



**HAL**  
open science

# Élaboration de films minces de borates par MOCVD-injection pour des applications en optique non linéaire

Sandra Wersand-Quell

► **To cite this version:**

Sandra Wersand-Quell. Élaboration de films minces de borates par MOCVD-injection pour des applications en optique non linéaire. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2006. Français. NNT : 2006METZ009S . tel-01752460

**HAL Id: tel-01752460**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752460>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Laboratoire  
Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes

Unité de recherche commune à l'Université Paul Verlaine de Metz, à Supélec et au CNRS

THESE

*Elaboration de films minces de borates par MOCVD-injection pour des applications en optique non linéaire*

*Elaboration of borate thin films by injection MOCVD for applications in nonlinear optics*

présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention  
du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz  
en Sciences des matériaux - Physique

Sandra Wersand-Quell

Soutenance prévue le 11 juillet 2006

devant le jury composé de

DUBOURDIEU Catherine, CR CNRS, LMGP, Grenoble . . . . . rapporteur  
DJOUADI Mohamed-Abdou, Professeur, LPCM, IMN, Université de Nantes . . . . . rapporteur  
MIGEON Henri-Noël, Professeur, CRPGL Luxembourg . . . . . examinateur  
BATH Armand, Professeur, UPV-Metz . . . . . Directeur de thèse  
ORSAL Gaëlle, Maître de Conférences, UPV-Metz . . . . . co-encadrant de thèse  
THEVENIN Phillipe, Maître de Conférences, UPV-Metz . . . . . co-encadrant de thèse

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Matériaux optique non linéaires et méthodes de dépôt</b>	<b>5</b>
1.1	Matériaux pour l'ONL . . . . .	5
1.1.1	Propriétés des matériaux ONL . . . . .	5
1.1.2	Matériaux inorganiques . . . . .	6
1.1.3	Matériaux organiques . . . . .	7
1.1.4	Matériaux hybrides organique-inorganiques . . . . .	8
1.2	Borates . . . . .	9
1.2.1	Le groupe des borates . . . . .	9
1.2.2	Propriétés structurales . . . . .	11
1.2.3	Propriétés optiques linéaires et non linéaires . . . . .	14
1.2.4	Applications des borates . . . . .	18
1.3	Films minces . . . . .	20
1.3.1	Intérêt des films minces . . . . .	20
1.3.2	Films minces pour des guides d'onde . . . . .	20
1.4	Méthodes de dépôt de couches minces . . . . .	23
1.4.1	Méthodes physiques . . . . .	23
1.4.2	Méthodes chimiques en phase liquide . . . . .	25

---

1.4.3	Méthodes chimiques en phase vapeur : CVD . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Bâti MOCVD-injection et méthodes de caractérisation</b>	<b>33</b>
2.1	Bâti de MOCVD injection . . . . .	34
2.1.1	Système d'injection . . . . .	35
2.1.2	Évaporateur . . . . .	41
2.1.3	Chambre de croissance . . . . .	44
2.1.4	Tour porte-substrat . . . . .	45
2.1.5	Porte-substrat . . . . .	47
2.1.6	Système de pompage . . . . .	51
2.1.7	Paramètres à contrôler . . . . .	51
2.2	Les substrats . . . . .	53
2.2.1	Silicium . . . . .	54
2.2.2	Verre de silice fondue ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .	55
2.3	Méthodes de caractérisation . . . . .	56
2.3.1	Mesure d'épaisseur . . . . .	56
2.3.2	Microscopie optique . . . . .	56
2.3.3	Microscopie à balayage à effet de champ . . . . .	56
2.3.4	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier . . . . .	57
2.3.5	Spectroscopie Raman . . . . .	63
2.3.6	Diffraction de rayons X . . . . .	68
2.3.7	Spectroscopie de photoélectrons X . . . . .	70
2.3.8	EDS et WDS . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Précurseurs</b>	<b>75</b>

3.1	Précurseurs et solvants . . . . .	75
3.1.1	Précurseur de la famille des $\beta$ -dicétonates . . . . .	76
3.1.2	Précurseurs de la famille des alcoxydes . . . . .	79
3.1.3	Solvants . . . . .	82
3.1.4	Combinaisons Précurseur-solvant . . . . .	86
3.2	Dépôts avec un seul précurseur . . . . .	88
3.2.1	Dépôt avec le tri-n-butyl et le triisopropyl borate . . . . .	88
3.2.2	Dépôt avec le précurseur Li(acac) . . . . .	92
3.2.3	Dépôts avec le précurseur Ba(tmhd) <sub>2</sub> . . . . .	96
3.2.4	Processus de décomposition des précurseurs . . . . .	104
3.3	Bilan . . . . .	106
<b>4</b>	<b>Couches minces de <math>\beta</math>-BBO</b>	<b>107</b>
4.1	Conditions de dépôt . . . . .	108
4.2	Influence des proportions molaires des précurseurs en solution . . . . .	110
4.2.1	Etude de la morphologie . . . . .	110
4.2.2	Absorption Infrarouge . . . . .	112
4.2.3	Composition chimique des films . . . . .	118
4.3	Contamination . . . . .	124
4.4	Influence de $T_{croissance}$ . . . . .	127
4.4.1	Diagramme d'Arrhenius et vitesse de dépôt . . . . .	127
4.4.2	Morphologie des films . . . . .	128
4.4.3	Absorption infrarouge . . . . .	130
4.4.4	Composition chimique . . . . .	132

---

4.5	Spectre micro-Raman . . . . .	141
4.6	Diffraction des RX . . . . .	143
4.7	Bilan . . . . .	144
<b>A</b>	<b>Données de référence de diffraction de rayons-X</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>Liste des fournisseurs</b>	<b>150</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>155</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>158</b>
	<b>Glossary</b>	<b>159</b>
	<b>Index</b>	<b>163</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>165</b>

# Remerciements

Hereby I express my thanks to the MOPS laboratory for excepting me as a PhD student and to Armand Bath, Gaëlle Orsal and Phillipe Thévenin for directing this thesis work. My special thanks go to Armand Bath for helping me manage the administrative arrangements at the beginning and throughout the duration of my work. In this context I'd also like to express my thanks to the administrative service of the MOPS laboratory, namely Jeanine Zayer and Frédérique Voltz for their manifold help.

Furthermore I'd like to thank Armand Bath and Gaëlle Orsal for their important help with the French version of this work and all the extra time they sacrificed especially during weekends.

Thank you also to Jean-Claude Petit and Evelyne Doriath, the technical service, for their help and assistance in technical matters, to Alain Maillard and Armel Bahouka for providing me with  $\alpha$  and  $\beta$ -BBO bulk crystals and to Patrice Bourson for his help with the  $\mu$ -Raman spectrometer.

I furthermore like to say thank you to my fellow PhD students Naïma Khelfaoui, Morad Eliaoui, Armel Bahouka, Rachid Radouani, Aïssa Harira, Rachid Hammoun, Simon Gautier and Corinne Sartel for their help, their support and encouragement during these 4 years.

Last but not least, I thank my husband and my family for their support and encouragement and for their understanding and patients with me especially during the final months.



To my husband and my family.



# Introduction

Le développement de sources cohérentes à courtes longueurs d'onde représente un marché très important, aussi bien dans des domaines purement technologiques tels que celui du stockage optique de l'information, des télécommunications, ou encore celui de la photolithographie, mais ces sources lumineuses trouvent également leur place pour des applications spécifiques dans les domaines médical, biologique ou environnemental. A l'heure actuelle, il existe deux voies pour l'obtention de telles longueurs d'ondes, soit par émission directe dans des matériaux semi-conducteurs à grande bande interdite, soit par conversion dans des matériaux ayant des propriétés optiques non linéaires (ONL).

L'une et l'autre de ces deux approches matériau sont explorées au sein du laboratoire MOPS, d'une part par le dépôt de films nitrures III-N et d'autre part par l'activité de synthèse de borates soit sous forme massive soit en couches minces.

En général, un bon matériau pour l'ONL doit être optiquement transparent au rayonnement laser incident et généré, posséder des coefficients non linéaires suffisamment élevés, supporter des intensités laser sans être endommagé et être stable chimiquement. Les borates font partie des matériaux optiques non-linéaires qui possèdent ces propriétés en plus d'une gamme de transparence étendue dans l'UV.

L'objectif est d'obtenir avec ces films de l'émission dans le bleu et l'ultra-violet (UV) par conversion de fréquence dans des guides d'ondes optiques. L'utilisation de couches minces plutôt que l'emploi de cristaux massifs doit permettre ici de bénéficier de deux avantages. D'une part la possibilité de réaliser des dispositifs en optique intégrée, et donc compatibles avec la technologie Planar en microélectronique, et d'autre part le bon confinement du faisceau optique qui permet de renforcer l'interaction lumière-matière.

Au sein de la famille des borates, notre intérêt s'est porté tout particulièrement sur LTB

(tétraborate de lithium :  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et  $\beta$ -BBO (métaborate de baryum :  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ). Ce choix est motivé par le fait qu'ils présentent de nombreux avantages pour la conversion de fréquences, avec des domaines de transparence très larges, des biréfringences marquées, des seuils de dommage optique importants, et des coefficients optiques non-linéaires élevés. Ce dernier point est essentiel pour l'emploi visé de ces films à la génération de courtes longueurs d'ondes. De plus, ces matériaux présentant également des propriétés électro-optiques, la maîtrise de leur croissance nous permet d'envisager de les appliquer aussi à la modulation de la lumière dans l'ultra violet.

L'élaboration de couches minces de bonne qualité pour les applications visées nécessite une bonne maîtrise des procédés de dépôt. Nous avons choisi et mis au point, au LMOPS, un procédé de dépôt chimique en phase vapeur basé sur l'introduction de micro-quantités contrôlées de précurseurs organo-métalliques (MOCVD-injection). L'intérêt de cette technique de dépôt réside dans la possibilité d'utiliser des précurseurs moins stable comme c'est le cas des précurseurs disponibles pour le dépôt de LTB et  $\beta$ -BBO, et de permettre un contrôle souple et précis de la composition des couches minces en agissant sur la proportion molaire des précurseurs en solution ou encore sur la durée ou la fréquence d'injection.

Un des premier objectif de la thèse a été de concevoir et d'optimiser une enceinte de dépôt MOCVD-injection, et de démontrer la faisabilité du procédé pour le dépôt de couches minces de borates.

Ce mémoire présente notre démarche depuis le montage du bâti de MOCVD-injection, suivi de la mise en place des conditions standards de synthèse des couches minces de borates jusqu'à leur caractérisation.

Dans le premier chapitre, nous passons en revue les résultats de la littérature sur les matériaux pour l'optique non linéaire et notamment les borates, avec un intérêt tout particulier pour LTB et  $\beta$ -BBO. Nous donnons leur structures cristallographiques ainsi que leur propriétés linéaires et non linéaires. Nous évoquons par la suite les différentes techniques d'élaboration de ces matériaux sous forme de couches minces, en exposant les avantages et les inconvénients de chacune d'elles.

Le second chapitre est consacré à la présentation du bâti de MOCVD-injection mis en *œuvre* au laboratoire. Notre étude, basée tout d'abord sur des aspects technologiques, permet de détailler le fonctionnement de l'appareillage ainsi que la mise au point des pa-

ramètres qui définissent le dépôt.

L'obtention des couches minces de bonne qualité pour l'application envisagée passe par le choix approprié des précurseurs organo-métalliques et du solvant. Nous évoquons donc, dans le troisième chapitre, les divers produits disponibles sur le marché ainsi que les raisons qui ont motivé nos choix de combinaison précurseur-solvant. Nous présentons aussi les conditions de dépôt ainsi que les caractérisations de films minces élaborés à partir de chaque précurseur seul. Un bilan et un modèle de décomposition des précurseurs sont proposés à la fin de l'étude.

Enfin, le chapitre 4 présente une étude comparative des propriétés des couches minces de ternaire Ba-B-O élaborées pour un rapport molaire Ba :B en solution allant de riche en bore à stoechiométrique. De plus, l'étude de l'influence de la température de croissance pour Ba :B=1 :2 a été nécessaire à l'obtention de films de  $\beta$ -BBO.

Nous terminons ce mémoire par un récapitulatif des résultats importants ainsi que les perspectives envisagées.



# Chapitre 1

## Matériaux optiques non linéaires et méthodes de dépôt

### 1.1 Matériaux pour l'optique non linéaire

Les effets non linéaires sont utilisés pour la conversion de fréquence de lasers, le rayonnement optique peut donc être converti d'une fréquence en une autre augmentant ainsi la plage des applications possibles. Ces phénomènes sont obtenus à l'aide de matériaux spécifiques possédant des propriétés non linéaires. L'objectif à long terme de notre étude étant la réalisation de fonctions optiques à courtes longueurs d'onde par conversion de fréquence, ce sont les phénomènes non linéaires du second ordre qui sont mis en jeu. Ces phénomènes, ne peuvent avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques.

#### 1.1.1 Propriétés recherchées pour les matériaux ONL

Les propriétés requises des matériaux pour l'application envisagée sont les suivantes :

1. coefficients ONL élevés pour obtenir des taux de conversion importants
2. large domaine de transparence pour les longueurs d'onde concernées, en l'occurrence dans l'UV
3. seuil de dommage optique élevé pour leur utilisation dans des lasers de puissance

4. biréfringence modérée, voire très faible
5. un angle de walk-off faible pour éviter la divergence du faisceau lumineux produit
6. des bandes passante, angulaire, spectrale et de température pour élargir le domaine des conditions de fonctionnement
7. bonne stabilité chimique
8. bonne stabilité mécanique
9. simplicité de la croissance, pour favoriser la production industrielle
10. faible coût pour une large utilisation

### 1.1.2 Matériaux inorganiques

Les composants ONL utilisés actuellement sont essentiellement réalisés à partir de cristaux inorganiques tels que ceux de la famille des borates, phosphates, sélénures, etc.

Les propriétés communes de ces cristaux sont leur bonne stabilité chimique et mécanique (condition 7 et 8) et souvent leur seuil de dommage optique élevé (condition 3) ainsi que des coefficients non linéaires élevés (condition 1). Les cristaux mentionnés ici peuvent être obtenus avec des dimensions de l'ordre de quelques centimètres, voire décimètres. Certains d'entre eux ont déjà été déposés sous forme de films minces, adéquats pour l'optique intégrée ; pour d'autres des méthodes sont étudiées pour les produire sous forme de couches minces.

Le domaine de l'optique non linéaire a débuté avec l'étude de cristaux comportant des liaisons P-O, I-O et Nb-O, tels que KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), l'iodate de lithium ( $\text{LiIO}_3$ ) ou encore le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ). Cependant, avec l'intérêt croissant pour l'optique non linéaire, la recherche de matériaux ONL s'est intensifiée et des liaisons chimiques supplémentaires, telle la liaison B-O, ont été mises en avant, puisqu'elles satisfont de nombreuses conditions de la liste mentionnée ci-dessus.

Le tableau 1.1 présente les valeurs typiques des propriétés linéaires et non linéaires de matériaux de la famille des phosphates, iodates, niobates et borates.

Parmi ces familles de cristaux, les borates possèdent le domaine de transparence le plus étendu dans l'UV. Ceci est dû à la différence d'électronégativité importante entre les atomes de bore et d'oxygène dans la liaison B-O. De plus, leur seuil de dommage optique est parmi



famille de cristaux	exemple	gamme de transparence $\lambda$ [ nm]	coefficients ONL $d_{eff}$	seuil de dommage optique G [ GW/cm <sup>2</sup> ]
liaison P-O	KDP	200 - 1500	$d_{36} = 0.44$	5 (10ns)
liaison I-O	LiIO <sub>3</sub>	310 - 5500	$d_{31} = -7.1$	0.25
liaison Nb-O	LiNbO <sub>3</sub>	350 - 5500	$d_{31} = -4.5$	0.25 (10ns)
liaison B-O	$\beta$ -BBO	190 - 3500	$d_{22} = 2.2$	5 (10ns), 10 (0.1ns)

**Tab. 1.1:** Propriétés ONL de différentes familles de cristaux. Les exemples choisis sont les plus représentatifs de chaque famille de cristaux.

les plus élevés comparé aux autres cristaux ONL. Cette propriété est attribuée à leur large bande interdite et au fait que leur réseau compact réduit le mouvement des ions et des électrons [1].

Sur la base de ces deux propriétés intéressantes pour l'application envisagée, nous focalisons notre intérêt sur des matériaux présentant des liaisons B-O, c'est à dire les borates.

### 1.1.3 Matériaux organiques

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons  $\pi$  délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charge important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Ces molécules, aussi appelées chromophores, sont souvent noyées dans une matrice polymérique ou même attachée au squelette du polymère pour fixer leur position et par conséquent assurer la non-centrosymétrie du matériau. De nouvelles méthodes telles que l'auto- assemblage électrostatique de monocouches (ESAM) sont étudiées intensivement. Une présentation de l'état de l'art concernant les polymères ONL peut être trouvée dans la référence [2].

Les avantages des matériaux ONL organiques sont leur réponse rapide, leur faible coût (condition 10), leur indice de réfraction relativement constant pour des longueurs d'onde

entre l'infrarouge et les microondes et leur seuil de dommage optique assez élevé (condition 3). De plus, ces matériaux ONL peuvent s'intégrer assez facilement avec des composants électroniques semiconducteurs.

Cependant, la perte d'anisotropie en fonction du temps (condition 7) est un problème fréquemment rencontré. Les chromophores dans des matrices polymères ne sont souvent pas suffisamment stables chimiquement.

#### 1.1.4 Matériaux hybrides organique-inorganiques

Pour contourner le problème de l'instabilité, des chromophores ont été insérés dans des matériaux inorganiques tels les verres par des procédés sol-gel.

Avec cette association de matrices inorganiques et de chromophores organiques, les propriétés de différentes sortes de matériaux peuvent être combinés : polarisabilité électronique et luminescence des molécules organiques, avec la forte stabilité et large transparence UV-VIS des matériaux inorganiques, et aussi la taille et la photostabilité des cristaux avec la plasticité des phases amorphes. Des exemples de matériaux hybrides organique-inorganiques, synthétisés en volume ou sous forme de film, peuvent être trouvés dans [3–5].

## 1.2 Borates

### 1.2.1 Le groupe des borates

Grâce à leur large domaine de transparence s'étendant de l'IR jusque dans l'UV et leur résistance relativement élevée aux dommages induits par le laser, les borates sont souvent employés en optique non linéaire et notamment pour la conversion de fréquence.

Le premier borate utilisé pour la génération d'UV était  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{KB}_5$ ). Néanmoins, c'est la découverte de  $\beta$ -BBO par Chen et al. [6] dans les années 1980 qui a suscité l'intérêt général pour les borates. L'équipe de Chen s'est ensuite intéressée à de nombreux borates comme  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO),  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) et  $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{BO}_7$  (SBBO) et a participé à l'étude de  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (CBO),  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO),  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (YCOB),  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (GdYCBO) et  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (KAB).

Ces borates sont utilisés pour la conversion de fréquence, plus spécialement pour l'auto-doublage de fréquence [6].

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (LTB), qui est utilisé pour des applications OAS, possède aussi des potentialités pour la conversion de fréquence [7].

Le tableau 1.2 présente les propriétés linéaires et non linéaires les plus remarquables de matériaux de la famille des borates.

Dans ce travail de thèse, notre intérêt s'est porté particulièrement sur LTB et  $\beta$ -BBO pour leurs propriétés ONL intéressantes et parce que le laboratoire MOPS possède une longue expérience concernant la croissance de ces matériaux sous forme massive [8, 9].

Nous présentons dans ce paragraphe les groupements constitutifs des borates ainsi que la contribution de la liaison B-O aux propriétés ONL. Nous nous intéressons par la suite à la structure cristalline ainsi qu'aux propriétés optiques linéaires et non linéaires de LTB et  $\beta$ -BBO.

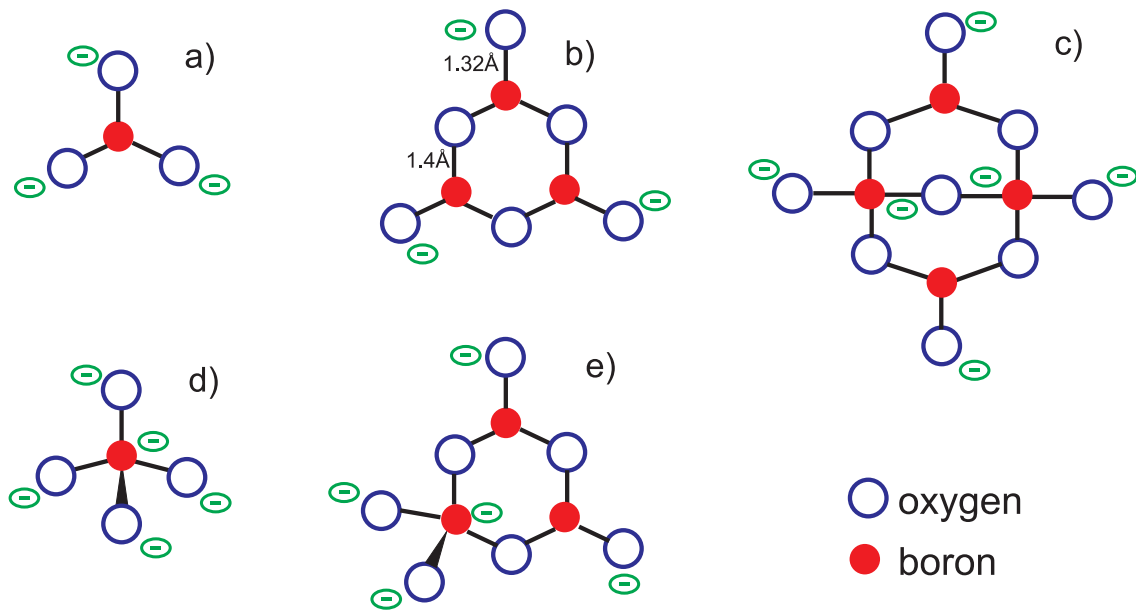
cristaux	unité structurale	gamme de transparence (nm)	coefficients ONL (pm/V)	seuil de dommage optique (GW/cm <sup>2</sup> )	birefringence	SHG min (nm)
$\beta$ -BBO ( $\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	190 - 3250	$d_{22} = 2.2$ $d_{15} = 0.16$ $d_{31} = 0.16$	5 (10 ns)	0.1194	205
LTB (Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	B <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	170-3500	$d_{33} = 3$ $d_{31} = 0.5$	1 (10 ns))	0.0548	487
LBO (LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )	B <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	155 - 2600	$d_{31} = 0.674$ $d_{32} = 0.85$ $d_{33} = 0.046$	>0.9 (9 ns)	0.04	277
CBO (CsB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )	B <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	167 - 3000	$d_{14} = 1.08$	~26 (1 ns)	0.053	273
CLBO (CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> )	B <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	180 - 2750	$d_{14} = 0.95$	24-26 (1.1 ns)		237
KBBF (KB <sub>e2</sub> BO <sub>3</sub> F <sub>2</sub> )	BO <sub>3</sub>	155 - 3700	$d_{11} = 0.8$	>5 (8 ns)	0.077	185
SBBO (Sr <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> BO <sub>7</sub> )	BO <sub>3</sub>	160 - 3780	$d_{11} = 1.52$	-	0,062	200

**Tab. 1.2:** Propriétés ONL de divers cristaux de la famille des borates [6, 10, 11].

Les coefficients ONL, le seuil de dommage optique et la biréfringence sont donnés à 1064 nm.

## 1.2.2 Propriétés structurales

Les propriétés optiques des borates étant étroitement liées à leurs groupements anioniques constitutifs, nous allons donc nous intéresser aux unités structurales de base. Examinons, tout d'abord les possibilités que possède l'atome de bore pour former des liaisons. Sa configuration électronique est  $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ , et correspond donc à 3 électrons de valence placés dans quatre orbitales de valence.



**Fig. 1.1:** Diverses unités structurales des borates.

a)  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , b)  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ , c)  $(\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$ , d)  $\text{BO}_4^{5-}$ , e)  $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ .

Ces orbitales peuvent s'hybrider créant des structures  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Les atomes de bore d'hybridation  $sp^2$  se lient avec 3 atomes d'oxygène et s'organisent en structures trigonales formant des groupes  $(\text{BO}_3)^{3-}$  tandis que les atomes présentant l'hybridation  $sp^3$  se lient avec 4 atomes d'oxygène formant des arrangements tétraonaux d'unités  $(\text{BO}_4)^{5-}$ .

La grande variété de borates existant provient des différentes combinaisons des groupements décrits précédemment. Ces matériaux sont constitués des unités structurales de base  $(\text{BO}_3)^{3-}$  et  $(\text{BO}_4)^{5-}$ , qui peuvent former des agencements particulier en anneaux. La figure 1.1 présente quelques groupements anioniques constitutifs des borates. Comme les deux unités structurales de base sont non-centrosymétriques, la plupart des borates existant ne présentent pas de centre d'inversion et sont par conséquent utilisables pour des

applications d'optique non linéaire du deuxième ordre. En fait, le pourcentage de matériaux non-centrosymétriques dans le groupe des borates est plus de deux fois supérieur à celui d'autres familles de cristaux [10].

Récemment des propriétés non linéaires de borates ont été étudiées théoriquement par un calcul de bandes ab-initio par D. Wang [12, 13].

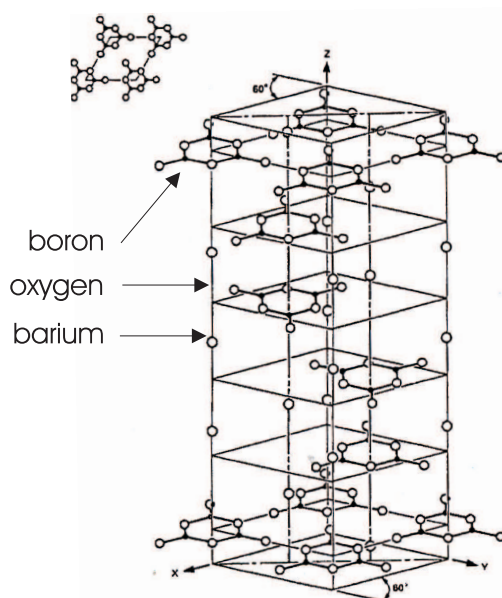
	$\beta$ -BBO	LTB
formule chimique	$BaB_2O_4$	$Li_2B_4O_7$
groupement anionique	$(B_3O_6)^{3-}$	$(B_4O_9)^{6-}$
structure	trigonale	tétraгонаle
groupe ponctuel	3m	4mm
groupe d'espace	$R_3c$	$I4_1cd$
paramètres de maille (Å)	$a = 12.532$ $c = 12.717$	$a = 9.479$ $c = 10.29$
densité (g/cm <sup>3</sup> )	3.85	2.44
température de transition	$\alpha - \beta : 925 \text{ }^\circ\text{C}$	aucune
dureté Mohs	4	6
coefficient	a : 4	a : 11.1
d'expansion thermique ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	c : 36	c : 3.74
conductivité thermique (W/(mK))	$\perp c : 1.2$ $\parallel c : 1.6$	

**Tab. 1.3:** Propriétés cristallographiques et physiques de LTB et  $\beta$ -BBO [6, 8, 10, 11, 14–19].

### Structure cristalline de $\beta$ -BBO

Les propriétés structurales et physiques de  $\beta$ -BBO sont présentées dans le tableau 1.3. Comme mentionné, ce cristal est constitué entre autre de groupements anioniques  $(B_3O_6)^{3-}$ . La maille de  $\beta$ -BBO, présentée sur la figure 1.2 [17] contient 6  $[Ba_3(B_3O_6)_2]$  soit en tout 126 atomes. La structure est composée de 6 couches, chacune contenant 3 sous-couches : une de  $Ba^{2+}$  et deux de  $(B_3O_6)^{3-}$ . Comme le montre la figure 1.2 les groupements  $(B_3O_6)^{3-}$  forment des structures cycliques. Huit anneaux entourent un atome de baryum, et une liaison ionique se forme entre l'oxygène externe des anneaux et l'ion barium. Les anneaux

de  $(B_3O_6)^{3-}$  sont orientés perpendiculairement à l'axe polaire.



**Fig. 1.2:** structure cristallographique de  $\beta$ -BBO [20].

Le cristal qui vient d'être décrit est l'une des deux formes possibles du métaborate de baryum, c'est-à-dire la phase basse température. Cette phase  $\beta$  existe pour des températures inférieures à  $925\text{ }^\circ\text{C}$  et se transforme dans la phase  $\alpha$  au-dessus de la température de transition. Les groupements anioniques sont dans les deux cas les mêmes, à savoir des groupes planaires  $(B_3O_6)^{3-}$  et des cations de baryum, mais le nombre de liaisons entre ces groupes diffèrent. Comme on vient de le voir, les cations de baryum sont reliés à 8 atomes d'oxygène dans des cristaux de phase  $\beta$  tandis que, dans les cristaux de phase  $\alpha$  ils ne forment que 6 liaisons avec les atomes d'oxygène ce qui résulte en une structure centrosymétrique empêchant les non linéarités du deuxième ordre. En conséquence seul  $\beta$ -BBO sera discuté ici en détail.

### Structure cristalline de LTB

A température ambiante les cristaux de LTB ont une structure tétragonale avec l'axe polaire selon l'axe cristallographique  $c$ .

La figure 1.3 montre une projection de la structure tridimensionnelle du cristal sur le plan  $(0,0,1)$ . On observe deux plans parallèles : le premier est tracé avec des lignes pleines et

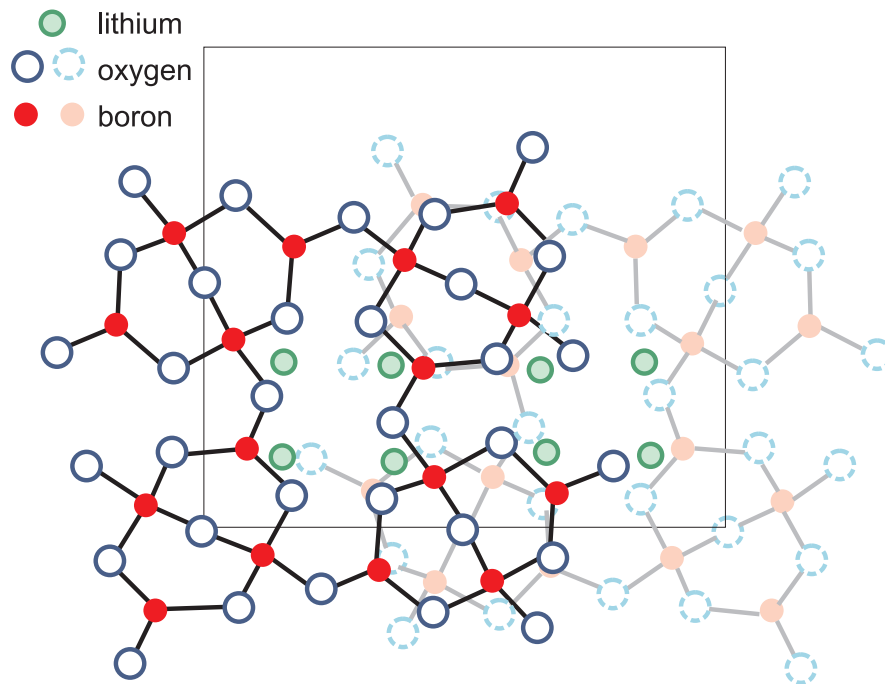


Fig. 1.3: Structure cristalline de LTB.

des cercles colorés et le deuxième avec des lignes tiretées et des cercles gris. On peut voir qu'un plan présente une rotation de  $60^\circ$  par rapport au plan voisin.

La structure de base de LTB est formée par le groupe  $B_4O_9$ . Ce groupe est constitué par deux tétraèdres  $BO_4$  liés entre eux par deux triangles planaires  $BO_3$  à l'aide d'atomes d'oxygène communs. L'atome de lithium est localisé dans un tétraèdre fortement distordu appartenant à deux groupements  $B_4O_9$  voisins. L'arrangement cristallin de LTB est donc constitué d'unités  $B_8O_{14}$  dans lesquelles s'insèrent les atomes de lithium [19]. Le groupe  $B_4O_9$  mentionné dans le tableau 1.3 page 12 est la moitié du groupement  $B_8O_{14}$  (les atomes de liaison étant pris en compte). Des informations supplémentaires sur LTB peuvent être trouvées dans la publication de Kushnir et al. en 1999 [21].

### 1.2.3 Propriétés optiques linéaires et non linéaires

Les coefficients ONL macroscopiques des cristaux sont gouvernés par la contribution non linéaire intrinsèque des liaisons B-O. Pour expliquer les propriétés optiques linéaires et non linéaires nous allons examiner de plus près les différents groupes anioniques constitutifs



des borates à savoir les groupements  $(B_3O_6)^{3-}$ ,  $(B_3O_7)^{5-}$ ,  $(BO_3)^{3-}$  et  $(B_4O_9)^{6-}$  (tableau 1.2 sur la page 10).

Cheng et al. [22] ont développé une théorie des groupements anioniques qui explore l'influence de la structure du groupement sur les effets non linéaires.

La susceptibilité non linéaire, par exemple, est gouvernée par l'aptitude qu'ont les électrons pour réagir à l'influence d'un champ électrique externe. Ainsi, un système fortement  $\pi$ -conjugué apporte une grande flexibilité des électrons et en conséquence une susceptibilité non linéaire élevée. Parmi les groupements anioniques considérés le cycle hexagonal planaire  $(B_3O_6)^{3-}$  possède le système  $\pi$ -conjugué le plus fort, et présente la non linéarité la plus élevée. Le groupe  $(B_3O_7)^{5-}$  bien que n'étant plus plan, se présente toujours sous la forme d'un anneau hexagonal, dont le troisième atome de bore d'hybridation  $sp^3$  forme une liaison avec un atome d'oxygène supplémentaire. Cette liaison additionnelle affaiblit le système  $\pi$ -conjugué et par conséquent la non linéarité. Dans les cristaux contenant les groupes anioniques  $(BO_3)^{3-}$ , les atomes d'oxygène sont souvent connectés aux cations respectifs et ainsi le système  $\pi$ -conjugué est plus faible que dans les cristaux contenant les groupements  $(B_3O_6)^{3-}$  ou  $(B_3O_7)^{5-}$ . En résumé, le meilleur groupement anionique de base pour obtenir des coefficients ONL élevés est  $(B_3O_6)^{3-}$  suivi de  $(B_3O_7)^{5-}$  puis  $(BO_3)^{3-}$ .

Pour ce qui concerne l'absorption UV, nous devons examiner la largeur de la bande d'énergie interdite. Une petite bande interdite signifie une excitation aisée d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et par conséquent un domaine réduit de transmission dans l'UV. Un système  $\pi$ -conjugué fort permet un déplacement plus facile des électrons qui sont donc capables d'absorber des quantités d'énergie plus faibles. Ainsi, le bord d'absorption du matériau se déplace vers des plus grandes longueurs d'onde. Ceci signifie que pour des applications vers l'UV profond le groupement  $(BO_3)^{3-}$  est idéal, suivi par  $(B_3O_7)^{5-}$  puis  $(B_3O_6)^{3-}$ . Par exemple BBO (contenant des groupements  $(B_3O_6)^{3-}$ ) a un bord d'absorption UV de 190 nm tandis que des cristaux comme LBO ou CBO (ayant tous deux des groupements  $(B_3O_7)^{5-}$ ) sont transparents jusqu'à des longueurs d'onde de 160 – 170 nm. Dans des cristaux contenant des groupes  $(BO_3)^{3-}$ , un bord d'absorption de l'ordre de 150 nm est possible comme c'est le cas pour KBBF ou SBBO.

Ainsi la théorie des groupements anioniques conduit à une classification des borates :

- selon leur susceptibilité non linéaire du second ordre (coefficients ONL) :

$$\chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_6) > \chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_7) > \chi^{(2)}(\text{BO}_3)$$

– selon leur bande interdite optique (transparence dans l’UV) :

$$\lambda(\text{B}_3\text{O}_6) > \lambda(\text{B}_3\text{O}_7) > \lambda(\text{BO}_3)$$

	<b><math>\beta</math>-BBO</b>	<b>LTB</b>
<i>propriétés optique linéaire</i>		
gamme de transparence (nm)	190 - 3500	170 - 3500
indice de réfraction à 1064 nm	$n_o = 1.6551$	$n_o = 1.5980$
	$n_e = 1.5435$	$n_e = 1.5432$
à 532 nm	$n_o = 1.6749$	$n_o = 1.6139$
	$n_e = 1.5555$	$n_e = 1.5564$
birefringence ( $\Delta n_o$ ) à 1064 nm	0.1116	0.0548
	at 532 nm	0.1194
<i>Propriétés optique non linéaire</i>		
coefficients ONL à 1064 nm (pm/V)	$d_{22} = 2.2$	$d_{31} = 0.5$
	$d_{31} = 0.16$	$d_{33} = 3$
	$d_{15} = 0.16$	
	$d_{33} = 0$	
seuil de dommage optique (GW/cm <sup>2</sup> )	5 (10 ns)	1(10 ns)
	10 (0.1 ns)	
angle walk-off à 532 nm	4.8 °	1.66 °
acceptance angulaire à 532 nm (mrad/cm)	0.17	0.05
SHG min. (nm)	411	487
constante piezo-électrique (10 <sup>3</sup> V/(mN))	$g_{33} = 55.12$	
	$g_{31} = -11.73$	
	$g_{15} = 23.3$	
	$g_{16} = 5.2$	

**Tab. 1.4:** Propriétés optiques linéaires et non linéaires de  $\beta$ -BBO et LTB [6, 8, 10, 11, 14–19, 23].

Parallèlement à l’augmentation de la largeur de la bande interdite, le seuil de dommage optique croît.

Dans cette classification le groupe  $B_4O_9$  est manquant. Pour ce groupe, l'interaction anion-cation est plus forte et les propriétés ONL ne peuvent plus être expliquées par la seule présence du groupement anionique.

De même, les différentes propriétés ONL de CBO et LBO, tout deux contenant le groupement  $B_3O_7$  sont aussi dues à différentes interactions anion-cation. En effet, la distance aussi bien entre le bore tri-coordonné et l'oxygène, et le bore tétra-coordonné et l'oxygène, est la même pour les deux cristaux [22].

Phillips et al. [24] concluent qu'une ionicité plus élevée des cations conduit à une augmentation de la réponse ONL. En conséquence les cristaux contenant ( $B_3O_7$ ) peuvent être classés selon l'intensité de leur réponse ONL :

– CBO > CLBO > LBO

Cette classification reflète l'électronégativité des cations correspondant, césium et lithium.

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires de  $\beta$ -BBO and LTB sont présentées dans le tableau 1.4. Les deux cristaux ont un domaine de transparence qui s'étend vers le proche UV, à température ambiante.

Alors que  $\beta$ -BBO possède une forte biréfringence à 532 nm, soit  $\Delta n = -0.1324$ , sa valeur pour LTB est plus faible,  $\Delta n = -0.062$ , avec un seuil de dommage optique plus élevé à la même longueur d'onde. Une différence remarquable peut aussi être trouvée dans les valeurs de la coupure GSH, c'est-à-dire la longueur d'onde minimum pour la génération de seconde harmonique. Pour  $\beta$ -BBO il est théoriquement possible d'émettre un rayonnement de seconde harmonique pour une longueur d'onde aussi courte que 205 nm.

Malgré une valeur élevée de  $d_{eff}$  pour  $\beta$ -BBO, on observe un angle de walk-off plutôt élevé. Ceci constitue un point faible puisqu'il détériore l'efficacité de conversion.

Par contre LTB possède un  $d_{eff}$  relativement faible, qui est compensé par un seuil de dommage optique élevé et un faible angle de walk-off.

### 1.2.4 Applications des borates

#### $\beta$ -BBO

On sait actuellement faire croître des monocristaux de  $\beta$ -BBO par différentes méthodes, TSSG (top seeded solution growth) ou Czochralski. Les cristaux disponibles dans le commerce atteignent des dimensions de l'ordre de quelques centimètres.

Les propriétés non linéaires favorables du métaborate de baryum, discutées dans les sections précédentes, permettent d'envisager de nombreuses applications. Aujourd'hui,  $\beta$ -BBO est un matériau utilisé couramment et la liste qui suit donne quelques exemples de cristaux de  $\beta$ -BBO utilisés dans des dispositifs commercialement disponibles. Lorsqu'aucune référence n'est indiquée, les données sont extraites de notices d'information de produits se trouvant sur les sites web des fabricants.

- les cristaux de  $\beta$ -BBO sont largement utilisés pour la génération harmonique (GSH, GTH, GQH (génération de seconde, troisième et quatrième harmonique) et même G5H de lasers essentiellement Nd :YAG, Ti :Sapphire et Alexandrite. La longueur d'onde la plus courte à été obtenue par génération de somme de fréquences (GSF) (189 nm)
- GSH et GSF avec  $\beta$ -BBO ont été utilisées avec des lasers à colorants pour obtenir des sources UV.
- $\beta$ -BBO convient bien à la réalisation d'oscillateurs paramétriques optiques (OPO) et d'amplificateurs paramétriques optiques (OPA)[25]. Ces OPA sont utilisés pour des lasers solides accordables tout particulièrement dans l'UV.
- Une autre application est l'autocorrélation (dans de fines plaques) d'impulsions courtes (lasers ps et fs).
- $\beta$ -BBO présente aussi des potentialités comme matériau pyroélectrique.

#### LTB

La croissance des cristaux de LTB est obtenue par différentes méthodes, par exemple Czochralski ou Bridgman. Les cristaux atteignent des dimensions de plusieurs dizaines de centimètres [26, 27].

Les propriétés du LTB, pas uniquement en optique non linéaire mais aussi dans le domaine

de la piézotechnologie et de l'acoustoélectronique [11], ouvrent un vaste champ d'applications possibles. Nous indiquons ci-dessous les applications de ces cristaux de LTB. A nouveau, quand aucune référence n'est indiquée, les données sont extraites de notices d'information de produits se trouvant sur les sites web des fabricants.

- Le tétraborate de lithium est utilisé pour la GSH, GTH, GQH et même G5H essentiellement pour des lasers YAG [7, 28]. La longueur d'onde la plus courte a été atteinte par GSH (243.8 nm) [23].
- Par l'emploi de GSH de rayonnement laser dans le visible, LTB permet l'utilisation d'impulsions courtes et la réalisation de sources UV de forte puissance [29].
- La vitesse élevée des ondes acoustiques dans LTB conduit à son utilisation dans des dispositifs à ondes acoustiques de volume OAV ou de surface OAS [30–32].
- Sa constante piézoélectrique élevée permet son utilisation comme piézo-élément [33].
- Des cristaux de LTB dopés avec Ag ou Cu sont couramment utilisés comme dosimètres à thermoluminescence [34, 35].

## 1.3 Films minces

### 1.3.1 Intérêt des films minces

La miniaturisation en électronique durant ces dernières décades, exige le développement de nouvelles techniques d'élaboration pour des composants de plus en plus petits. Parmi ces techniques, diverses méthodes de croissance de couches minces ont été développées, qui satisfont aux demandes de la technologie. Ces nouvelles méthodes ont apporté des progrès importants, pas seulement en électronique, mais aussi dans d'autres domaines. Les divers champs d'application de ces films minces peuvent être classés en égard à leurs propriétés :

- Films possédant des propriétés optiques spécifiques pour application aux lasers, fibres optiques, miroirs, films anti-réfléchissants, etc.,
- Films anticorrosion, antifriction ou de protection mécanique,
- Films magnétiques pour le stockage magnétique ou magnéto-optique de données (disque ou bande magnétique),
- Films isolants ou semiconducteurs utilisés en microélectronique,
- Films supraconducteurs pour l'électronique (hyperfréquences) ou des applications courants forts (limiteur de courant).

