :

Dans la production des éléments optiques, les surfaces de ces composants sont traitées par polissage mécanique, par nettoyage et subissent ensuite un revêtement.

La préparation de la surface superficielle des échantillons avant dépôt est d'une grande importance puisque d'une part les propriétés des couches minces déposées doivent être reproductibles et d'autre part les couches doivent adhérer au substrat. Les couches diélectriques sont stables, adhérentes et caractérisées par leur faible coefficient d'absorption, contrairement aux couches minces métalliques. Cependant, les caractéristiques de ces couches (surtout l'indice de réfraction et l'épaisseur géométrique) doivent être définies et reproductibles.

Dans cette présente étude, on montre les effets de traitement de surfaces du verre sur les performances optiques des couches minces diélectriques.

Les propriétés des couches minces diélectriques, surtout les propriétés optiques et mécaniques, sont influencées par le traitement mécanique (polissage) et par le mode de préparation des surfaces optiques. Les différents défauts de surface sont présentés sur la Figure (5-9-1) qui sont dus principalement au polissage mécanique et le nettoyage des substrats avant le dépôt. Le mauvais polissage provoque de grandes rugosités qui ont pour effet des pertes importantes de lumière par diffusion et la croissance des nodules dans la couche mince due aux aspérités de surface et aux résidus de la suspension aqueuse de polissage.

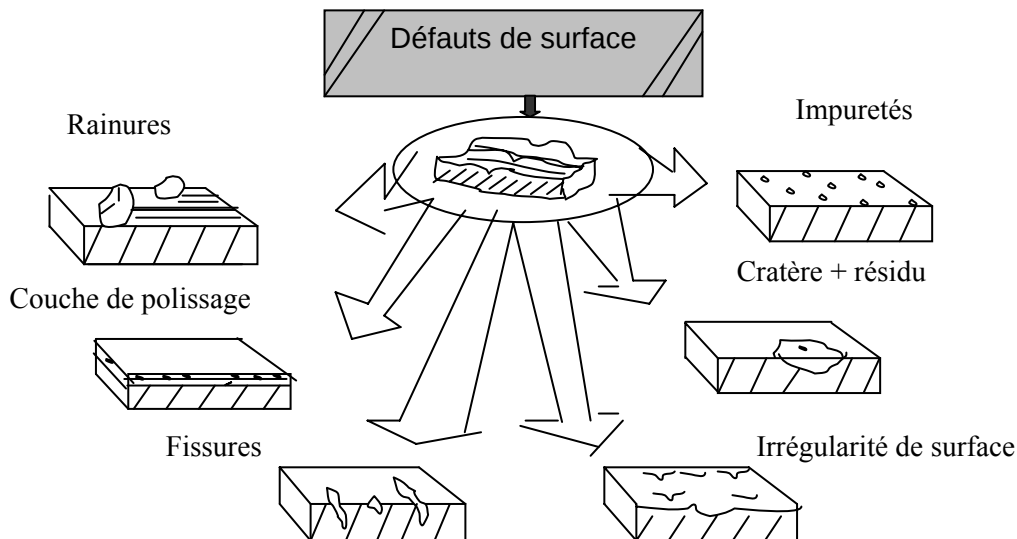


Fig. (5-9-1) : Différents défauts des états de surface.

Il a aussi pour conséquence l'apparition des impuretés dans la couche même [1], comme le montre le modèle présenté sur la figure (5-9-2). Le nettoyage impropre peut également nuire aux propriétés des couches suite aux impuretés absorbées et les résidus de nettoyage qui peuvent entrer dans la constitution de la couche [2].