Avec l'intérêt croissant dans le traitement optique de données, la miniaturisation des composants optiques prend de plus en plus d'importance. On cherche maintenant à rendre compatible les composants électroniques, optoélectroniques et optiques couramment utilisés. Ainsi les dispositifs optiques utilisés dans des circuits macroscopiques et des dispositifs tels que les guides d'onde, les cristaux non linéaire pour la génération harmonique et le mélange de fréquence, etc ..., doivent être miniaturisés et réalisés à une échelle microscopique pour pouvoir s'adapter aux circuits intégrés électroniques déjà existant.

### 1.3.2 Films minces pour applications guides d'onde

En optique non linéaire, les films minces qui sont bien adaptés à la réalisation de circuits intégrés planaires, présente aussi des avantages supplémentaires. Les méthodes de dépôt utilisées pour fabriquer les couches minces permettent de les réaliser pratiquement à la demande, par exemple faire croître des films multicouches ou des films avec un profil

d'indice contrôlé. Grâce au dépôt de couches avec différents indices de réfraction il est possible d'obtenir un meilleur confinement du faisceau dans la couche guidante et par conséquent de renforcer l'interaction entre lumière et matière.

Cette souplesse dans les dépôts de films permet de les produire pour obtenir les propriétés souhaitées telles qu'une épaisseur ou une orientation cristallographique.

En pratique, le substrat doit être compatible avec les techniques de la microélectronique pour faciliter l'intégration des parties optiques et des parties électroniques de contrôle sur la même micropuce. D'autre part, l'indice de réfraction du substrat doit être très différent de l'indice du film pour améliorer le confinement optique, plus précisément, l'indice de réfraction des substrats doit être inférieur à celui des films.

Au vu de ces deux conditions, pour les films de borates, le choix du substrat tend à s'orienter sur la silice ( $\text{SiO}_2$  amorphe ou verre de silice fondue). Elle est obtenue facilement par oxydation de tranches de silicium. Son indice de réfraction est  $n = 1,46$ , qui est plus faible que les indices de  $\beta$ -BBO ( $n_o=1,67$ ,  $n_e=1,56$ ) et LTB ( $n_o=1,61$ ,  $n_e=1,56$ ).

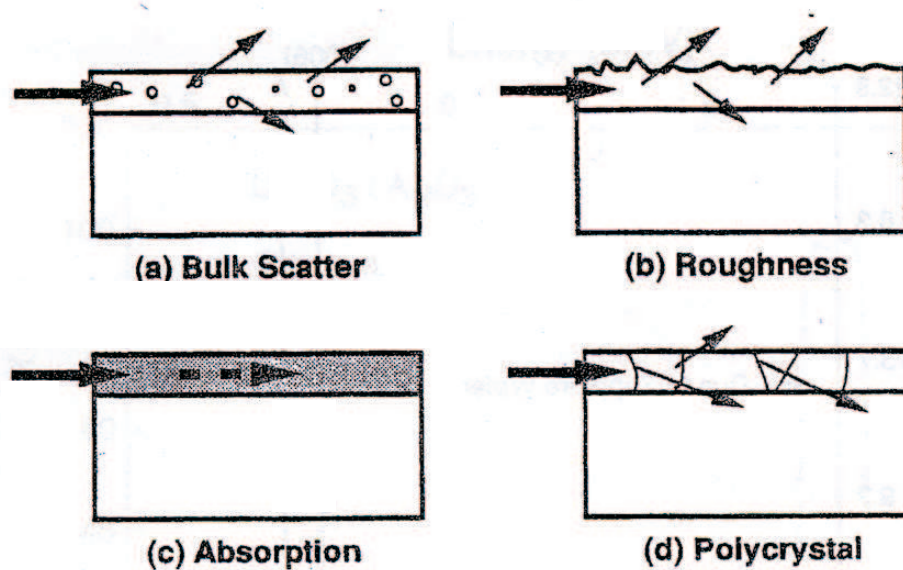
Pour les applications envisagées les films déposés doivent avoir une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  et une rugosité de surface aussi faible que possible pour diminuer l'atténuation optique de la structure guidante. L'atténuation devrait être typiquement de l'ordre de ou inférieure à  $-2 \text{ dB/cm}$  [36].

Ceci dépend en particulier de l'état de la surface du substrat. Dans le cas de la silice sur silicium, la surface est de bonne qualité optique, mais le matériau étant amorphe les films qui croissent au-dessus auront tendance à être polycristallins. La croissance de films fortement orientés sur des matériaux amorphes est délicate. Cependant, Ye et al. [37] ont réussi à obtenir des films de  $\text{LiNbO}_3$  fortement orientés selon l'axe  $c$  sur de la silice amorphe, par la technique de dépôt par laser pulsé (PLD).

Pour leur utilisation dans des applications guides d'onde, les films minces doivent satisfaire à certaines conditions :

- Homogénéité des propriétés et de la composition,
- Uniformité de l'épaisseur de la couche et faible rugosité de surface,
- Bonne adhérence des films sur les substrats,
- Stabilité chimique.

La figure 1.4 illustre les défauts possibles dans les guides d'onde.



**Fig. 1.4:** les défauts rencontrés dans les guides d'onde [38] :

- a) défauts ponctuels dans le volume du film , b) rugosité d'interface ou de surface, c) absorption de la lumière en volume d) défauts d'orientation cristalline dans les films polycristallins.

Pour résumer, le silicium associé à la silice, représente un substrat intéressant pour l'excellente qualité de leur surface, et pour leur compatibilité avec les techniques de la microélectronique.



## 1.4 Méthodes de dépôt de couches minces

Les méthodes discutées ici peuvent être séparées en trois familles :

- Les méthodes physiques, comme le dépôt par laser pulsé ou la pulvérisation magnétron,
- Les méthodes chimiques en phase gazeuse, comme le dépôt chimique en phase vapeur,
- Les méthodes chimiques en phase liquide, comme les méthodes sol-gel ou électrochimiques.

Dans les méthodes physiques les précurseurs ne réagissent pas chimiquement mais se déposent directement sur le substrat pour former le film. Dans les processus chimiques, la décomposition des précurseurs et les réactions chimiques qu'ils subissent sont nécessaires pour former la couche souhaitée. Les réactions ont souvent besoin d'être activées.

Dans cette section, nous présenterons diverses techniques de dépôt et nous commenterons leurs avantages et leurs inconvénients. Les méthodes présentées ici ne constituent qu'une partie des techniques possibles mais sont destinées à donner un aperçu des méthodes déjà utilisées pour la synthèse de films de  $\beta$ -BBO et de LTB.

### 1.4.1 Méthodes physiques

#### Dépôt par laser pulsé (PLD)

Dans cette technique de dépôt par laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) ou ablation laser, un faisceau laser de forte puissance vient frapper et évaporer une cible constituée du matériau à déposer. Les atomes, électrons et ions arrachés à la cible forment un plasma de particules de haute densité et de température d'excitation élevée. En face de la cible, sur un substrat qui peut être chauffé, le plasma se condense formant les films souhaités.

Le dispositif expérimental de PLD est relativement simple et est plutôt facile à mettre en œuvre. Cependant, il est assez onéreux à cause du besoin en laser de forte puissance à courte longueur d'onde. L'ablation laser conduit aussi à la détérioration de la cible. Pour augmenter la durée d'utilisation des cibles, elles subissent une rotation et sont refroidies. La technique PLD permet une vitesse de dépôt élevée et les films, difficiles à déposer sur de grandes surfaces, présentent souvent une bonne qualité cristalline.

Des films minces de  $\beta$ -BBO ont été élaborés par la méthode PLD par Xiao et al. [39] sur

des substrats de Si (100) et de saphir (0001). Leurs films avaient une épaisseur d'environ 350 nm et étaient polycristallins sur les substrats de Si et pratiquement monocristallins sur les substrats de saphir. Ces auteurs ont mesuré un coefficient effectif non linéaire de  $d_{eff}$  de 2.2 pm/V, valeur comparable à celle obtenue pour un cristal massif de  $\beta$ -BBO massif.

Un autre exemple de films synthétisés avec cette technique est reporté par Liu et al. [40] qui ont déposé des films de  $\beta$ -BBO sur des substrats de  $\alpha$ -BBO (001) dopés  $Sr^{2+}$ . Les films, de bonne qualité cristalline, étaient orientés préférentiellement dans la direction (001).

### La pulvérisation magnétron

Dans la pulvérisation magnétron une cible, métallique ou non, est bombardée par des ions d'argon accélérés par un champ électrique entre deux électrodes. Les ions argons frappant la cible arrachent des atomes, qui étant neutres, ne sont pas confinés par le champ électrique et par conséquent sont libres de se déposer sur un substrat. Pour changer la composition des films, dans le cas des borates, on peut ajouter de l'oxygène en plus de l'argon.

Les dispositifs de pulvérisation magnétron sont assez faciles à mettre en œuvre, et de ce fait sont fréquemment employés. Ils permettent d'obtenir des films homogènes de bonne qualité sur de grandes surfaces. Comme le substrat est souvent placé dans le plasma, sa surface est continuellement bombardée par des ions et par conséquent la stoechiométrie des films peut être altérée. Ceci nécessite parfois l'emploi de cibles adaptées pour la composition et la microstructure. Éventuellement le substrat peut être placé en-dehors de la zone du plasma. Dans ce cas la vitesse de dépôt diminue fortement.

Comme exemple de films de  $\beta$ -BBO produits par pulvérisation magnétron on peut citer les travaux de Liao et al. [41]. Ils ont déposés des films de  $\beta$ -BBO amorphes et cristallins sur des substrats de Si (001) et de saphir (0001) et (1 $\bar{1}$ 02). Selon la température de dépôt, ils ont obtenus des films amorphes ou cristallins. Il est remarquable de noter que  $\alpha$ -BBO commence à se former au-dessus de 650 °C sur des substrats de Si, et au-dessus de 750 °C sur les substrats de saphir. Ces deux températures sont bien inférieures à la température de transition de phase du  $\beta$ -BBO massif (925 °C).

## 1.4.2 Méthodes chimiques en phase liquide

### Méthode sol-gel : Pechini et précurseur polymérique

La méthode sol-gel, basée sur un double mécanisme d'hydrolyse/polycondensation, consiste en une polymérisation inorganique des précurseurs sur un substrat.

Le procédé Pechini, dérivé de la méthode sol-gel, utilise l'aptitude de certains acides  $\alpha$ -hydroxycarboxyliques dont l'acide citrique, à former des chélates avec les ions métalliques. Des solutions stables sont ainsi obtenues. Chauffées en présence de polyol comme l'éthylène glycol, ces solutions conduisent à des gels par la polyestérification des chélates. Le phénomène liant les ions métalliques par des chaînes polymériques assure une bonne homogénéité de ces ions dans le mélange. Le solvant est éliminé par chauffage et la calcination de la résine obtenue permet d'éliminer les composants organiques conduisant à la composition désirée. Dans le procédé précurseur polymérique, basé sur la technique Pechini, la formation de chélates se produit dans une solution aqueuse contenant de l'acide citrique. L'intérêt de cette méthode réside dans la possibilité d'utiliser tout type de précurseurs (même hydroscopiques) et ne nécessite pas de travailler sous atmosphère spéciale.

Hirano et al. [42] ont synthétisés des films minces de  $\beta$ -BBO par la méthode sol-gel. Ils ont produit du  $\beta$ -BBO à partir d'éthoxyde de baryum et de triéthoxyde de bore, tous deux en solution dans de l'éthanol. Les films obtenus à une température de 700 °C possèdent une orientation préférentielle selon l'axe  $c$ .

En utilisant la méthode précurseur polymérique avec des précurseurs comme l'acide borique et le carbonate de baryum Neves et al. [43] ont obtenus des films minces de  $\beta$ -BBO de 400 nm sur des substrats de saphir (0001), de quartz (001) et de verre de silice fondue, avec une orientation préférentielle (002) sur substrats de saphir. L'utilisation de ces précurseurs a aussi permis la synthèse des films minces de  $\beta$ -BBO d'orientation préférentielle (001) sur des substrats de Si (100) [44, 45] et de SiO<sub>2</sub> [45]. Les films obtenus par [44] ont des propriétés optiques comparables à celles du matériau massif.

Des films minces de  $\beta$ -BBO orientés selon l'axe  $c$ , avec une épaisseur d'environ 1  $\mu$ m ont été préparés par Yogo et al. [46] par la méthode sol-gel avec une solution de baryum métallique et comme précurseur de bore, le triéthoxyde de bore ou le 2, 4, 6 -triéthoxycyclotriboroxane. Les couches, déposées sur substrats de Pt(111)/verre ont une orientation préférentielle [006]. Par ailleurs, le rendement de GSH obtenu est inférieur à celui du cristal massif et

dépend de l'épaisseur des films.

### 1.4.3 Méthodes chimiques en phase vapeur : CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapour Deposition) est une méthode couramment employée pour l'obtention de films minces. L'objectif dans tout réacteur CVD est de provoquer une réaction des précurseurs sur la surface du substrat pour y former un film. La façon de distribuer les précurseurs, et l'initialisation de la réaction à la surface varient dans les différents bâtis CVD, mais les mécanismes sous-jacents sont communs à tous les réacteurs CVD.

La CVD dite classique, est basée sur l'activation thermique des précurseurs. D'autres types d'activation ont été mis en œuvre, avec comme intérêt essentiel la possibilité de diminuer la température de dépôt. Le transport des espèces en phase vapeur et un dépôt de produits de réactions sur un substrat sont communs à tous ces dispositifs.

Généralement la distinction entre les diverses méthodes est faite selon le type d'activation de la réaction chimique.

- Activation thermique : le substrat est chauffé par effet Joule, par induction ou par rayonnement ; on peut encore les distinguer, selon la pression employée, en procédés à basse pression (LPCVD) ou à pression atmosphérique (APCVD)
- Activation par plasma (PECVD : plasma enhanced CVD) : les espèces passent dans une zone plasma pour y être excitées.
- Activation par la lumière (PHCVD : photo enhanced CVD ou LICVD : laser induced CVD) : l'excitation des espèces est provoquée par un rayonnement de longueur d'onde adéquate.

Les procédés à la pression atmosphérique sont technologiquement plus simples, et faciles à mettre en œuvre. Leur inconvénient, comparé aux méthodes basses pressions, est leur faible vitesse de dépôt.

#### Mécanismes des procédés CVD

Deux températures sont importantes pendant le processus : la température d'évaporation et la température de décomposition des précurseurs. La première détermine la température de

l'évaporateurs, mais aussi la température du système de conduites de distribution, et pour les réacteurs à paroi chaude, la température de ces parois. La température de décomposition doit être prise en compte lors du choix des conditions pour le processus d'activation.

Selon la température et la pression dans la chambre de croissance, il y a différentes sortes de régimes de réaction.

– Le régime hétérogène : basses pressions et basses températures

On prend des températures pour la chambre de croissance, qui sont inférieures à la température de décomposition des précurseurs, afin que les réactions nécessaires pour la formation des films ne puissent pas se produire dans le volume offert par la chambre de réaction. Pour activer ces réactions une énergie additionnelle doit être fournie. Ceci sera réalisé par chauffage du substrat. Une couche hétérogène d'espèces réactives se formera directement sur la surface du substrat.

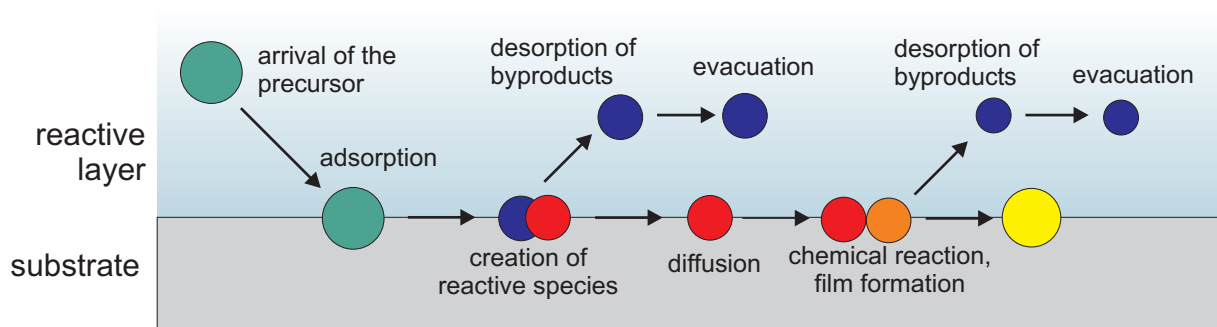
– Le régime homogène : hautes pressions et hautes températures

Ce mécanisme est fatal pour le dépôt de films minces, puisqu'il conduit au matériau désiré mais formé de façon homogène dans tout le volume de la chambre de réaction et pas, ou très peu, sur la surface du substrat. Néanmoins ce régime homogène est utilisé pour la production de poudres.

Dans le régime de hétérogène, la croissance des films est gouvernée par les mécanismes montrés sur la figure 1.5. Les molécules de précurseurs sont amenées avec ou sans gaz porteur dans un flux gazeux contrôlé par un système de pompage. Pour former un film sur la surface du substrat les mécanismes suivant sont nécessaires :

1. arrivée des molécules de précurseurs
2. adsorption sur la surface
3. création des espèces réactives
4. désorption et évacuation des sous-produits
5. diffusion des espèces réactives sur la surface
6. réaction chimique sur la surface et formation du film
7. désorption et évacuation des sous produits en phase vapeur.

Chacun de ces mécanismes affecte la vitesse totale de dépôt et la qualité du film. La température, mais aussi la pression, peuvent influencer certaines de ces étapes de dépôt et

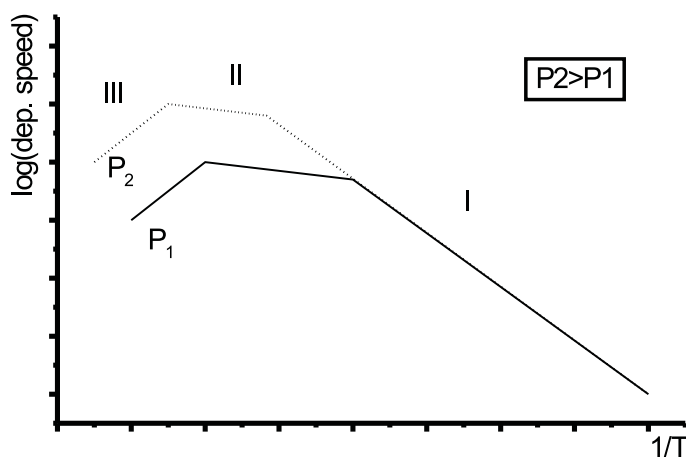


**Fig. 1.5:** Les mécanismes de la CVD :

- 1) les molécules de précurseurs arrivent sur la surface
- 2) elles sont adsorbées sur la surface
- 3) due à l'énergie d'activation, les précurseurs se décomposent et créent ainsi des espèces réactives
- 4) il y a désorption des sous-produits de la réaction, qui sont entraînés et évacués par le système de pompage
- 5) les espèces réactives diffusent sur la surface
- 6) elles réagissent et forment le film
- 7) il y a désorption des sous-produits de cette réaction et évacuation.

donc faire croître ou décroître la vitesse de dépôt et modifier la qualité des films.

On peut distinguer trois régimes qui vont gouverner la vitesse de dépôt (voir figure 1.6) :



**Fig. 1.6:** Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt, à deux pressions différentes ( $P_2 > P_1$ ).

1. Le régime d'Arrhenius : La vitesse de croissance est limitée par la vitesse de réaction. Il y a plus de molécules qui arrivent sur la surface et sont décomposées, que de molécules qui réagissent pour former le film mince. Cette partie du diagramme sur la

figure peut être décrite avec l'équation d'Arrhénius . Une variation de la température provoque une variation importante de la vitesse de dépôt. Ce comportement rend délicat l'obtention de conditions de dépôt stables.

2. Le régime de diffusion : La vitesse de croissance est limitée par le transport des précurseurs vers la surface. La température élevée fait que toutes les molécules arrivant sur la surface se décomposent et les espèces résultantes réagissent complètement. Une modification de la température a un effet assez faible sur la vitesse de dépôt. Ce régime est par conséquent le plus approprié pour le dépôt de couches minces, avec les meilleures conditions de stabilité et de reproductibilité.
3. Le régime homogène : La température a atteint une valeur élevée qui permet la décomposition des précurseurs et des réactions chimiques précoces en phase gazeuse. Les produits de ces réactions sont évacués dans le flux gazeux et sont par conséquent perdus pour le dépôt sur le substrat.

### **Avantages et inconvénients des techniques CVD**

Les procédés CVD offrent de nombreux avantages, qui les rendent attractifs pour les applications industrielles et la production :

- Il n'est pas nécessaire de disposer d'un vide poussé. Certains procédés CVD peuvent même fonctionner à pression atmosphérique.
- On peut déposer des matériaux très différents, avec des vitesses de dépôt élevées.
- Il est possible d'effectuer des dépôts sur de grandes surfaces, sur des substrats variés durant un même dépôt, ou sur des substrats de géométrie complexe.
- Les dispositifs de dépôt ont un coût raisonnable.
- Les conditions de dépôt, pour maîtriser la composition du film et par conséquent ses propriétés, sont facilement ajustables.

Le dernier point cependant, constitue aussi la difficulté majeure des procédés CVD, à savoir le grand nombre de paramètres à réguler. Pour l'obtention d'un dépôt satisfaisant, le meilleur ensemble de paramètres doit être trouvé et maintenu durant toute la durée du processus. Lors de l'emploi de précurseurs solides ou liquides, le maintien d'un flux constant de précurseurs représente un véritable challenge pour l'expérimentateur. En effet ces précurseurs doivent être chauffés pour former un gaz qui est ensuite entraîné par un

gaz porteur vers le substrat. La quantité de précurseur évaporée dépend de sa tension de vapeur qui elle-même dépend de la température, de la pression du gaz porteur, de l'aire de l'interface entre le précurseur et le gaz, et de la stabilité chimique du précurseur. Dans les procédés CVD classiques ces difficultés sont surmontées par l'utilisation de bains thermostatés, dans lesquels les récipients contenant les précurseurs sont maintenus à une température bien contrôlée. Pour éviter la condensation des précurseurs à des points froids, les conduites, les vannes et robinets, ainsi que les parois de la chambre de croissance, doivent être chauffés à des températures parfois assez élevées (200 – 300 °C). Le chauffage des conduites et de la chambre de croissance peut être réalisé facilement, mais chauffer les vannes est parfois moins évident.

Néanmoins, toutes ces difficultés technologiques ont été surmontées grâce au développement de nombreuses solutions comme les méthodes pyrosol ou MOCVD.

#### **Méthode pyrosol ou « spray »**

Dans le procédé pyrosol on utilise des précurseurs liquides. La différence entre le procédé pyrosol et les techniques CVD classiques est le transport des précurseurs. Dans la méthode pyrosol ils sont amenés vers le substrat sous forme d'aérosol, et donc pas sous forme gazeuse. La technique est aussi parfois appelée CVD assistée par aérosol (AACVD : aerosol-assisted CVD). L'aérosol est obtenu en pulvérisant la solution de précurseur par ultrasons, ainsi les fines gouttelettes restent à température ambiante jusqu'à ce qu'elles atteignent la surface du substrat chauffé. Ainsi les précurseurs ne se recondensent pas ou ne réagissent pas sur les parois froides du réacteur. Un exemple de l'emploi de cette technique pour le dépôt de LTB est donné dans la référence [47].

#### **Dépôt chimique en phase vapeur aux organo-métalliques (MOCVD)**

Le dépôt chimique en phase vapeur aux organo-métalliques (MOCVD : CDV organo-métallique) correspond simplement à l'emploi de précurseurs organo-métalliques sous forme solide, ou plus souvent liquide. Les composés organo-métalliques forment des liaisons faibles entre fonctions organiques et atomes métalliques, et par conséquent une énergie thermique moindre permet de les dissocier. Les procédés MOCVD sont utilisés fréquemment en microélectronique pour le dépôt de semiconducteurs à partir de précurseurs gazeux ou liquide



contenant de l'indium, du gallium, du phosphore, etc... Comme souvent ces couches sont épitaxiées sur un substrat bien choisi, on parle aussi d'épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (MOVPE : metallorganic vapour phase epitaxy).

Selon l'état et les propriétés des précurseurs, différents dispositifs d'alimentation ont été développés pour assurer un flux stable de précurseur vers la chambre de dépôt. Parmi ces dispositifs il y a des systèmes évaporant des matériaux solides ou des systèmes d'injection de solutions de précurseurs. Dans les méthodes CVD classiques on utilise essentiellement des précurseurs gazeux ou liquides possédant des tensions de vapeur suffisamment élevées. Cependant, de tels précurseurs n'existent pas pour tous les éléments, ou sont instables pour les températures envisagées. Ceci est particulièrement vrai pour les familles des métaux alcalins et alcalino-terreux (Ca, Ba, Sr,...).

L'intérêt croissant pour les films minces supraconducteurs conduit à une adaptation du système d'alimentation en précurseur. Ce nouveau système d'injection conduit à la technique appelé par la suite MOCVD-injection, et est basé sur l'injection de solution contenant les précurseurs dissous dans un solvant approprié. La solution peut être injectée de façon séquentielle ou continue. L'injection séquentielle a été utilisée par Weiss, Sénateur et al. [48, 49] pour le dépôt de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) et divers films d'oxydes, alors que l'injection continue a été utilisée par Studebaker et al. [50] pour la croissance de couches minces de  $\beta$ -BBO. Leurs films synthétisés à partir d'une solution de précurseurs de triisopropyl borate et de  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  dissous dans du tétraglyme ont une vitesse de croissance de l'ordre de  $0.4 - 0.5 \mu\text{m/h}$  et sont fortement orientés dans la direction [006].

Dans ce travail de thèse nous avons choisi l'injection séquentielle développée au LMPG à Grenoble. Cette technique de dépôt est présentée en détail dans le chapitre suivant.

### **Etat de l'art des diverses techniques pour le dépôt des films de $\beta$ -BBO**

Le tableau 1.5 regroupe l'état de l'art des données de la littérature sur les techniques de croissance ainsi que sur la caractérisation des couches minces de  $\beta$ -BBO. Très peu de résultats sont actuellement disponibles et concernent notamment des films obtenus par des techniques de dépôt physique ou des techniques sol-gel. Studebaker et al. [50] sont les seuls à avoir synthétisé des couches par MOCVD. Il n'existe pas à l'heure actuelle, de publications relatives à des applications de films minces de  $\beta$ -BBO.

technique	référence	paramètres	résultats
MOCVD	Studebaker et al. [50]	substrats : Si, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt précurseurs : triisopropyl borate + Ba(tmhd) <sub>2</sub> (tétraglyme) T=640 – 840 °C	couches orientées [006] et [113] vit. de dépôt : 0,4 – 0,5 µm/h
Sol-gel et dérivés du sol-gel	Hirano et al. [42]	substrat : Pt T=400 – 900 °C	couches orientées [001]
	Yogo et al. [46, 51]	substrat : Pt/verre T=500 – 600 °C	couches orientées [006]
	Kobayashi et al. [45]	substrate : Si T=500 – 650 °C	couches orientées [001] épaisseur : < 270 nm
	Neves et al. [43]	substrat : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	couches orientées [220] épaisseur : 400 nm
	Maia et al. [44]	substrats : Si, SiO <sub>2</sub>	couches orientées [006] épaisseur : ~ 300 nm
Epitaxie en Phase liquide (LPE)	Liu et al. [40]	substrat : Sr <sup>2+</sup> dopé α-BBO T=800 – 830 °C	couches orientées [001]
Dépôt laser pulsé (PLD)	Liu et al. [40]	substrat : Sr <sup>2+</sup> dopé α-BBO T=600 °C	couches orientées [001]
	Liao et al. [41]	substrats : Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T=600 – 800 °C	couches orientées [006]
pulvérisation magnétron	Liao et al. [41]	substrats : Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T=500 – 700 °C	couches orientées [006]

**Tab. 1.5:** Etat de l'art des diverses techniques pour le dépôt des films de β-BBO

## Chapitre 2

# Bâti MOCVD-injection et méthodes de caractérisation des films minces

Un des premiers objectifs de ce travail de thèse était de mettre en place un dispositif de dépôt dédié à la croissance de films minces de borates et d'assurer sa mise en route.

Ce chapitre concerne la description et le mode opératoire du dispositif de MOCVD par injection en tenant compte de son originalité.

Notre choix s'est porté sur la technique de dépôt CVD aux organo-métalliques (MOCVD). Cette technique est largement employée dans le domaine industriel et notamment en microélectronique car elle permet de déposer des couches homogènes sur de grandes surfaces avec des vitesses de dépôt relativement élevées. Dans les méthodes CVD classiques on utilise essentiellement des précurseurs gazeux ou liquides possédant des tensions de vapeur suffisamment élevées.

Cependant de tels précurseurs n'existe pas pour les éléments Li et Ba. Ceci conduit à la réalisation d'un nouveau système d'alimentation en précurseur. Cette technique basée sur ce nouveau système d'injection de précurseur est appelée MOCVD-injection. Elle consiste en l'injection séquentielle de micro-quantités de solution contenant les précurseurs dissous dans un solvant approprié. Cette méthode a été utilisée par Weiss, Sénateur et al. [48, 49] pour le dépôt de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) et divers films d'oxydes.

Notre appareillage est le premier mis en œuvre au laboratoire et dédié à la croissance de films minces de borates. Ce procédé, développé tout particulièrement pour répondre à

certains problèmes de la MOCVD classique présente les avantages suivants :

- L'introduction de micro-quantités de précurseurs dans l'enceinte de dépôt (définies par la fréquence d'injection, le volume des gouttes, la dilution de la solution et la pression d'injection) permet de contrôler aisément la vitesse de croissance et la stoechiométrie dont dépend la morphologie des couches.
- Le maintien des précurseurs à température ambiante et sous atmosphère inerte permet d'utiliser des précurseurs thermiquement instables.
- La possibilité d'utiliser plusieurs injecteurs avec des solutions différentes permet de réaliser des multicouches d'épaisseur contrôlable, et aussi des matériaux composés de plusieurs éléments.
- La possibilité de réaliser l'injection au voisinage du substrat, permet d'éliminer les lignes et les vannes chaudes.

Dans la première section de ce chapitre, nous allons détailler les différents éléments constituant notre réacteur, à savoir le système d'injection, l'évaporateur, la chambre de croissance, le porte-substrat... Chaque partie sera étudiée et caractérisée avec soin afin de déterminer les paramètres optimaux pour le dépôt des couches minces.

La section suivante sera consacrée aux divers substrats utilisés au cours de ce travail, leurs avantages et inconvénients.

Enfin, nous présenterons les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'étude de nos couches minces : leur principe, leur intérêt ainsi qu'un état de l'art des données de la littérature pour les borates.

## 2.1 Bâti de MOCVD injection

Dans les procédés MOCVD-injection les précurseurs liquides, ou solides, sont dissous dans un solvant. Cette solution de précurseurs peut être conservée à température ambiante sous atmosphère neutre jusqu'à son injection dans la zone d'évaporation où elle est évaporée en des temps très courts, ce qui donne son nom technique de flash évaporation. Grâce à cette technique on peut éviter une décomposition précoce des précurseurs organo-métalliques dans le dispositif de stockage et d'alimentation du bâti MOCVD. De plus cela permet un bon contrôle de la concentration des précurseurs dans la solution et par suite de la quantité

de précurseurs injectée.

Le dispositif MOCVD mis en œuvre durant cette thèse est schématisé sur la figure 2.1. Les parties essentielles sont :

- Le système de stockage et d’injection, incluant le réservoir pour les précurseurs et l’injecteur contrôlé par ordinateur,
- La zone d’évaporation comprenant l’évaporateur avec ses éléments chauffants et les unités de contrôle respectifs,
- La chambre de croissance avec le porte substrat chauffé,
- Le système de pompage, avec l’unité de contrôle de la pression.

Dans cette section, nous allons détailler les différentes parties du dispositif MOCVD-injection, en portant une attention particulière sur les caractéristiques et l’originalité des processus qui ont été développés.

### 2.1.1 Système d’injection

Le système d’alimentation des précurseurs est composé d’un réservoir servant au stockage de la solution contenant les précurseurs et le solvant, ainsi que d’un système d’injection se faisant au moyen d’une vanne électromagnétique. Ce système d’injection permet l’injection contrôlée par ordinateur de micro-quantités de solution.

La taille et le nombre de gouttellettes injectées sont ainsi contrôlé par le temps d’ouverture et de fermeture de l’injecteur ainsi que par la durée des impulsions.

Le système d’injection dans sa totalité (InJect v8m CC02924, version laboratoire) a été fourni par J.I.P.ELEC (voir appendice B). Il est composé du réservoir, des lignes et des injecteurs.

#### Injecteur électromagnétique

L’injecteur utilisé est un injecteur électromagnétique. Ce type d’injecteur est employé dans l’industrie automobile pour l’injection du carburant dans la chambre de combustion des véhicules. Il est commandé électroniquement et permet un contrôle précis des quantités injectées.

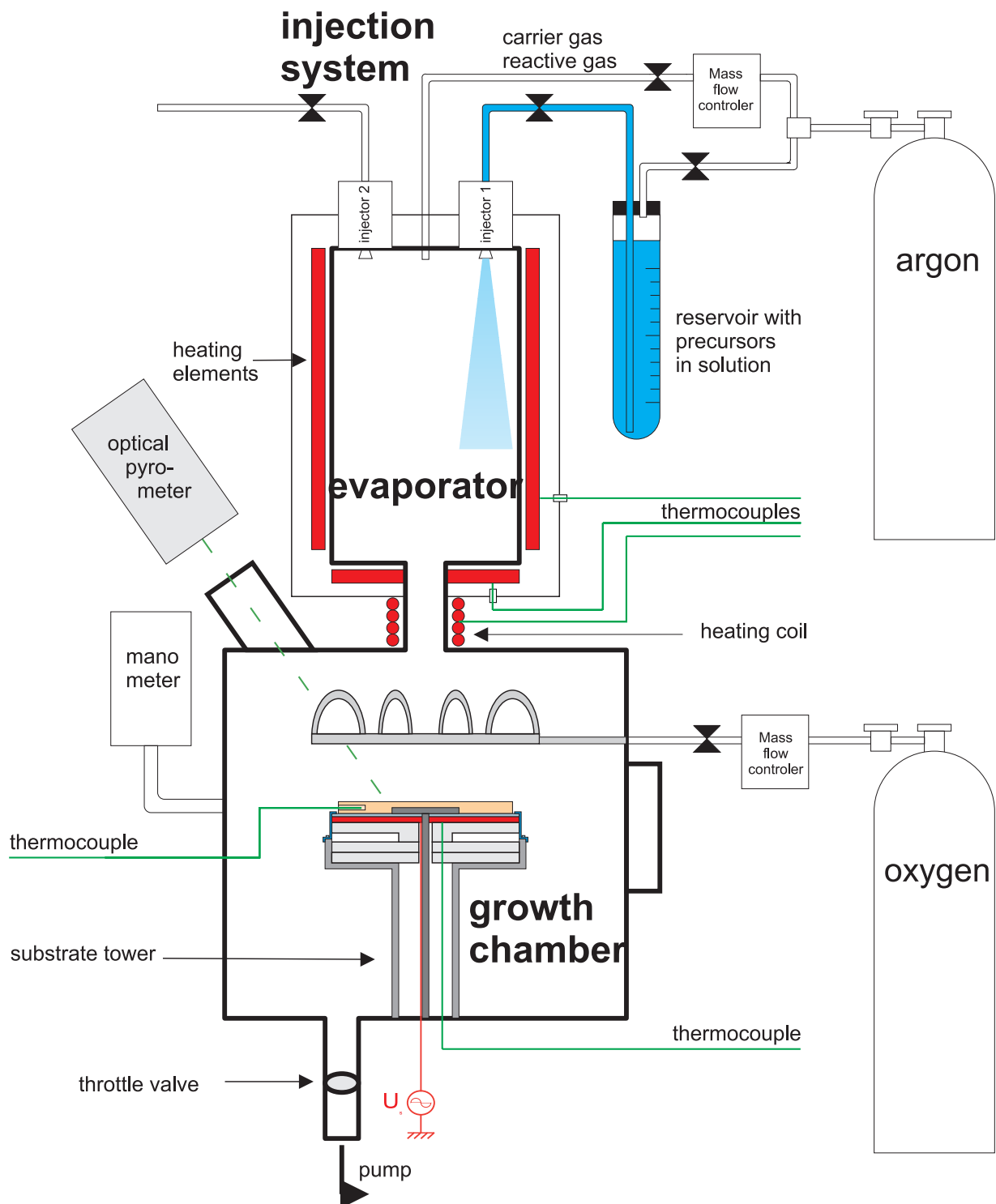
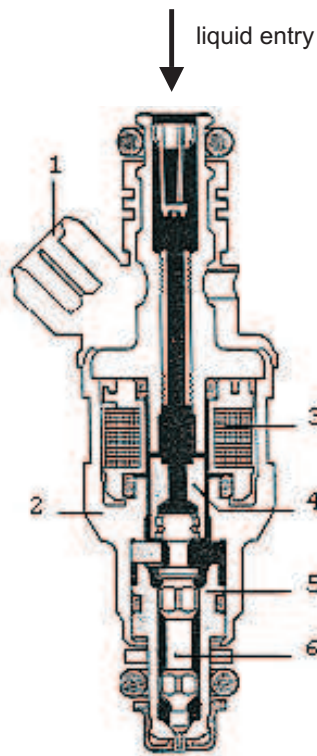


Fig. 2.1: Le dispositif de MOCVD injection



**Fig. 2.2:** Représentation schématique d'un injecteur électromagnétique

1) connexion électrique 2) boîtier de l'injecteur 3) bobine magnétique 4) noyau magnétique 5) tube de guidage de l'aiguille 6) aiguille.

Les injecteurs sont des électro-vannes à fonctionnement rapide. Ils sont constitués par un circuit magnétique et un variomètre qui ouvre et ferme la sortie de l'injecteur. La figure 2.2 montre un schéma interne d'un tel injecteur. Les parties essentielles sont indiquées :

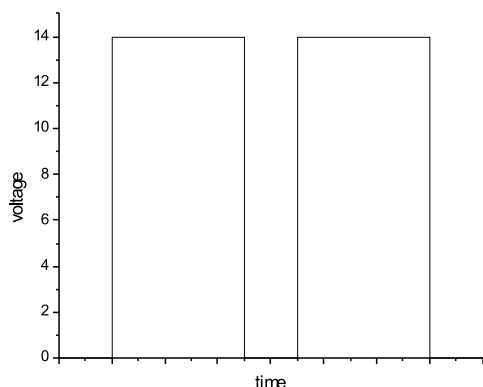
1. connexion électrique
2. boîtier de l'injecteur
3. bobine magnétique
4. noyau magnétique/variomètre
5. tube de guidage de l'aiguille
6. aiguille

L'injecteur électromagnétique comprend deux parties : la partie commande et la partie débitmétrique. La partie commande, constituée par un enroulement magnétique (piloté par la centrale électronique) et un ressort hélicoïdal antagoniste, assure respectivement les fonctions ouverture et fermeture de l'injecteur. La partie débitmétrique assure les fonctions débit statique (débit obtenu quand l'injecteur est ouvert au maximum) et mise en forme

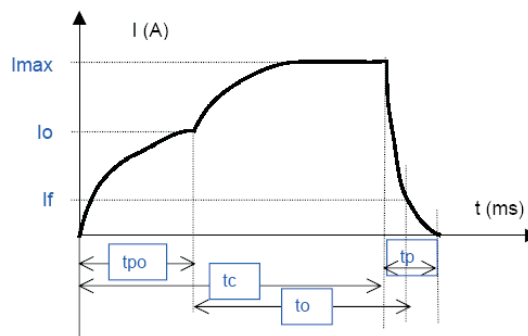
du jet. Dans le cas d'injecteur à aiguille, comme c'est notre cas, la solution s'échappe de l'injecteur par une fente annulaire parfaitement calibrée. Un triton, usiné au bout de l'aiguille, assure une dispersion du jet. Linéarité, étanchéité et conditionnement du jet dépendent beaucoup de cette partie. (zone de dosage)

### Commande de l'injecteur électromagnétique

Le système d'injection repose sur un programme informatique en basic. Il pilote l'interface électronique qui commande l'ouverture, la fermeture et la durée d'impulsion. Le signal de commande des injecteurs est une tension à deux niveaux : un niveau inférieur à 0 V et un niveau supérieur à 14 V. La figure 2.3 montre un exemple de signal de commande. La durée des niveaux inférieur et supérieur peut être réduite jusqu'à 1 ms (non simultanément).



**Fig. 2.3:** Tension de commande de la vanne de l'injecteur.



**Fig. 2.4:** Courant produit par la tension de commande dans la bobine magnétique.

A cause du retard provoqué par la bobine, la réponse à un signal extérieur n'est pas instantanée. Le temps nécessaire pour ouvrir complètement la vanne est une caractéristique intrinsèque de l'injecteur. Comme pour le temps de fermeture, il dépend de la raideur du ressort, de l'inertie de l'aiguille, du circuit électrique alimentant la bobine et de l'unité de commande (tension appliquée).

L'évolution du courant dans la bobine, lorsqu'on applique un échelon de tension, est



montrée sur la figure 2.4. Les caractéristiques du comportement réel de la vanne sont les suivantes :

- $t_c$  : durée du signal à 14 V , produit électroniquement (temps de commande)
- $t_{po}$  : temps de réaction de la vanne, c'est à dire temps nécessaire pour atteindre l'ouverture effective de la vanne
- $t_o$  : durée réelle de l'état ouvert
- $t_p$  : temps nécessaire à la fermeture
- $I_{max}$  : courant correspondant à la tension appliquée de 14 V
- $I_o$  : la vanne est ouverte pour des courants  $>I_o$
- $I_f$  : la vanne est fermée pour des courants  $<I_f$

Le temps de réaction ne dépend pas que de la calibration interne mais aussi de la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'injecteur. Pour le mesurer, nous avons tracé la droite de débit de l'injecteur présentée sur la figure 2.5. Elle représente l'évolution de la quantité injectée c'est à dire le débit dynamique en fonction du temps de commande de l'injecteur  $t_c$  c'est à dire de la durée de l'état ouvert. Une droite est ajustée sur les points mesurés et son intersection avec l'axe des x donne le temps de réaction  $t_{po}$  ou temps mort. Ce temps est spécifique à chaque injecteur : il correspond à la dissymétrie des débits obtenus avec les phases d'ouverture (électromagnétique) et fermeture (purement mécanique).

Les mesures reportées sur la figure 2.5 ont été obtenues avec une pression de 0.4 bar bar à l'entrée et la pression atmosphérique à la sortie. Dans ces conditions le temps de réaction est de 0.5 ms. La pente de la droite nous donne le débit statique, c'est-à-dire le débit obtenu lorsque l'injecteur est maintenu grand ouvert. Il dépend de la section calibrante et de la différence de pression amont-aval. Dans notre exemple, on obtient un flux statique de 0.84ml/s.

L'injecteur sur notre dispositif est du modèle EV1.3A de Bosch. Dans la notice technique un flux statique de 0.564ml/s est donné pour une pression de 2.5 bar. Le flux dynamique donné par le fabricant pour une tension de commande  $t_c$  de 2 ms est de 4.3 ml pour 1000 impulsions.

Deux injecteurs sont disposés en haut de l'évaporateur. Dans ce travail seulement l'un d'entre eux a été utilisé car nos solutions de précurseurs étaient suffisamment miscibles. L'injecteur a été commandé avec une tension de commande de 14 V, une fréquence de 1 Hz

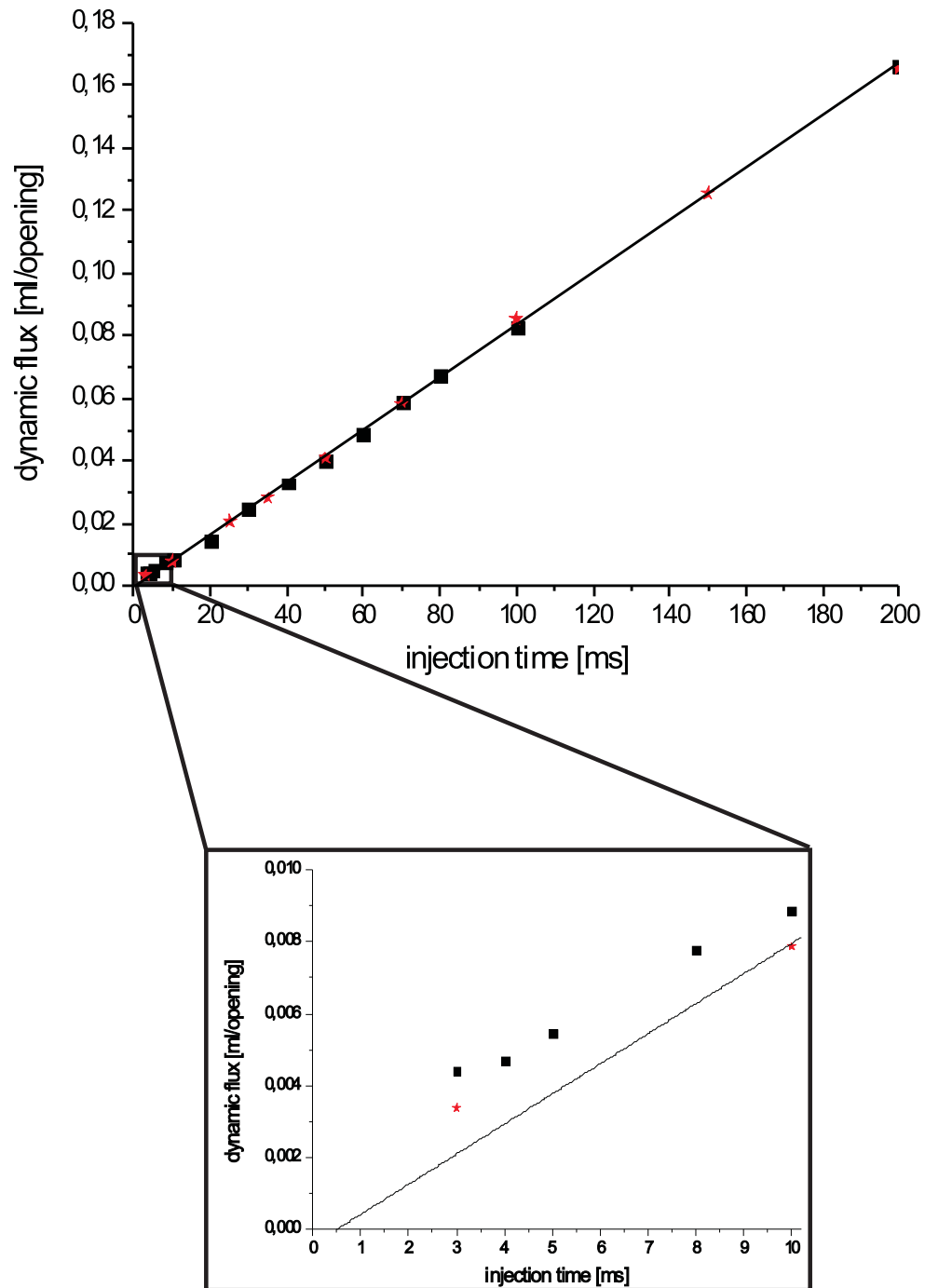


Fig. 2.5: Flux dynamique de l'injecteur. Chaque couleur est représentative d'une série de mesure.

et une durée d'ouverture de 1 ms.

La solution contenant les précurseurs est maintenue dans un réservoir en verre pyrex (voir figure 2.1) connecté directement à l'injecteur. Pour assurer une alimentation régulière en précurseur, le réservoir est maintenu sous une pression fixe de 0.6 bar. Le réservoir peut être manipulé en cours de dépôt, sans altérer la basse pression dans l'évaporateur et la chambre de croissance. Une échelle graduée placée sur le réservoir permet de calculer la quantité de liquide injectée, et compte tenu de la durée du dépôt, on peut évaluer le débit total de précurseur.

L'injecteur étant placé sur la face supérieure de l'évaporateur, il est très proche des éléments chauffants du corps de l'évaporateur. Ceci nous oblige à refroidir par une circulation d'eau pour protéger sa partie électronique et pour maintenir la solution liquide à une température aussi basse que possible avant son injection et évaporation.

### 2.1.2 Évaporateur

L'évaporateur proprement dit consiste en une enceinte à basse pression d'un diamètre de 100 mm, d'une hauteur de 280 mm et possédant donc un volume d'environ 2,2 l. La figure 2.6 page 42 montre un schéma simplifié de l'évaporateur, des injecteurs et des éléments de chauffage.

L'élément de chauffage principal consiste en un enroulement autour de la paroi cylindrique de l'évaporateur, et deux éléments chauffants plus petits sont disposés sur les faces planes supérieure et inférieure. Les trois éléments chauffants sont alimentés en 220 V AC. L'élément chauffant principal nécessite une puissance de 1500 W, et chaque face, supérieure ou inférieure, une puissance de 500 W.

Un thermocouple de type K est fixé près de chaque élément chauffant, et avec sa tension délivrée, une unité de régulation PID (type Microcor<sup>®</sup> III R fabriqué par CORECI (voir appendice B)) permet de réguler la puissance électrique par coupures régulières de la tension de chauffage. Ces dispositifs permettent d'obtenir des températures comprises entre 50 et 280 °C.

Un contrôleur PID (PID controller) qui comprend donc une régulation proportionnelle-intégrale-dérivée, est un dispositif à contre réaction couramment employé. L'action pro-

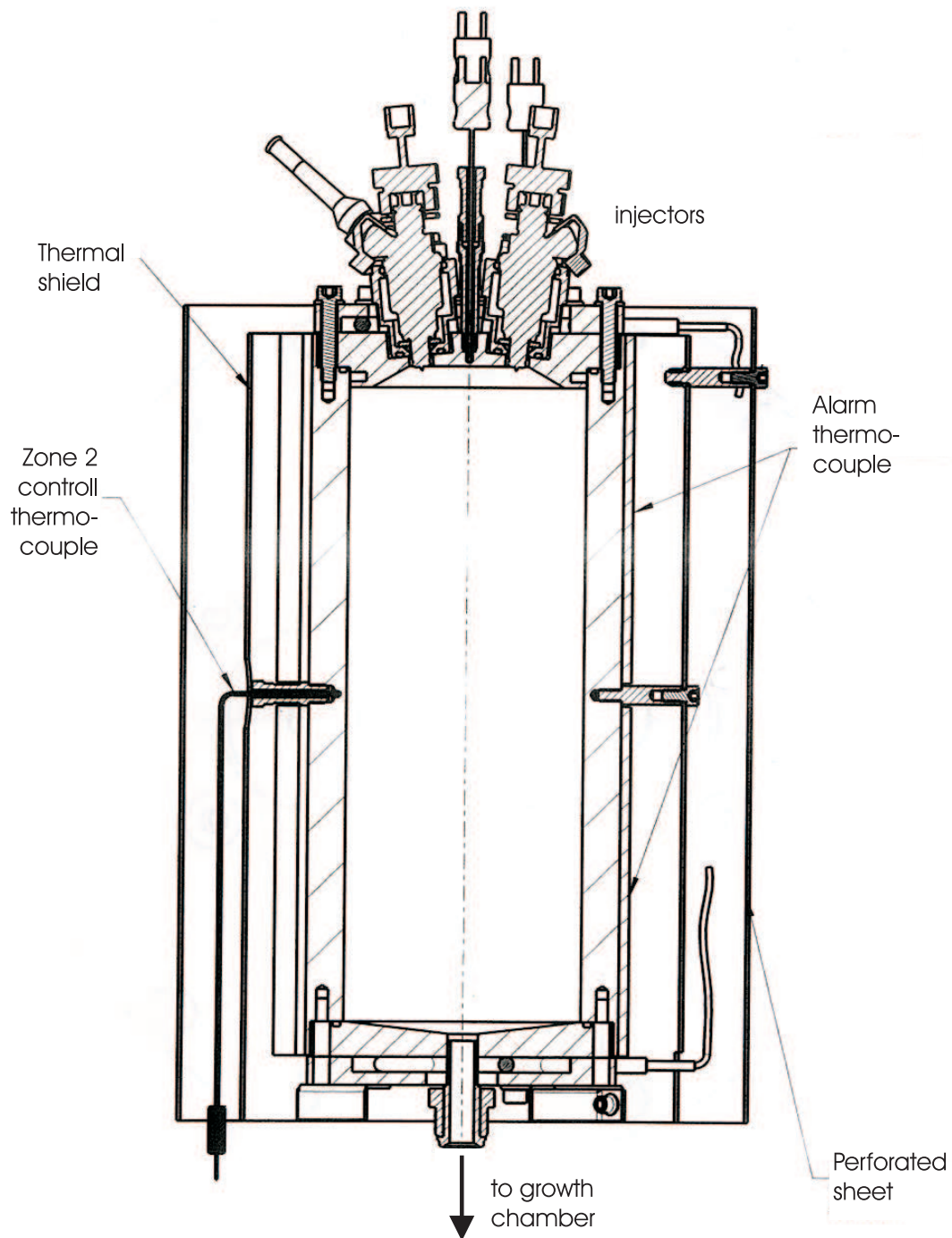


Fig. 2.6: Représentation du système d'injection et de l'évaporateur

portionnelle seule correspond déjà à un algorithme de contrôle stable, mais ne permet pas de stabiliser exactement à la valeur de consigne. Les actions intégrale et dérivée permettent d'atteindre la valeur de consigne. Pris séparément ils sont instables et vont dépasser ou surcompenser la valeur affichée ce qui se traduit par des oscillations autour de la valeur visée. La combinaison des trois algorithmes de contrôle conduit à un dispositif de régulation très efficace qui est à la fois très stable dans le temps et qui permet d'atteindre une valeur visée pratiquement asymptotiquement.

Les contrôleurs de température utilisés sont des modèles 2132 fabriqués par Eurotherm Controls (voir appendice B). Ils sont équipés d'un cycle d'accord automatique pour l'ajustement des paramètres internes.

Le tableau 2.1 donne les paramètres utilisés pour nos trois régulateurs PID.

Parameter		evaporator body	evaporator bottom plate	connecting tube
Pb (proportional band)	(°C)	5.2	17.2	25.5
$t_i$ (integral time)	(s)	258	53	46
$T_d$ (derivative time)	(s)	43	8	7
lcb and hcb (low and high cutback)	(°C)	auto	auto	auto
rELC (relative cool gain)		4.69	10.0	10.0

**Tab. 2.1:** Paramètres internes des contrôleurs PID.

La figure 2.7 présente les courbes de montée en température de l'élément chauffant central et de celui de l'extrémité inférieure. On constate qu'au bout d'une vingtaine de minutes environ, la température de consigne est atteinte.

Après leur évaporation, les précurseurs sont transportés dans la chambre de croissance par un gaz porteur, ici de l'argon.

Pour éviter le dépôt de précurseur sur les parois du tube de connexion, de longueur 100 mm reliant l'évaporateur à la chambre de croissance, un ruban chauffant a été mis en place autour du tube et sa température est stabilisée à l'aide d'un contrôleur PID.

Le débit du gaz porteur est contrôlé par un débitmètre massique fourni par OMICRON Technologies (voir appendice B).

Ce débitmètre massique qui régule le débit d'argon possède une plage de fonctionnement allant de 0 à 400 sccm, tandis que celui destiné à la régulation de l'oxygène a une limite

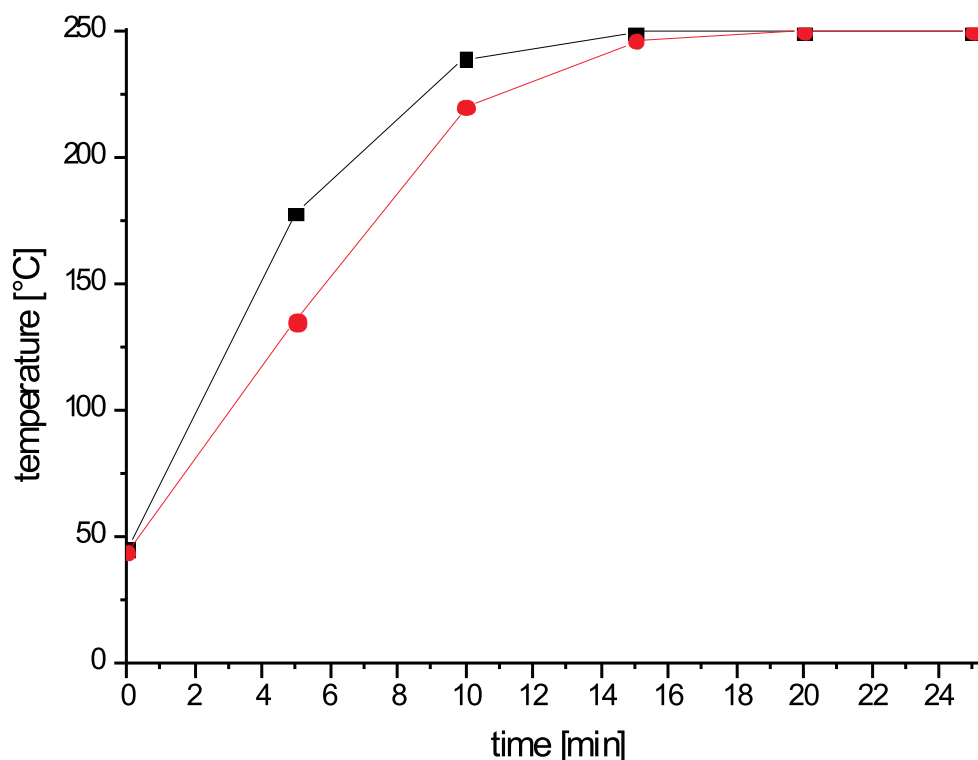


Fig. 2.7: Courbes de montée en température de l'évaporateur. Température de consigne : 250 °C.  
Carrés noirs : température mesurée dans la partie centrale. Cercles rouges : température mesurée dans la face inférieure.

supérieure de 200 sccm. Ces deux débitmètres sont contrôlés par une unité de contrôle à 4 voies ROD-4.

### 2.1.3 Chambre de croissance

La chambre de croissance est constituée par une enceinte cylindrique en aluminium comprenant, au centre, la tour porte-substrat (voir figure 2.1). L'enceinte a un diamètre de 259 mm, une hauteur de 244 mm ce qui lui donne un volume d'environ 12,9 l.

Directement au-dessus de la tour porte-substrat, la face supérieure de l'enceinte est reliée à l'évaporateur par le tube de connexion déjà évoqué, de longueur 100 mm et de diamètre 21.7 mm. Par ailleurs, des passages étanches pour thermocouples et des fenêtres en quartz équipent cette face. La partie cylindrique est équipée de connexions pour des instruments

supplémentaires tels que des manomètres ou des thermocouples, et de deux fenêtres de visualisation en quartz montées de façon diamétralement opposée. Un écran amovible permet de protéger les substrats avant les opérations de dépôt. La chambre de croissance a été fabriquée par MPA Industries (voir annexe B) selon nos spécifications.

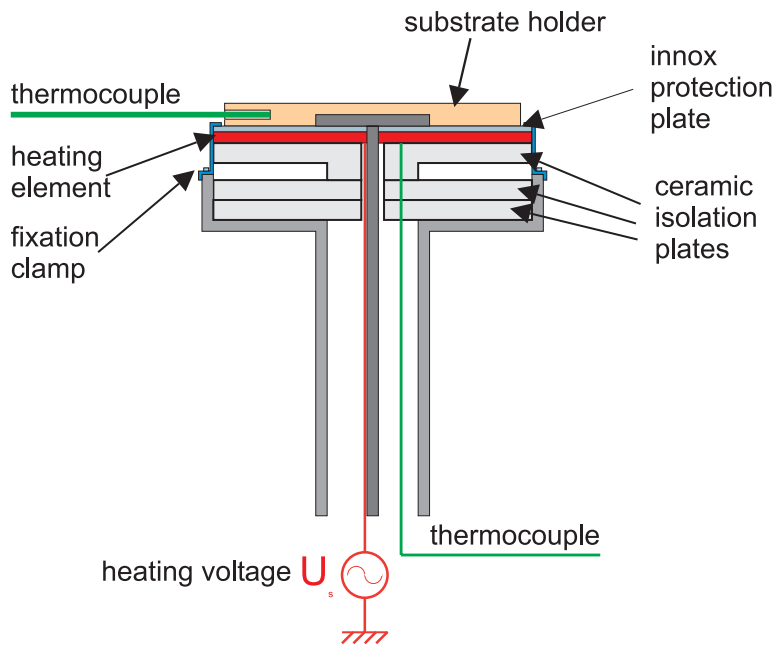
Pour palier à un éventuel déficit en oxygène de nos couches, de l'oxygène peut être amené directement au voisinage de la surface des substrats. Cet apport d'oxygène a été prévu dans la chambre de croissance pour éviter en particulier des réactions prématurées avec le mélange gazeux solvant-précurseurs dans l'évaporateur. L'amenée de gaz, conçue au laboratoire, consiste en un anneau en acier inoxydable avec six sorties constituées par des petits bras dirigeant le gaz directement sur la surface du substrat (figure 2.8).



**Fig. 2.8:** Arrivée d'oxygène.

#### 2.1.4 Tour porte-substrat

La tour sur laquelle est fixé le porte substrat est placée au milieu de la chambre de croissance. Sa hauteur totale est de 175 mm. Quand le porte-substrat et les substrats sont en place, la distance entre leur surface et l'entrée du mélange gazeux précurseur-gaz porteur est de l'ordre de 70 mm.



**Fig. 2.9:** La tour porte-substrat. La photographie montre la tour sans la partie porte-substrat.

La figure 2.9 montre un schéma de la tour porte-substrat avec ses différentes parties. On y distingue la colonne en aluminium fixée sur le fond de la chambre de croissance. Sur la plateforme supérieure sont fixés trois disques en céramique afin d'isoler thermiquement la spirale chauffante, positionnée au-dessus de la colonne en aluminium. Le disque supérieur a été usiné pour recevoir les connexions électriques de l'élément chauffant, et les protéger contre toute déformation. Un disque fin en acier inoxydable est disposé sur l'élément chauffant pour le protéger de tout dommage mécanique pendant les opérations de chargement ou de déchargement des échantillons. Finalement le disque porte-substrat, muni latéralement d'un trou borgne pour pouvoir y introduire un thermocouple, vient terminer le dispositif. L'élément chauffant et les disques sont maintenus à l'aide de quatre ressorts à lame.

La tension de chauffage est ajustée manuellement à l'aide d'un autotransformateur et un premier contrôle est effectué par un thermocouple placé directement sous l'élément chauffant. Le bon contact thermique entre ce thermocouple et la spirale chauffante s'est avéré de première importance pour la sécurité du dispositif car la température de la spirale ne doit pas excéder 1000 °C afin d'éviter sa destruction. Une légère déformation du thermocouple, lui faisant jouer le rôle d'un ressort, lui assure une pression constante contre l'élément



chauffant et permet ainsi d'éviter toute perte de contact.

Cependant, la température importante pour le dépôt n'est pas celle de l'élément chauffant mais celle de la surface du substrat. La tension de chauffage doit donc être ajustée pour maintenir constante la température de la surface où les divers substrats sont placés. La différence de température entre l'élément chauffant et la température de la surface dépend de la pression, de la température et du débit des gaz (effet de refroidissement). Par ailleurs, on a observé un retard entre une modification de la température de l'élément chauffant et celle de la surface, de l'ordre de  $\sim 30$  s. Ainsi pour obtenir un équilibre à une température souhaitée, la tension d'alimentation doit être fréquemment réajustée au cours d'un dépôt.

### 2.1.5 Porte-substrat

Pour les dépôts deux types de substrats ont été utilisés, des substrats de silicium et des substrats de verre de silice fondue, d'aire comprise entre 1 à 4 cm<sup>2</sup>.

Le démarrage de l'injection du liquide dans l'évaporateur causait facilement un déplacement inopiné des substrats, lorsque ceux-ci étaient simplement posés sur le porte-substrat. Pour cette raison nous avons cherché des solutions pour les fixer. Vu les hautes températures du porte-substrat, de 400 à 600 °C, il n'y a pas de ruban adhésif disponible, et des vis ordinaires s'oxydent rapidement rendant les opérations de vissage et dévissage très aléatoires. En conséquence d'autres solutions ont été testées.

#### Laque d'argent

La laque d'argent est couramment employée pour fixer des échantillons. Une fois séchée, elle maintient efficacement les substrats sur le porte-substrat. Après le dépôt on peut facilement décoller les échantillons, mais il est plus difficile d'enlever totalement les traces de laque, restant sur la face arrière des substrats, avec les solvants usuels. Comme la laque d'argent n'est pas transparente au rayonnement infra-rouge, cela rend difficile par la suite les caractérisations infra-rouges des films déposés.

### Languettes en acier inoxydable

La solution qui a été utilisée finalement consiste en deux languettes disposées sur le porte-substrat (voir figure 2.10). Elles sont réalisées en acier inoxydable, pour tenir en température, de même que les vis de fixation. Les extrémités des languettes sont placées sur les coins des échantillons où elles exercent une faible pression, grâce au serrage des vis, qui empêchera le déplacement des substrats. La seule partie mobile étant les languettes, il n'est pas besoin de dévisser les vis de fixation.



**Fig. 2.10:** Le porte-substrat avec les languettes en acier inoxydable.

### Température de la surface du substrat

La température la plus significative pour le dépôt et l'orientation des films est la température de la surface des substrats, qu'on cherchera donc à déterminer.

Deux méthodes ont été testées : premièrement une mesure sans contact à l'aide d'un pyromètre optique, et deuxièmement, la mesure de la température avec un thermocouple inséré dans le porte-substrat. Les deux méthodes avec leurs avantages et leurs inconvénients seront discutées ici.

**Pyromètre optique** un pyromètre optique (Raytek, modèle 2ML2) a été employé pour enregistrer la radiation émise et pour calculer la température de surface. Ce pyromètre est capable d'accéder à des températures comprises entre 200 et 1800 °C en mesurant l'intensité du rayonnement infrarouge (à 1.6  $\mu\text{m}$ ) émis par la surface. La température est déterminée par comparaison avec le rayonnement d'un corps noir. Comme le porte substrat sur lequel on pointe le pyromètre optique ne correspond pas à un corps noir, il a fallu déterminer son émissivité. Pour cela nous avons mis en œuvre des matériaux, purs ou eutectiques, dont les températures de fusion sont connus : dès qu'on atteint ces températures les matériaux fondent rapidement. Ceci nous fournit des points fixes de température pour calibrer nos mesures. Parmi les eutectiques et les métaux possibles nous avons choisi  $\text{NaClCaCl}_2$  (point de fusion : 494 °C) et Zn (point de fusion : 419.5 °C) qui ont des températures de fusion proches de celles supposées être les température de dépôt des films.

Cette calibration nous a conduit à une valeur de  $\epsilon=0.5$  de l'émissivité du porte-substrat.

Le pyromètre était disposé sur la partie supérieure de l'enceinte de réaction avec un angle voisin de 45 ° par rapport à la surface du porte-substrat, et par conséquent la région mesurée correspond à une ellipse dont les axes font respectivement 6.2 cm et 3.8 cm. Comme le porte-substrat a un diamètre de 7 cm l'aire mesurée couvre presque toute sa surface, et par suite aussi les échantillons, en cours de dépôt. L'emploi du pyromètre durant un dépôt s'avère ainsi délicat puisque la surface étudiée se modifie, sans compter la présence d'échantillons d'aires comprises entre 1 et 4  $\text{cm}^2$ , dont les propriétés de surface sont différentes de celles du porte-substrat.

**Température dans le porte-substrat** Pour assurer la reproductibilité, des mesures doivent être prises à un endroit précis dont la température est en relation avec celle de la surface. Ainsi, un trou borgne de longueur 1 cm et de diamètre 2 mm a été foré horizontalement dans le porte-substrat et un thermocouple y est introduit (voir figure 2.1).

La prise de température se fait ainsi toujours au même endroit. Avec ce dispositif on mesure une température différente de la température de surface, mais cet écart est peu influencé par la présence des substrats et de la couche en cours de croissance.

Pour évaluer la relation entre la température dans le porte-substrat et la température à sa surface, nous avons employé Zn pur et l'eutectique  $\text{NaClCaCl}_2$ .

La figure 2.11 montre l'évolution de la température au début du chauffage, mesurée au

niveau de l'élément chauffant, dans le porte-substrat et enfin celle de la surface déterminée par pyrométrie optique.

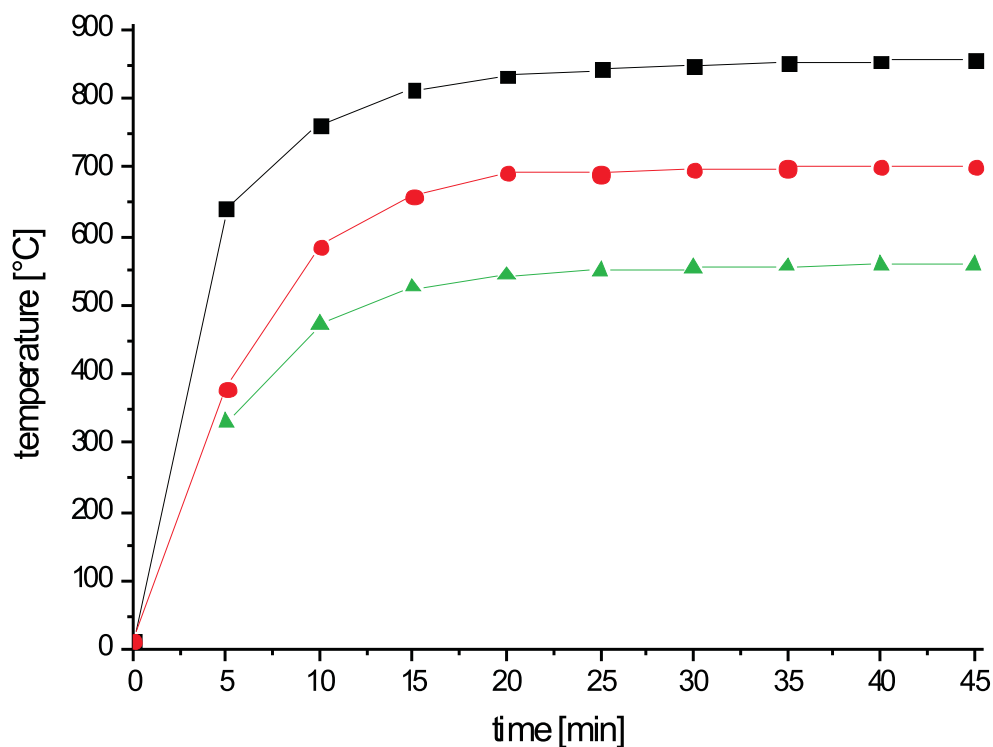


Fig. 2.11: Évolution des températures lors du chauffage du porte-substrat. Tension d'alimentation : 40 V.

Carrés noirs : température mesurée sur l'élément de chauffage. Cercles rouges : température mesurée dans le porte-substrat. Triangles verts : température mesurée avec le pyromètre optique.

On voit que les trois températures deviennent stables à des temps comparables. Pour une tension de chauffage de 40 V, la spirale chauffante atteint une température d'environ 860 °C. Dans le porte-substrat le thermocouple indique 700 °C, tandis que le pyromètre fournit une température de 560 °C. Ces mesures ont été effectuées sans substrats et sans dépôt de film, ainsi l'émissivité de la surface reste constante.

Pendant la croissance des films nous utiliserons la température délivrée par le thermocouple inséré dans le porte-substrat, puisqu'elle ne dépend pratiquement pas des conditions de surface. Il faudra toutefois se rappeler, dans les chapitres qui suivent, que la vraie température de surface lui est inférieure d'environ 140 °C.

### 2.1.6 Système de pompage

Les gaz sont évacués vers la partie inférieure de l'enceinte de dépôt, reliée par une connexion à une pompe sèche. La pression dans la chambre de réaction étant un paramètre important influant les caractéristiques de dépôt, il faut la maintenir constante pendant tout le cycle de croissance. Ceci est assuré par un système de contrôle de pression autoaccordable (Edwards modèle 1800/1850) (voir appendice B). Ce dispositif comprend : un manomètre (Barocel modèle 655<sup>®</sup> Pressure Sensor) relié à la chambre de croissance, la pompe (QDP80 fabriqué par Edwards), une vanne papillon de régulation (modèle 1850) montée entre l'enceinte de réaction et la pompe, et une unité de contrôle (modèle 1800). L'unité de contrôle ajuste l'angle d'ouverture de la vanne papillon entre 0 ° et 24 °, selon la pression donnée par le manomètre afin de maintenir la pression constante dans l'enceinte.

### 2.1.7 Paramètres à contrôler

Le procédé MOCVD comprend un grand nombre de paramètres qui influencent la réaction et le processus de dépôt. Cette section donne un aperçu des paramètres les plus importants. On peut les regrouper en paramètres concernant les précurseurs, ceux relatifs à l'injection et à l'évaporation de la solution de précurseurs, ceux contrôlant la réaction et la croissance de la couche et enfin les paramètres post-dépôt.

Le premier groupe de paramètres concerne les précurseurs :

- le choix des précurseurs et des solvants
- les concentrations des précurseurs dans la solution
- le rapport entre les précurseurs dans la solution

Le deuxième groupe de paramètres se rapporte à l'injection et au processus d'évaporation :

- la fréquence d'injection
- le temps d'ouverture de la vanne d'injection pendant un cycle
- la différence entre les pressions en amont et en aval de la vanne
- la température de l'évaporateur

Le troisième groupe de paramètres gouverne le processus de dépôt :

- le débit de gaz porteur
- le débit de gaz réactif
- la pression dans la chambre de croissance
- la nature du substrat
- la température de la surface du substrat

En dernier, viennent les paramètres post-dépôt :

- la vitesse de refroidissement des substrats
- les conditions environnementales de refroidissement des échantillons : pression, flux gazeux
- les conditions de stockage des échantillons : à l'air ambiant, sous atmosphère neutre, sèche, etc.

Bien que la majorité de ces paramètres puissent être bien contrôlés, leur nombre rend la recherche des conditions optimales de dépôt difficile, en particulier parce qu'ils ne sont pas toujours indépendants entre eux.

Le tableau 2.2 résume les valeurs des paramètres testées durant ce travail.

paramètre	valeur
<i>paramètres concernant les précurseurs</i>	
précurseurs	Ba(tmhd) <sub>2</sub> , Li(acac), tri-n-butyl borate, triisopropyl borate
solvant	triglyme, méthanol
concentration des précurseurs	0.0025 – 4.5 mol/l
rapport en solution	pour les couches Ba-B-O Ba :B= 1 :2 - 1 :56
<i>paramètres concernant l'injection et l'évaporation</i>	
fréquence de l'injection	1 Hz
temps d'ouverture/cycle	1 ms
différence de pression avant/après la valve	~ 450 torr
température de l'évaporateur	200 – 250 °C
<i>paramètres concernant le processus de dépôt</i>	
débit de gaz porteur	0-380 sccm d'argon
débit de gaz réactif	0-100 sccm d'oxygène
pression	1 torr
substrats	silicium, silice fondue
température de croissance	570 – 730 °C
<i>paramètres post-dépôt</i>	
vitesse de refroidissement	non contrôlée
conditions environnementales	atmosphère d'argon
condition de stockage	atmosphère, température ambiante

**Tab. 2.2:** Vue d'ensemble des paramètres employés

## 2.2 Les substrats

Un paramètre qui ne doit pas être négligé pour la croissance de tout film mince est le type de substrat utilisé. Ses propriétés cristallines ont une grande influence sur le processus de germination et sur la cristallisation des premières couches atomiques. Un désaccord de maille entre le substrat et le film peut provoquer, par exemple, des contraintes internes et une faible adhérence à l'interface entre les deux différents cristaux. D'où l'importance du choix du substrat.

Le tableau 2.3 résume les différents substrats qui ont déjà été utilisés pour la croissance de  $\beta$ -BBO. Tous les substrats présentes des avantages ou des désavantages et ce n'est pas toujours le substrat qui permet la meilleure croissance qui est choisi. Par exemple  $\alpha$ -BBO possède le même paramètre de maille que  $\beta$ -BBO , et présente donc un accord de maille parfait, mais une telle structure ne présenterait pas d'intérêt pour des applications ultérieures en optique intégrée. Nous présentons maintenant les substrats utilisés dans le présent travail, à savoir le silicium et le verre de silice fondue.

	$\beta$ -BBO	silicium	silice fon- due	saphir
structure	trigonale	cubique	amorphe	hexagonale
paramètres de maille (Å)	$a = 12.534$ $c = 12.717$	$a = 4.531$	néant	$a = 4.765$ $c = 12.97$
coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	a : 4 c : 36	2.6	0.55	a : 5 c : 6.6
littérature		[41, 44, 45, 50]	[41, 44, 45, 50]	[41, 43, 50]

	platine	Pt(111)/verre	$\alpha$ -BBO dopé $\text{Sr}^+$
structure	cubique	amorphe	hexagonale
paramètres de maille (Å)	3.9	néant	
coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	8.9		a : 4 c : 4
littérature	[50]	[46]	[40, 52]

**Tab. 2.3:** Substrats possibles pour la croissance de  $\beta$ -BBO.

### 2.2.1 Silicium

Les premiers échantillons utilisés sont des substrats de silicium sous forme de tranches (001) d'épaisseur de 355 – 405  $\mu\text{m}$  et découpées dans du silicium monocristallin. Le dopage est de type n, réalisé avec du phosphore. Les échantillons employés sont rectangulaires,



typiquement avec une surface maximale de  $3 \text{ cm}^2$ , les côtés ayant des dimensions allant de  $1.5 - 2 \text{ cm}$ .

Le silicium présente avec  $\beta$ -BBO un désaccord de maille important ; la structure cubique du silicium n'est pas du tout en accord avec la structure trigonale du  $\beta$ -BBO.

Néanmoins le silicium est utilisé pour sa bonne compatibilité avec les matériaux et les procédés utilisés dans la fabrication des circuits intégrés. De plus il est communément employé, grâce à son faible coût, l'excellente qualité de sa surface, et sa facilité d'emploi. Enfin il est transparent dans la région infrarouge, et permet donc une caractérisation aisée des films déposés, par spectroscopie infrarouge (FTIR).

### 2.2.2 Verre de silice fondue ( $\text{SiO}_2$ )

Nous avons aussi utilisé des substrats de silicium (100) oxydés en surface d'épaisseur totale de  $355 - 405 \text{ }\mu\text{m}$ , la couche de  $\text{SiO}_2$  ayant une épaisseur de  $2 \text{ }\mu\text{m}$ . Le silicium est cette fois de type p, dopage obtenu avec du bore. Les échantillons utilisés ont des dimensions comparables aux échantillons de silicium. Comme la silice fondue est amorphe elle n'impose à priori aucune structure cristalline ou orientation préférentielle au film se formant sur sa surface.

Le verre de silice fondue a été choisi pour les applications guides d'onde ultérieures. En effet son indice de réfraction est de 1.4671 à 532 nm alors que pour  $\beta$ -BBO  $n_o = 1.6749$ ,  $n_e = 1.5555$ . A la longueur d'onde de 1064 nm ces valeurs deviennent respectivement 1,44963 pour Si, et  $n_o = 1.6551$  et  $n_e = 1.5435$  pour  $\beta$ -BBO. Les indices plus faibles de la silice fondue assureront un bon confinement du faisceau optique dans la couche de  $\beta$ -BBO.

## 2.3 Méthodes de caractérisation

### 2.3.1 Mesure d'épaisseur

Pour mesurer l'épaisseur d'un film on coupe l'échantillon avec une pointe diamantée. L'image au microscope de la tranche film-substrat permet d'évaluer l'épaisseur du film. Pour des mesures plus précises nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM : scanning electron microscope (SEM))

### 2.3.2 Microscopie optique

Un microscope optique fournit des informations sur la morphologie de la surface des films, et si nécessaire sur la taille des grains. En déplaçant le plan focal verticalement on peut obtenir une estimation de la rugosité. La vue de profil donne des indications de l'épaisseur du film, mais aussi sur sa structure verticale.

Le microscope optique fournit un premier examen, facile et rapide, des films. Il a été systématiquement employé après chaque dépôt.

### 2.3.3 Microscopie à balayage à effet de champ (FESEM)

Le microscope à balayage à effet de champ (FESEM : Field-emission scanning electron microscope) permet un meilleur examen de la surface des échantillons. Alors que les microscopes optiques ont un grossissement maximal de 1000, le FESEM peut atteindre une valeur de 500 000 grâce à la longueur d'onde plus petite des électrons comparée à celle des photons.

Pour obtenir un faisceau d'électrons différentes méthodes peuvent être employées. Tandis que le SEM classique utilise un filament chauffé comme source d'électrons, le FESEM utilise un canon à effet de champ (FEG : field emission gun), aussi appelé cathode froide à émission par effet de champ, pour produire des électrons libres. Pour obtenir l'émission par effet de champ une fine pointe métallique, habituellement du tungstène, est placée dans un gradient de potentiel électrique très élevé. Dû au faible rayon de l'extrémité de la pointe (environ 100 nm), le champ électrique prend des valeurs élevées et des électrons sont émis.

Grâce au FEG, la résolution spatiale d'un FESEM ( $< 2$  nm) est 3 à 6 fois meilleure que celle d'un SEM utilisant un filament chauffé, les images sont plus claires et la distorsion électrostatique est plus petite.

Quand le faisceau d'électrons focalisés rencontre la surface, les électrons sont ralentis et perdent une partie de leur énergie cinétique. Avec cette énergie, des électrons secondaires et aussi des rayons X sont émis. Les électrons secondaires sont alors contrôlés et détectés sur l'écran. Selon l'analyse, on peut aussi détecter les rayons X émis et les électrons rétro diffusés. L'intensité mesurée par le détecteur d'électrons secondaires détermine l'intensité du faisceau d'électrons sur l'écran. En balayant tout l'échantillon une image complète de la surface est produite sur l'écran.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire LETAM (Université de Metz). L'appareillage utilisé est un Jeol JSM-6500F FESEM. Sa résolution spatiale est de 1.5 nm. Cela nous a permis d'analyser la structure de la surface de nos films. Pour des échantillons clivés, nous avons pu mesurer l'épaisseur et la tranche nous a renseigné sur le profil vertical.

### 2.3.4 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

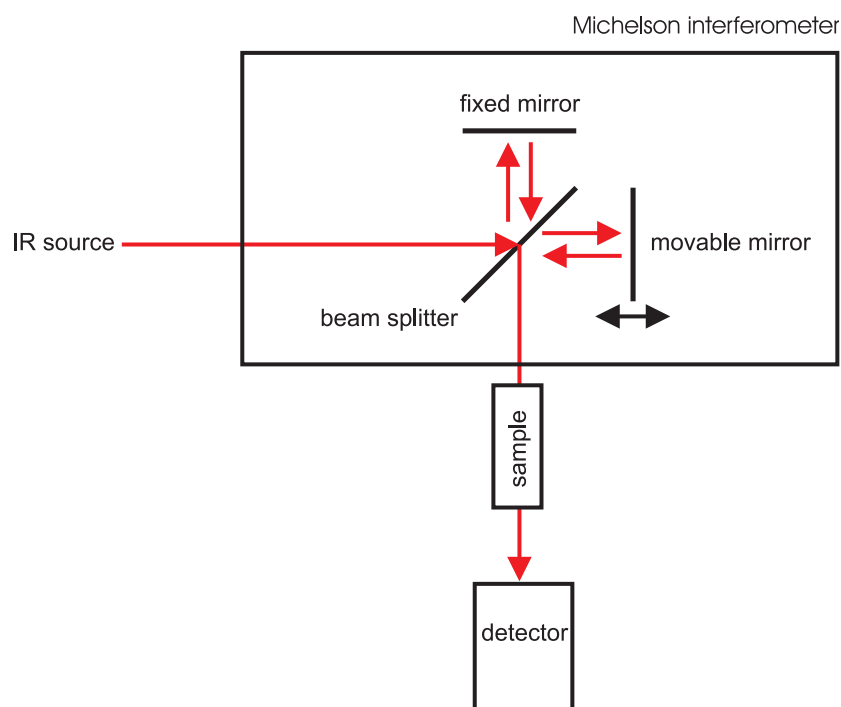
#### Intérêt

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR : Fourier transform infrared spectroscopy) est une méthode non destructive d'analyse d'échantillons gazeux, liquides ou solides. Elle donne des informations concernant les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels moléculaires présents dans l'échantillon. Par comparaison avec des spectres de référence, on obtient des renseignements sur l'environnement des liaisons vibrantes.

Un avantage de la spectroscopie FTIR est la mesure pratiquement simultanée de tout le domaine spectral de la source infrarouge (IR) sans bouger la source IR et l'échantillon étudié.

#### Principe de la spectroscopie FTIR

Un spectromètre FTIR est essentiellement composé d'un interféromètre de Michelson. Un schéma de principe de l'appareillage est donné sur la figure 2.12.



**Fig. 2.12:** Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

Le faisceau infrarouge incident est divisé en deux par une lame séparatrice. Les deux faisceaux sont réfléchis par des miroirs et redirigés par la lame séparatrice vers l'échantillon et le détecteur où ils interfèrent. Un des deux miroirs peut se déplacer librement et ainsi la différence de marche entre les deux faisceaux peut être modifiée de façon continue. Pour chaque longueur d'onde une figure d'interférence caractéristique d'intensité, en fonction de la position du miroir, sera observée. Comme toutes les longueurs d'onde sont présentes, le résultat final est la somme de toutes les figures d'interférence.

Pour obtenir le spectre en fréquence, une analyse spectrale du résultat global doit être effectuée. Mathématiquement une telle analyse est effectuée par une transformation de Fourier qui réalise la transition entre la représentation intensité - espace et la représentation en fréquence de la même fonction complexe.

Le milieu à analyser est placé sur le chemin du faisceau entre l'interféromètre et le détecteur. Les longueurs d'onde absorbées par le milieu ne contribuent pas à l'interférogramme et en conséquence les fréquences en question seront absentes après analyse spectrale. On trouvera un traitement mathématique de la spectrométrie FTIR dans la référence [53].