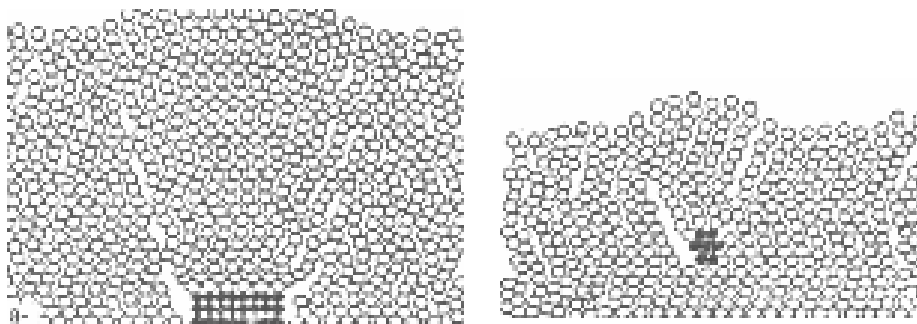


Fig. (5-9-2) : Simulation de l'aspérité de surface du substrat (a), d'une impureté de revêtement (b).

5-10. Partie expérimentale :

5-10-1. Préparation des échantillons :

Les échantillons cylindriques de dimensions 40mm x 6mm sont en verre optique de type Crown (BK7) et Flint (SF10).

Ces échantillons sont traités par doucissage avec différentes fractions d'alumine puis par polissage en utilisant un polissoir et un agent à polir en suspension.

- Les différents polissoirs et agents à polir utilisés sont :

a- Polissoir : poix et feuille de polyuréthane.

b- Agent à polir : rouge à polir FeO_2 (32 et 19) et oxyde de Cérium CeO_2 .

- Le nettoyage est effectué par un solvant (éthanol) et un tissu optique.

- Le dépôt des couches minces diélectriques d'oxyde de titane en poudre (TiO_2 , $n= 2,38$) est réalisé par la méthode de l'évaporation sous vide.

Les conditions de dépôt (pression, vitesse d'évaporation...) sont maintenues constantes au cours des expériences pour éviter leurs influences. Les couches sont déposées sur la moitié des substrats pour pouvoir comparer les mesures de l'échantillon nu et de la couche déposée.

Les mesures du facteur de transmission ont été effectuées par le spectrophotomètre type M40 et les valeurs de la lumière diffusée ont été obtenues à l'aide de la méthode de diffusion par la sphère de Coblentz (R.F.A).

5-11. Résultats et discussion :

5-3-1. Analyses par AES, MEB et MicroProfiler :

Les échantillons traités par polissage sont analysés par Auger (Auger Electron Spectroscopy), MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et par microprofilier "Nanoaspect 3D".

En plus de la détection des formateurs du verre comme le Si, Ba, K, B, l'examen en AES de la surface superficielle du verre poli montre, une forte contamination en S, C, Ce et Fe. La présence du fer s'observe jusqu'à 2 nm de profondeur (fig.5-9-3).

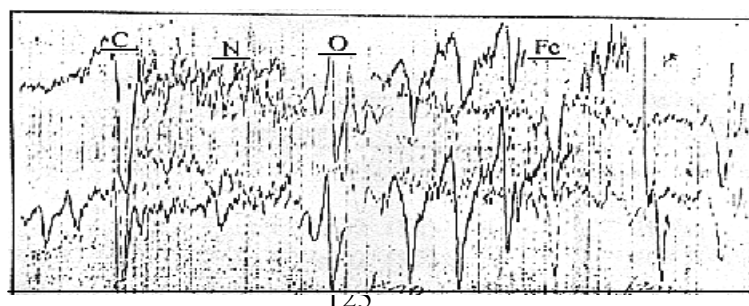


Fig. (5-9-3): Profil de l'AES des surfaces du verre polies

Le Fe et le Ce sont les résidus des oxydes polissant qui ont pénétré dans les creux et les fissures provoquées par l'action mécanique, chimique et thermique des grains abrasifs en suspension sur du verre lors du procédé de polissage. La teneur du fer est d'une valeur inférieure à 1 % pour l'agent à polir 10/6 et comprise entre 0-10% pour l'agent à polir 32. L'observation au microscope électronique MEB Figure(5-9-4) montre aussi que les échantillons polis présentent des défauts et des imperfections de polissage (rainures, cratères, résidus...) et ceux du milieu (poussière...) et des cavités avec des perturbations non typique sur toute la surface de l'échantillon , ce qui confirme l'examen de AES.