Les photons infrarouges traversant un matériau peuvent être absorbés par les liaisons ato-

miques. Comme les énergies de vibration moléculaire sont du même ordre de grandeur que les photons IR, des vibrations d'élongation et de déformation peuvent être excitées par l'absorption de tels photons. Ainsi une fréquence dont l'énergie coïncide avec une certaine vibration sera partiellement ou même totalement absorbée par l'échantillon et sera absente dans le spectre de fréquence obtenu par transformée de Fourier.

La spectroscopie FTIR fournit donc des informations concernant les oscillations des liaisons atomiques. Chaque liaison a plusieurs possibilités d'osciller, par exemple pour une chaîne linéaire de trois atomes on aura un mode de déformation et deux modes d'élongation. Les énergies dépendent de la force des liaisons et donc des atomes mis en jeu.

Avec l'aide de données de base il est ainsi possible d'identifier les liaisons existantes dans un échantillon.

### Conditions d'analyse

L'appareil utilisé est du type Mattson 3000, produit antérieurement par Unicam (aujourd'hui Thermooptec).

Les échantillons ont été analysés en transmission par rayonnement infrarouge dans le domaine de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures sont effectuées sous atmosphère ambiante, et on peut donc observer dans nos spectres l'absorption du  $\text{CO}_2$  ( $(2360 \text{ cm}^{-1}$  et  $680 \text{ cm}^{-1})$ ) et de l'eau ( $(3652 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3756 \text{ cm}^{-1}$  et  $1595 \text{ cm}^{-1})$ ). Les substrats de silicium conviennent bien pour ces analyses, puisqu'ils sont transparents au rayonnement infrarouge.

Les spectres enregistrés contiennent des informations sur le film déposé mais aussi du substrat. Pour s'affranchir de l'influence du substrat dans l'interférogramme, on effectue un étalonnage de l'appareil avec un substrat de référence, vierge, provenant de la même tranche de silicium. Grâce à cet étalonnage l'appareil donne directement le spectre d'absorption des films déposés.

### Identification des bandes d'absorptions IR

Des mesures IR ont été effectuées sur différents borates. Le tableau 2.4 résume certains résultats donnés dans la littérature pour les fréquences d'absorption infrarouge de diverses combinaisons bore-oxygène. Dans la suite nous allons utiliser deux symboles suivant que

l'oxygène soit ou non lié : lorsque l'oxygène forme uniquement des liaisons de valence on notera  $\emptyset$  (oxygène lié) alors que lorsque l'oxygène possède au moins une liaison ionique on notera O (oxygène non lié).

Comme l'environnement des différentes combinaisons bore-oxygène influence les liaisons entre les atomes, les fréquences de vibration changent aussi, ce qui complique parfois l'identification.

Correspondances des absorptions infrarouges				
littérature	position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	B coord. no.	unité
Y.D. Yiannopoulos et al. [54] (Ba borate glasses)	800-1150	B-O élong.	4	$\text{B}\emptyset_4^-$
	1150-1550	B-O élong.	3	$\text{B}\emptyset_3, \text{B}\emptyset_2\text{O}^-$
	>1200	B-O asym. élong.	3	$\text{B}_2\emptyset\text{O}_4^{4-}, \text{BO}_3^{3-}$
O.M. Moon et al. [55] ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )	780, 1190	B-O déform.	3	
	1460	B-O élong.	3	
	2260-2510	B-H	3	
	3230	B-OH	3	
P. Pernice et al. [56] ( $\beta$ -BBO, $\text{BaB}_4\text{O}_7$ )	600-800	B-O-B flexion		
	800-1200	B-O élong.	4	
	1150-1500	B-O élong.	3	
	930	B-O élong.	4	$\text{B}\emptyset_4^-$
	1030	B-O élong.	4	$\text{B}\emptyset_4^-$
	1250	B-O asym. élong.	3	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$
	1340	B-O sym. élong.	3	$\text{BO}_3$
1420	B-O sym. élong.	3	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$	
U. Moryc et al. [57] ( $\beta$ -BBO)	700	O-B-O bend.	3	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$
	1100-1300	B-O élong.	3	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$
	1190-1300	$\text{B-O}_{int}$ élong.	3	$(\text{B}\emptyset\text{O}^-)_n$

*suite page suivante*

Correspondances des absorptions infrarouges <i>suite de la page précédente</i>				
littérature	position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	B coord. no.	unité
	1400-1500	B-O <sub>ext</sub> élong.	3	(BØO <sup>-</sup> ) <sub>n</sub>
E.I. Kamitsos et al. [58] (Mg-Na-borate glasses)	690-730	B-O-B flexion	3-3	diborates B <sub>2</sub> ØO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> anneau boroxol var. anneau de borate
	760-770	B-O-B flexion	3-4	
	900-1100	B-O élong.	4	
	1225-1270	B-O élong.	3	
	1250	B-O élong.	3	
	1350-1400	B-O élong.	3	
	1420-1550	B-O <sup>-</sup>	3	
S. Ishwar Bhat et al. [59] (barium borate)	463	B-O sym. élong.	4	BØ <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	707	breath.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	760-780	breath.	4	(B <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sup>6-</sup>
	824	B-O asym. élong.	4	BØ <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	946, 1002, 1131	B-O <sub>int</sub> élong.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1346, 1658	B-O <sub>ext</sub> élong.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
T. Kobayashi et al. [45] ( $\beta$ -BBO)	1240	B-O élong.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1400	B-O élong.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
S.G. Motke et al. [60] (Zn doped Sn-borate glasses)	~ 700	B-O-B flexion	3-3	BO <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , BØO <sub>2</sub> , BØ <sub>2</sub> O BO <sub>3</sub>
	806	boroxol ring		
	800-1200	B-O élong.	4	
	1292	B-O asym. élong.	3	
	1307	B-O-B élong.	3-4	
	1357	B-O élong.	3	
	1200-1600	B-O sym. élong.	3	

*suite page suivante*

Correspondances des absorptions infrarouges <i>suite de la page précédente</i>				
littérature	position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	B coord. no.	unité
H.A. Silim [61] (BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NaCl glasses)	600-800	B-O-B bend.		
	778	boroxol ring	3	pentaborate
	806	boroxol ring	3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	800-1200	B-O élong.	4	BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	1360	B-O élong.	3	BO <sub>3</sub> , BØO <sub>2</sub> , BØ <sub>2</sub> O
	1487		3	(BØO <sup>-</sup> ) <sub>n</sub>
	1653	B-O élong.	3	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
D.K. Kanchan et al. [62] (K <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass)	1200-1700	asym. B-O élong.	3	BO <sub>3</sub>
	780, 1200, 1460		3	
	740, 930,		4	
	1030, 1115		4	
D. Maniu et al. [63] (V-borate glasses)	1220-1400	B-O-B flexion	3-4	
	1333-1428	B-O <sub>ext</sub> élong.	3	
A.G Souza Filho et al. [64] (Pb-F-borate glasses)	615		3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	705		3	(BØO <sup>-</sup> ) <sub>n</sub>
	840, 915			pentaborate
	1020			diborate
	1185	B-O élong.	4	BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	1260	B-O élong.	3	BO <sub>3</sub>

**Tab. 2.4:** Attribution des pics d'absorption infrarouge de différentes liaisons bore-oxygène.

Ø désigne un pontage ou des atomes d'oxygène internes, O désigne un non-pontage ou des atomes d'oxygène externes.

Bien que les nombres d'onde et les notations diffèrent parfois d'une publication à l'autre, certaines régions d'absorption pour les composés borates peuvent être clairement identifiées. Dans le domaine des faibles nombres d'onde, de 600 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , on peut voir l'ab-



sorption des vibrations de déformation B-Ø-B. D'après Kamitsos et al. [58] une distinction est possible entre une liaison B-Ø-B reliant deux groupes  $\text{BO}_3$  de celle reliant un groupe  $\text{BO}_3$  et un groupe  $\text{BO}_4$ . Le deuxième domaine est compris entre 800 et  $1150 \text{ cm}^{-1}$  environ. On y trouve des vibrations d'élongation de B-Ø des groupes  $\text{BØ}_4^-$ . Pour des nombres d'onde plus élevés les pics proviennent de vibrations d'élongation de B-Ø et B-O<sup>-</sup>, dans les groupes  $\text{BØ}_3$  et  $\text{BØ}_2\text{O}^-$ .

L'absorption typique des cycles  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  se trouve vers  $1240 \text{ cm}^{-1}$  et  $1410 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.3.5 Spectroscopie Raman

### Intérêt de la spectroscopie Raman

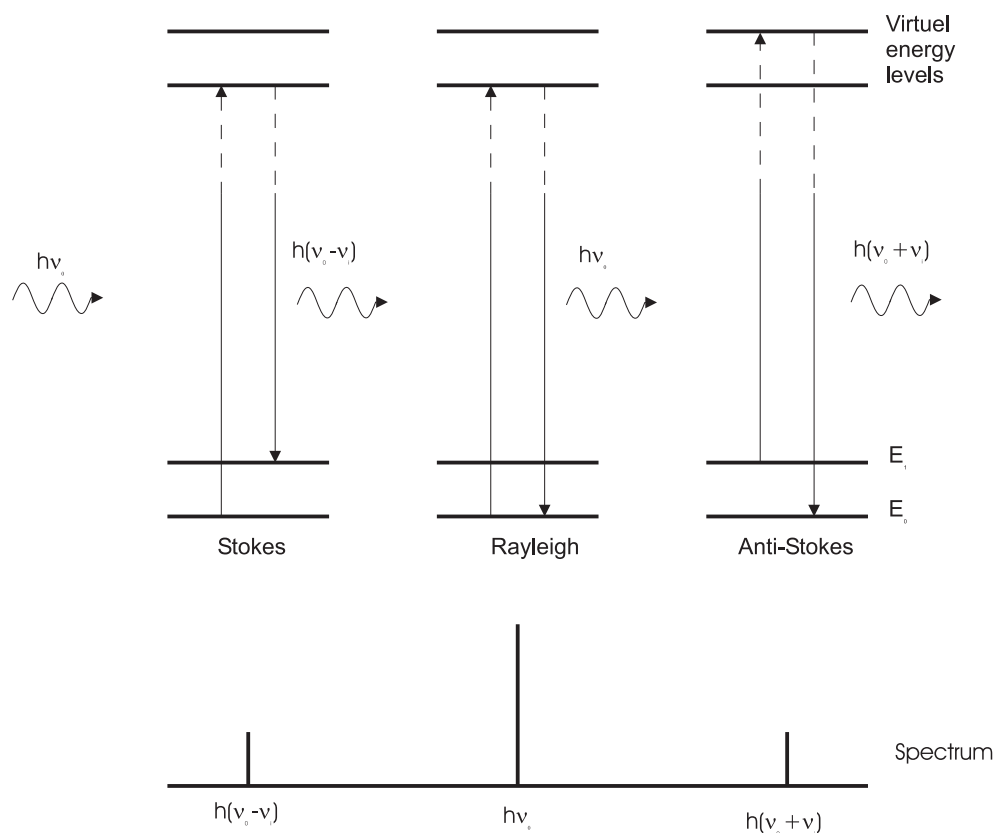
La spectroscopie Raman, tout comme la spectroscopie FTIR, est une méthode non destructive qui fournit des informations concernant les transitions de vibration et de vibration-rotation.

Bien qu'il y ait des vibrations visibles avec les deux méthodes, certaines sont actives uniquement soit en infrarouge soit en Raman. Pour obtenir une représentation complète des vibrations moléculaires les deux méthodes doivent être utilisées.

### Principe de la spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découvert en 1928 par C.V. Raman. Il correspond à l'existence de petits pics additionnels à une distance caractéristique du pic Rayleigh de diffusion élastique. L'écart entre la fréquence du faisceau laser utilisé et ces fréquences Raman ne dépend pas de la longueur d'onde du faisceau incident, mais uniquement du matériau exploré.

Ce processus est appelé la diffusion Rayleigh. Les photons qui relaxent vers un état vibrationnel plus haut ont des énergies plus faibles (raie Stokes), tandis que les photons qui relaxent vers des niveaux vibrationnels plus bas ont des énergies plus grandes (raie anti-Stokes) que l'énergie des photons incidents. Les transitions Raman concernent des niveaux de vibration et dans le cas de molécules libres des niveaux de rotation. Le spectre résultant est caractéristique des états d'énergie vibrationnelle (et rotationnelle) des matériaux analysés. L'effet Raman ne dépend pas de la fréquence de la lumière excitatrice. Ainsi les



**Fig. 2.13:** Principe de la spectroscopie Raman. Excitation de niveaux d'énergie virtuels, diffusion Stokes, Rayleigh et anti-Stokes.

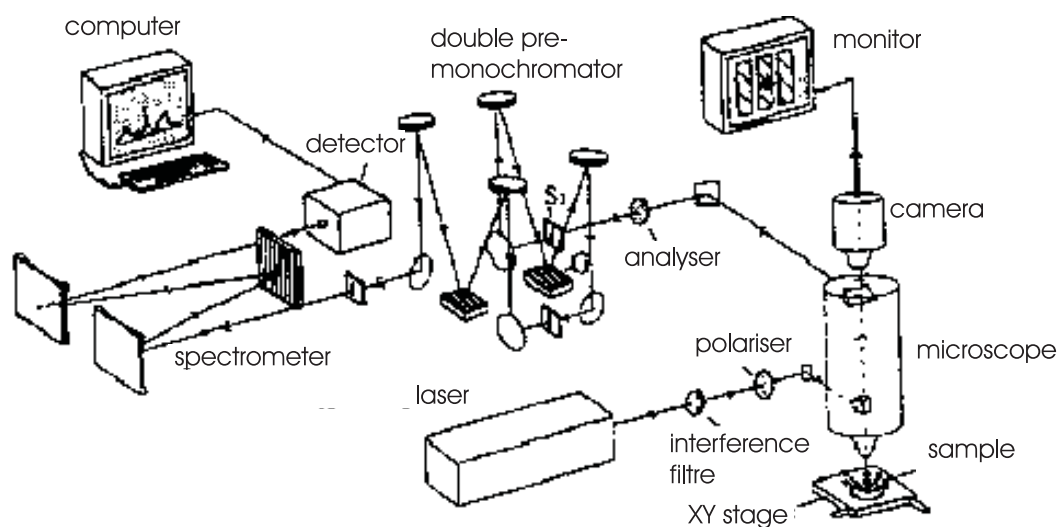
variations d'énergie sont mesurées en écart relatif par rapport à l'énergie excitatrice, on parle de déplacement Raman, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 2.14 montre un schéma d'un spectromètre Raman.

La caractéristique spécifique d'un spectromètre micro-Raman est le microscope qui focalise le faisceau laser sur l'échantillon. Ceci permet une haute résolution spatiale de la mesure.

### Conditions d'analyse

Les spectres Raman présentés dans ce travail ont été obtenus avec un spectromètre micro-Raman Labram 010 (Jobin-Yvon). La source de lumière est une diode laser à l'état solide, qui émet une radiation de 500 mW à 784.7 nm. Les spectres ont été enregistrés avec un



**Fig. 2.14:** Représentation schématique d'un spectromètre micro-Raman [65].

objectif x100. La dimension du faisceau sur la surface de l'échantillon est d'environ  $1 \mu\text{m}$  et la résolution en profondeur est estimée entre  $2 - 4 \mu\text{m}$ . Avec un réseau de 1800 lignes/mm, on obtient une résolution spectrale de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

### Identification des spectres Raman

Un grand nombre de borates différents ont été étudiés par spectroscopie Raman. Le tableau 2.5 donne un aperçu des résultats Raman reportés dans la littérature pour différentes liaisons bore-oxygène.

Attribution des pics Raman				
littérature	position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	B coord. no.	unité
P. Ney et al. [17, 66] ( $\beta$ -BBO)	382, 391, 395	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	479, 481, 488, 491	B-O <sub>int</sub> bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	599, 620, 637	B-O-B bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	633, 695	B-O bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	664	B-O <sub>ext</sub> bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	770, 787	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	969	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1214, 1227	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1405, 1417, 1437, 1514	B-O <sub>ext</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1497, 1525, 1539, 1545, 1554	B-O <sub>ext</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
P. Neves et al. [43] ( $\beta$ -BBO)	385, 394	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	482, 490	B-O <sub>int</sub> bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	599, 620, 638	B-O-B bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	633, 695	B-O bend.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	770, 788	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	987	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1208, 1228	B-O <sub>int</sub> stretch.	3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	1405, 1415, 1437, 1511 1497, 1526, 1540, 1554	B-O <sub>ext</sub> stretch. B-O <sub>ext</sub> stretch.	3 3	(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> (B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
E.I. Kamitsos et al. [58] (Mg-Na-borate glasses)	630-690		3	(B $\emptyset$ O <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> <sup>-</sup>
	760		3, 4	(B <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>5-</sup>
	805		3	B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>
	840-850		3	B $\emptyset$ O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
	930-945		3	BO <sub>3</sub>
	1120 1285-1290		3 3	diborates B $\emptyset$ O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>

*suite page suivante*

Attribution des pics Raman suite de la page précédente				
littérature	position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	B coord. no.	unité
	1430-1500			B-O <sup>-</sup>
D. Maniu et al. [63] (V-borate glasses)	407, 526 471 694 806 993	sym. stretch. B-O-B bend.  breathing	4 3  3 3, 4	BO <sub>4</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> (BØO <sup>-</sup> ) <sub>n</sub> (BØO <sup>-</sup> ) <sub>n</sub> diborate
A.G Souza Filho et al.[64] (Pb-F- borate glasses)	570 610 700 850, 915 1030 1190 1260	     B-O <sub>ext</sub> stretch. B-O <sub>ext</sub> stretch.	 3 3   4 3	diborate B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> (BØO <sup>-</sup> ) <sub>n</sub> pentaborate diborate
B.P. Dwivedi et al. [67] (alkali borate glasses)	500 548 630 672 760-780 806 855 890 950 1220 1400-1550	 in-plane bend. breathing  breathing breathing B-O-B stretch. B-O stretch.  sym. B-O <sub>ext</sub> stretch. B-O <sub>ext</sub> stretch.	 3 3 4 3, 4 3 3-3 3  3	di-, tetra- pentab. BO <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> BØ <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>3-</sup> ring B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> B <sub>2</sub> ØO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup> BO <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup> tetra-, pentab. B <sub>2</sub> ØO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>
V. Krishnakumar	283, 300, 314	B-O deform.	3	

suite page suivante

Attribution des pics Raman suite de la page précédente				
littérature	position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	B coord. no.	unité
et al. [68] ( $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ )	339, 370	B-O bend.	3	ring
	479, 590	B-O bend.	3	
	609	asym. bend.	3	
	748, 935, 948	B-O stretch.	3	ring
	1235, 1315, 1363	asym. stretch.	3	ring
	1540	B-O <sub>ext</sub> stretch.	3	

**Tab. 2.5:** Attribution des pics Raman de différentes liaisons bore-oxygène.

Ø désigne un pontage ou des atomes d'oxygène internes, O désigne un non-pontage ou des atomes d'oxygène externes.

### 2.3.6 Diffraction de rayons X (XRD)

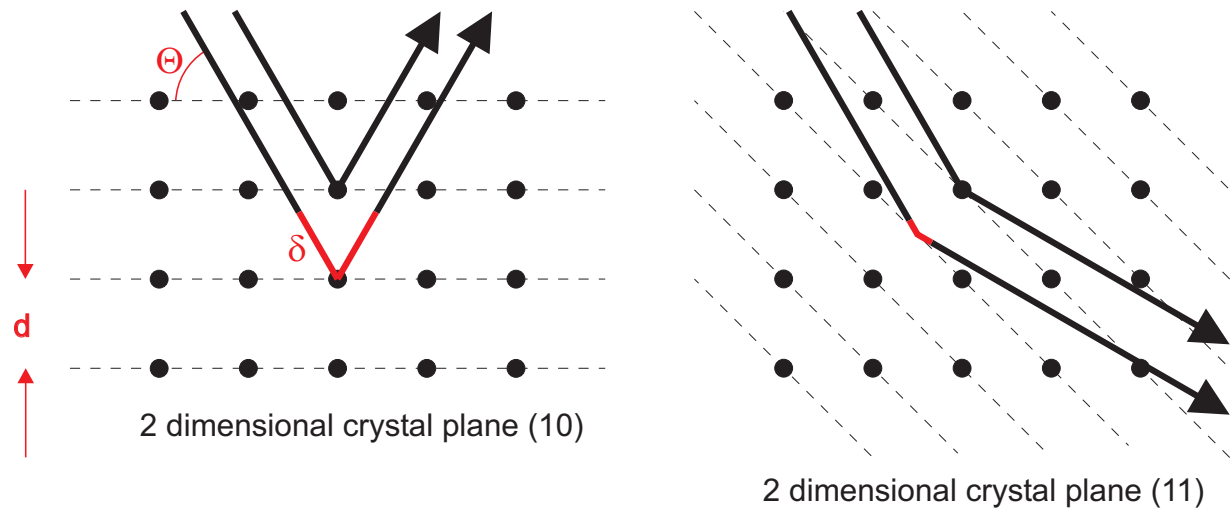
#### Intérêt de la diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (XRD : X-ray diffraction) est une technique non destructive puissante qui fournit des renseignements sur la composition chimique, la structure cristallographique et donc aussi sur les différentes phases dans les couches.

#### Principe de la diffraction de rayons X

Un cristal est constitué d'une distribution tri-dimensionnelle régulière d'atomes. Ces atomes forment des séries de plans réticulaires parallèles avec une distance  $d$  entre les plans, caractéristique de chaque série. Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur le matériau à étudier, où il est réfléchi par les divers plans cristallins. On parle de réflexion de Bragg.

La figure 2.15 illustre la diffraction de Bragg dans le cas d'un simple cristal cubique. Deux rayons parallèles qui sont réfléchis par deux plans voisins ont des chemins optiques



**Fig. 2.15:** Réflexion de Bragg pour différents plans réticulaires. Les petits disques noirs symbolisent les atomes ou ions formant le cristal, les lignes brisées représentent les plans réticulaires réfléchissant le faisceau incident. La différence de marche  $\delta$  figure en rouge. Sa valeur change pour chaque ensemble de plans réticulaires.

différents. La différence de marche  $\delta$  dépend de la distance  $d$  entre deux plans réticulaires successifs et de l'angle d'incidence  $\Theta$  du faisceau incident.

$$\delta = k\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta \quad (2.1)$$

A l'angle de déviation  $2\Theta$  un maximum d'intensité sera observé si le retard optique  $\delta$  est un multiple entier ( $k$ ) de la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée. Ceci permet le calcul de  $d$ , la distance entre deux plans voisins, selon :

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\Theta} \quad (2.2)$$

Comme les distances entre plans réticulaires sont de l'ordre de quelques Å, on doit utiliser un rayonnement de longueur d'onde comparable (rayons X) pour la diffraction de Bragg.

Pour obtenir un spectre de diffraction, l'intensité du faisceau réfléchi est enregistrée en fonction de l'angle de réflexion  $2\Theta$ . Chaque maximum d'intensité correspond à une famille de plans réticulaires satisfaisant à la condition de réflexion de Bragg, permettant de déterminer la distance  $d$ .

### Conditions d'analyse

Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre  $\Theta$ - $2\Theta$  au Laboratoire LETAM (Université de Metz). La source de rayons X est la raie  $K_\alpha$  du Cu ( $\lambda_{CuK_\alpha} = 0.154$  nm), produite sous une tension de 40 kV voltage et un courant de 180 mA. L'échantillon est placé sur la tête goniométrique qui subit la rotation  $\Theta$ , alors que le détecteur tourne d'un angle  $2\Theta$ . Les spectres sont enregistrés entre 10 et 130 ° avec une vitesse de comptage de 2 °/s.

### 2.3.7 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

#### Intérêt de la spectroscopie de photoélectrons X

la spectroscopie de photoélectrons X (XPS : X ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse qui utilise des rayons X monochromatiques pour éjecter des électrons des niveaux de cœur de l'atome. Comme les énergies des couches profondes sont spécifiques pour chaque atome et éventuellement légèrement modifiées par son état de liaison, on peut obtenir des informations concernant les éléments présents et leur liaison chimique. Cette méthode explore une région très proche de la surface. Bien que les rayons X aient une profondeur de pénétration allant jusqu'à 1 mm, les électrons éjectés directement et utilisables pour la mesure ne concernent qu'une épaisseur allant de 0.5 – 5 nm.

#### Principe de la spectroscopie de photoélectrons X

la technique XPS ou ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) est basée sur l'effet photoélectrique découvert par A. Einstein en 1905. Un faisceau monochromatique de rayons X (habituellement Al  $K_\alpha$  (1486.6eV) ou Mg  $K_\alpha$  (1253.6eV)) est dirigé sur l'échantillon où il ionise les atomes. Grâce à leur énergie élevée, les photons X sont capables d'arracher des électrons des couches profondes des atomes et de les éjecter du matériau. L'énergie excédentaire du photon confère aux électrons éjectés une énergie cinétique qui est ensuite mesurée par un analyseur. La différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie cinétique de l'électron éjecté donne l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et le travail de sortie (énergie nécessaire pour extraire du matériau un électron se trouvant au niveau de Fermi). Ces énergies des électrons éjectés sont caractéristiques des atomes dont



ils proviennent. On a :

$$E_{binding} = h\nu - E_{kin} - \Phi \quad (2.3)$$

Où  $E_{binding}$  est l'énergie de liaison de l'électron,  $h\nu$  l'énergie du photon X incident,  $E_{kin}$  est l'énergie cinétique de l'électron éjecté et  $\Phi$  le travail d'extraction.

### Conditions d'analyse

Les spectres XPS ont été effectués à Dijon (Université de Bourgogne).

La source de rayons X est une double anode  $K_{\alpha}$  et Mg  $K_{\alpha}$  qui émettent des photons d'énergie 1486.6 eV et 1253.6 eV. La source X fonctionne avec une tension d'accélération de 12 eV et un courant émis de 25 mA. Les photoélectrons sont enregistrés avec un analyseur d'électrons à miroir cylindrique.

Des spectres complets et des spectres limités à un petit domaine d'énergie ont été enregistrés avec un pas de mesure de 0.7 eV et de 0.05 eV, respectivement.

### Interprétation des spectres XPS

Comme la liaison chimique d'un atome a une influence sur les niveaux d'énergie de ses électrons, le spectre XPS fournit des informations sur l'état de liaison des éléments.

Le tableau 2.16 donne un aperçu des attributions des énergies de liaison données dans la littérature pour  $\beta$ -BBO, baryum métallique et poudre de  $B_2O_3$ .

### 2.3.8 Spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie et de longueur d'onde (EDS/EDX et WDS/WDX)

#### Intérêt et principe de la spectrométrie de rayons X

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. L'ana-

Niveau de coeur	V.V. Atuchin et al. [69] ( $\beta$ -BBO surf.)	V.V. Atuchin et al. [70] ( $\beta$ -BBO surf.)	P.A.W. van der Heide [71] (Ba surf.)	S.C. Sabharwal et al. [72] (BBO)	G.D. Khattak et al. [73] ( $B_3O_3$ powd.)	R.H. French et al. [74] ( $\beta$ -BBO)
Ba 4d <sub>5/2</sub>	89.2	89.4				
Ba 4d <sub>3/2</sub>	91.8	91.9				
Ba 4p <sub>3/2</sub>	177.8	177.9 (2.3)				
Ba 4d <sub>1/2</sub> + B 1s	191.5	~ 191.6		189.2	193.7 (2.15) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Ba 4s		252.7 (4.5)				
O 1s	531.2	530.5 (3.2)	~ 528 bulk oxide 529.5 surf. oxide 531.0 carbonate ~ 533 Ba-O=O	530.8		~ 529.4 terminal O ~ 531.9 bridging O
Ba 3d <sub>5/2</sub>	779.8	780.2 (2.0)	779.1 bulk oxide 780.07 carbonate	779.0		
Ba 3d <sub>3/2</sub>		795.4 (2.0)				
Ba 3p <sub>3/2</sub>		1061.9 (4.5)				
Ba 3p <sub>1/2</sub>		1136.0 (3.3)				
C 1s	284.6 288.0-289.1	284.6 289.0		228.4		

**Fig. 2.16:** Énergie de liaison en eV des électrons pour le baryum, le bore, l'oxygène et le carbone.

lyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, wavelength dispersive spectrometry), ou par dispersion d'énergie (EDS, energy dispersive spectrometry). La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. Ces deux techniques permettent l'analyse des éléments de nombre atomique supérieur à 5 (bore).

### **Conditions d'analyses**

Les spectres EDS ont été effectués au LETAM (Université de Metz).

Une analyse quantitative de nos films n'a pas été possible par EDS car la présence d'éléments légers d'un côté comme le bore, l'oxygène ou le carbone, et d'éléments lourds de l'autre côté comme le baryum empêche un calibrage simultané de la mesure.

Les techniques EDS et WDS ont donc été abandonnées pour l'analyse de nos couches.



# Chapitre 3

## Caractérisation des précurseurs

Ce chapitre détaille les divers précurseurs utilisés au cours de ce travail. Nous présenterons une étude bibliographique des composés organométalliques et des solvants disponibles sur le marché et le choix de la combinaison précurseur-solvant en adéquation avec la technique de dépôt et l'application envisagée. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux dépôts réalisés avec chaque précurseur pris séparément afin de déterminer les conditions de croissance optimales.

### 3.1 Précurseurs et solvants

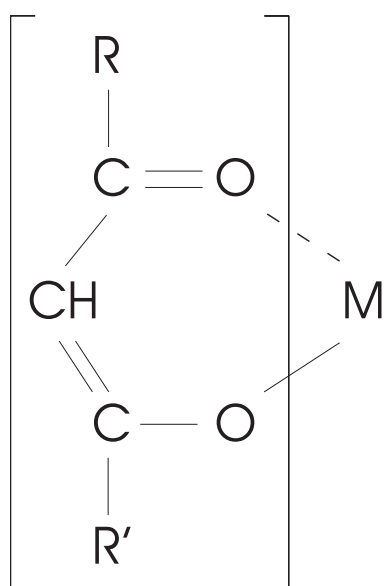
Une décision cruciale pour la réussite de toute expérience MOCVD, particulièrement pour le procédé MOCVD-injection, est le choix des précurseurs. Pour déposer LTB et  $\beta$ -BBO nous devons choisir des précurseurs de lithium, de baryum et de bore. Les caractéristiques requises des précurseurs sont les suivantes :

- volatilité importante pour des températures inférieures à la température de décomposition,
- stabilité chimique en solution,
- fenêtre de température suffisamment grande entre évaporation et décomposition,
- compatibilité entre précurseurs,
- la production de couches de haute pureté nécessite peu de contamination (par exemple par le carbone),

- toxicité faible, coût faible et facilité de manipulation
- stabilité en atmosphère ambiante

Sachant qu'il est difficile de trouver un précurseur qui satisfasse toutes ces propriétés, nous avons dû accepter certaines caractéristiques comme par exemple la relative toxicité. Pour le dépôt de couches d'oxyde par MOCVD-injection, il existe trois famille principales de précurseurs utilisés : les  $\beta$ -dicétonates, les alkoxydes et les alkyls. Ce chapitre concerne les précurseurs disponibles pour le dépôt MOCVD-injection, leurs propriétés, leurs avantages et leurs inconvénients. Les précurseurs choisis pour notre travail seront discutés plus amplement.

### 3.1.1 Précurseur de la famille des $\beta$ -dicétonates



**Fig. 3.1:** Structure chimique d'un  $\beta$ -dicétonate monomérique ( $m = 1$ ) avec un groupe dicétonate ( $n = 1$ ).

Les précurseurs de la famille des  $\beta$ -dicétonates sont les plus favorables à une utilisation dans les procédés MOCVD puisque leur température d'évaporation est inférieure à 250 °C, et ils possèdent une grande aptitude à former des complexes avec la plupart des ions métalliques. La formule générale d'un  $\beta$ -dicétonate est de la forme  $[M(RCOCHCOR')_n]_m$  où R et R' sont divers radicaux alkyls répertoriés dans le tableau 3.1. La figure 3.1 présente une unité structurale de base, c'est-à-dire une unité monomérique ( $m = 1$ ) contenant un seul groupe dicétonate ( $n = 1$ ). L'acétylacétonate de lithium est un exemple de  $\beta$ -dicétonate monomérique ( $m = 1$ ). Par ailleurs, pour les métaux lourds comme les métaux de la famille des alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr) il existe des associations ( $m > 1$ ) comme par exemple le complexe tétravalent  $[Ba(tmhd)_2]_4$  ( $m = 4$ ) (tmhd : voir tableau 3.1).

La volatilité des  $\beta$ -dicétonates dépend de la nature des radicaux R et R' [75] et de celle du métal, qui est aussi responsable du degré d'association m. Les molécules fortement associées sont moins volatiles que les molécules avec  $m = 1$  ou 2. Comme les dispositifs MOCVD

exigent des précurseurs très volatils, des recherches ont été effectuées pour empêcher la formation d'associations.

abréviation	ligand	R	R'
acac	acétylacétone	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
tmhd / thd	tetraméthylheptanedione	C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
tfa	trifluoroacétylène	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
hfac	hexafluoroacétylacétone	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
fod	fluoroheptanedione	C-CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

**Tab. 3.1:** Les  $\beta$ -dicétonates usuels pour procédés MOCVD [76]

La liaison entre le métal et la partie organique (liaison M-O) dans les  $\beta$ -dicétonates est la plus faible et sera la première rompue par l'énergie thermique à la surface d'un substrat chauffé. Grâce à cette propriété avantageuse les  $\beta$ -dicétonates sont utilisés dans les procédés CVD comme sources de métaux et d'oxygène (Li et O, Ba et O, respectivement).

La plupart des  $\beta$ -dicétonates utilisés dans les procédés MOCVD sont sensibles à l'humidité et doivent en conséquent être manipulés en atmosphère sèche.

### Précurseur de lithium : acétylacétonate de lithium (Li(acac))

L'acétylacétonate de lithium (Li(acac)) appartient au groupe des  $\beta$ -dicétonates avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $m = 1$  et  $n = 1$ . Comme le lithium n'a qu'un électron de valence, il ne forme qu'une liaison avec un  $\beta$ -dikétonate. Le composé est par conséquent monomérique. La formule chimique de l'acétylacétonate de lithium ou 2,4-pentanedionate de lithium est donc  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}-\text{CHCOCH}_3)$ . La masse molaire de Li(acac) est de 106,05 g/mol. Son point de fusion est 250 °C. Il est donc solide à température ambiante et se présente sous forme d'une poudre blanche.

Notre choix s'est porté sur Li(acac) pour plusieurs raisons. Tout d'abord nous avons évité l'emploi de précurseurs contenant du fluor pour ne pas prendre le risque d'en incorporer dans nos films. Par ailleurs, les températures de fusion et d'ébullition doivent être prises en compte. Comme le groupement (acac) est le plus petit groupement possible pour un  $\beta$ -dicétonate, ses points de fusion et d'ébullition sont plus faibles, comparés par exemple à Li(tmhd) (point de fusion à 268 °C). Ainsi, il paraît mieux adapté à notre dispositif

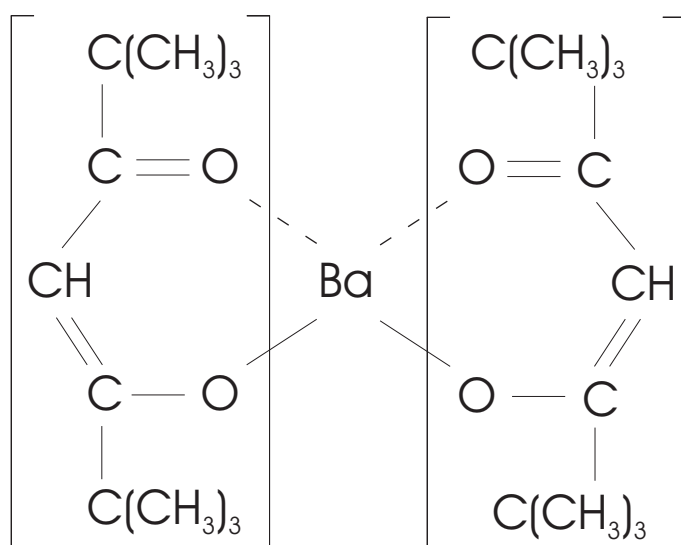
d'évaporation, dont la température envisagée est de l'ordre de 200 – 250 °C.

Le Li(acac) utilisé dans ce travail a été fourni par Lancaster Synthesis (appendice B) avec une pureté de 98 %.

Pour obtenir une solution, la poudre de Li(acac) est dissoute dans divers solvants comme nous le verrons plus loin dans ce mémoire (chapitre 3.1.4).

### Précurseur de baryum : bis-tétraméthylheptanedionate de baryum ( $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ )

La croissance par MOCVD de films contenant des composés du baryum a été effectuée avec différents précurseurs de la famille des  $\beta$ -dicétonates, par exemple  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{hfac})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{fod})_2$ .



**Fig. 3.2:** Structure chimique de  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ .

La formule chimique du composé bis-tétraméthylheptanedionate de baryum  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  est :  $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ . Ce précurseur contient deux ligands identiques, avec  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Sa structure chimique est représentée sur la figure 3.2.

Dans le cas des précurseurs de baryum, les températures d'évaporation sont relativement élevées et proches des températures de décomposition. La décomposition pendant le pro-

Parmi les différents  $\beta$ -dicétonates de baryum possibles, nous avons retenu  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  car les composés fluorés de baryum (comme  $\text{Ba}(\text{hfac})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{fod})_2$ ) présentent l'inconvénient de former la phase  $\text{BaF}_2$  dans le film. Par ailleurs, il a largement été utilisé pour le dépôt de supraconducteurs [48, 49, 77–81]. Des films de  $\beta$ -BBO films ont aussi été élaborés à partir de ce précurseur,  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ , par Studebaker et al. [50].



cessus de sublimation détériore la reproductibilité du processus de dépôt et la maîtrise de la stoechiométrie du film déposé. Un autre problème important avec les précurseurs de baryum provient de la taille importante de l'atome de baryum, qui conduit à une insaturation de sa sphère de coordination. De tels composés de baryum tendent à s'associer avec des molécules voisines, s'oligomérisent ou s'hydrolysent et par conséquent se subliment irrégulièrement et incomplètement. Pour remédier au problème de stabilité des précurseurs, il est possible de saturer la sphère de coordination du baryum avec des ligands supplémentaires [82], réduisant ainsi la réactivité du composé. Cette saturation peut être effectuée par, par exemple du triglyme, un membre du groupe des glymes présenté dans la section 3.1.3 formant le complexe  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2(\text{triglyme})$ .

$\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  possède une température de fusion de l'ordre de  $195 - 200$  °C, et est par conséquent solide à température ambiante.

Il a été acheté sous forme de poudre blanche chez Strem Chemicals (voir annexe B).

Le tableau 3.2 présente des exemples de la littérature sur l'emploi du précurseur  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  avec des appareillages de MOCVD.

référence	solvant employé	$T_{\text{croissance}}$	matériau déposé
Studebaker et al. [50]	tétraglyme	640 – 840 °C	$\beta$ -BBO
Weiss et al. [48]	mono-, diglyme hexane tétrahydrofurane		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Watson et al. [82]	tétraglyme	500 °C	oxydes- $T_c$ élevés
Busch et al. [83]	aucun		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$
Gao et al. [84]	triétherdiamine	590 – 650 °C	$\text{BaTiO}_3$
Zhang et al. [85]	tétraglyme, isopropanol tétrahydrofurane,		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

**Tab. 3.2:** Données de la littérature sur l'emploi de  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  en MOCVD.

### 3.1.2 Précurseurs de la famille des alcoxydes

La formule générale d'un alcoxyde métallique est  $\text{M}(\text{OR})_n$ ,  $n$  étant un entier égal à la valence du métal et R un groupement alkyl.

Les alcoxydes métalliques, en fonction de leur synthèse, sont considérés comme dérivé d'un alcool R-OH où l'atome d'hydrogène est remplacé par un métal, ou comme dérivé d'un hydroxyde métallique  $M(OH)_n$  où l'atome d'hydrogène est remplacé par un groupement alkyl.

A cause de l'atome métallique chargé positivement, au centre de la molécule, et aux atomes d'oxygène chargés négativement, l'alcoxyde métallique tend à former des oligomères ou des amas de la forme  $[M(OR)_n]_m$ .

La volatilité de ces polymères décroît lorsque la taille et le poids augmentent. Des alcoxydes mono et divalents comme par exemple  $Ba(OR)_2$  ou  $Ca(OR)_2$  ont une probabilité élevée pour former des oligomères car leurs atomes métalliques centraux ne sont pas totalement coordonnés. Pour éviter ceci on utilise essentiellement des alcoxydes tri, tétra et pentavalents avec des atomes métalliques saturés. Par ailleurs, des ligands organiques massifs peuvent être ajoutés pour écranter l'atome métallique, chargé positivement, des autres molécules d'alcoxyde métallique [86].

Comme les précurseurs de la famille des  $\beta$ -dicétonates, les alcoxydes sont sensibles à l'humidité et pour éviter l'hydrolyse ils doivent être manipulés en atmosphère sèche.

Les précurseurs alcoxydes métalliques utilisés dans les dépôts MOCVD d'oxydes fournissent souvent assez d'oxygène, ce qui permet d'éviter l'apport supplémentaire d'oxygène au cours du dépôt [86].

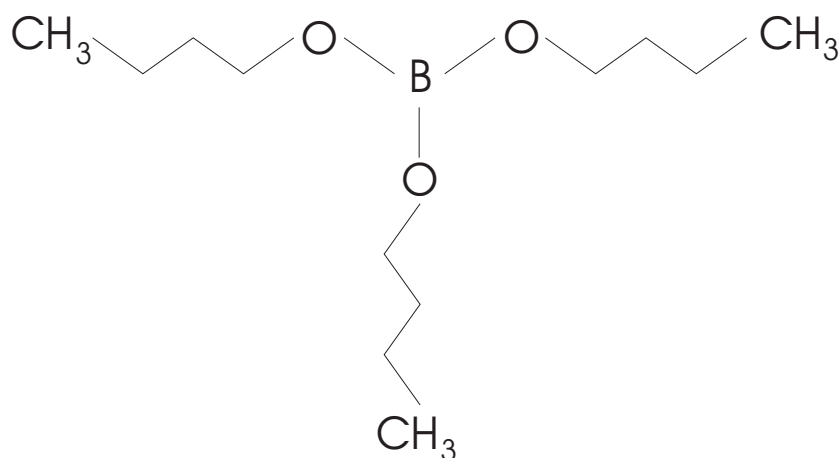
### Précurseur de bore : tri-n-butyl borate

Le tri-n-butyl borate est aussi connu sous les noms d'acide borique, tri-n-butyl ester, tri-butoxyborane et n-butyl borate.

La formule chimique du tri-n-butyl borate peut s'écrire sous différentes formes :  $C_{12}H_{27}BO_3$ ,  $B(O(CH_2)_3CH_3)_3$  ou simplifiée  $B(OBut)_3$ .

La figure 3.3 présente la structure chimique du tri-n-butyl borate où l'on peut voir que trois groupements butyl sont connectés via trois oxygènes à l'atome de bore central. L'atome de bore est ainsi totalement coordonné.

A température ambiante le tri-n-butyl borate est un liquide incolore ayant une masse volumique de  $0,853 \text{ g/cm}^3$  et une masse moléculaire de  $230,16 \text{ g/mol}$ . Son point de fusion est  $\leq -70 \text{ }^\circ\text{C}$  et il bout entre  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $235 \text{ }^\circ\text{C}$  à la pression atmosphérique. A une pression



**Fig. 3.3:** Structure chimique du tri-n-butyl borate.

de 12 Torr le point d'ébullition est compris entre 114 °C et 115 °C.