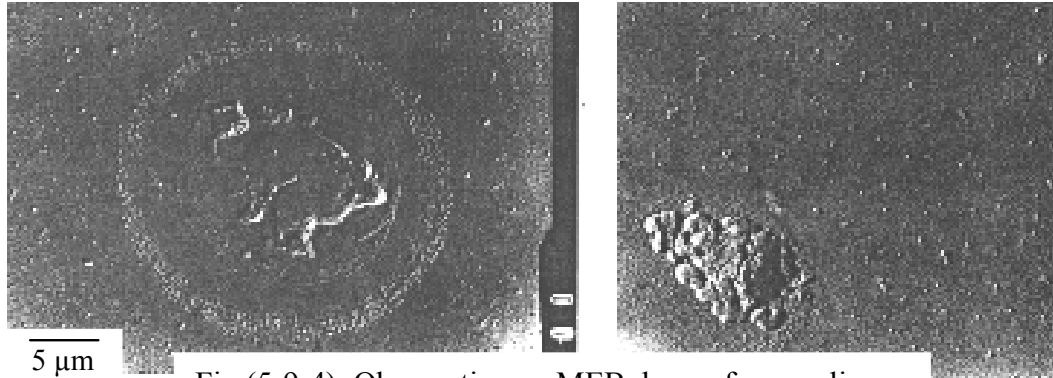


Fig.(5-9-4): Observation au MEB des surfaces polies

Les surfaces du verre optique traitées par polissage montrent également des crêtes, des aspérités et des creux, comme le montre la figure (5-9-5), par le profilomètre manométrique à 3 dimensions.

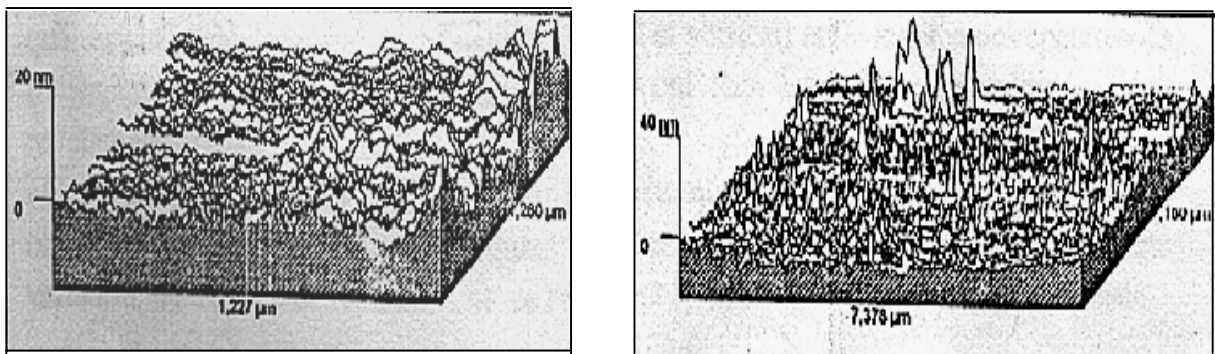


Fig. (5-9-5) : Aspect et profil nanométrique d'une surface de verre usinée par polissage.

5-11-1. Mesures de la lumière diffusée et transmission de lumière :

5-11-1-1. Les mesures de la lumière diffusée montrent, d'après le tableau (5-9-1), la différence des échantillons polis avec différents polissoirs et agent à polir.

N° de série	Verre	lumière diffusée (TIS)	
		Substrat	couche TiO ₂ ($\lambda/2$)
A 1	BK7	$2,7. 10^{-5}$	$7,1. 10^{-5}$
A 2	BK7	$6,9. 10^{-5}$	$1,5. 10^{-4}$
N 1	BK7	$3,1. 10^{-5}$	$1,2. 10^{-4}$
N 2	BK7	$9,2. 10^{-5}$	$3,4. 10^{-4}$
B 1	SF10	$1,2. 10^{-4}$	$2,6. 10^{-4}$
B 2	SF10	$2,8. 10^{-4}$	$3,5. 10^{-4}$
C1	BK7	$5,4. 10^{-3}$	$1,7. 10^{-2}$

Tab. (5-9-1) : Lumière diffusée des échantillons polis et revêtus.

Ces valeurs mettent en évidence l'influence des différents polissoirs sur les états de surface des verres optiques lors du procédé de polissage.

Pour les couches $\lambda/2$ de TiO₂, l'inter-corrélation entre deux interfaces de la couche est approximativement la même, c'est à dire que la couche reproduite suit la forme exacte de la surface du substrat incluant les impuretés et les défauts. La micro-irrégularité de la surface détermine les pertes de lumière par diffusion. Des études ont été faites pour mettre en évidence la relation qui existe entre la surface du substrat et la couche déposée.

D'après Roche [3], le degré de corrélation entre les interfaces décroît avec la diminution de la rugosité de surface. Ce résultat est valable quelle que soit l'épaisseur de la couche et pour une rugosité de surface donnée, le degré de corrélation décroît lentement avec la croissance de la couche.

5-11-1-2. Le graphe de la figure. (5-9-6) présente les valeurs spectrophotométrie de transmission des différents échantillons polis. Les couches obtenues par le Specord M40 montrent qu'il existe un déplacement de maxima (horizontal et vertical) et de minima des différents échantillons qui ont subi les mêmes conditions de revêtement. Cette différence est due principalement aux inhomogénéités de structures à l'interface [4,5], observées précédemment, provoquant ainsi des pertes de lumière par diffusion et une variation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur géométrique de la couche déposée.

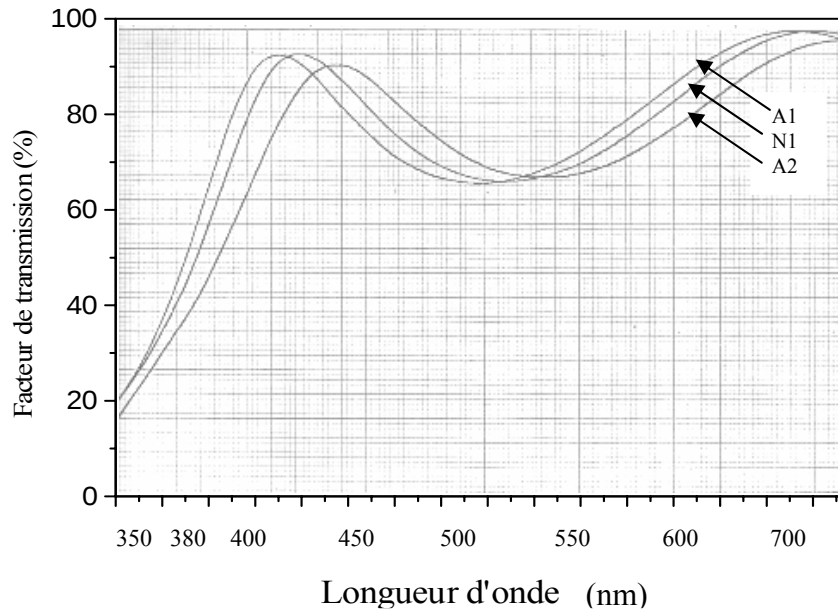
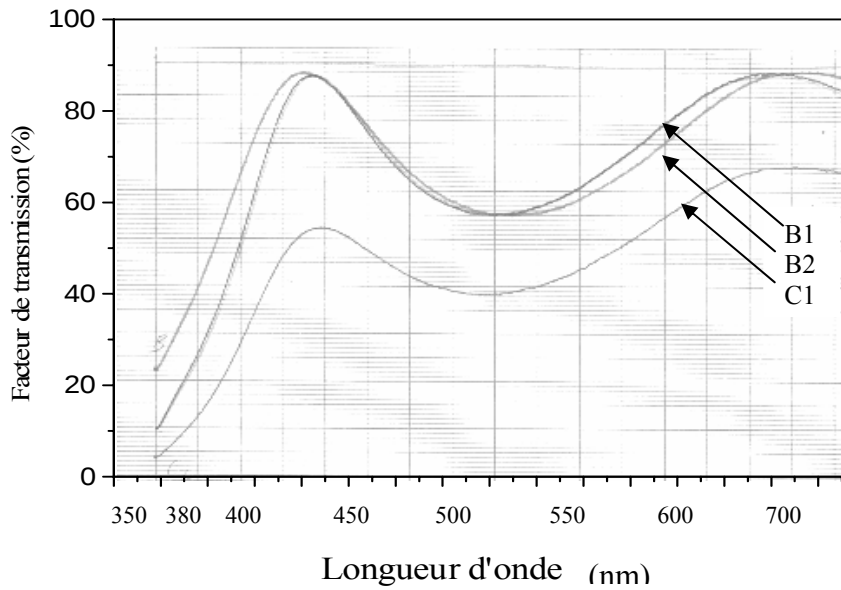