### Précurseur de bore : triisopropyl borate

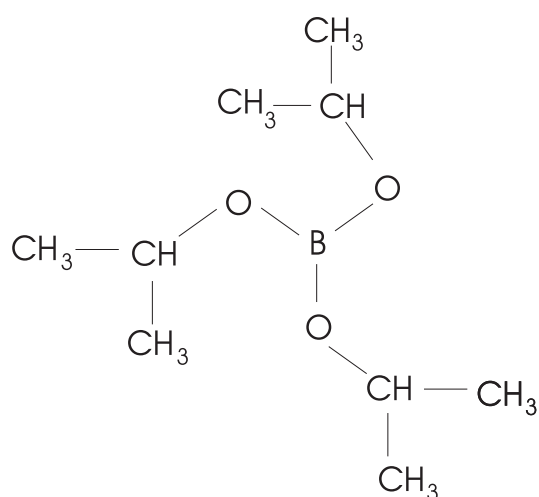
Le deuxième précurseur de bore testé dans ce travail est le triisopropyl borate.

Ce précurseur a aussi été utilisé par Studebaker et al. [50] pour le dépôt de  $\beta$ -BBO.

Le triisopropyl borate a pour formule chimique  $C_9H_{21}BO_3$  et sous forme développée  $(B(OCH(CH_3)_2)_3$ . Sa structure est désignée dans la figure 3.4. Cette structure chimique

permet aussi autres dénominations, comme isopropoxyde de bore, triisopropoxy borane et acide borique tris (1-méthyléthyl) ester.

Comme pour le tri-n-butyl borate, l'atome de bore dans le triisopropyl borate est totalement coordonné par trois atomes d'oxygènes auxquels sont liés des groupements isopropyl.



**Fig. 3.4:** Structure chimique du triisopropyl borate.

Le triisopropyl borate a une masse moléculaire de 188,07 g/mol. Son point de fusion est de  $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$  et son point d'ébullition est compris entre 139 et 141  $^{\circ}\text{C}$ . A température ambiante il se présente sous forme d'un liquide transparent. Sa tension de vapeur est de 76 mm de Hg à 75  $^{\circ}\text{C}$ , il est hygroscopique et par conséquent doit être manipulé en atmosphère sèche. Le triisopropyl borate utilisé provient de Sigma-Aldrich (voir appendice B).

Le tableau 3.3 présente quelques exemples de la littérature sur l'utilisation du précurseur triisopropyl borate en MOCVD.

référence	$T_{\text{croissance}}$	matériau déposé
Studebaker et al. [50]	640 – 840 $^{\circ}\text{C}$	$\beta$ -BBO
Moon et al. [55]	500 – 650 $^{\circ}\text{C}$	oxyde de bore

**Tab. 3.3:** Données de la littérature sur l'utilisation du triisopropyl borate en MOCVD.

### 3.1.3 Solvants

Il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser des solvants pour diluer les précurseurs. Pour des précurseurs liquides, ayant une viscosité élevée, et pour des précurseurs solides, l'utilisation de solvants est une technique couramment employée.

Les solvants utilisés doivent remplir certaines conditions :

- volatilité élevée à la pression de travail,
- viscosité adaptée au procédé d'injection,
- inertie chimique par rapport aux éléments présents dans la chambre de croissance,
- bonne miscibilité avec les précurseurs.

Bien que la réaction entre le solvant et les précurseurs soit parfois souhaitée, elle est considérée comme un inconvénient dans la plupart des cas.

La plupart des précurseurs étant hygroscopiques, les solvants doivent être anhydres pour éviter l'hydrolyse des précurseurs dans la solution et certaines précautions doivent être prises pendant la préparation des solutions de précurseurs. Ainsi, toutes nos manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

En se basant sur les données de la littérature, nous avons testés plusieurs liquides en tant que solvants.

### Solvants de la famille des alcools

Les alcools sont utilisés couramment comme solvants. Le groupe alcool (O-H) est un groupe polaire et pour les alcools légers, comme le méthanol ou l'éthanol, cette extrémité polaire régit le comportement de l'alcool comme solvant. Cependant pour des alcools plus lourds, l'influence de la chaîne carbonée non polaire augmente.

Des alcools ont été utilisés comme solvants avec des précurseurs de bore et de lithium pour produire des films minces de matériaux tels que  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et  $\beta\text{-BBO}$  [42, 46, 87–89].

**Le méthanol** Le méthanol a été le premier alcool testé pour son utilisation comme solvant avec  $\text{Li}(\text{acac})$ . Des solutions, avec une concentration de précurseur comprise entre 0,03 et 0,06 mol/l ont été préparées et ont montrées une bonne miscibilité de  $\text{Li}(\text{acac})$  dans le méthanol. Des dépôts ont été entrepris avec ces solutions mais aucun dépôt de film n'a été obtenu pour des températures de croissance comprises entre 500 °C et 660 °C.

Par ailleurs, nous avons observé une solidification de  $\text{Li}(\text{acac})$  à la vanne d'injection, bloquant ainsi progressivement la vanne. Ce comportement peut être attribué, entre autre, à la basse température d'ébullition du méthanol (65 °C) comparée à la température de fusion de  $\text{Li}(\text{acac})$  (250 °C). Lorsqu'une goutte de solution est injectée dans l'évaporateur, elle s'évapore immédiatement. Une partie du précurseur se dépose alors sur l'orifice de sortie de l'injecteur, qui est une partie froide par rapport à l'évaporateur. En effet, la différence de pression ainsi que le processus d'évaporation de la solution à chaque injection produit un phénomène de refroidissement de cette partie de l'injecteur. Ce phénomène altère le bon déroulement du dépôt puisque  $\text{Li}(\text{acac})$  forme un dépôt solide sur le nez de l'injecteur, et réduit ainsi le débit de précurseur.

**Butanol** Pour éviter le problème de la solidification de  $\text{Li}(\text{acac})$  au niveau de la vanne d'injection, nous avons essayé le butanol (température d'ébullition : 117,5 °C) comme solvant.

Cependant, la miscibilité du Li(acac) dans le butanol s'est avérée médiocre, et nous avons donc aussi abandonné ce solvant.

### Solvants de la famille des Glymes

Actuellement les glymes, comme le monoglyme, le diglyme ou le triglyme, sont très utilisés comme solvants bipolaires tout particulièrement quand on a besoin d'une forte stabilité physique et chimique.

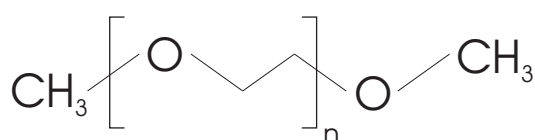


Fig. 3.5: Structure chimique des glymes

Un avantage supplémentaire des glymes est leur aptitude à saturer la sphère de coordination des  $\beta$ -dicétones tel que Ba(tmhd)<sub>2</sub>.

La figure 3.5 montre la structure générale d'une molécule de glyme. On voit que les glymes sont des molécules linéaires. Quand on les utilise avec un  $\beta$ -dicétonate comme Ba(tmhd)<sub>2</sub>, ils tendent à former des anneaux autour de l'ion métallique central, l'écrantant ainsi de l'environnement extérieur et augmentant la stabilité du précurseur. La figure 3.6 montre la structure chimique de Ba(tmhd)<sub>2</sub> entourée par une molécule de triglyme [90].

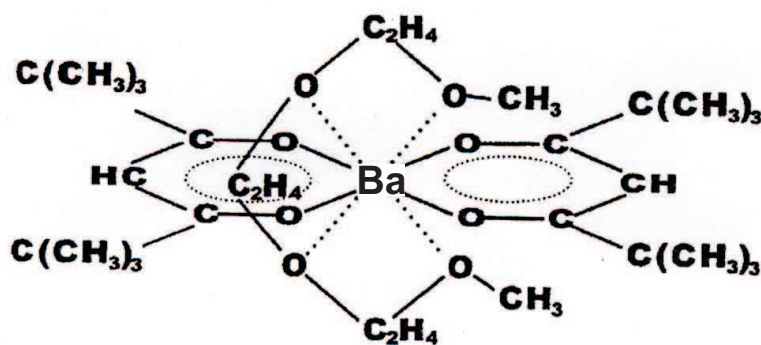


Fig. 3.6: Molécule de Ba(tmhd)<sub>2</sub> écrantée par du triglyme [90].

Dans la zone d'évaporation, le précurseur et son ligand sont évaporés immédiatement et simultanément. Le tableau 3.4 présente quelques propriétés de divers solvants de la famille

des glymes disponibles sur le marché.

	n	point de fusion [ °C]	point d'ébullition [ °C]	viscosité [ mm <sup>2</sup> /s]	toxicité (oral rat LD50) [ mg/kg]
monoglyme	1	-69	85	0,5	775
diglyme	2	-64	162	1,2	500
triglyme	3	-40	220	2,5	
tetraglyme	4	-30	275	4,1	5140

**Tab. 3.4:** Propriétés de quelques glymes disponibles commercialement.

Au cours de ce travail nous avons testé des solutions avec du diglyme et du triglyme. Le triglyme a été choisi car sa température d'ébullition (220 °C) est proche de la température de fusion de Ba(tmhd)<sub>2</sub> (200 °C) et sa viscosité est adaptée au procédé MOCVD-injection. Ces deux glymes ont aussi été testés avec Li(acac), mais ce précurseur s'est avéré insoluble dans les glymes. Par conséquent, la solution que nous avons choisi est d'utiliser Li(acac) dissous dans du méthanol et d'ajouter du triglyme à la solution pour augmenter le point d'ébullition de la solution.

**Diglyme** Le diglyme est le deuxième plus petit membre du groupe des glymes, avec une masse moléculaire de 98 g/mol. Sa formule chimique est C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> qui autorise aussi les noms de bis(2-méthoxyéthyl)éther, diméthyl diglycol (DMDG), diéthylène glycol diméthyl éther (DEGDME) et 2,5,8-trioxanonane.

Le diglyme a une masse volumique de 0,944 g/cm<sup>3</sup> (à la température de 20 °C), un point de fusion à -64 °C et un point d'ébullition à 162 °C. Ainsi, à température ambiante c'est un liquide incolore ayant une tension de vapeur de 3 mm de Hg.

**Triglyme** Le triglyme est aussi connu sous les noms de diméthyl triglycol (DMTG), triéthylène glycol diméthyl éther (TEGDME) et 2,5,8,11-tétraoxadodécane. Sa formule chimique est C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> et sa masse moléculaire est 178,23 g/mol.

Le triglyme a une masse volumique de 0,987 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C, un point de fusion à -40 °C et un point d'ébullition à 220 °C. A température ambiante il se présente sous forme d'un

liquide incolore.

### 3.1.4 Combinaisons Précurseur-solvant

Au cours de ce travail nous avons testés plusieurs combinaisons précurseur-solvant.

Le tableau 3.5 résume ces diverses combinaisons et les concentrations des précurseurs utilisées pour les dépôts.

Sur la base de ces résultats nous avons sélectionné les précurseurs et les solvants :

- Li(acac) dissous dans le méthanol
- Ba(tmhd)<sub>2</sub> dissous dans le triglyme
- tri-n-butyl borate pur et en solution dans le triglyme
- triisopropyl borate en solution dans le triglyme



précurseur de Li	précurseur de Ba	précurseur de B	solvant	solubilité/ miscibilité	concentration [ mol/l]
<i>précurseurs purs</i>					
		tri-n-butyl borate		-	3,7
		triisopropyl borate		-	4,5
<i>solution monoprécurseur-solvant</i>					
Li(acac)			méthanol	bonne	0,03 - 0,06
Li(acac)			butanol	faible	0,01
Li(acac)			diglyme	aucune	-
Li(acac)			triglyme	aucune	-
Li(acac)			méthanol +triglyme		0,03
	Ba(tmhd) <sub>2</sub>		triglyme	bonne	0,01
		tri-n-butyl borate	méthanol	bonne	0,06 - 0,08
		tri-n-butyl borate	triglyme	bonne	0,06
		triisopropyl borate	triglyme	bonne	0,05 - 0,1
<i>solution multiprécurseur-solvant</i>					
Li(acac)		tri-n-butyl borate	méthanol	bonne	0,015 - 0,03 (Li) 0,01 - 0,06 (B)
	Ba(tmhd) <sub>2</sub>	triisopropyl borate	triglyme	limité	0,0025 - 0,32 (Ba) 0,02 - 2,24 (B)

Tab. 3.5: Combinaisons précurseur-solvant testées.

## 3.2 Dépôts avec un seul précurseur

Pour trouver l'ensemble des paramètres adaptés pour la décomposition et le dépôt des différents précurseurs, des cycles préliminaires de dépôt ont été effectués avec chaque précurseur pris séparément.

Bien que les conditions de dépôt pour des mélanges de précurseurs puissent différer de celles des solutions de précurseur individuel, ces expériences préliminaires nous ont donné un aperçu des pressions, des températures, des gaz, etc... nécessaires pour déposer du bore, du lithium et du baryum. Les films ainsi élaborés ont été analysés pour s'assurer de la présence de chacun des éléments dans les films. Cette section présente les conditions de dépôt des films élaborés avec chaque précurseur pris séparément ainsi que caractérisations effectuées sur les couches.

### 3.2.1 Dépôt avec les précurseurs tri-n-butyl et le triisopropyl borate

Ainsi que nous l'avons indiqué dans la section précédente 3.1, le tri-n-butyl et triisopropyl borate ont été retenus comme précurseurs du bore.

#### Tri-n-butyl borate

Le tableau 3.6 indique les conditions utilisées pour le dépôt de films avec le tri-n-butyl de bore. Les dépôts ont été effectués avec une solution de tri-n-butyl de bore en solution dans du méthanol et du triglyme, et une solution de tri-n-butyl de bore pur. Bien qu'un éventail assez large de conditions de dépôt ait été mis en œuvre, nous n'avons pas réussi à déposer un film avec ce précurseur. L'emploi du tri-n-butyl borate, comme précurseur de bore, a donc été abandonné.

#### Triisopropyl borate

Le tableau 3.7 indique les conditions utilisées pour le dépôt de films à partir d'une solution contenant du triisopropyl borate. Les synthèses effectuées à partir de solutions de triisopro-

précurseurs	tri-n-butyl borate
solvant	méthanol, triglyme
concentration	0,06 – 3,7 mol/l
gaz porteur	argon (20-200 sccm)
gaz réactif	oxygène (0-200 sccm)
débit total de gaz	200 sccm
pression	1 - 5 torr
température de l'évaporateur	250 °C
substrat	Si (100)
température de croissance	550 – 700 °C

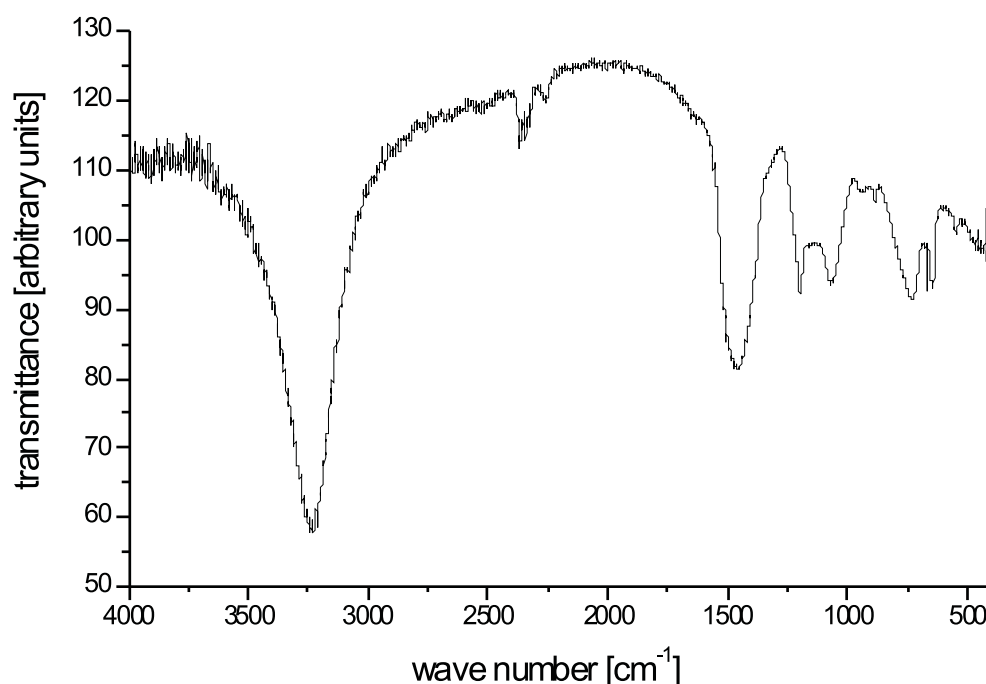
**Tab. 3.6:** Conditions de dépôt avec une solution de tri-n-butyl de bore.

pyl borate et de triglyme n'ont produit aucun film. Cependant, il a été possible de déposer des films analysables avec une solution de triisopropyl de bore pur. Ces films, très minces et inhomogène en épaisseur présente une vitesse de croissance très faible. Nous n'avons obtenu des couches que pour des températures de croissance de 730 °C et une concentration de 4,5 mol/l, qui correspond au précurseur pur.

précurseurs	triisopropyl borate
solvant	méthanol, triglyme
concentration	0,05 – 4,5 mol/l
gaz porteur	argon (100 sccm)
gaz réactif	oxygène (100sccm)
débit total de gaz	200 sccm
pression	1 torr
température de l'évaporateur	250 °C
substrat	Si (100)
température de croissance	630 – 730 °C

**Tab. 3.7:** Conditions de dépôt avec une solution contenant du triisopropyl borate.

La figure 3.7 montre un spectre d'absorption infrarouge (FTIR) obtenu avec ce dernier film. L'attribution des pics d'absorption infrarouge des borates, trouvés dans la littérature,



**Fig. 3.7:** Spectre FTIR d'un film déposé avec une solution contenant du triisopropyl borate.

Température du substrat : 730 °C, gaz porteur : 100 sccm argon, gaz réactif : 100 sccm oxygène.

est rassemblée dans le tableau 2.4 page 62.

L'absorption la plus forte de ce spectre est due à l'incorporation d'hydrogène. Il s'agit des pics à  $3234\text{ cm}^{-1}$  (vibrations B-O-H et/ou C-O-H) et entre  $2260$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$  (vibration B-H). Cette incorporation a aussi été observée par Moon et al. [55]. Elle est due aux propriétés hydrophiles du bore, qui agit comme un acide de Lewis quand il est lié à l'hydrogène. En conséquence, les films d'oxyde de bore sont très sensibles à l'humidité.

La partie du spectre entre  $400$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  nous montre la présence de vibrations dues aux liaisons B-O. Dans cette région l'absorption la plus forte est le pic à  $1436\text{ cm}^{-1}$  provenant d'une vibration B-O asymétrique d'un bore tri-coordonné. L'absorption à  $1189\text{ cm}^{-1}$  est due à une vibration d'élongation de la liaison B-O. Des vibrations de déformation de B-O-B sont responsables des absorptions à  $727\text{ cm}^{-1}$  et à  $644\text{ cm}^{-1}$ . L'absorption à  $1068\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à une vibration asymétrique de Si-O-Si [91, 92], qui est aussi responsable d'une absorption proche de  $800\text{ cm}^{-1}$  [91, 93]. L'absorption de liaisons mettant en jeu des atomes de bore tétra-coordonnés, qui se situerait aussi aux environs de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , peut être exclue car les groupes  $\text{BO}_4$  sont toujours chargés négativement, et dans ce film il n'y a pas

de cation possible pour compenser la charge.

Excepté l'absorption à  $1068\text{ cm}^{-1}$ , notre spectre est similaire à celui reporté par Moon et al. [55]. Ils ont déposé des films minces de  $\text{B}_2\text{O}_{3+x}$  par MOCVD avec des températures de croissances de  $550 - 650\text{ °C}$ , en utilisant aussi comme précurseur du triisopropyl de bore. L'oxyde de bore pur est constitué d'anneaux planaires de boroxol ( $\text{B}_3\text{O}_6$ ) et de triangles de  $\text{BO}_3$ . Notre spectre ne montre pas d'absorption autour de  $1240\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des anneaux de boroxol. Cependant, l'absence constatée de ces anneaux de boroxol dans des films  $\text{B}_2\text{O}_{3+x}$  hydratés est en accord avec [54, 55].

De notre spectre FTIR nous pouvons conclure que nos films contiennent de l'oxyde de bore. De plus nous pouvons avancer quelques hypothèses concernant la décomposition du précurseur.

Le triisopropyl borate possède trois groupes isopropyl liés au bore par ces atomes d'oxygène (voir 3.4 page 81), mais sur notre spectre FTIR nous n'observons pas d'absorption de groupements méthyl ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) et/ou isopropyl (pic dédoublé à  $1380\text{ cm}^{-1}$ ). Nous pouvons en déduire que la liaison B-O-C a été brisée entre les atomes de carbone et d'oxygène. Les parties organiques ne sont pas incorporées dans le film mais se retrouvent à l'état gazeux. Du à l'abondance d'oxygène dans la chambre de croissance, elles sont oxydées et évacuées par le système de pompage. Néanmoins, certains atomes de carbone sont incorporés dans le film, ainsi que le montre le tableau 3.8, où sont rassemblés des résultats d'analyse XPS.

	notre film [at%]			notre film [at%]
B	11,2		Na	3,7
C	27,8		F	4,2
O	42,2		Si	10,7

**Tab. 3.8:** Composition chimique, obtenue par XPS, de la surface du film déposé avec avec une solution contenant du triisopropyl de bore pur.

Pour confirmer la présence d'oxyde de bore, la composition chimique a été analysée par XPS. La figure 3.8 montre que les éléments B, O, C et Si sont présents en quantités importantes, mais on a aussi détecté la présence de Na et F (tableau 3.8). Alors que le faible pourcentage de Na est vraisemblablement du à une pollution de la surface, une faible quantité de fluor a été incorporé dans la couche. Il provient de joints qui n'ont pas supporté l'association des hautes températures avec les précurseurs organiques et les solvants. Après

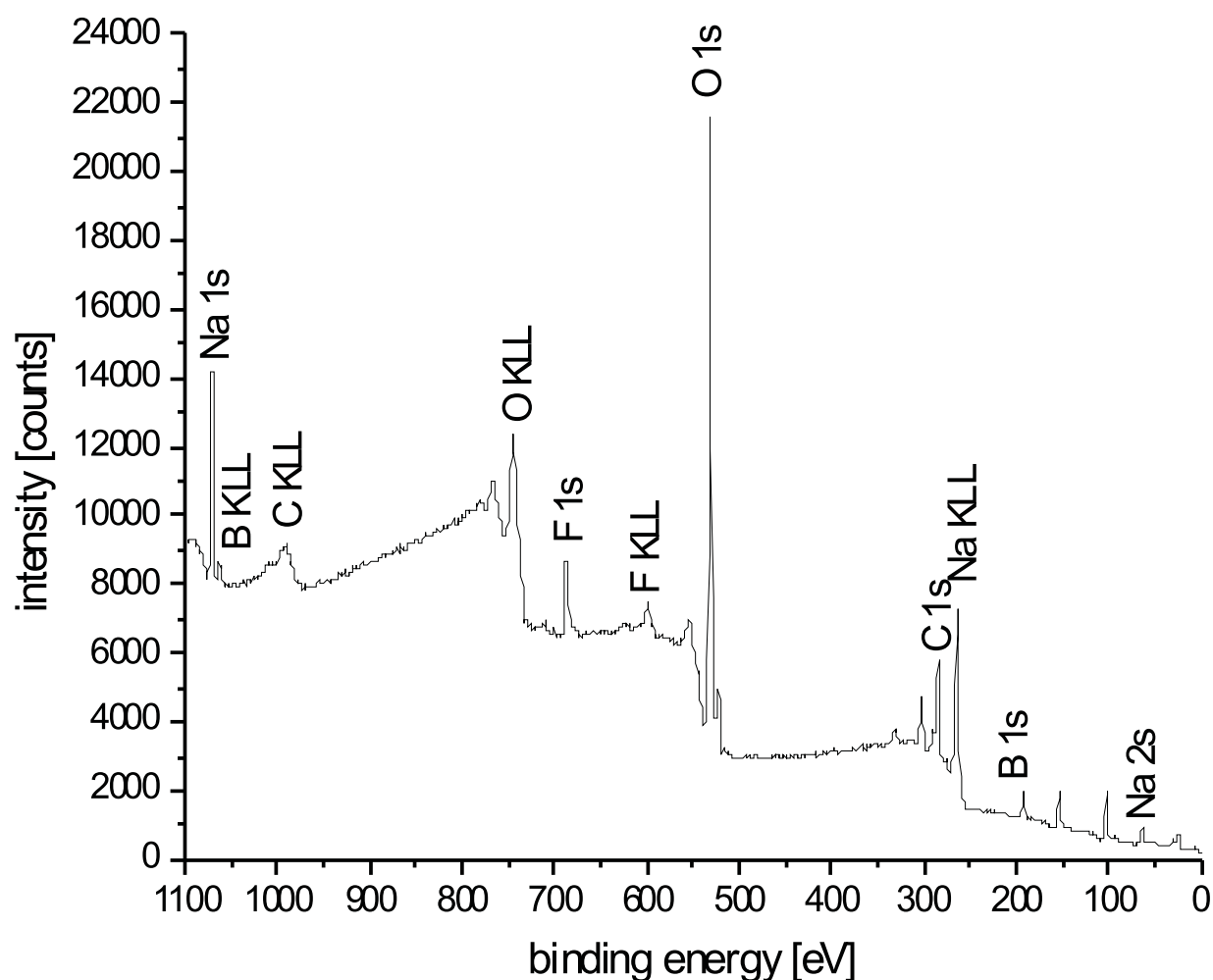


Fig. 3.8: Spectre XPS d'un film déposé avec du triisopropyl borate pur.

Température du substrat : 730 °C, gaz porteur : 100 sccm argon, gaz réactif : 100 sccm oxygène.

avoir reçu ces résultats XPS, les joints ont été changés. Ces dépôts de films n'ont cependant pas été poursuivis car le but essentiel, à savoir l'incorporation de bore, a été atteint.

### 3.2.2 Dépôt avec le précurseur Li(acac)

Le tableau 3.9 résume les conditions de dépôt employées.

Des essais effectués avec Li(acac) dissous uniquement dans du méthanol n'ont pas permis de déposer la moindre couche. Seule l'addition de triglyme dans la solution de Li(acac)

précurseur	Li(acac)
solvant	méthanol, triglyme
concentration	0,03 mol/l
gaz porteur	argon (20-200 sccm)
gaz réactif	oxygène (0-100 sccm)
débit total de gaz	200 sccm
pression	0,1 - 1 torr
température de l'évaporateur	250 °C
substrat	Si (100)
température de croissance	530 – 600 °C

Tab. 3.9: Conditions de dépôt avec une solution contenant du Li(acac).

avec le méthanol a conduit au dépôt de films minces.

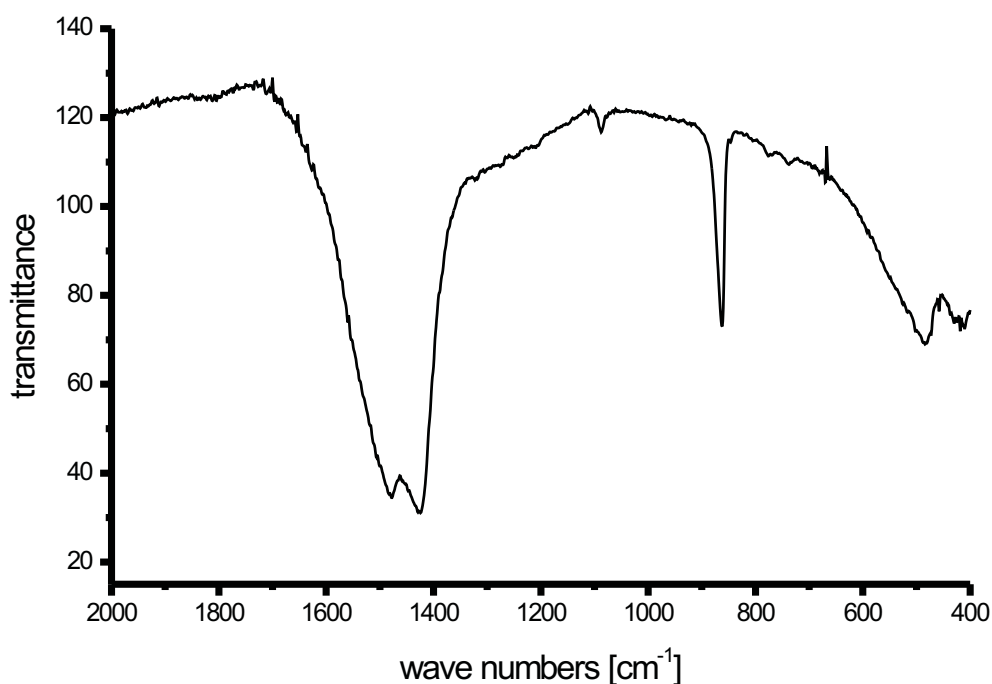


Fig. 3.9: Spectre FTIR d'un film déposé avec une solution de Li(acac) dans du méthanol et du triglyme. Température du substrat : 550 °C, gaz porteur : 100 sccm argon, gaz réactif : 100 sccm oxygène, concentration (Li(acac)) : 0,03 mol/l.

La figure 3.9 (page 93) montre le spectre FTIR d'un tel film. L'absorption la plus forte correspond à un doublet à 1447 et 1424  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande étroite est observée à 863  $\text{cm}^{-1}$  et des absorptions faibles apparaissent à 1087, 744, 737, 638 et 418  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est comparable à celui reporté par Pasierb et al. [94] pour des poudres pures de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Le tableau 3.10 donne les nombres d'onde qu'ils ont obtenus pour les absorptions de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  dans  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

gamme ( $\text{cm}^{-1}$ )	type de vibration	active en
442, 509	quasi-réseau	IR
712, 748	déformation dans le plan	IR et Raman
863	déformation hors du plan	IR
1088	élongation	IR et Raman
1437, 1503	élongation asym.	IR et Raman

**Tab. 3.10:** Bandes d'absorption caractéristiques des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  obtenu pour des poudres de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [94].

Certains de ces pics d'absorption sont légèrement décalés ce qui indique que le réseau dans notre film diffère quelque peu de celui de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  stoechiométrique.

Néanmoins, les pics d'absorption du spectre FTIR peuvent être attribués aux vibrations des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Ainsi, les absorptions voisines à 1477  $\text{cm}^{-1}$  et à 1424  $\text{cm}^{-1}$ , proviennent de vibrations d'élongation asymétriques de ces ions. Une autre vibration d'élongation crée le faible pic à 1087  $\text{cm}^{-1}$ . La bande étroite qui est observée à 863  $\text{cm}^{-1}$  et les deux faibles pics à 774  $\text{cm}^{-1}$  et 737  $\text{cm}^{-1}$  sont dus respectivement à des vibrations de déformation hors du plan, ou dans le plan. Les deux pics à 483  $\text{cm}^{-1}$  et 418  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à des vibrations quasi-réseau. L'analyse chimique des films a été réalisée par XPS. En plus du lithium, du carbone et de l'oxygène, il y a aussi un peu de fluor, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau 3.11.

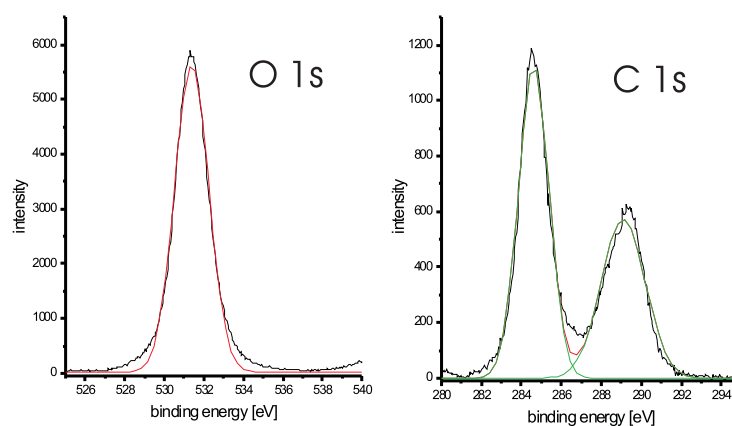
Par rapport au  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  pur, il y a trop de carbone et pas assez d'oxygène. Le pourcentage en lithium est néanmoins assez proche de la valeur attendue pour  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Ces valeurs correspondent à des couches très proches de la surface et par conséquent ne donnent qu'une indication de la composition atomique réelle du film déposé.

Un examen plus approfondi des pics des énergies de liaison de l'oxygène et du carbone nous donne des renseignements de leur état de liaison électronique. La figure 3.10 montre ces pics



	notre film [at%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [at%]
Li	28,7	33,3
C	36	16,6
O	34	50
F	1,3	

**Tab. 3.11:** Composition chimique, obtenue par XPS, de la surface du film déposé avec une solution de Li(acac).



**Fig. 3.10:** Spectres XPS de O 1s et C 1s pour un film déposé avec du Li(acac).

Température du substrat : 550 °C, gaz porteur : 100 sccm argon, gaz réactif : 100 sccm oxygène, concentration (Li(acac)) : 0,03 mol/l.

O 1s	E (eV)	531,38	
	FWHM (eV)	2,05	
	aire (valeur absolue)	12267,33	
C 1s	E (eV)	284,61	289,10
	FWHM (eV)	1,80	2,59
	aire (valeur absolue)	2155,88	1579,47

**Tab. 3.12:** Ajustement des spectres XPS des niveaux O 1s et C 1s pour un film élaboré avec une solution contenant Li(acac).

ainsi que leur ajustement. Les données relatives à l'ajustement des pics sont rassemblées dans le tableau 3.12.

Les deux composantes du spectre de C 1s, localisées à 284,57 eV et 289,28 eV peuvent être assignés à des hydrocarbures (dus à l'exposition à l'air) et à des carbonates [69, 71, 73]. De plus, la position du pic de l'oxygène à 531,38 eV confirme la formation de carbonates [71].

Bien que la poursuite de ces dépôts aurait permis l'optimisation de la qualité des films, nous n'avons pas continué, le but de cette partie du travail, c'est-à-dire l'incorporation du lithium dans le film, ayant été atteint.

### 3.2.3 Dépôts avec le précurseur Ba(tmhd)<sub>2</sub>

Pour se familiariser avec les paramètres de dépôt du précurseur de baryum, des dépôts avec des solutions ne contenant que Ba(tmhd)<sub>2</sub> et du triglyme ont été réalisés. Les paramètres de croissance sont regroupés dans le tableau 3.13

précurseur	Ba(tmhd) <sub>2</sub>
solvant	triglyme
concentration (Ba(tmhd) <sub>2</sub> )	0,01 mol/l
gaz porteur	argon (100-200 sccm)
gaz réactif	oxygène (0-100 sccm)
débit total de gaz	200 sccm
pression	1 torr
température de l'évaporateur	200 – 250 °C
substrat	Si (100)
température de croissance	570 – 670 °C

**Tab. 3.13:** Conditions de dépôts avec le précurseur Ba(tmhd)<sub>2</sub>

#### Influence de la température de l'évaporateur

La température de l'évaporateur a une influence sur le processus d'évaporation du précurseur. Il y a différents scénarios possibles, selon la relation entre la température de l'évaporateur et celles des températures de fusion ou d'ébullition du solvant et du précurseur.

Les différentes séquences de dépôt pour cette étude ont été réalisées avec des températures de l'évaporateur de 200 °C et 250 °C, les autres paramètres de dépôt étant maintenus constants : le débit de gaz porteur, l'argon, était de 200 sccm et la température de croissance de 660 °C. Ces expériences de dépôt ont été effectuées sans apport d'oxygène. Une solution de Ba(tmhd)<sub>2</sub> dans du triglyme a été utilisée. Comme cela a été mentionné dans les sections 3.1.1 et 3.1.3, le point de fusion de Ba(tmhd)<sub>2</sub> est de 200 °C et le point d'ébullition du triglyme de 220 °C. Ces températures sont données à la pression atmosphérique. Cependant, la pression dans l'évaporateur étant de 1 Torr, nous avons été amenés à effectuer des dépôts pour différentes températures de l'évaporateur afin d'analyser si la solution est totalement évaporée à ces températures.

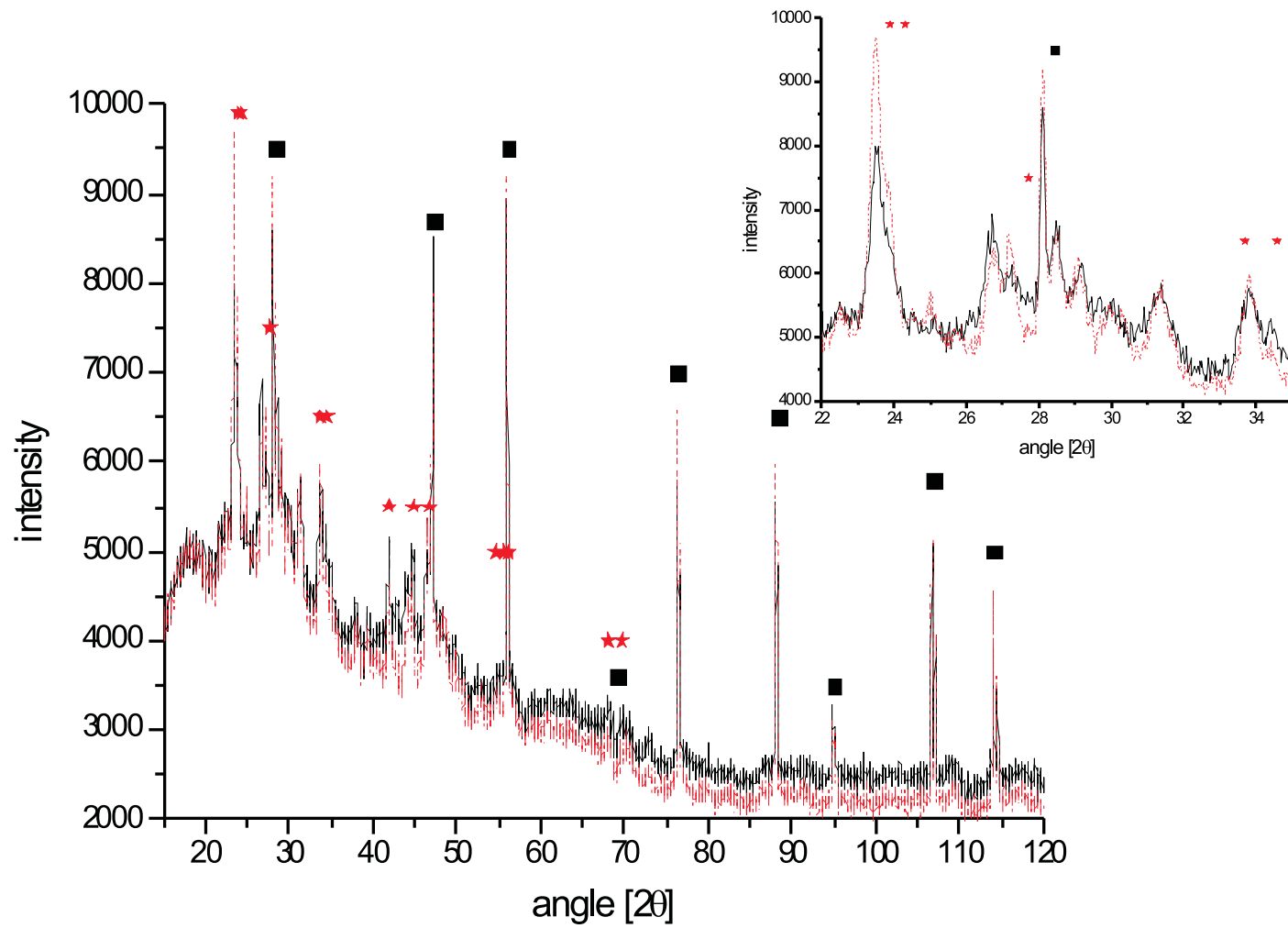
La figure 3.11 montre un spectre XRD de deux films, l'un déposé avec l'évaporateur à 200 °C et l'autre avec l'évaporateur à 250 °C.

Par comparaison avec les spectres de référence XRD (ASTM-JCPDS) nous avons affectés les différentes réflexions. Ainsi, les carrés et les étoiles reportés sur le spectre sont assignés respectivement aux réflexions du silicium et de BaCO<sub>3</sub>.

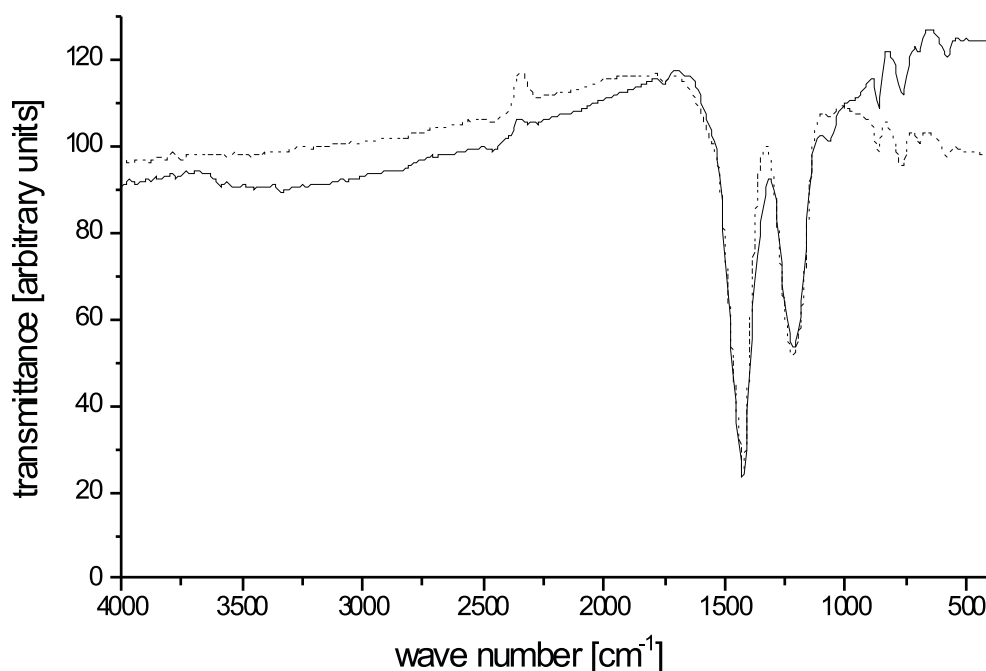
Dans l'ensemble la concordance entre les réflexions de BaCO<sub>3</sub> et les réflexions des deux films est bonne. Pour des angles 2 $\Theta$  compris entre 26° et 34°, il y a quelques désaccords. Les réflexions à 23,9° et 24,3° ont décalées vers des angles plus petits. Ce déplacement est probablement dû à une distorsion des mailles du réseau. Dans ce cas, les distances entre plans réticulaires (111) et (102) ont augmenté. Des réflexions supplémentaires sont observées à 26,7°, 27,1°, 28,5°, 29° et 31,4°, et devront encore être étudiées pour clarifier tous nos résultats.

Les spectres FTIR de ces deux films sont montrés sur la figure 3.12. Selon Pasierb et al. [94], trois pics d'absorption de l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, dans BaCO<sub>3</sub>, peuvent être identifiés : la vibration d'élongation asymétrique à 1427 cm<sup>-1</sup>, la vibration de déformation hors du plan à 864 cm<sup>-1</sup> et la vibration de déformation dans le plan à 678 cm<sup>-1</sup>. Les absorptions à 1219 cm<sup>-1</sup> et à 764 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à des vibrations des liaisons C-C [90] qui sont vraisemblablement dues à l'incorporation de parties organiques provenant des molécules de précurseur.

Si on compare ces spectres FTIR au spectre du film déposé avec du triisopropyl borate pur (voir figure 3.7), on constate l'absence de pics d'absorption provenant des vibrations de C-O-H et C-H. Ceci traduit le fait qu'il n'y a pas eu d'introduction d'hydrogène aussi



**Fig. 3.11:** Spectre XRD : influence de la température  $T_f$  de l'évaporateur sur des films déposés avec le précurseur  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ .  
 Ligne continue noire :  $T_f = 200^\circ\text{C}$ , Ligne brisée rouge :  $T_f = 250^\circ\text{C}$ ; Carrés noirs : données de référence pour Si. Étoiles rouges : données de référence pour  $\text{BaCO}_3$  (poudre de  $\text{BaCO}_3$  pure (fournisseur : Sigma-Aldrich)).



**Fig. 3.12:** Spectres FTIR de films déposés avec le précurseur  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  pour des températures de l'évaporateur de 200 °C (ligne pleine) et 250 °C (ligne tiretée).

bien pendant qu'après le dépôt.

Bien que les deux films aient été déposés avec deux températures différentes de l'évaporateur 200 °C et 250 °C, leurs caractéristiques ne montrent pas de modifications importantes.

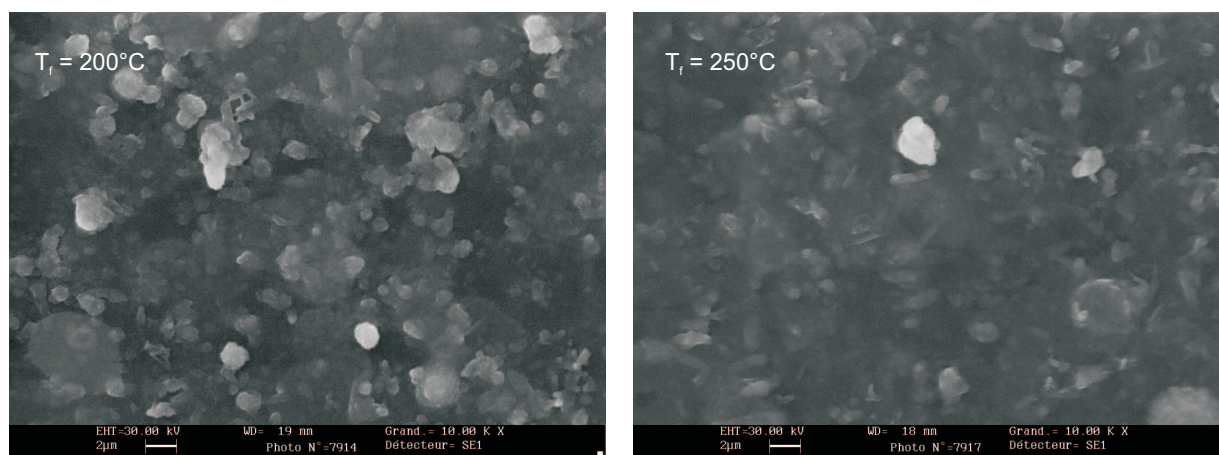
Une analyse de la composition chimique a été effectuée par XPS. Le tableau 3.14 montre la composition atomique du film au voisinage de sa surface. Les pourcentages atomiques sont très voisins pour les deux films mais différent du  $\text{BaCO}_3$  stoechiométrique. Le fluor présent dans le deuxième film provient cette fois encore de la mauvaise tenue du joint par rapport à la température. La abondance relative du carbone pourrait être attribuée à l'incorporation de parties organiques dans le film.

Comme les deux films montrent une certaine déficience en oxygène, nous étudierons l'influence de l'oxygène en tant que gaz réactif dans le prochain paragraphe.

Néanmoins, les photographies SEM des films (figure 3.13) montrent une différence de la texture de la surface. Les films déposés avec la température de l'évaporateur la plus élevée ont une surface moins rugueuse et une densité de cristallites plus uniforme.

	$T_f=200\text{ °C}$ (at%)	$T_f=250\text{ °C}$ (at%)	$\text{BaCO}_3$ (at%)
Ba	14,1	15,5	20
C	45,2	46,5	20
O	40,7	35	60
F		3	

**Tab. 3.14:** Composition atomique, obtenue par XPS, au voisinage de la surface, pour deux films déposés avec  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  et deux températures  $T_f$  différentes de l'évaporateur.



**Fig. 3.13:** Images SEM de films déposés avec  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  pour des températures de l'évaporateur de  $200\text{ °C}$  et  $250\text{ °C}$ .

### Influence du gaz réactif

Le gaz porteur, inerte, crée un flux gazeux dont la fonction est de transporter les vapeurs des précurseurs vers le substrat et de fournir ainsi suffisamment de produits pour la formation du film, sans prendre part à des réactions chimiques sur la surface du substrat. Le gaz que nous utilisons comme gaz porteur dans ces dépôts est l'argon.

Les films produits en atmosphère d'argon donnent au départ une surface réfléchissante. Après un certain temps de dépôt, le centre du film devient mat et non réfléchissant. Ceci pourrait être dû à l'incorporation dans le film de parties organiques des précurseurs, ainsi que nous l'avons déjà mentionné. Pour éviter cette incorporation, nous avons ajouté de l'oxygène comme gaz réactif.

Les paramètres typiques de dépôt sont résumés dans le tableau 3.13. Les températures de croissance et de l'évaporateur sont respectivement 660 °C et 250 °C. Le débit total de gaz est maintenu à 200 sccm avec un rapport gaz porteur : gaz réactif de 1 :0 et 1 :1.

Avec un rapport gaz porteur-gaz réactif de 1 :1, c'est à dire 100 sccm d'argon et 100 sccm d'oxygène, il n'y a plus formation de surfaces mates pendant la durée du dépôt.

Les spectres XRD de la figure 3.11, montrent à nouveau une assez bonne concordance des réflexions avec celles de BaCO<sub>3</sub> (figure 3.11).

A nouveau, pour des angles  $2\Theta$  compris entre 26° et 34° on constate quelques désaccords. Les réflexions à 23,9° et 24,3° ont décalées vers les petits angles, traduisant une expansion des distances inter-réticulaires des plans (111) et (102).

Le spectre obtenu avec de l'argon seul montre des réflexions additionnelles à 26,7°, 27,1°, 28,5°, 29° et 31,4°. L'apport de l'oxygène permet d'éliminer toutes ces réflexions sauf celle à 29°.

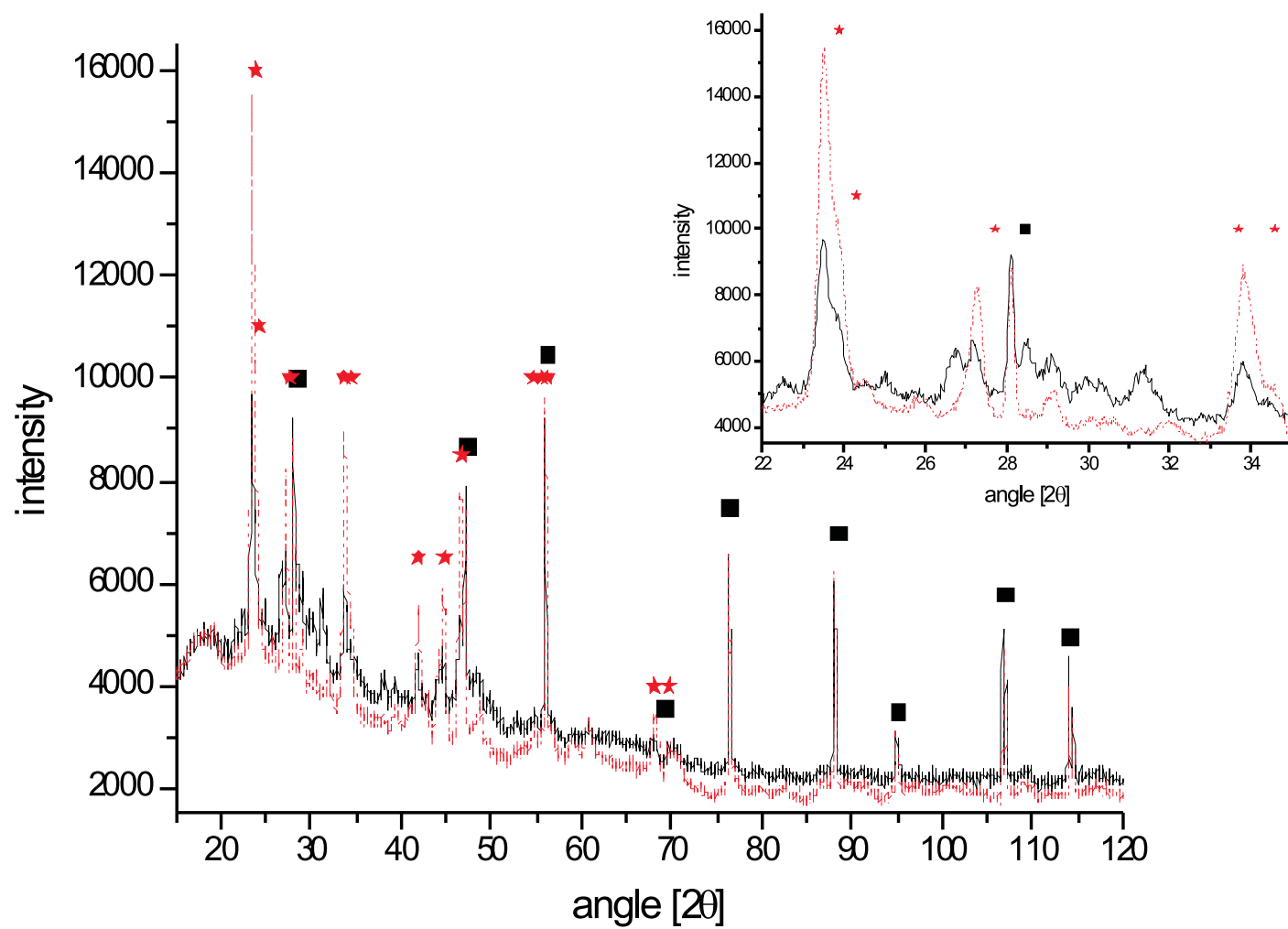
Par ailleurs, on observe que les réflexions deviennent plus intense, pour les petits angles, lorsque de l'oxygène est ajouté au gaz porteur.

La figure 3.15 montre les spectres d'absorption IR de deux films déposés dans des conditions similaires, avec et sans apport d'oxygène au gaz porteur.

En ajoutant O<sub>2</sub>, la bande d'absorption correspondant à la liaison C-C à environ 1220 cm<sup>-1</sup> est considérablement réduite comparée aux bandes d'absorption de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1427 cm<sup>-1</sup>, 864 cm<sup>-1</sup>, 678 cm<sup>-1</sup> et ~ 678 cm<sup>-1</sup>) qui deviennent plus importantes. Ce résultat peut être expliqué par le pouvoir oxydant du gaz réactif. Sans apport de O<sub>2</sub> il n'y a dans la chambre de réaction que des atomes d'oxygène provenant des molécules de précurseur. Dans notre cas cela correspond à quatre atomes d'oxygène par molécule de Ba(tmhd)<sub>2</sub>. Vraisemblablement cela n'est pas suffisant pour oxyder complètement les parties organiques du précurseur et du solvant. Des groupements organiques avec leurs liaisons C-C sont ainsi incorporés dans les films. Avec l'addition de O<sub>2</sub> ces parties organiques peuvent réagir pour former CO<sub>2</sub> qui est ensuite évacué par le système de pompage.

Les résultats XPS confirment aussi la réduction du carbone au voisinage de la surface des films, de 46.2 % pour les films déposés avec l'argon uniquement, à 37 % pour les films obtenus avec apport d'oxygène.

Les images SEM de la figure 3.16 montrent une certaine différence concernant l'homogénéité



**Fig. 3.14:** Spectres XRD : influence de l'apport d'oxygène sur les films déposés avec  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  comme précurseur.

Ligne continue noire : argon uniquement ; Ligne brisée rouge : argon et oxygène. Carrés noirs : données de référence pour Si. Étoiles rouges : données de référence pour  $\text{BaCO}_3$  (poudre de  $\text{BaCO}_3$  pur (fournisseur : Sigma-Aldrich)).



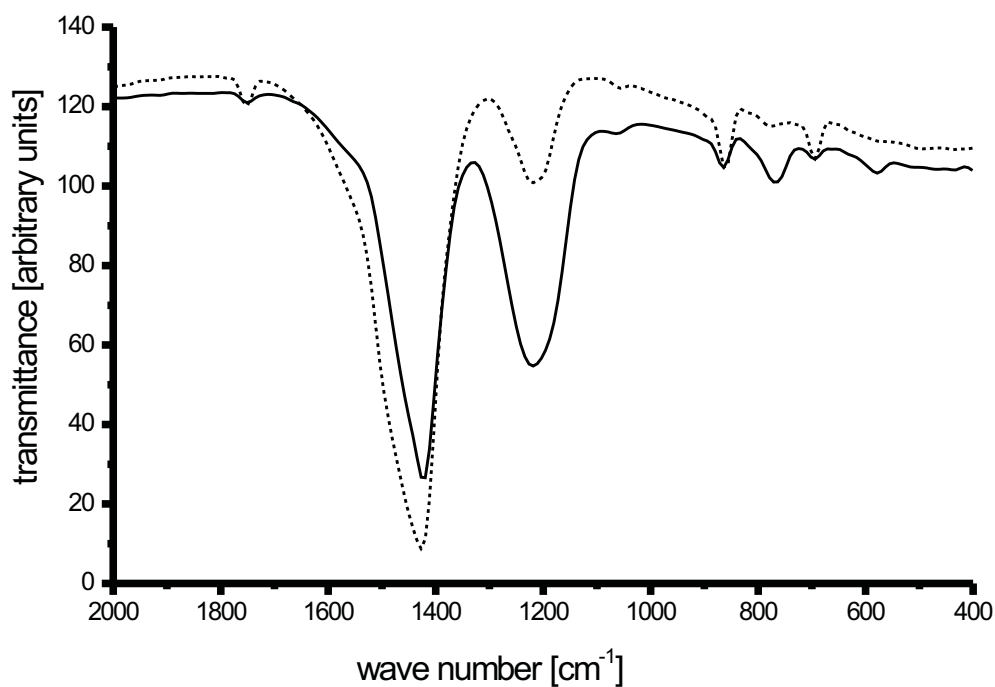


Fig. 3.15: Spectres FTIR de films déposés avec le précurseur  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  avec ajout d'argon (ligne pleine) et argon + oxygène (ligne brisée).

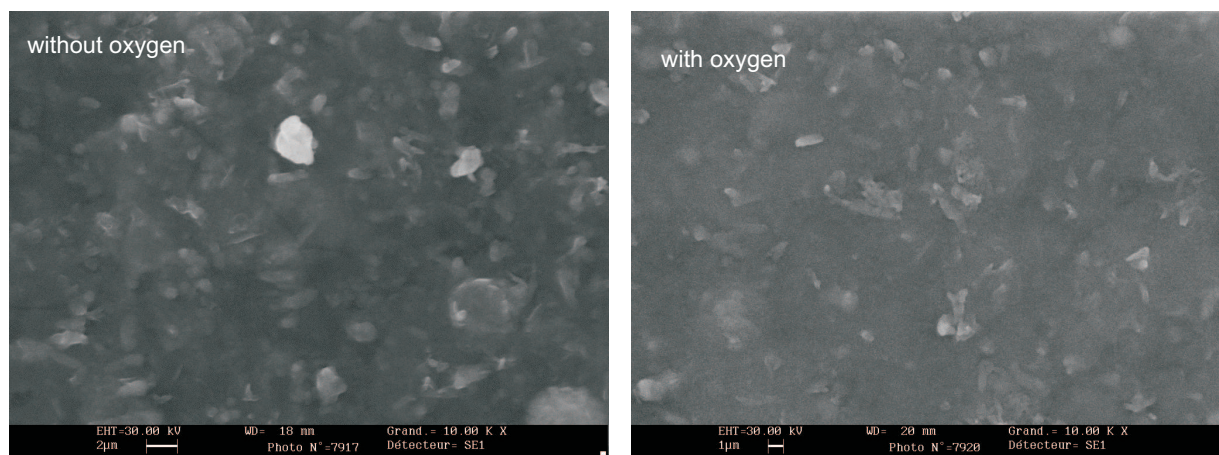


Fig. 3.16: Images SEM de films déposés avec  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  et de l'argon, et de l'argon avec apport d'oxygène.

et la rugosité de la surface des films. Quand de l'oxygène est rajouté, le nombre de grains diminue et la surface est moins rugueuse.

### 3.2.4 Processus de décomposition des précurseurs

A partir des mesures FTIR on peut proposer un mécanisme de décomposition du précurseur. Pour le précurseur de triisopropyl borate, aucune incorporation organique n'a été observée dans les films déposés. On peut donc suggérer que c'est la rupture de la liaison O-C dans B-O-C qui semble conduire à la formation de films de  $B_2O_{3+x}$ . Ainsi, le processus de décomposition possible de la molécule de triisopropyl borate est représenté sur la figure 3.17.

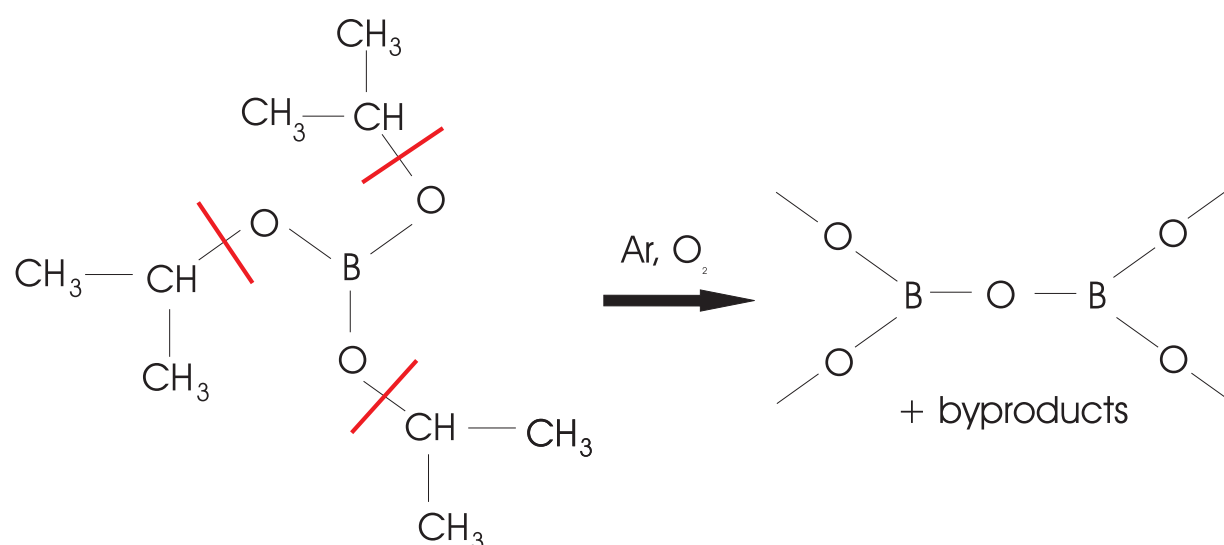
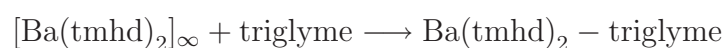


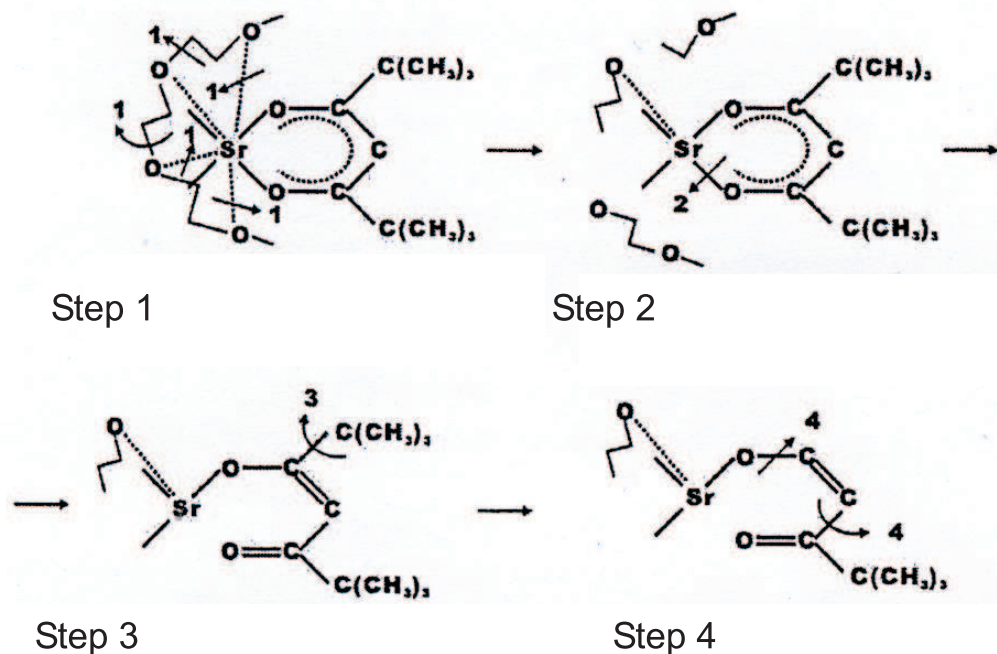
Fig. 3.17: Processus de décomposition proposé du triisopropyl borate.

Comme cela a été mentionné,  $Ba(tmhd)_2$  a été dissous dans du triglyme pour son utilisation comme précurseur de baryum. Ceci a pour résultat la formation d'un composé  $Ba(tmhd)_2$ -triglyme :

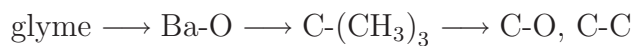


Ce processus a été décrit en détail dans le paragraphe 3.1.3. Le processus de décomposition de composés contenant un glyme a été proposé par Cho et al. [90] pour  $Sr(tmhd)_2$ -triglyme (figure 3.18).

En conséquence les étapes successives de dissociation des liaisons dans  $Ba(tmhd)_2$  pourraient s'écrire comme suit :



**Fig. 3.18:** Processus de décomposition de Sr(tmhd)<sub>2</sub> [90]. Étape 1 : dissociation du composé glyme ; étape 2 : dissociation de l'une des liaisons Sr-O entre Sr et le ligand tmhd ; étape 3 : dissociation de la liaison C-C entre le groupement t-butyl et le ligand ; étape 4 : dissociation des liaisons C-O et C-C du ligand.



De plus, l'apport de gaz réactif O<sub>2</sub> semble réduire l'incorporation de composés organiques dans le film. Ceci peut être dû à l'oxydation des fractions organiques dissociées dans les étapes 3 et 4 de la figure 3.18.

### 3.3 Bilan

Pour le dépôt de films minces de LTB et  $\beta$ -BBO plusieurs combinaisons précurseur-solvant ont été testées.

Pour le dépôt de films contenant du bore, nous avons testé deux précurseur de bore : le tri-n-butyl borate et le triisopropyl borate. Le triisopropyl borate a conduit à des couches très fines de  $B_2O_{3+x}$  alors qu'aucun dépôt n'a été observé avec le tri-n-butyl borate. Nous avons donc choisi comme précurseur de bore le triisopropyl borate.

Pour la croissance de LTB et  $\beta$ -BBO, des composés de la famille des  $\beta$ -dicétonates ont été testés, c'est à dire Li(acac) dissous dans du méthanol et du triglyme, et Ba(tmhd)<sub>2</sub> dissous dans du triglyme.

Dans les expériences de dépôt avec un précurseur unique en solution, la formation de carbonates a été observée, soit  $Li_2CO_3$  pour le dépôt avec Li(acac) et  $BaCO_3$  pour le dépôt avec Ba(tmhd)<sub>2</sub>.

Ces études préliminaires nous ont permis de proposer un modèle de décomposition des précurseurs ainsi que des conditions optimales de dépôt. Les paramètres suivants vont donc être appliqués au dépôt de couches minces de  $\beta$ -BBO, à savoir :

- une température d'évaporateur de 250 °C
- la présence d'oxygène dans la chambre de croissance
- une température de croissance de l'ordre de 570 – 730 °C

## Chapitre 4

# Dépôt et caractérisation de couches minces de $\beta$ -BBO

Ce chapitre présente le dépôt et la caractérisation des couches minces de  $\beta$ -BBO. Ce matériau possède des propriétés ONL meilleures que celles de LTB mais sa croissance peut s'avérer plus délicate due à l'existence de la phase haute température  $\alpha$  dont la transition de phase se trouve autour de 925 °C dans le cas du cristal massif mais qui a été observé vers 650 °C dans le cas de couches minces élaborées par pulvérisation magnétron [41]. Par ailleurs, l'instabilité thermique du précurseur de baryum peut rendre délicate son utilisation. Ainsi, pour se familiariser avec notre appareillage nous avons commencé, en un temps imparti, par le dépôt de LTB. Ce matériau, en plus de ses propriétés ONL, présente l'avantage d'avoir été synthétisé et étudiés au laboratoire sous forme de cristaux massifs. Le dépôt de LTB a donc été tenté mais s'est avéré plus compliqué que ce qui a été supposé au départ. En effet, l'incorporation du lithium dans les films a été insuffisante pour atteindre la composition stoechiométrique du tétraborate de lithium. L'augmentation de la concentration de Li(acac) dans la solution, jusqu'à la saturation, n'a pas permis d'obtenir la formation de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Malgré une cinquantaine d'essais, ce problème n'a pas été résolu, ni en modifiant la température de croissance, ni en augmentant la température de l'évaporateur jusqu'à sa valeur maximum de 250 °C. Des étapes supplémentaires auraient sans doute permis l'obtention de LTB mais comme  $\beta$ -BBO possède de meilleures propriétés ONL, le dépôt de LTB a été abandonné et nos efforts se sont concentrés sur la croissance de  $\beta$ -BBO. Les caractérisations détaillées ci-après concerne environ 70 échantillons.

La mise en œuvre du bâti de MOCVD-injection ayant nécessité la moitié du temps imparti à cette thèse et les paramètres pouvant influencer la croissance étant très nombreux, nous avons choisi de nous intéresser pour la synthèse de ces premiers films à la variation de proportion molaire de précurseur en solution ainsi qu'à l'influence de la température de croissance. La proportion molaire des précurseurs en solution peut s'avérer différente du pourcentage atomique des espèces dans la couche. Par ailleurs, Studebaker [50] a observé qu'un excès de bore est nécessaire à la croissance du BBO stoechiométrique. Nous avons donc réalisé une étude de films élaborés pour des proportions molaires de précurseurs en solution allant de riche en bore à stoechiométrique. De plus, la température de croissance joue un rôle important sur l'incorporation des divers éléments pouvant intervenir dans la formation de la couche mince et une étude de ce paramètre a donc été réalisée et sera présentée dans ce chapitre.

## 4.1 Conditions de dépôt

La synthèse des films de métaborate de baryum a été entreprise à partir de mélanges de  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  et de triisopropyl borate dans des proportions molaires relatives Ba :B de 1 :56 à 1 :2 (composition stoechiométrique), en solutions dans le triglyme. La température d'évaporation dans l'évaporateur est typiquement de 250 °C et la température du substrat varie entre 600 °C et 730 °C. La pression dans le réacteur est fixée à 1 Torr. Afin de prévenir un manque en oxygène dans les couches, un flux continu d'oxygène est ajouté au flux d'argon. Le tableau 4.1 présente les divers paramètres testés pour le dépôt des couches minces.

Le tableau 3.5 du chapitre 3.1.4 (page 87) détaille la gamme de concentration utilisée pour les dépôts. Les diverses caractérisations des couches obtenues en faisant varier les paramètres de dépôt sont présentées dans la section suivante.

précurseurs	Ba(tmhd) <sub>2</sub> + triisopropyl borate
rapport Ba :B	1 :56 to 1 :2 (c(Ba)=0,01 mol/l)
concentrations	c(Ba)=0.01 mol/l c(B)=0.02 – 0.56 mol/l
solvant	triglyme
gaz porteur	argon (0-380 sccm)
gaz réactif	oxygène (0-200 sccm)
débit total	200-400 sccm
pression	0,8 - 1,2 torr
température de l'évaporateur	200 – 250 °C
substrat	Si (100)
température de croissance	610 – 730 °C

**Tab. 4.1:** conditions testées pour le dépôt de  $\beta$ -BBO

## 4.2 Influence des proportions molaires des précurseurs en solution

L'étude de l'influence des proportions molaires des précurseurs en solution sur la composition des films est réalisée en fixant tous les autres paramètres de dépôt constants soit : une température de substrat de 700 °C, une température d'évaporateur de 250 °C, un débit de gaz porteur de 190 sccm, un débit de gaz réactif de 10 sccm et une pression de 1 Torr. Dans ces conditions, la synthèse de films minces est réalisée pour des proportions molaires relatives Ba :B variant de 1 :56 à la composition stoechiométrique en solution soit 1 :2. Cette variation a été effectuée par une variation de la concentration de triisopropyl borate dans la solution avec une concentration constante de Ba(thmd)<sub>2</sub>.

### 4.2.1 Etude de la morphologie

L'étude de la morphologie des couches est réalisée à l'aide d'un microscope optique possédant une amplification de 1000.

La figure 4.1 présente la morphologie des films obtenues pour diverses proportions molaires relatives baryum :bore. Chaque photographie est la superpositions de 20 images prises durant un balayage vertical.

rapport Ba :B	épaisseur [ $\mu\text{m}$ ]	vitesse de dépôt [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]
1 :56	6	3,2
1 :7,5	10	5,2
1 :2,5	11	4,7
1 :2	8	4,8

**Tab. 4.2:** Epaisseur et vitesse de dépôt de couches obtenues pour divers rapport molaires Ba :B en solution.

Les films riches en bore c'est à dire obtenus pour des rapport molaires Ba :B en solution de 1 :56 et 1 :7,5 présentent une surface très rugueuse, comme le montre la figure 4.1. La structure de surface possède un aspect spongieux et dense. Les échantillons quasi-stoechiométriques (Ba :B = 1 :2,5) et stoechiométrique (Ba :B = 1 :2) en solution se composent d'une matrice dense et presque plane sur laquelle on peut observer la présence



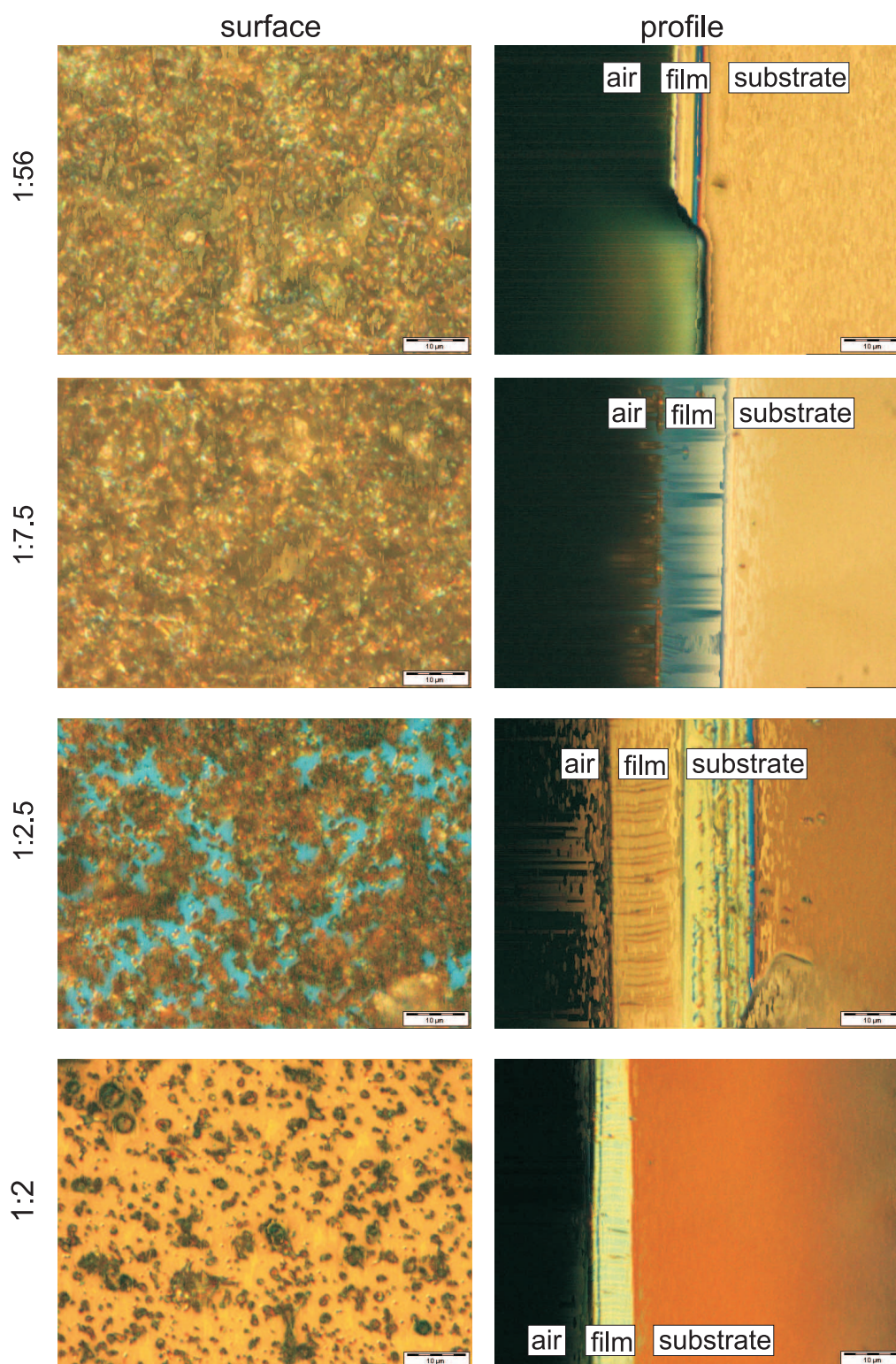


Fig. 4.1: Photos de surfaces et de coupes transversales de films obtenus pour divers rapports molaires Ba :B en solution.

de cristallites dont la densité décroît avec la concentration en bore. La taille des grains est comprise entre 0,5 et 6  $\mu\text{m}$ .

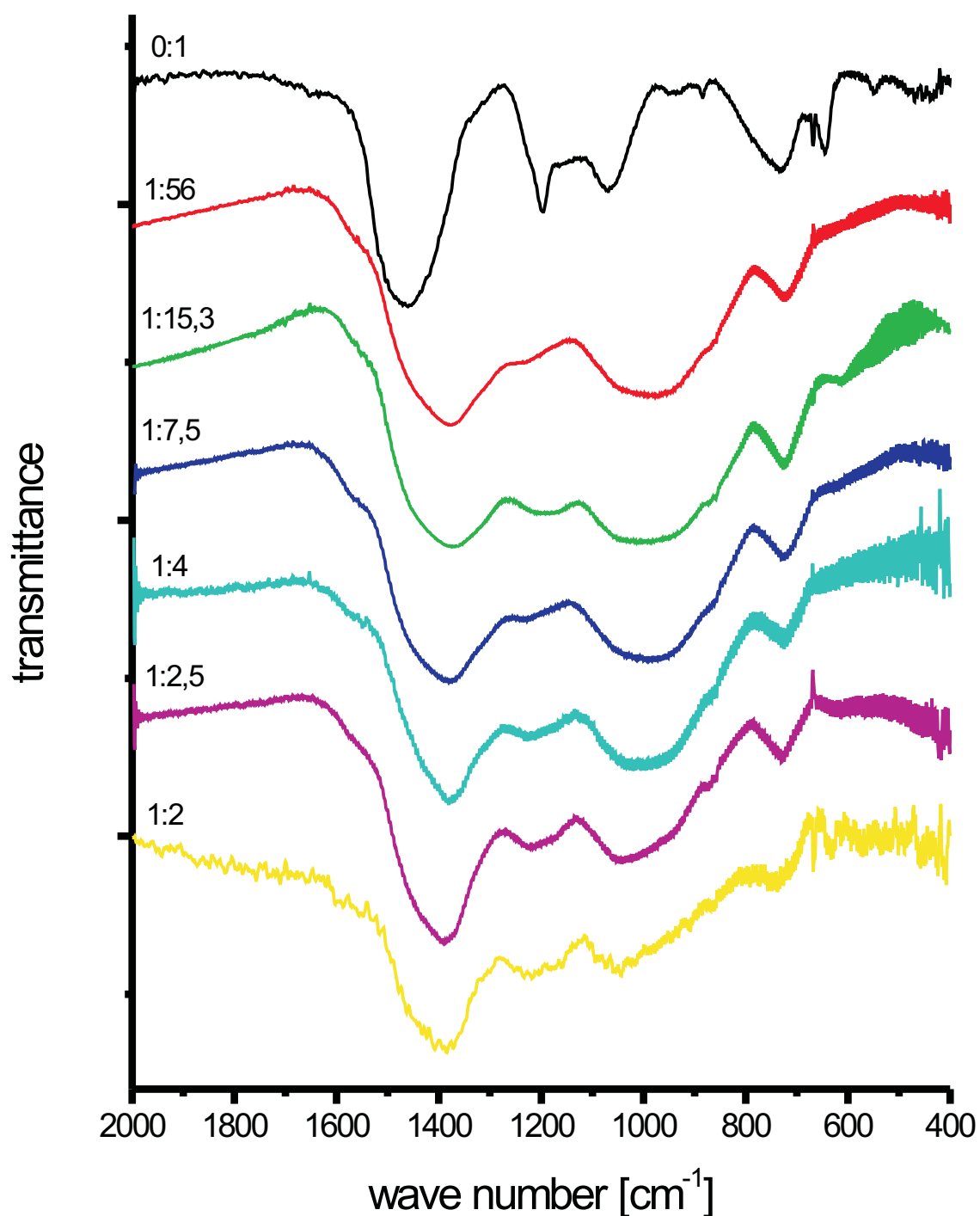
Le tableau 4.2 donne l'épaisseur ainsi que la vitesse de croissance de ces couches. Cette dernière est environ dix fois plus élevées que celle obtenue par Studebaker et al. [50]. Il est possible que cette différence soit due au système d'injection des précurseurs, continu pour Studebaker et al. [50] alors qu'il est séquentiel dans notre cas. Cependant, la vitesse de croissance est contrôlée par l'introduction de micro-quantité de précurseurs, elle-même définie par la fréquence d'injection, le volume de la goutte, la dilution de la solution et la pression d'injection. Le grand nombre de paramètres mis en jeu ne permet donc pas de faire une comparaison sur l'influence du système d'injection. Par ailleurs, Studebaker et al. [50] utilisent vraisemblablement une solution contenant les précurseurs moins concentrée. Une morphologie homogène et une épaisseur de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  sont nécessaires à l'application envisagée. Elles pourront être obtenues par une dilution de la solution qui a un impact sur la vitesse de dépôt.

## 4.2.2 Absorption Infrarouge

La figure 4.2 présente les spectres FTIR réalisés pour différents rapports molaires Ba :B en solution.

Le premier spectre obtenu pour un rapport molaire Ba :B de 0 :1 correspond à une couche synthétisée avec le précurseur de bore seul, son étude a été présentée dans la section 3.2.1. Les spectres FTIR suivants ont été enregistrés pour des films élaborés en augmentant la proportion molaire relative de baryum en solution jusqu'à la composition stoechiométrique. Pour tous les films contenant du bore et du baryum, les spectres FTIR présentent quatre zones d'absorption situées autour de  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , avec un épaulement entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Des spectres FTIR similaires ont été obtenus par Y.D. Yiannopoulos et al. [54], comme le montre la figure 4.3. Leur étude concernait des verres alcalino-terreux de composition  $x\text{BaO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , pour  $x$  variant entre 0 et 0,47 soit des rapports respectifs Ba :B=0 :1 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) et Ba :B=1 :2,26. Leur spectre correspondant à  $\text{B}_2\text{O}_3$  diffère considérablement de celui que nous avons obtenu pour le dépôt avec le triisopropyl borate seul (voir figure 3.7 page 90), probablement due à l'incorporation d'hydrogène dans nos couches, comme cela



**Fig. 4.2:** Spectres FTIR obtenus pour différents rapports molaires Ba :B en solution. Le films de rapport Ba :B=0 :1 est déposé avec le précurseur de bore pur. Le spectre de la couche Ba :B=1 :2 a été lissé et amplifié par 10. Température du substrat : 700 – 710 °C, gaz porteur : 190 sccm argon, gaz réactif : 10 sccm oxygène

a précédemment été mentionné.

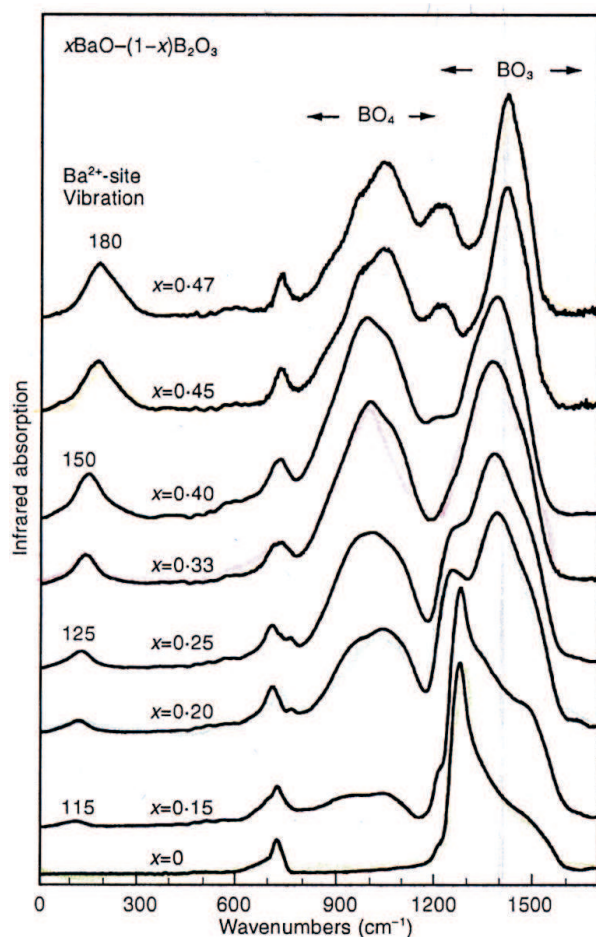


Fig. 4.3: Yiannopoulos et al. [54] : spectres FTIR de verres alcalino-terreux de composition  $x\text{BaO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

cation à l'autre, certaines régions d'absorption pour les composés borates peuvent être clairement identifiées. Ainsi, nos spectres présentés sur la figure 4.2 peuvent être divisés selon trois régions d'absorption. Dans le domaine des faibles nombres d'onde, de 600 à  $800\text{ cm}^{-1}$ , on peut voir l'absorption des vibrations de déformation B- $\emptyset$ -B. Le deuxième domaine est compris entre 800 et  $1150\text{ cm}^{-1}$  environ. On y trouve des vibrations d'élongation de B- $\emptyset$  des groupes  $\text{B}\emptyset_4^-$ . Pour des nombres d'onde plus élevés les pics proviennent de vibrations d'élongation de B- $\emptyset$  et  $\text{B}-\text{O}^-$ , dans les groupes  $\text{B}\emptyset_3$  et  $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$ .