Fig.(5-9-6): Spectre de transmission des couches $\lambda/2$ de TiO₂ des différents échantillons polis



Pour la détermination des paramètres optiques, il suffit de déterminer les maxima de transmission qui correspondent à :

$$2n_1d \cos\varphi_1 = m\lambda \quad (5.1)$$

Et les minimas correspondent à:

$$2 n_1 d \cos \varphi_1 = (k-1/2)\lambda \quad (5.2)$$

Avec :

k : l'ordre de maxima ou de minima.

d : l'épaisseur géométrique de la couche.

λ : est la longueur d'onde.

La méthode utilisant les enveloppes entourant la courbe de transmission permet de déterminer les propriétés optiques tels que l'indice de réfraction réelle n_1 et le coefficient d'absorption k_1 de la couche déposée. Pour la détermination des indices, deux positions de maxima de transmission sont considérées, les longueurs d'ondes sont lues directement sur les courbes.

La couche mince déposée est supposée être un film homogène et uniforme d'indice complexe,

$$\bar{n} = n_1 - jk_1. \quad (5.3)$$

En considérant la transmission pour les trois interfaces (air-couche), (couche-substrat), (substrat-air), pour une incidence normale et en négligeant l'influence des phases et des interférences dans le substrat, le facteur de transmission est donné par:

$$T = 16 n_1^2 n_2 e^{-\alpha d} / [(n_1+1)^3 (n_1+n_2^2) - 2(n_1^2-1)(n_1^2-n_2^2) e^{-\alpha d} \cos \beta + (n_1-1)^3 (n_1-n_2^2) e^{-2\alpha d}] \quad (5.4)$$

Avec: $\alpha = 4\pi k / \lambda$ $\beta = 4\pi n_1 d / \lambda$

En désignant :

$$A = 16 n_1^2 n_2, \quad B = (n_1+1)^3 (n_1+n_2^2),$$

$$C = 2(n_1^2-1)(n_1^2-n_2^2), \quad D = (n_1-1)^3 (n_1-n_2^2)$$

On écrit pour T:

$$T = A e^{-\alpha d} / (B - C e^{-\alpha d} \cos \beta + D e^{-2\alpha d})$$

En considérant les enveloppes entourant la courbe de transmission, reliant les maxima et les minimas, comme fonctions continues de la longueur d'onde, on obtient:

- Pour les maxima:

$$T_M = A e^{-\alpha d} / (B - C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d})$$

- Pour les minimas:

$$T_m = A e^{-\alpha d} / (B + C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d})$$

En posant:

$$N = 2 n_2 [(T_M - T_m) / T_M \cdot T_m] + (n_2^2 + 1) / 2$$

On aura pour la partie réelle de $\bar{n}$:

$$n_1 = [N + (N^2 - n_2^2)^{1/2}]^{1/2}$$

Le tableau 2 illustre les résultats de calcul de l'indice de réfraction de la couche en fonction du mode de traitement par polissage, et par conséquent de la rugosité de surface.