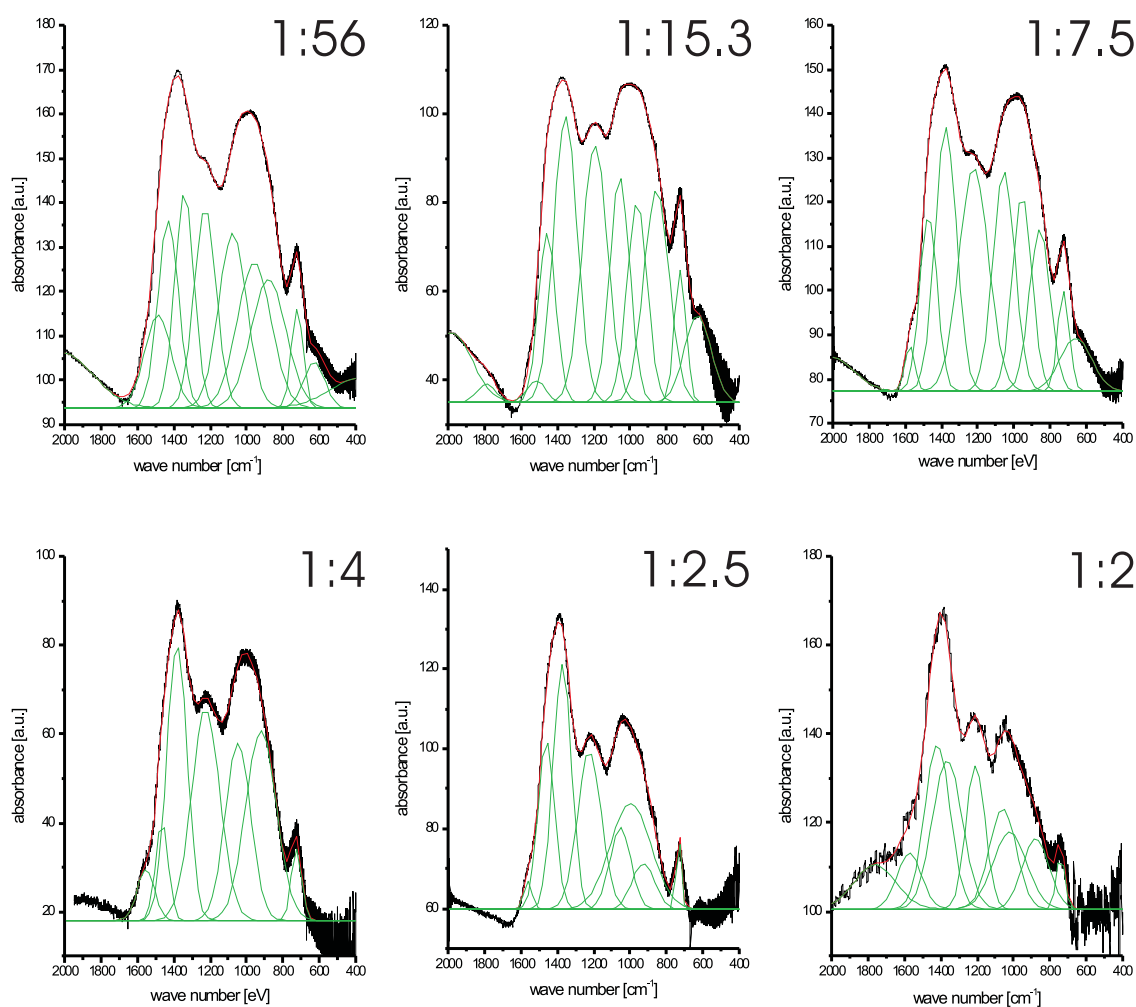
En partant de l'hypothèse qu'il n'y a pas d'incorporation de carbone dans nos couches, leur composition peut aussi s'exprimer sous la forme  $x\text{BaO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Ainsi, les liaisons des atomes d'oxygène peuvent être : B- $\emptyset$ -B, B-O-Ba et Ba=O.

Dans le premier cas (liaison B- $\emptyset$ -B), l'oxygène possède des liaisons de valence et est appelé oxygène lié (symbole :  $\emptyset$ ).

Dans les deux autres cas, l'oxygène possède une liaison ou une double liaison ionique avec l'atome de baryum et on l'appellera oxygène non lié (symbole : O).

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie bibliographique, bien que les nombres d'onde et les notations diffèrent parfois d'une publi-

Comme nous l'avons déjà mentionné, le film déposé avec le précurseur de bore seul ne contient que des groupements  $B\text{O}_3$ . L'ajout d'une faible quantité de baryum en solution provoque la formation de groupes  $B\text{O}_4^-$  dans les couches.

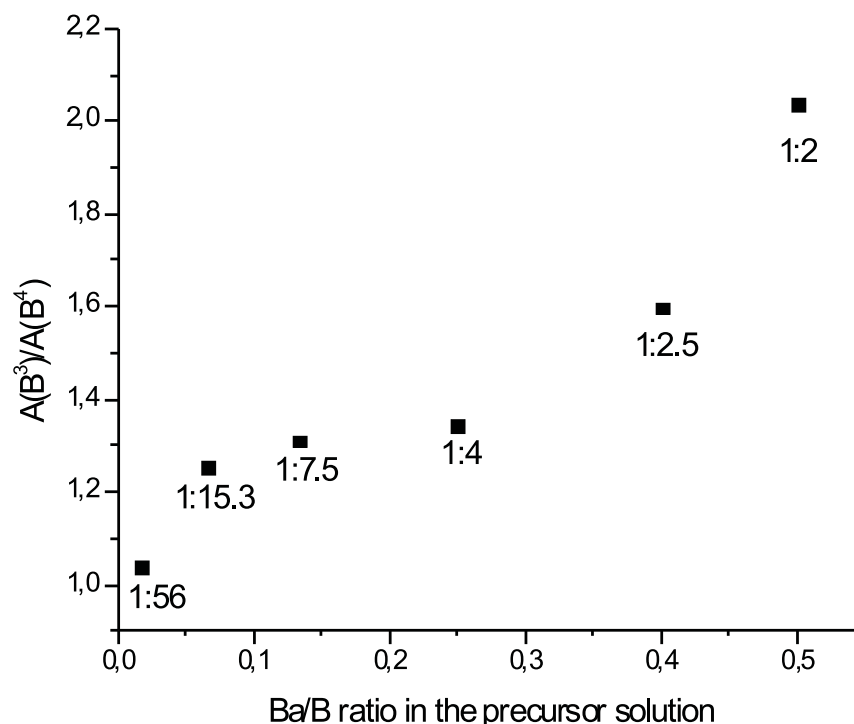


**Fig. 4.4:** Ajustement des divers spectres FTIR obtenus pour différentes proportions molaires Ba :B en solution.

L'allure générale des spectres (figure 4.2) étant similaires, nous avons réalisé une étude plus poussée en ajustant chaque courbe par un nombre de pics approprié, comme cela est présenté sur la figure 4.4.

Les données extraites de ces ajustements ( figure 4.4) nous ont permis de calculer l'aire des pics d'absorption mettant en jeu des atomes de bore tri-coordinés ( $B^3$ ) et tétra-coordinés

(B<sup>4</sup>). La figure 4.5 présente le rapport des aires en fonction du rapport molaire Ba :B en solution.



**Fig. 4.5:** Influence du rapport molaire Ba :B en solution sur le changement du nombre de coordination du bore.

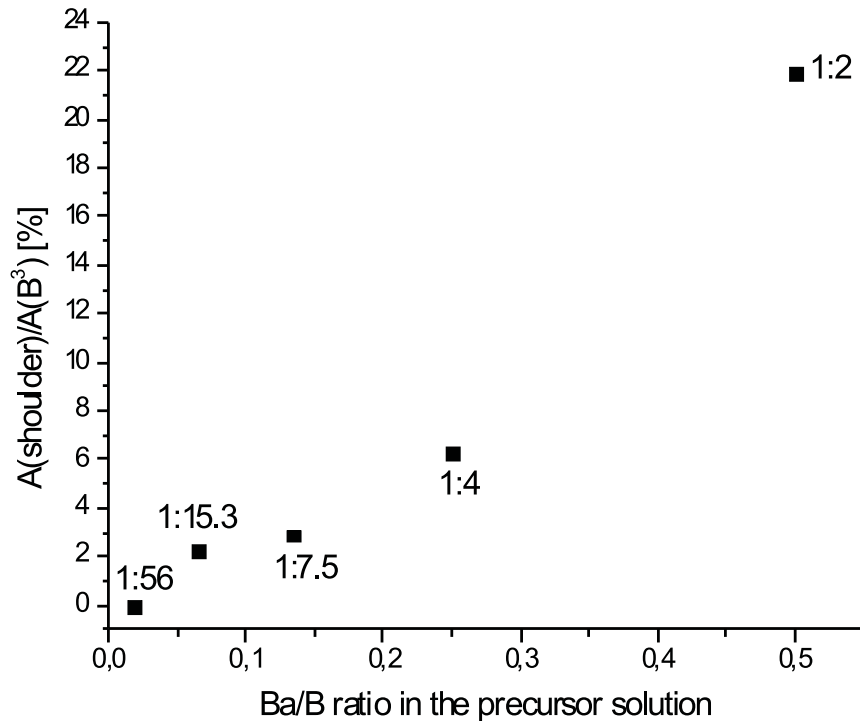
A(B<sup>3</sup>) : aire des pics d'absorption due aux vibrations de l'atome de bore tri-coordiné (800 – 1200 cm<sup>-1</sup>), A(B<sup>4</sup>) : aire des pics d'absorption due aux vibrations de l'atome de bore tétra-coordiné (> 1200 cm<sup>-1</sup>).

Pour les films de rapport molaire en solution Ba :B = 1 :56 le rapport des aires A(B<sup>3</sup>)/A(B<sup>4</sup>) est de 1,04. Ce rapport augmente pour Ba :B = 1 :15,3 et demeure environ constant, de valeur proche de 1,3, jusqu'à Ba :B=1 :4. Ce pallier peut s'expliquer selon Yiannopoulos et al. [54] par la présence d'une réaction isomérique



qui crée un équilibre entre les groupements de bore tétraédriques et les métaborate pour x inférieur à environ 0,3 c'est à dire un rapport Ba :B inférieur à 1 :4. A partir du rapport molaire Ba :B=1 :4 et jusqu'à la composition stoechiométrique en solution on observe une

augmentation du rapport des aires  $A(B^3)/A(B^4)$  qui passe d'environ 1,3 à 2,0. Ainsi, pour des proportions molaire Ba :B en solution supérieure à 1 :4, on peut conclure à la disparition des groupement  $B\text{O}_4^-$  en faveur de la formation des atomes d'oxygène non liés dans les groupes métaborates ( $B\text{O}_2\text{O}^-$ ). Yiannopoulos et al. [54] ont attribué ce changement au fait que les cations remplissent le réseau et ont la capacité de se lier aux atomes d'oxygène, réduisant ainsi leur nombre de coordination de quatre à trois. Cependant, pour un rapport molaire stoechiométrique en solution le rapport des aires  $A(B^3)/A(B^4)$  est de l'ordre de 2 indiquant encore la présence de structure de type  $B\text{O}_4^-$ .



**Fig. 4.6:** Variation de l'intensité de l'épaulement à ( $1480 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction du rapport molaire Ba :B en solution.

$A(\text{shoulder})$  : aire du pic correspondant à l'épaulement à  $1480 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $A(B^3)$  : aire totale des pics correspondant aux vibrations mettant en jeu des atomes de bore tri-coordiné. ( $> 1200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Sur les spectres FTIR de la figure 4.2, on observe l'émergence d'un épaulement situé à environ  $1480 - 1570 \text{ cm}^{-1}$  lorsque la quantité de baryum en solution augmente.

Kamitsos et al. [58] et Moryc et al. [57] ont attribué cette absorption aux vibrations de liaisons  $B-\text{O}^-$  dans les groupements métaborates. La figure 4.6 présente le rapport de l'aire

de l'épaulement sur l'aire totale des pics correspondant au bore tri-coordiné en fonction du rapport Ba :B en solution. A partir de l'allure générale du graphe, nous pouvons conclure que lorsque la quantité de baryum en solution augmente, le pourcentage des groupements  $B\bar{O}_2O^-$  augmente et par conséquent le nombre de liaisons ioniques augmente (liaison Ba-O). La figure 4.6 montre clairement l'augmentation des liaisons Ba-O-B pour les rapports molaires Ba :B quasi-stoechiométriques et stoechiométriques en solution.

### 4.2.3 Composition chimique des films

Des analyses XPS sont réalisées sur les couches minces afin d'obtenir des informations complémentaires sur les changements de structure moléculaire ainsi que sur la composition relative. Il est à noter que les résultats XPS concernent la couche superficielle des films où les phénomènes liés à la pollution atmosphériques peuvent être importants.

Le tableau 4.3 donne les pourcentages atomiques des échantillons précédemment étudiés (4.2).

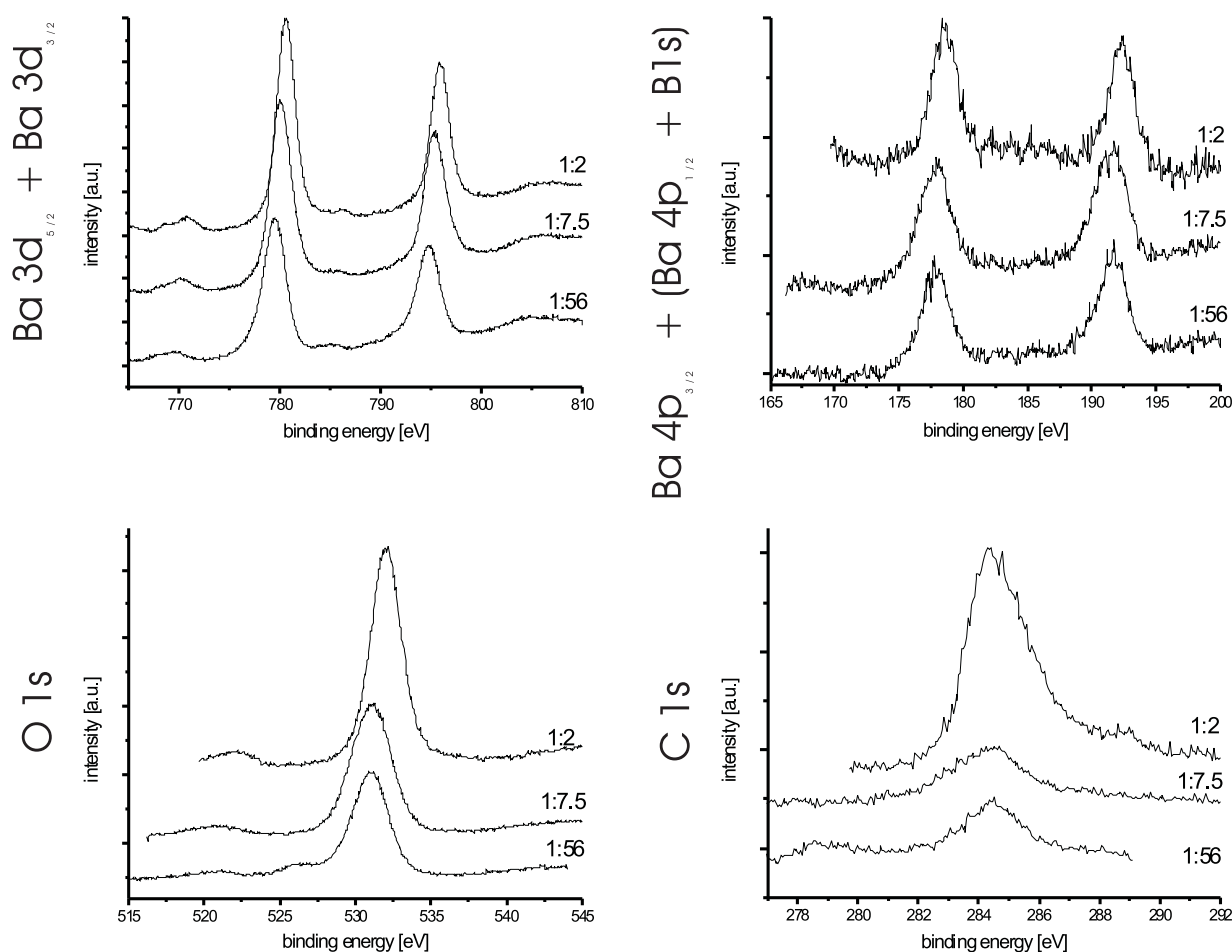
	rapport Ba :B en solution			
	0 :1 (at%)	1 :56 (at%)	1 :7,5 (at%)	1 :2 (at%)
Ba	-	6,5	6,3	7,1
B	11,2	22,1	24,1	20,9
O	42,4	56,3	58,4	56,8
C	27,8	15,1	11,2	12,3
F	4,2	-	-	-

**Tab. 4.3:** Analyse XPS de surface : pourcentage atomique des espèces présentes dans la couche pour différents rapport Ba :B en solution

Contrairement à ce que nous aurions pu penser, nous n'observons pas de changement important du pourcentage atomique des différentes espèces, baryum, bore, carbone et oxygène présentent dans nos couches. Ainsi, la composition atomique de surface ne semble pas être gouvernée par le rapport des précurseurs baryum et bore en solution.

Afin d'obtenir des informations complémentaires notamment sur la nature des liaisons chimiques, nous allons étudier l'évolution des pics correspondants aux énergies de liaison des niveaux de coeur des atomes de baryum, bore, carbone et oxygène en fonction du





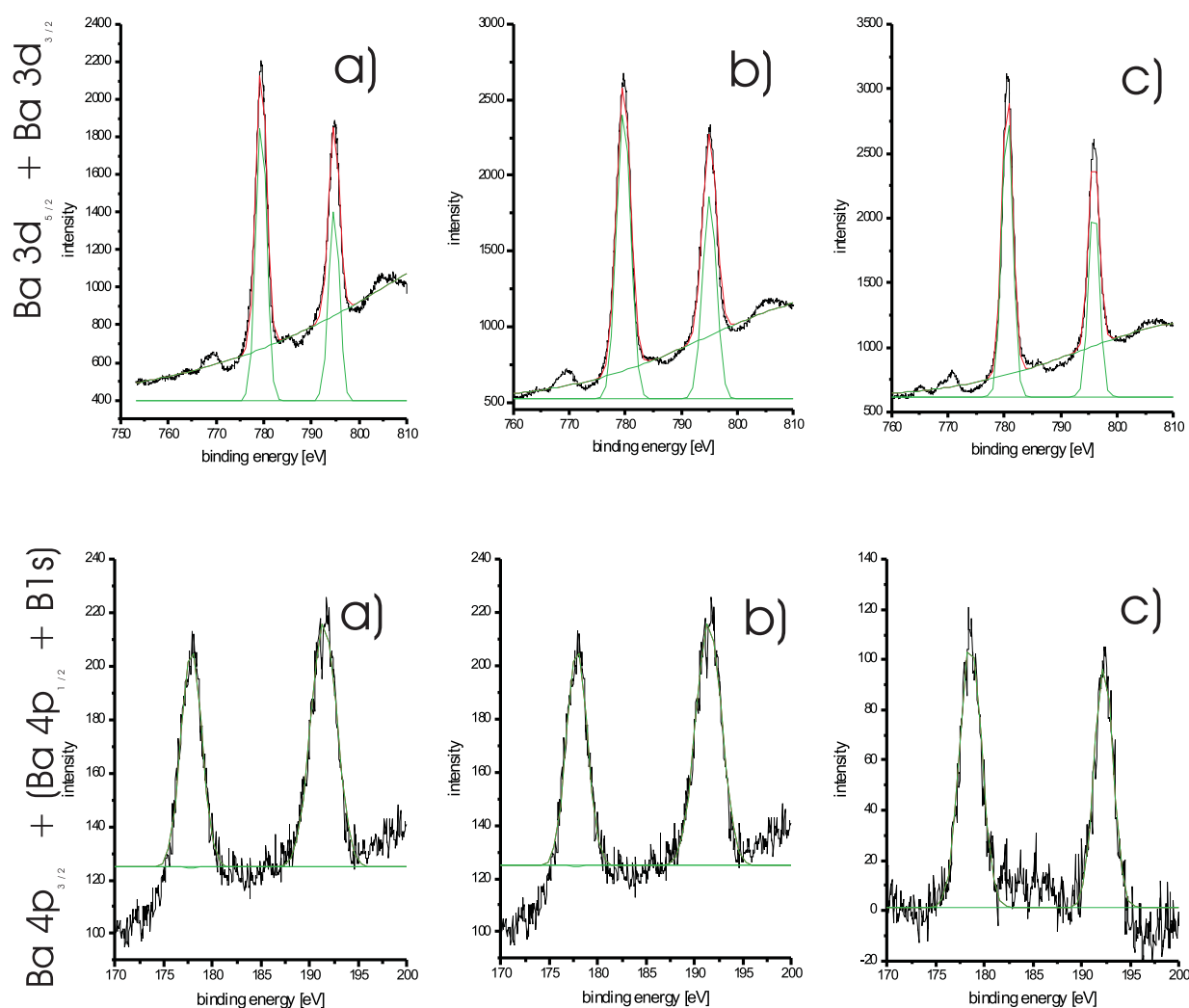
**Fig. 4.7:** Spectres XPS des niveaux du baryum (Ba 3d, Ba 4p), du bore (B 1s), de l'oxygène (O 1s) et du carbone (C 1s) obtenus pour différents rapports molaires Ba :B en solution.

a) Ba :B = 1 :56, B) Ba :B = 1 :7,5, c) Ba :B = 1 :2

rapport molaire Ba :B en solution (figure 4.7).

Afin de définir la valeur exacte des énergies de liaison des ajustements Gaussien des pics ont été réalisés et sont présentés sur la figure 4.8 pour les niveaux de coeur du baryum et du bore, et sur la figure 4.9 pour les niveaux C 1s et O 1s. Le niveau B 1s étant superposé au niveau Ba 4p<sub>1/2</sub> tous les calculs sont donnés pour Ba 4p<sub>1/2</sub> + B 1s. Les données extraites de ces ajustements sont donnés dans les tableaux 4.4 et 4.5.

A partir de ces données, on observe un déplacement des pics vers les hautes énergies lorsque



**Fig. 4.8:** Ajustement des spectres XPS correspondant aux niveaux Ba 3d, Ba 4p et B 1s obtenus pour divers rapports molaires Ba :B en solution.

a) Ba :B = 1 :56, B) Ba :B = 1 :7,5, c) Ba :B = 1 :2

la quantité de baryum en solution augmente jusqu'à la composition stoechiométrique. Le déplacement est de l'ordre de 1,2 eV pour le niveau Ba 3d et d'environ 0,7 eV pour les niveaux Ba 4d et B 1s.

Pour la surface de cristaux massifs de  $\beta$ -BBO, Sabharwal et al. [72] et Atuchin et al. [70] ont obtenu des énergies de liaison de 794,4 – 795,4 eV et 779 – 780 eV pour le niveau 3d. Nos valeurs, extraites des ajustements, sont dans la gamme 794,7 – 795,9 eV et 779,4 – 780,6 eV pour respectivement les deux composantes spin-orbite Ba 3d<sub>3/2</sub> et Ba

		Ba :B=1 :56 (at%)	Ba :B=1 :7,5 (at%)	Ba :B=1 :2 (at%)
Ba 3d <sub>5/2</sub>	E (eV)	779,41	779,66	780,58
	FWHM (eV)	2,72	2,94	2,23
	aire (absolute value)	4284,00	6001,12	5340,92
Ba 3d <sub>3/2</sub>	E (eV)	794,69	794,95	795,88
	FWHM (eV)	2,71	2,90	2,19
	aire (absolute value)	2899,76	4138,65	3588,42
Ba 4p <sub>3/2</sub>	E (eV)	177,92	177,86	178,57
	FWHM (eV)	2,52	2,51	2,61
	aire (absolute value)	199,49	220,19	293,70
Ba 4p <sub>1/2</sub> + B 1s	E (eV)	191,58	191,46	192,27
	FWHM (eV)	3,30	3,13	2,27
	aire (absolute value)	284,20	304,10	231,44
R		1,42	1,38	0,79

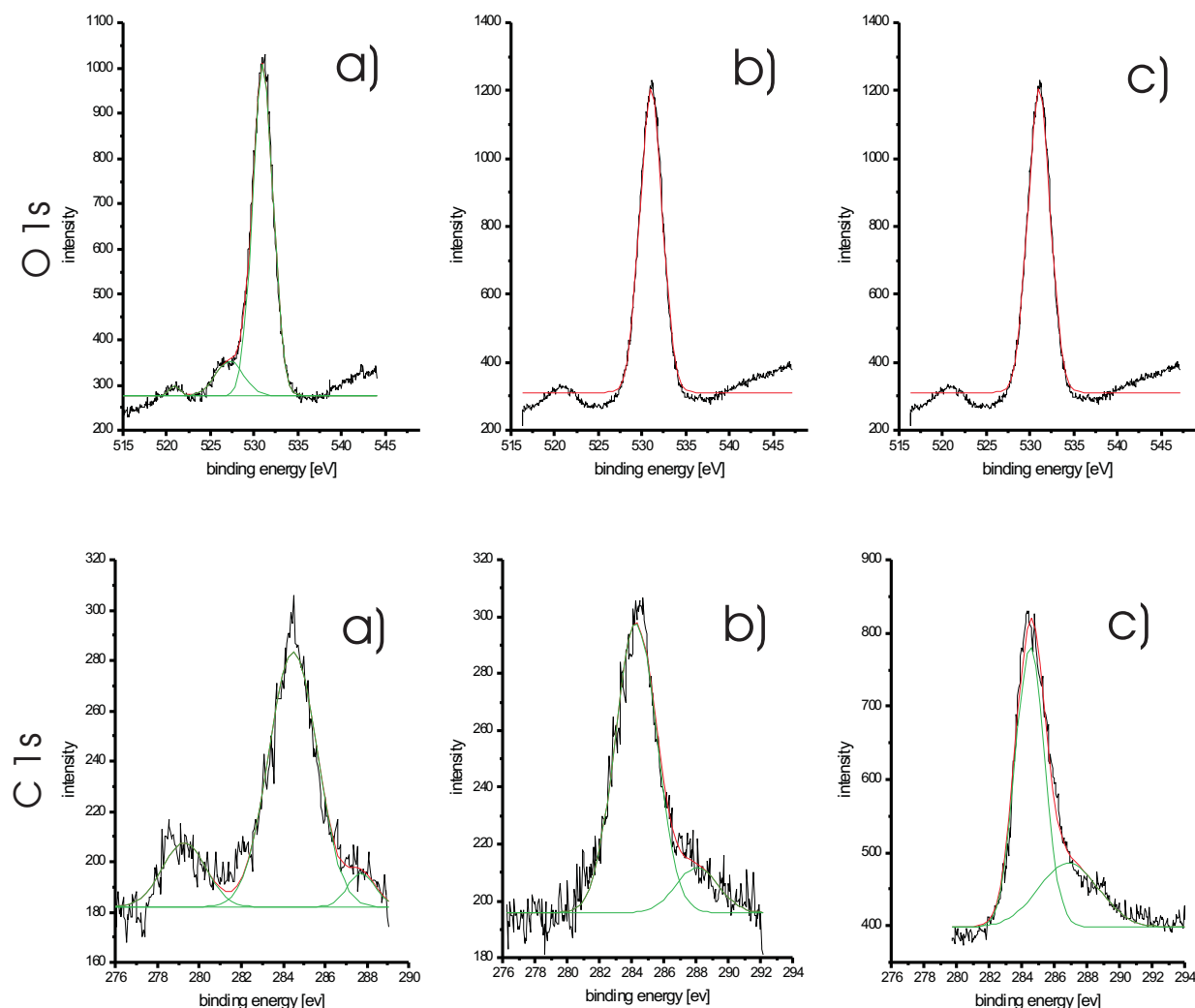
**Tab. 4.4:** Données extraites des ajustements : énergie de liaison E, largeur à mi-hauteur (FWHM) et aire des pics correspondant aux niveaux Ba 3d, Ba 4p et B 1s.

R = rapport entre les aires des pics (Ba 4p<sub>1/2</sub>+ B 1s)/(Ba 4p<sub>3/2</sub>)

3d<sub>5/2</sub>.

Dans le cas de la composante spin-orbite Ba 4p<sub>3/2</sub>, Atuchin et al. [70] ont obtenu une valeur de 177,8 – 177,9 eV en accord avec nos résultats pour les couches riches en bore. Pour un rapport molaire Ba :B stoechiométrique en solution, notre valeur est supérieure et égale à environ 178,57 eV. Les pics correspondant aux niveaux Ba 4p<sub>1/2</sub> et B 1s se superposent dans le cas des borates de baryum et, par conséquent, ne peuvent être utilisés séparément pour des calculs ou des comparaisons. Nous mesurons ce pic (Ba 4p<sub>1/2</sub> + B 1s) à environ (191,6 – 192 eV), en accord avec les données de Atuchin et al.

Le pic correspondant au niveau de coeur O 1s est déplacé d'environ 1 eV vers les faibles énergies lorsque le rapport molaire en solution devient stoechiométrique, passant de 531 eV à 532 eV. Pour le film élaboré avec Ba :B=1 :56 on observe une composante additionnelle du côté des faibles énergies, à une valeur de l'ordre de 527,2 eV. Van der Heide et al. [71]



**Fig. 4.9:** Ajustements des spectres XPS correspondant aux niveaux C 1s et O 1s obtenus pour divers rapports molaires Ba :B en solution.

a) Ba :B = 1 :56, B) Ba :B = 1 :7,5, c) Ba :B = 1 :2

ont assigné le pic O 1s situé à 531 eV à la présence de carbonates et le pic O 1s à environ 528 eV à des oxydes.

A partir de ces données, nous pouvons conclure que dans le cas de couches riches en bore, l'oxygène est présent sous forme d'oxyde et de carbonates.

Sur la figure 4.9, on observe que les spectres XPS correspondant au niveaux C 1s changent d'allure en fonction des proportions molaires Ba :B en solution. Pour les films riches en bore (Ba :B=1 :56) la composante principale à 284,25 – 284,5 eV est accompagnée d'un faible

		Ba :B=1 :56 (at%)			Ba :B=1 :7,5 (at%)		Ba :B=1 :2 (at%)	
O 1s	E (eV)	527,20	531,01		531,05		532,04	
	FWHM (eV)	3,71	2,78		3,03		2,38	
	aire (valeur absolue)	302,39	2162,41		2901,77		3745,89	
	aire (%)	12,23	87,73					
C 1s	E (eV)	279,25	284,44	287,75	284,25	288,04	284,50	286,85
	FWHM (eV)	2,44	2,27	1,61	3,04	3,11	2,12	4,33
	aire (valeur absolue)	65,94	294,58	22,98	329,43	52,28	862,28	402,62
	aire (%)	1,72	76,93	5,97	86,30	13,70	68,17	31,83

**Tab. 4.5:** Données extraites des ajustements : énergie de liaison E, largeur à mi-hauteur (FWHM) et aire des pics correspondant aux niveaux C 1s et O 1s.

pic à (279, 25 eV) qui disparaît complètement lorsqu'on diminue le rapport Ba :B en solution. Une autre composante, située du côté des hautes énergies soit à 286, 85 – 288, 04 eV semble augmenter avec le pourcentage de baryum en solution.

Le pic principal, à 284, 25 – 284, 5 eV, est attribué à la présence d'hydrocarbures se formant à la surface lors de l'exposition de la couche à l'atmosphère ambiante. La faible composante du côté des hautes énergies est assignée à la formation de carbonates en surface de couches de borate de baryum lors de sa mise en contact avec le CO<sub>2</sub> ambiant [70]. Cette énergie de liaison est comparable à celle relevée pour des cristaux de BaCO<sub>3</sub> [69, 71].

### 4.3 Contamination de surface

Après chaque dépôt les échantillons sont manipulés, analysés et stockés à pression atmosphérique. Ainsi, on s'attend à une pollution de la surface des couches et notamment à l'incorporation de carbone due au dioxyde de carbone ambiant. Afin de déterminer les pics correspondant à la pollution des spectres XPS sont enregistrés en fonction du temps de décapage de la surface des films. Un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  ( $E=4$  keV,  $I_e = 20$  mA) est dirigé sur la surface pour une attaque de quelques couches atomiques.

Le tableau 4.7 présente l'évolution du pourcentage atomique des différentes espèces.

	sans décapage (at%)	après 2 min de décapage (at%)	après 32 min de décapage (at%)
Ba	11,1	14,7	18,3
B	14,2	13,5	13,9
O	55,1	58,1	55,9
C	19,6	13,7	11,9

**Tab. 4.6:** Pourcentage atomique des différentes espèces constituant la couche en fonction du temps de décapage.

Nous pouvons voir que les concentrations relatives en bore et oxygène sont relativement constantes quelque soit le temps de décapage, alors que celles de baryum et de carbone varient. En effet, la concentration en baryum augmente alors que celle de carbone diminue avec le temps de décapage c'est à dire la profondeur d'attaque de la couche.

L'interprétation de ces résultats doit prendre en compte le processus de décapage sélectif. En effet, les atomes légers ont besoin de moins d'énergie pour quitter la surface de l'échantillon alors que les éléments lourds nécessite plus d'énergie. Par ailleurs, la force de la liaison entre l'atome et son voisin joue un rôle important. Le rapport atomique entre les différentes espèces extrait des données XPS doit donc être analysé de façon relative, et ce d'autant plus que l'analyse est réalisée en profondeur. Dans la suite, nous avons surtout pris en compte la valeur des énergies de liaison.

La figure 4.10 présente l'évolution de la composante C 1s pour différents temps de décapage. Le niveau C 1s présente deux contributions situées à 284,5 eV et 288,2 – 288,7 eV. Au cours du décapage, l'intensité de la composante à 284,5 eV, attribuée aux liaisons C-C ou C-H, assimilé à la pollution due au passage de l'échantillon à la pression atmosphérique di-

minue. Par contre, la proportion de la composante à plus haute énergie (288,2 – 288,7 eV) augmente. Le décapage a donc pour effet d'éliminer le carbone de pollution, et de faire apparaître une autre espèce de carbone qui serait un élément inséré dans le film. Le pic situé (288,2 – 288,7 eV) peut être attribué à des liaisons de type O-C-O ou C=O du à la présence de carbonate de baryum dans le volume du film [69].

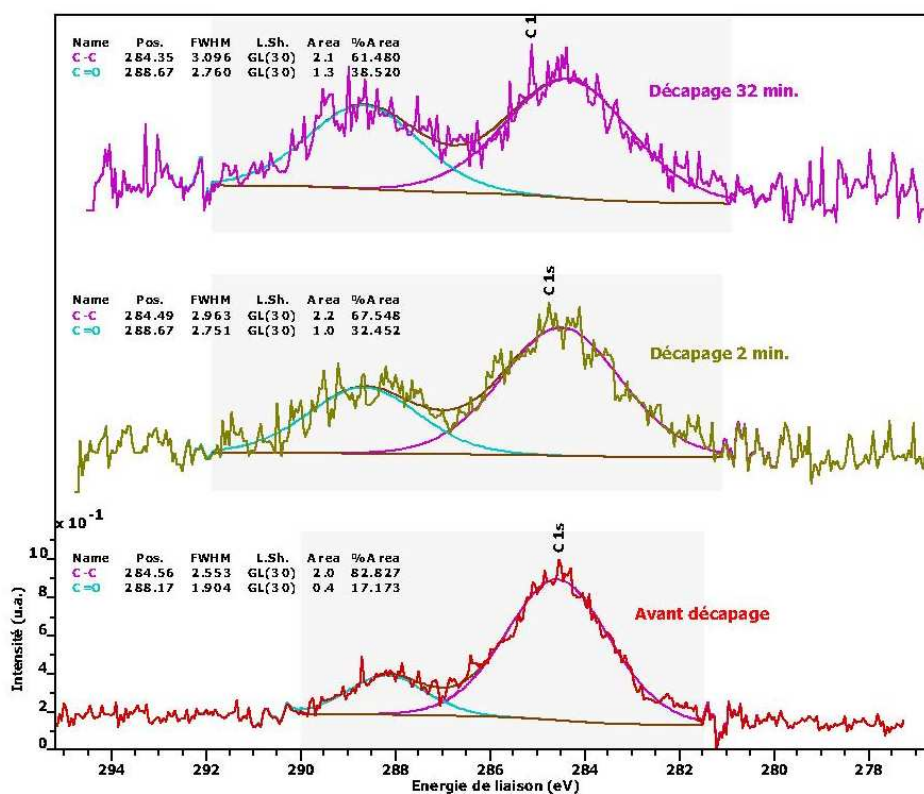


Fig. 4.10: Evolution de la contribution C 1s au cours du décapage.

Des ajustements des deux contributions du carbone sont présentés dans le tableau 4.7.

		sans décapage (at%)	après 2 min de décapage (at%)	après 32 min de décapage (at%)
C-C	E (eV)	284,56	284,49	284,35
	FWHM (eV)	2,553	2,963	3,096
	Aire (%)	82,83	67,55	61,48
C=O	E (eV)	288,17	288,67	288,67
	FWHM (eV)	1,904	2,751	2,76
	Aire (%)	17,17	32,45	38,52

**Tab. 4.7:** Ajustement des spectres XPS : énergie de liaison E, largeur à mi-hauteur FWHM et aire des pics en fonction du temps de décapage.



## 4.4 Influence de la température de croissance

Afin d'étudier l'influence de la température de croissance sur le dépôt des couches minces, nous avons fait varier la température et fixé constants tous les autres paramètres de dépôt. Les conditions de dépôt sont les suivantes : un rapport molaire stoechiométrique (baryum : bore = 1 : 2), un débit d'argon de 190 sccm, un débit d'oxygène de 10 sccm et une température d'évaporateur de 250 °C.

### 4.4.1 Diagramme d'Arrhenius et vitesse de dépôt

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1.4.3 (page 26) il existe divers régimes de dépôt selon la température du substrat. Pour les faibles températures de dépôt on a le régime d'Arrhenius où la vitesse de croissance est limitée par la vitesse de réaction. Dans la partie intermédiaire, la vitesse de croissance dépend peu de la température et le facteur limitant est la diffusion des espèces réactives à la surface. Enfin, des températures plus élevées permettent la décomposition des précurseurs et des réactions chimiques précoces en phase gazeuse peuvent se produire.

Le diagramme d'Arrhenius, comme nous l'avons déjà présenté sur la figure 1.6 (page 28) est une représentation de ces trois régimes. Le logarithme de la vitesse de croissance est une fonction inverse de la température de dépôt.

Le diagramme expérimental d'Arrhenius que nous avons obtenu est reporté sur la figure 4.11 pour des températures de dépôt comprises entre environ 610 °C et 710 °C. La mesure de l'épaisseur a été réalisée à partir de l'observation au microscope optique de la coupe transversale des échantillons. Ces films ont été élaborés à partir d'un rapport molaire stoechiométrique en solution c'est à dire un rapport baryum : bore de 1 : 2.

En tenant compte de l'erreur sur les mesures d'épaisseur représentée par les barres d'erreur sur le diagramme, nous pouvons conclure que le point situé dans le domaine des basses températures semble appartenir au régime d'Arrhenius. Entre 610 °C et 650 °C environ, on observe une augmentation de la vitesse de dépôt. Ainsi, les points correspondant à des températures de l'ordre de 650 °C font encore partie du régime d'Arrhenius ou alors plus probablement du régime de dépôt. Enfin, pour des températures plus élevées (de l'ordre de 710 °C), on observe une faible décroissance de la vitesse de dépôt et on peut ainsi penser

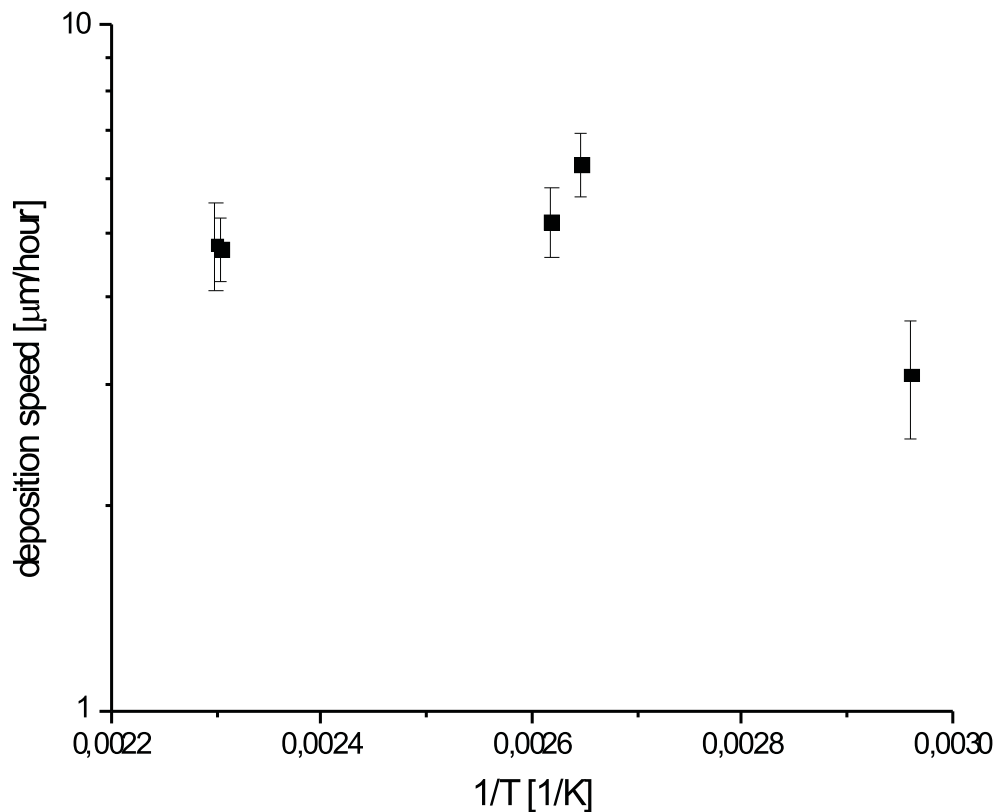


Fig. 4.11: Diagramme d'Arrhenius de films élaborés pour un rapport molaire stœchiométrique en solution.

que les points correspondants marquent le début du régime homogène.

#### 4.4.2 Morphologie des films

La figure 4.12 présente l'évolution de la morphologie de surface ainsi que les coupes transversales des films élaborés pour des températures de 710 °C, 650 °C et 610 °C. Ces images sont calculées à partir de la superposition de 20 photos prises pour quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur.