N° de série	Indice de la couche déposée n_2
A 1	2.807734
A 2	2.607367
N 1	2.680507
B 1	3.292653
B 2	3.044399
C1	3.502890

Tab. (5-9-2) : Indice de réfraction de la couche mince de TiO₂

Les valeurs d'indice de réfraction de la couche déposée et de transmission de la lumière ne sont pas reproductibles et montrent l'influence du traitement du substrat par polissage sur les propriétés optiques essentielles. Les substrats sont sensibles aux effets de la nature de polissoir, de l'agent à polir et également du temps de polissage.

5-12. Conclusion :

A partir de ces constatations, on peut affirmer que l'existence des imperfections micro-géométriques et des défauts microscopiques (résidus, cratères, impuretés, rainures...) ainsi que la couche de polissage dont l'indice est inférieur à celui du verre, dus au procédé de polissage du verre [6.7], diminuent la performance spectrale de la couche déposée (transmission de lumière et indice de réfraction).

Cette étude est penchée sur l'influence du traitement de surface sur les propriétés des couches minces optiques. Mais les propriétés mécaniques (adhérence, dureté...) et électriques sont probablement influencées par l'effet de traitement de polissage et de nettoyage puisque, comme présenté sur le modèle de simulation d'aspérité et d'impureté dans la couche, la densité et la porosité de la couche sont modifiées.

Cette modification entraîne des dislocations et la formation des écailles de la couche à long terme. Par conséquent toutes les propriétés de ces couches minces seront également modifiées.

5-13. Références:

- 1- K.H.Guenther, Applied Optics, Vol 20 N° 6 (1981)
- 2- H.B.Beach, Proc. Spie, Vol 386 (1988)
- 3- P.Roche et al, JOSA, Vol 1, N° 10 (1984) pp1028-1031
- 4- K.H.Guenther, Proc. Spie, Vol 346, (1982)

- 5- H Wang, Optical Engineering, Vol 32, N° 11, Nov (1993).
- 6- D.Bouزيد, S.Bouزيد, Glass technology, Vol 38, N°1 (1997), pp 18-21.
- 7- S.Bouزيد, N.Bouaouadja, Jour. Eur. Ceram. Soc, Vol 20, (2000), pp 481.

Conclusion générale :

L'objectif premier du présent travail était de caractériser, le dioxyde de titane (TiO_2), le nitrure de titane (TiN) et l'oxynitrure de titane (TiO_xN_y) par voie optique (spectrophotométrie) élaborés par des méthodes de dépôt bien fixées. Cette étude a été rapidement élargie à d'autres points dont le travail principal a été axée sur la détermination des constantes optiques des couches minces par la RT méthode, de façon à posséder une large gamme de connaissance sur les paramètres optiques des matériaux, ce qui a permis d'apporter quelques réponses générales sur ces types de matériaux.

Ainsi, un des résultats majeurs de cette étude est que, quelle que soit les paramètres de données, on peut arriver à faire sortir par un programme de calcul les constantes optiques de n'importe quel matériau qu'on veut étudier.

Pour les couches minces traitées au cours de travail, nous avons étudié le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2), le nitrure de titane (TiN) et le $\text{Pt/Si}_3\text{N}_4$. La caractérisation a été faite par l'ellipsométrie à élément tournant (utilisation de plusieurs longueurs d'onde dans le visible). Parmi les avantages de la méthode proposée, outre sa facilité de mise en œuvre, son étendue de mesure, elle permet aussi la caractérisation des couches ayant un indice de réfraction proche de celui du substrat. Le choix du nitrure de titane est intéressant pour ses propriétés anti-corrosives en plus de celles de l'antireflet. L'oxyde de titane est, quant à lui, très recherché pour ses propriétés de transmission sélective, de réflexion et de durabilité importante. L'oxynitrure de titane atténue considérablement la luminosité du jour (luminosité du soleil). Les résultats enregistrés au cours de cette partie sont d'une grande valeur pour l'étude des couches minces.

Un autre point étudié, est, l'influence de la température (conditions climatiques de la région de Sétif) sur les couches minces. La conclusion tirée, est que, ce paramètre n'a pas une grande influence sur les films.

L'opération de simulation effectuée pour les quatre échantillons ($\text{Pt/Si}_3\text{N}_4$, sans et avec oxydation), nous a permis de mieux caractériser les couches proposées pour ce travail.

Un dernier point était à l'horizon est l'effets de traitement de surface du verre sur les performances optiques des couches minces diélectriques. Mais les propriétés mécaniques (adhérence, dureté...) et électriques sont probablement influencées par l'effet de traitement de polissage et de nettoyage puisque, comme présenté sur le modèle de simulation d'aspérité et d'impureté dans la couche, la densité et la porosité de la couche sont modifiés.

Cette modification entraîne des dislocations et la formation des écailles de la couche à long terme. Par conséquent toutes les propriétés de ces couches minces seront également modifiées.

il serait intéressant de compléter la présente étude par d'autres méthodes de caractérisation et faire la comparaison entre ces dernières. De même, il serait plus judicieux de connaître toutes les conditions de dépôt afin de faciliter la caractérisation des différents échantillons.

Résumé

Le développement prodigieux des lasers à forte puissance ainsi que la forte demande en filtres optiques impose à la technologie de revêtement de surface une parfaite connaissance des paramètres physiques qui déterminent la qualité de la couche mince déposée.

Notre désir est par exemple, qu'un certain taux de lumière soit transmis ou réfléchi avec le minimum de pertes par absorption. Pour faire face à ces exigences, il est nécessaire de connaître à fond les aspects théoriques et pratiques de ces couches minces et de maîtriser parfaitement les technologies de dépôt (adhérence du film, épaisseur, etc....).

Le choix du nitrure de titane est intéressant pour ses propriétés anti- corrosives en plus de celles de l'antireflet. L'oxyde de titane est, quant à lui, très recherché pour ses propriétés de transmission sélective, de réflexion et de durabilité importante. L'oxynitrure de titane atténue considérablement la luminosité du jour (luminosité du soleil).

Ce travail a été axé essentiellement sur la relation entre les paramètres optiques (indice de réfraction, facteurs d'absorption, de transmission et de réflexion) et l'épaisseur de la couche de dépôt. Un programme en Matlab a été mis au point afin de faciliter le calcul mathématique des constantes optiques des couches minces.

L'influence des conditions climatiques de notre région sur les couches minces a été à un des axes principaux de ce travail.

Parmi les avantages de la méthode proposée, outre sa facilité de mise en œuvre, son étendue de mesure, elle permet aussi la caractérisation des couches ayant un indice de réfraction proche de celui du substrat.

Mots-clés :

Transmission, réflexion, couches minces, constantes optiques, influence de la température, méthodes optiques.

ملخص

التطور الهائل لأشعة الليزر ذات الاستطاعة القوية و الطلب الهائل للمصفاة البصري يحتم على تكنولوجيا تغطية سطح المساحات معرفة كاملة للعوامل الفيزيائية التي تثبت نوعية الطبقة الدقيقة الموضوعة. غرضنا هو مثلاً، أن كمية من الضوء تنكسر أو تنعكس بأدنى درجة ممكنة من الامتصاص. لتلبية هذه الشروط لا بد من معرفة الخصائص النظرية و الفيزيائية لهذه الطبقات و المعرفة الكاملة لتقنيات الوضع. اختيار نيتريد التيتان يكمن في ميزاته ضد التصدد. وأكسيد التيتان مطلوب بكثرة لميزاته (بث و إرسال انتقائي) و المدة الهائلة للدوام. هذا البحث موجه بالخصوص للعلاقة الموجودة بين العوامل البصرية (قرينة الانكسار، عامل الامتصاص، و عوامل الانعكاس و الانكسار) و سمك الطبقة الموضوعة. تم وضع برنامج بمطالاب لفك المشاكل الرياضية. تمت دراسة تأثير العوامل المناخية لمنطقتنا لهذه الطبقات الموضوعة. من بين فوائد الطريقة المقترحة، سهولة الاستعمال، بعد القياس، تمكن أيضاً من إيجاد خصوصيات الطبقات ذات قرينة الانكسار القريبة من السبسترا.

الكلمات المفتاحية:

الطبقات الرقيقة، طرق بصرية، الثوابت البصرية، إرسال و انعكاس الضوء

Summary

The extraordinary development of the high power lasers as well as the keen demand out of optical filters imposes on the technology of surface coating a perfect knowledge of the physical parameters which determine the quality of the thin layer deposited.

Our desire is for example, whether a certain rate of light is transmitted or reflected with the minimum of losses by absorption. To face these requirements, it is necessary to know the theoretical and practical aspects of these thin layers and to have a perfect command of technologies deposit (adherence of film, thickness, etc....).

The choice of the titanium nitride is interesting for its corrosive anti properties in addition to those of the anti-reflecting one. The titanium oxide is, as for him, very required for its properties of selective transmission, reflexion and significant durability. The titanium oxynitride attenuates considerably the luminosity of the day (luminosity of the sun).

This work was centred primarily on the relation between the optical parameters (index of refraction, factors of absorption, transmission and reflexion) and the thickness of the layer of deposit. A program in Matlab was developed in order to facilitate the mathematical calculation of constant optics of the thin layers.

The influence of the climatic conditions of our area on the thin layers at summer has one of the principal axes of this work.

Among the advantages of the method suggested, in addition to its facility of implemented, its extent of measure, it allows also the characterization of the layers having a close index of refraction of that of the substrate.

Key words:

Transmission, reflexion, thin layers, optical constant, influence of the temperature, optical methods.

ملخص

التطور الهائل لأشعة الليزر ذات الاستطاعة القوية و الطلب الهائل للمصفاة البصري يحتم على تكنولوجيا تغطية سطح المساحات معرفة كاملة للعوامل الفيزيائية التي تثبت نوعية الطبقة الدقيقة الموضوعة. غرضنا هو مثلاً، أن كمية من الضوء تنكسر أو تنعكس بأدنى درجة ممكنة من الامتصاص. لتلبية هذه الشروط لا بد من معرفة الخصائص النظرية و الفيزيائية لهذه الطبقات و المعرفة الكاملة لتقنيات الوضع. اختيار نيتريد التيتان يكمن في ميزاته ضد التصدد. وأكسيد التيتان مطلوب بكثرة لميزاته (بث و إرسال انتقائي) و المدة الهائلة للدوام. هذا البحث موجه بالخصوص للعلاقة الموجودة بين العوامل البصرية (قرينة الانكسار، عامل الامتصاص، و عوامل الانعكاس و الانكسار) و سمك الطبقة الموضوعة. تم وضع برنامج بمطالاب لفك المشاكل الرياضية. تمت دراسة تأثير العوامل المناخية لمنطقتنا لهذه الطبقات الموضوعة. من بين فوائد الطريقة المقترحة، سهولة الاستعمال، بعد القياس، تمكن أيضاً من إيجاد خصوصيات الطبقات ذات قرينة الانكسار القريبة من السبسترا.

الكلمات المفتاحية:

الطبقات الرقيقة، طرق بصرية، الثوابت البصرية، إرسال و انعكاس الضوء.