Les couches se composent d'une matrice plutôt plane et compacte sur laquelle on trouve des cristallites. Pour une température de croissance de 710 °C les grains ont une taille d'environ 4  $\mu\text{m}$  et leur densité en surface est faible. Par contre, pour des température de croissance plus faibles, la densité des grains augmente et on observe des grains additionnels

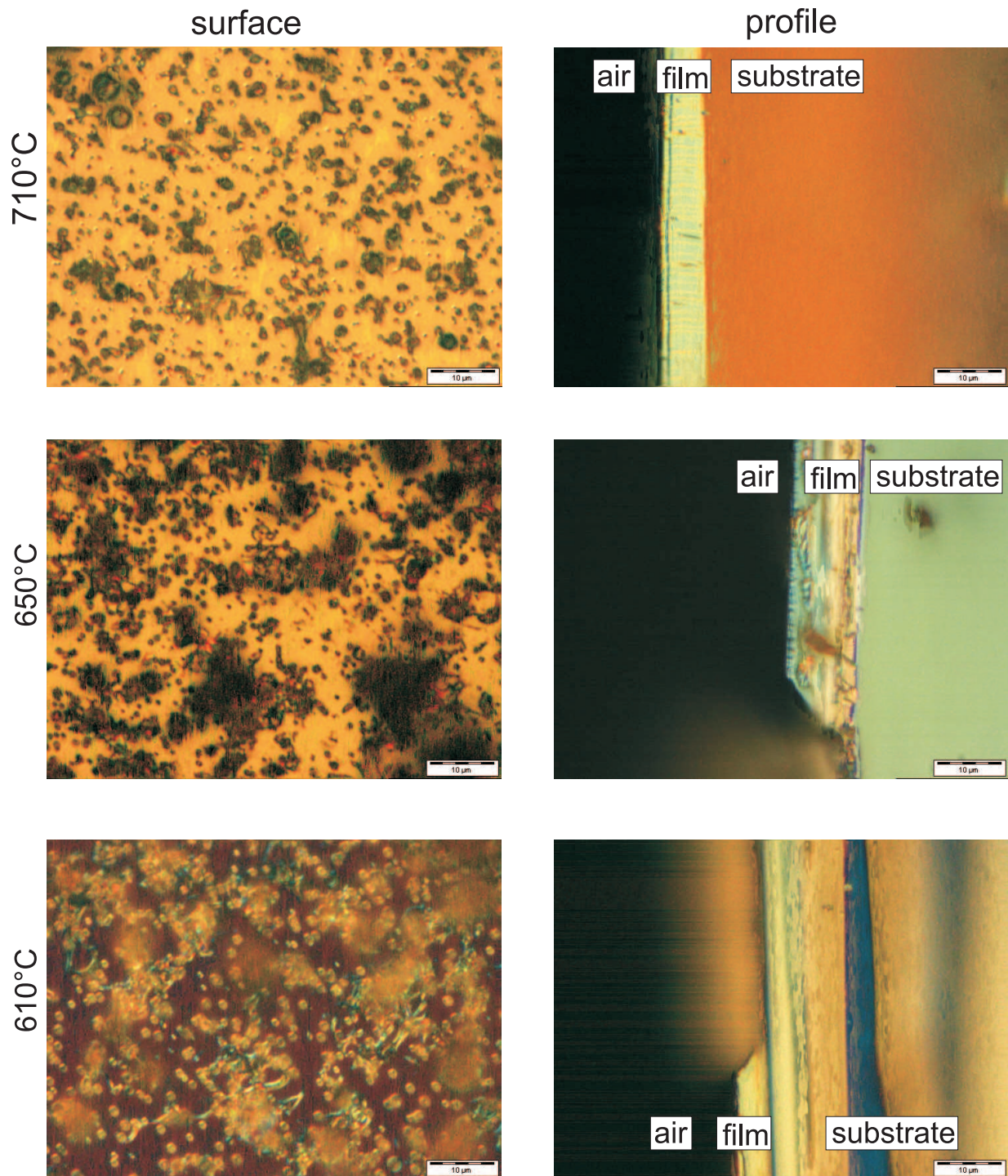


Fig. 4.12: Photos de microscopie optique : évolution de la morphologie en fonction de la température de dépôt.

dont la taille peut aller jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ .

L'analyse des coupes transversales montre bien que la partie principale des films se compose d'une matrice plutôt plane. Dans le cas d'une couche élaborée à 710 °C on observe une croissance de type colonnaire. Dans le tableau 4.8 sont résumées les valeurs des épaisseurs ainsi que des vitesses de croissance.

température de croissance (°C)	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	vitesse de dépôt ( $\mu\text{m/h}$ )
710	8	4,8
650	11	6,3
610	6	3,1

**Tab. 4.8:** Epaisseur et vitesse de dépôt obtenues en fonction de la température de croissance.

### 4.4.3 Absorption infrarouge

Des analyses FTIR ont été réalisées afin d'étudier les liaisons possibles entre les différents atomes constituant la couche mince. La figure 4.13 présente les spectres FTIR obtenus pour les températures de dépôt suivantes : 710 °C, 650 °C et 610 °C.

Comme nous l'avons déjà mentionné (tableau 2.4 et page 62) les spectres FTIR peuvent être divisés en trois zones selon la valeur du nombre d'onde. Dans le domaine des faibles nombres d'onde, de 600 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , on peut voir l'absorption des vibrations de déformation B-Ø-B. Le deuxième domaine est compris entre 800 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  environ. On y trouve des vibrations d'élongation de B-Ø des groupes  $\text{BØ}_4^-$ . Pour des nombres d'onde plus élevés les pics proviennent de vibrations d'élongation de B-Ø et B-O<sup>-</sup>, dans les groupes  $\text{BØ}_3$  et  $\text{BØ}_2\text{O}^-$ .

Les bandes d'absorption situées à 1380  $\text{cm}^{-1}$  et à 1220  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de la liaison B-O dans les groupements méta- ( $\text{BØ}_2\text{O}^-$ ), pyro- ( $\text{BØO}_2^{2-}$ ) et ortho-borates ( $\text{BO}_3$ ) [54, 57]. Selon Kamitsos et al. [58] les absorptions entre 950 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de la liaison B-O pour l'atome de bore tétra-coordiné dans les groupements di-, tri- tétra et pentaborates.

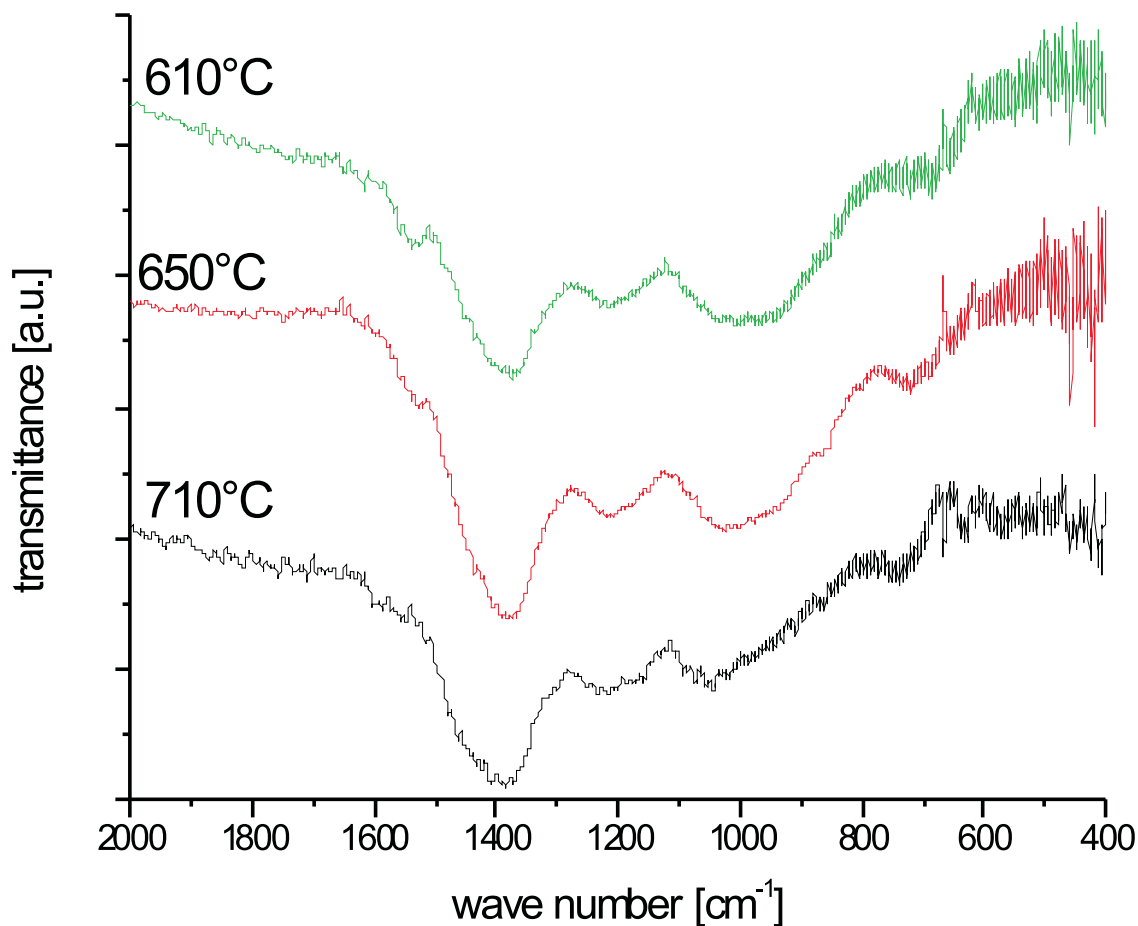
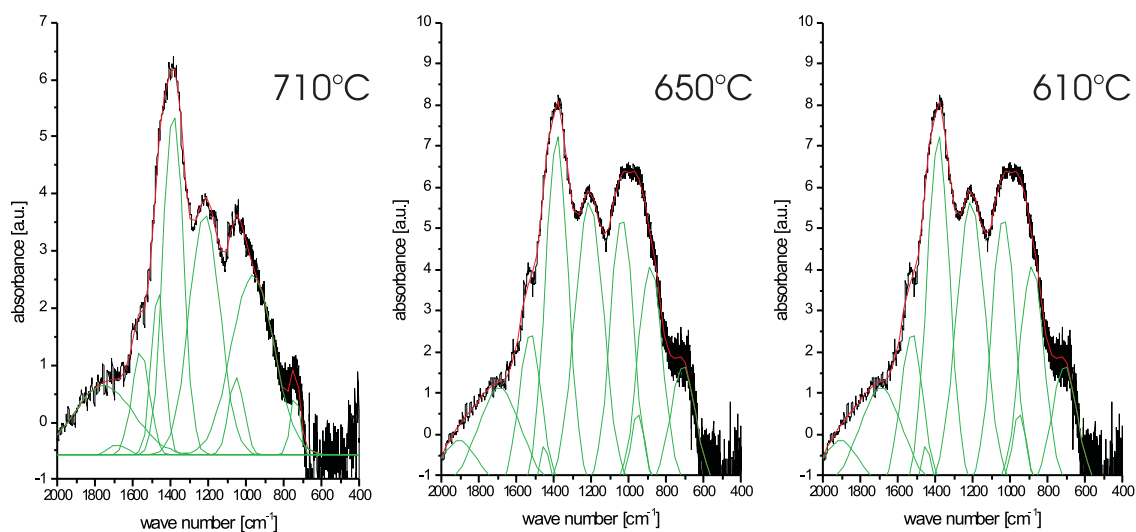


Fig. 4.13: Spectres FTIR de couches élaborées pour différentes température de croissance.

Des ajustements Gaussien des spectres FTIR ont été réalisés afin d'étudier plus en détail ces différentes régions d'absorption et sont présentés sur la figure 4.15. Les aires des pics correspondant sont une indication de l'évolution du nombre de coordination du bore en fonction de la température de dépôt.

L'aire correspondant aux vibrations de déformation de B-O-B dans la région  $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$  reste presque constante quelque soit la température de dépôt. Par contre, la position du pic est déplacée d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  vers les grands nombres d'ondes lorsque la température de croissance augmente.

Par ailleurs, on observe une diminution de l'aire du pic correspondant aux vibrations de déformation mettant en jeu le bore dans un environnement tétraédrique alors qu'elle augmente pour le bore dans un environnement trigonal. Ainsi, en augmentant la température



**Fig. 4.14:** The fitted curves for the FTIR spectra of films produced with different substrate temperatures. The spectra have been smoothed and amplified.

le nombre de coordination du bore passe préférentiellement de quatre à trois.

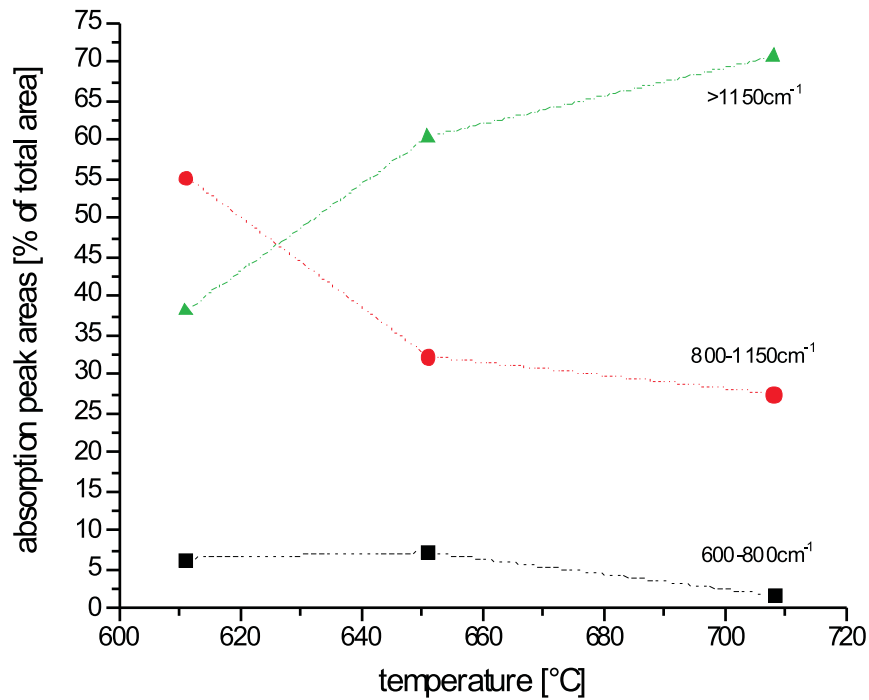
Ce phénomène se retrouve sur les spectres FTIR où on observe que dans la région  $800\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  l'absorption à  $1000\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$  est encore importante pour une température de croissance de  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$  alors que l'absorption à  $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  a considérablement diminué lorsque la température augmente. Dans la région  $> 1150\text{ cm}^{-1}$  l'absorption située à  $1520\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$  diminue avec l'augmentation de la température.

#### 4.4.4 Composition chimique

Des analyses XPS ont été réalisées afin d'obtenir des informations complémentaires sur la composition ainsi que sur l'environnement moléculaire. La figure 4.16 présente le spectre XPS d'un film élaboré avec un rapport molaire stœchiométrique en solution ( $\text{Ba}:\text{B}=1:2$ ) et une température de croissance de  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous identifions clairement les éléments présents dans nos couches à savoir le bore, le baryum, l'oxygène et le carbone.

Les pourcentage atomiques des diverses espèces formant le film mince sont rassemblées dans le tableau 4.9 pour différentes températures de croissance.

La technique XPS est une méthode d'analyse chimique de surface des couches (profon-

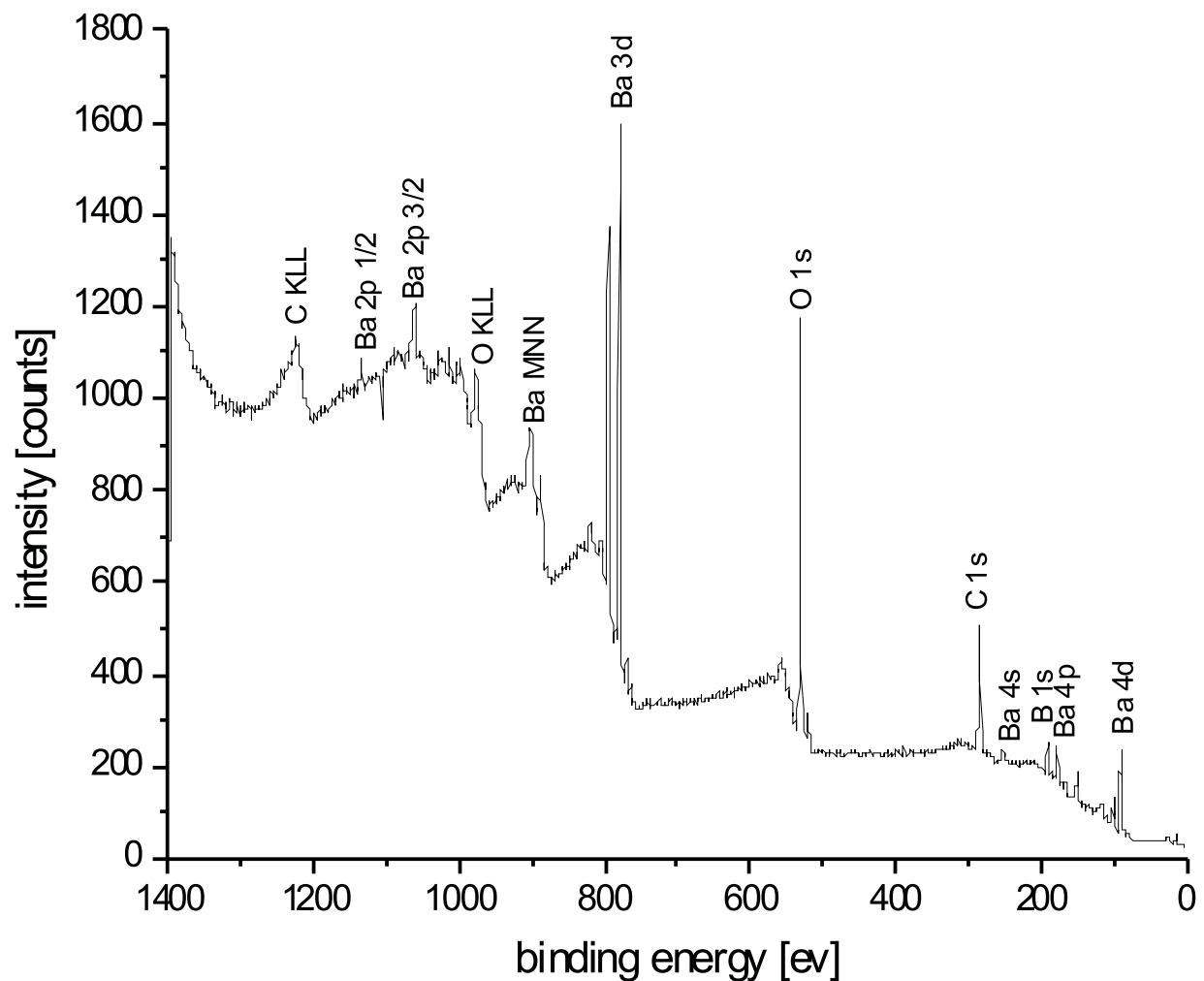


**Fig. 4.15:** Aire des pics correspondant aux vibrations des atomes de bore tri- et tétra-coordinés en fonction de la température de croissance  
 600 – 800 cm<sup>-1</sup> : vibration de déformation de B-Ø-B, 800 – 1150 cm<sup>-1</sup> : vibration d'élongation de la liaison B-Ø pour l'atome de bore tétra-coordiné. > 1150 cm<sup>-1</sup> : vibration d'élongation des liaisons B-Ø et B-O<sup>-</sup> pour l'atome de bore tri-coordiné.

	$T_s=710\text{ }^\circ\text{C}$ (at%)	$T_s=650\text{ }^\circ\text{C}$ (at%)	$T_s=610\text{ }^\circ\text{C}$ (at%)
Ba	7,1	9,6	7,2
B	20,9	15,4	21,5
O	56,8	58,1	54,6
C	12,3	16,9	16,7

**Tab. 4.9:** Pourcentage atomique (XPS) des espèces présentes à la surface des films déposés pour différentes températures de croissance.

deur d'étude 0,5 – 5 nm). Ainsi, les données du tableau 4.9 nous donne des mesures de composition de surface où l'échantillon est soumis à la pollution due à son exposition à la pression atmosphérique (voir section 4.3). Les pourcentages atomiques obtenus pour différentes températures de croissance sont très similaires. Par conséquent, une observa-

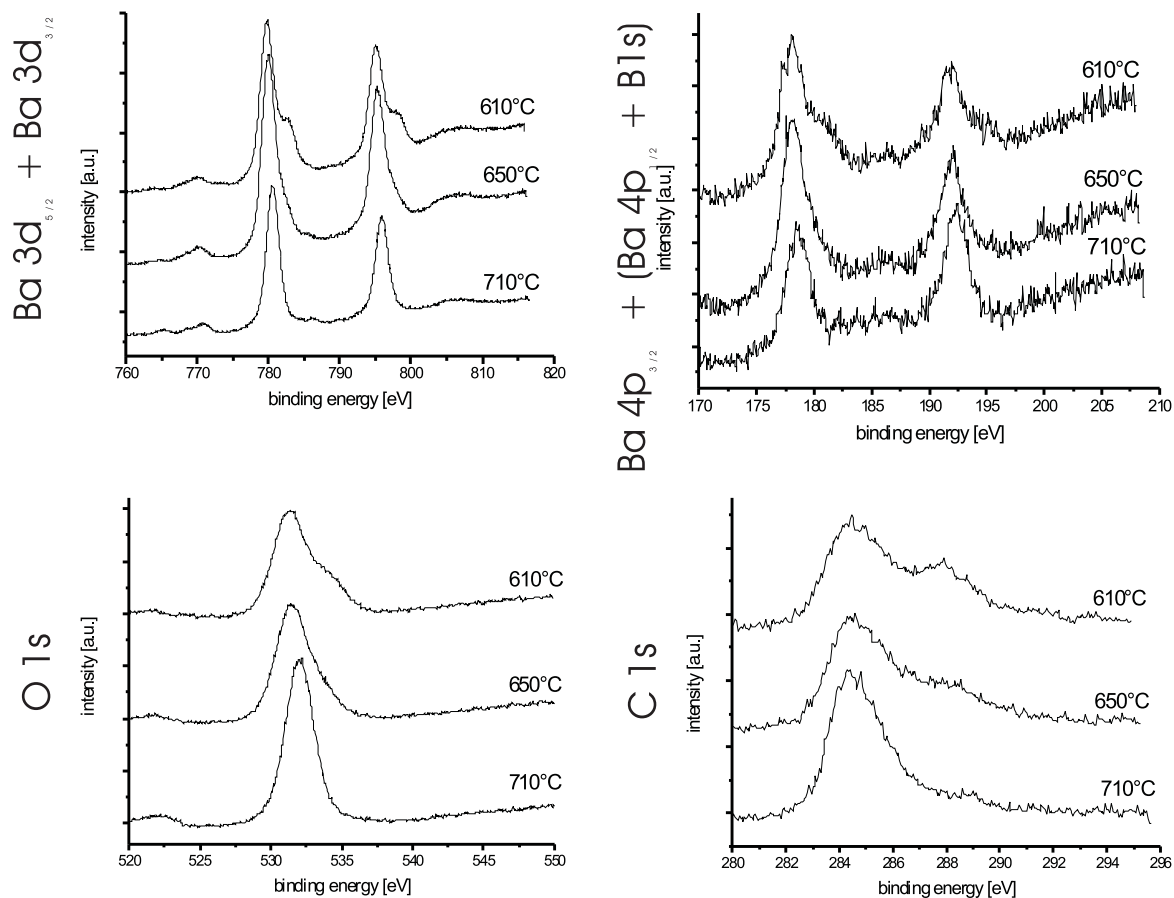


**Fig. 4.16:** Spectre XPS d'un film élaboré avec un rapport molaire stoechiométrique en solution et une température de croissance de 710 °C.

tion plus poussée de la valeur exacte de l'énergie de liaison ainsi que de la forme des pics peut nous apporter des informations sur l'environnement chimique des différentes espèces constituant la couche.

La figure 4.17 présente les domaines d'énergies correspondant aux niveaux Ba 3d, Ba 4p, B 1s, O 1s et C 1s pour différentes températures de croissance. D'une manière générale, on observe l'apparition d'une dissymétrie des pics lorsque la température diminue. Afin de mieux comprendre cette évolution, des ajustements des différents pics sont réalisés et sont présentés sur les figures 4.18 et 4.19 (respectivement pages 136 et 138). Les données

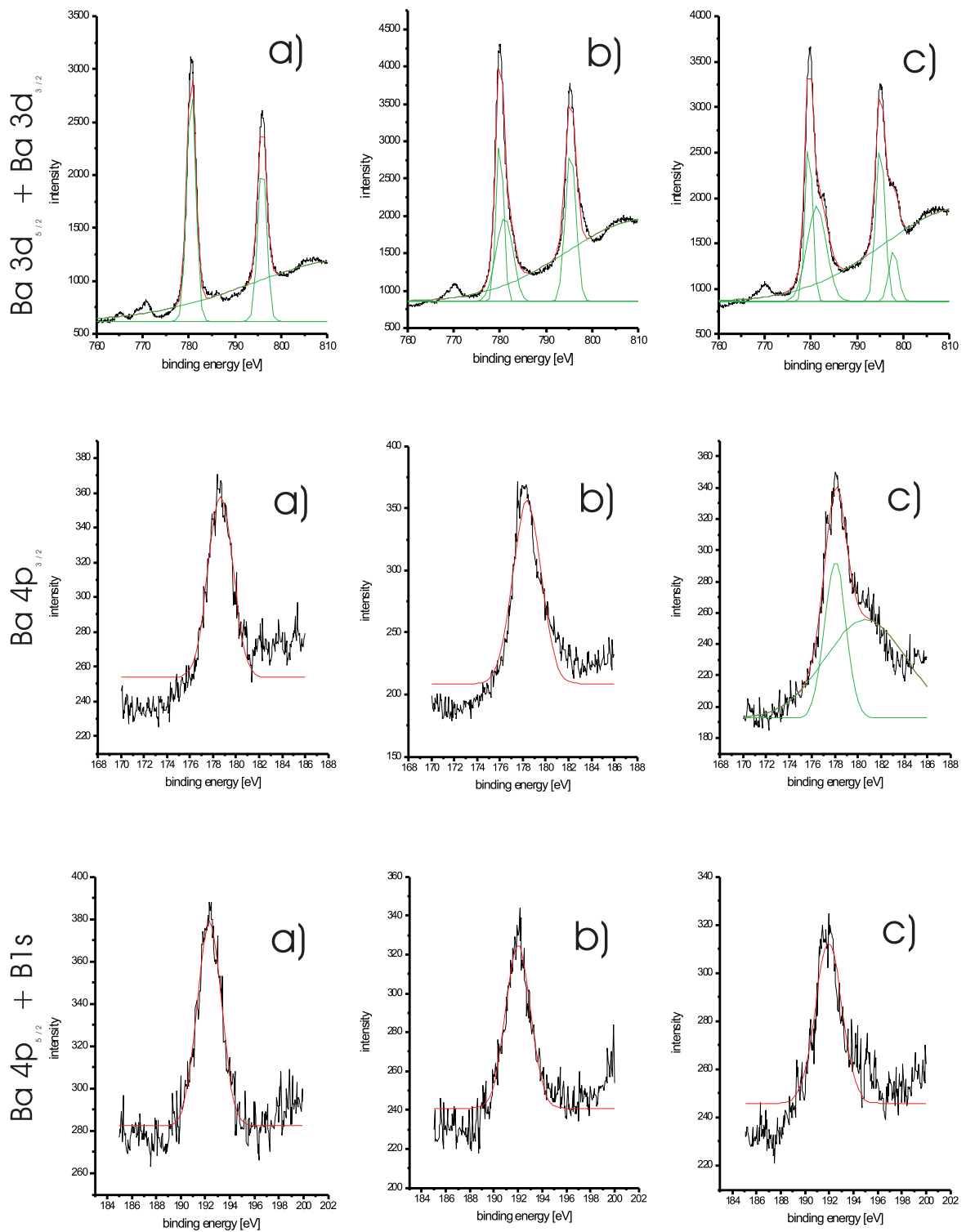




**Fig. 4.17:** Spectres XPS des niveaux Ba 3d, Ba 4p et B 1s, O 1s et C 1s en fonction de la température de croissance.  
 a)  $T_s = 710^\circ\text{C}$ , B)  $T_s = 650^\circ\text{C}$ , c)  $T_s = 610^\circ\text{C}$ .

extraites de ces divers ajustements sont résumées dans les tableaux 4.10 et 4.11.

Le niveau Ba 3d (figure 4.18) est composé des composantes spin-orbite Ba 3d<sub>5/2</sub> et Ba 3d<sub>3/2</sub>, situées à des énergies de liaison respectives de 780,6 eV et 795,9 eV pour l'échantillon synthétisé à 710 °C, en accord avec les données de la littérature pour des cristaux massifs de  $\beta$ -BBO [70, 72]. Les films élaborés à des températures de dépôt plus faibles présentent une asymétrie des pics du côté des hautes énergies. L'ajustement de chaque pic en deux courbes de Gauss conduit à des valeurs d'énergies de liaison d'environ 779 eV et 781 eV pour la composante de faible énergie et 795 eV et 797 eV pour la composante de haute énergie. Ces épaulements peuvent être une indication de la présence du baryum dans un degré d'oxydation différent comme l'ont observé Khattak et al. [73] pour des verres d'oxyde



**Fig. 4.18:** Ajustements des niveaux Ba 3d, Ba 4p et B 1s pour différentes températures de croissance.  
 a)  $T_s = 710\text{ °C}$ , b)  $T_s = 650\text{ °C}$ , c)  $T_s = 610\text{ °C}$ .

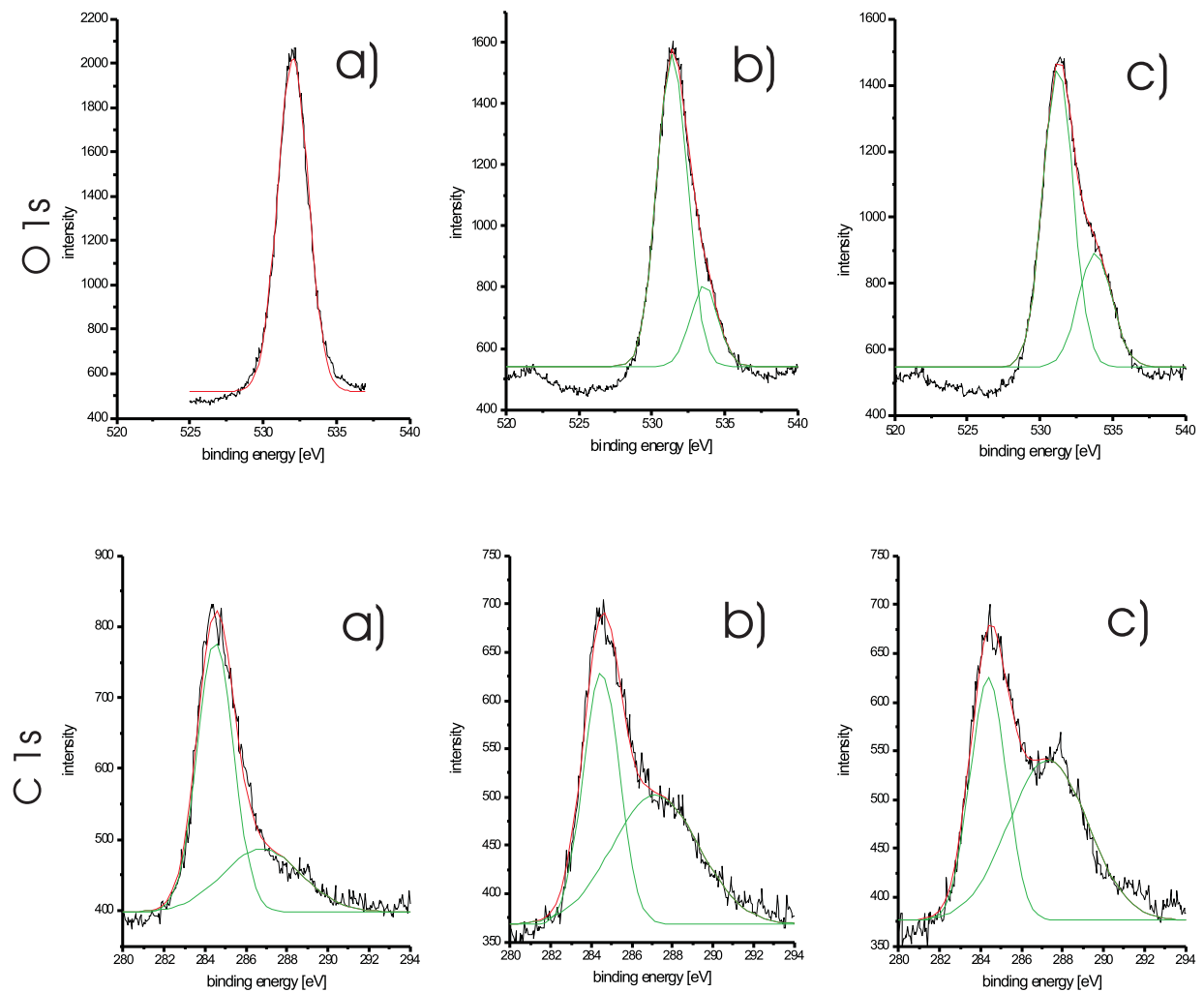
		$T_s = 710 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_s = 650 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 610 \text{ }^\circ\text{C}$	
		(at%)	(at%)		(at%)	
Ba 3d <sub>5/2</sub>	E (eV)	780,58	779,88	780,87	799,63	781,29
	FWHM (eV)	2,23	1,86	4,33	1,81	4,91
	aire (valeur absolue)	5340,92	4448,86	5174,24	3560,89	5458,52
	aire (%)		46,23	73,77	39,48	60,52
Ba 3d <sub>3/2</sub>	E (eV)	795,88	795,39		795,05	797,89
	FWHM (eV)	2,19	2,65		2,29	2,39
	aire (valeur absolue)	3588,42	5789,92		4255,90	1446,11
	aire (%)				74,64	25,46
Ba 4p <sub>3/2</sub>	E (eV)	178,65	178,36		178,01	180,65
	FWHM (eV)	2,54	2,91		2,21	8,34
	aire (valeur absolue)	281,83	457,06		234,31	558,52
	aire (%)				29,55	70,45
Ba 4p <sub>1/2</sub> + B 1s	E (eV)	192,33	192,00		191,96	
	FWHM (eV)	2,31	2,42		2,60	
	aire (valeur absolue)	237,76	216,51		184,48	
R		0,844	0,474		0,233	

**Tab. 4.10:** Données extraites des ajustements des niveaux Ba 3d, Ba 4p et B 1s pour diverses températures de dépôt.

R = rapport des aires des pics (Ba 4p<sub>1/2</sub>+ B 1s)/(Ba 4p<sub>3/2</sub>)

vanadium-strontium-borate ou encore de la présence d'oxyde ou de carbonates à la surface des couches [69].

Dans le cas  $\beta$ -BBO les pics correspondant aux niveaux B 1s et Ba 4p<sub>1/2</sub> sont superposés et apparaissent à une énergie de liaison de 192,3 eV et ne peuvent par conséquent être utilisés pour le calcul de la concentration des espèces. Cependant, Atuchin et al. [70] ont calculé le rapport des aires des pics (B 1s + Ba 4p<sub>1/2</sub>) / Ba 4p<sub>3/2</sub> et ont obtenu une valeur de 0,83 à la surface d'un cristal massif de  $\beta$ -BBO. Cette valeur est en accord avec notre valeur 0,84 calculée pour une température de croissance de 710 °C. La composante spin-orbite Ba 4p<sub>3/2</sub> est située à 178,6 eV. Les couches minces élaborées à des températures de dépôt plus faibles présentent une asymétrie des pics du côté des hautes énergies de liaison,



**Fig. 4.19:** Ajustements des spectres XPS des niveaux O 1s et C 1s pour différentes températures de croissance.

a)  $T_s = 710 \text{ }^\circ\text{C}$ , B)  $T_s = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $T_s = 610 \text{ }^\circ\text{C}$ .

probablement pour les mêmes raisons que celles précédemment mentionnées.

Le pic correspondant au niveau C 1s est constitué de deux composantes : la première d'intensité élevée se trouve à 284,5 eV alors que la seconde est à 287 – 288 eV. L'intensité de cette dernière augmente lorsque la température de croissance diminue. Le premier pic est attribué aux hydrocarbures alors que le second peut être lié au groupement  $\text{CO}_3^{2-}$  dû à la présence de carbonates en surface. En effet, la présence de carbonate de baryum est marquée par un pic à environ 287 – 288 eV [69, 71] et peut se produire lors du contact de

		$T_s = 710 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 650 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 610 \text{ }^\circ\text{C}$	
		(at%)		(at%)		(at%)	
O 1s	E (eV)	532,04		531,41	533,61	531,24	533,81
	FWHM (eV)	2,47		2,44	2,25	2,43	2,68
	Aire (valeur absolue)	3953,9		2655,8	632,71	2355,0	983,62
	Aire (%)	100		80,76	19,24	70,54	29,46
C 1s	E (eV)	284,51	286,77	284,49	287,17	284,38	287,30
	FWHM (eV)	2,1	4,5	2,11	5,40	2,09	4,56
	aire (valeur absolue)	847,54	423,87	584,49	716,27	553,41	797,42
	aire (%)	66,67	33,33	44,93	55,07	40,97	59,03

**Tab. 4.11:** Données extraites des ajustements des niveaux O 1s et C 1s pour diverses températures de dépôt.

$\beta$ -BBO avec le  $\text{CO}_2$  ambiant [70].

Pour une température de dépôt de  $710 \text{ }^\circ\text{C}$ , on peut observer la composante O 1s à environ 532 eV. Notre valeur, de l'ordre de 530,5 – 531,4 eV, est supérieure à celle obtenue pour des cristaux massifs de  $\beta$ -BBO [69, 70, 72]. Lorsque la température de croissance diminue, on observe une augmentation de l'asymétrie du pic O 1s ainsi qu'un déplacement de la position du pic du côté des faibles énergies. Par conséquent, chaque spectre est ajusté en deux pics de Gauss dont les composantes de basse et haute énergies sont respectivement situées à 531,3 eV et 533,7 eV. La présence de cette dernière composante peut être une indication que des espèces telles que des hydroxydes ou carbonates de baryum se trouvent sur la couche superficielle des couches [72].

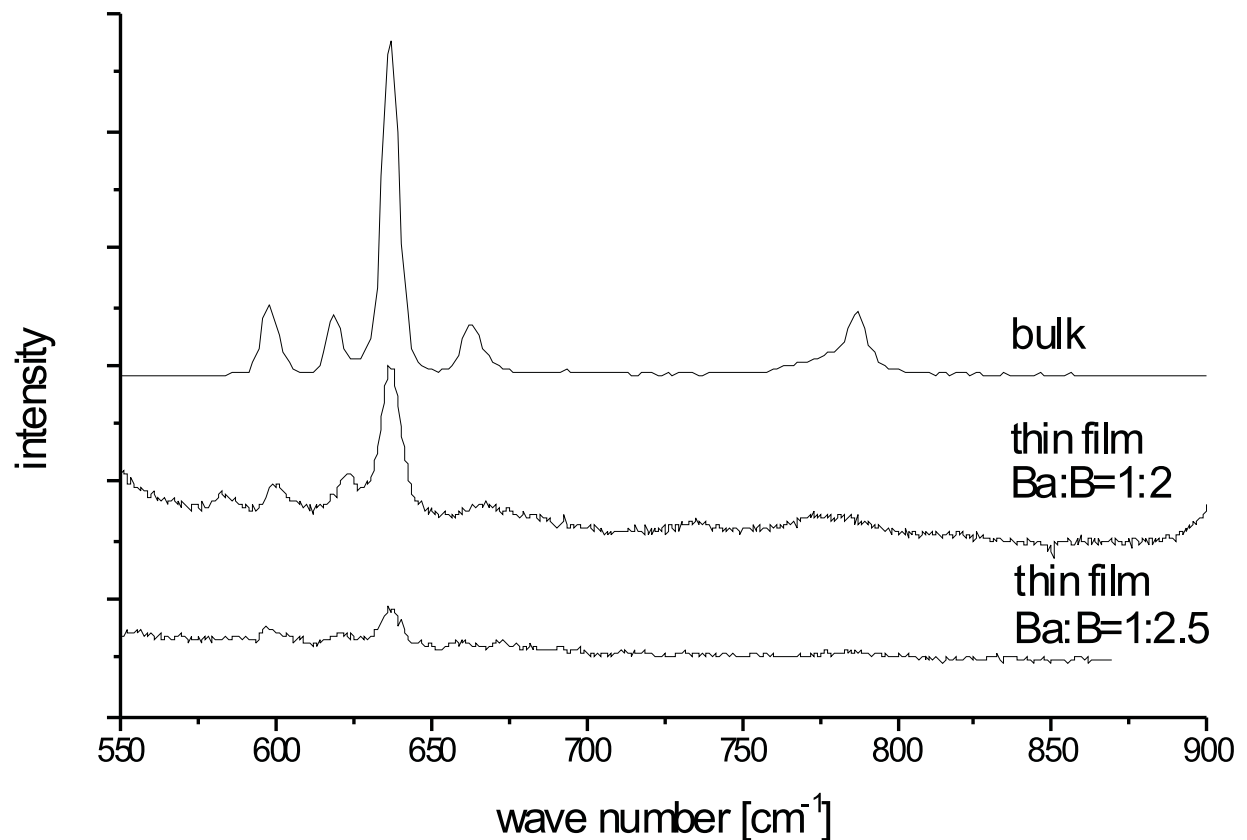
Lorsque l'on compare nos résultats à ceux de [70], on peut noter un déplacement d'environ 2 eV du pic correspondant au niveau O 1s, certainement due au fait que leurs données sont obtenues pour des très longs temps de décapage de 2000 min. En effet, si l'on compare nos données à celles de [70] pour des cristaux de  $\beta$ -BBO non décapés, le pic O 1s est situé à 531,4 eV, valeur inférieure mais plus proche de la nôtre. Par ailleurs, il existe des différences entre nos valeurs et celles de la littérature pour les énergies de liaison correspondant aux niveaux du baryum, du bore et de l'oxygène. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la littérature fait référence à des cristaux massifs qui contiennent des impuretés de l'ordre

de quelques ppm de sodium et de potassium. En effet, un déplacement mesurable de la position des pics lié à la présence de ces impuretés a été observé par [72].

## 4.5 Caractérisation micro-Raman

La spectroscopie Raman est une méthode complémentaire à l'analyse FTIR pour obtenir des informations sur les vibrations moléculaires. En effet, certaines de ces vibrations sont actives en infrarouge, d'autres en Raman ou encore actives dans les deux modes.

L'étude des films est réalisée à l'aide d'un spectromètre micro-Raman et la mesure peut être réalisée sur une surface d'environ  $1 \mu\text{m}^2$ . Il est ainsi possible de focaliser le faisceau entre ou sur les grains en surface des films.



**Fig. 4.20:** Spectres micro-Raman non polarisé d'un échantillon élaboré à partir d'un rapport molaire stoechiométrique en solution et d'un cristal massif de  $\beta$ -BBO (spectre enregistré par A. Bahouka).

La figure 4.20 présente un spectre micro-Raman obtenu en focalisant le faisceau sur un grain. Pour les régions entre les grains, aucun spectre Raman exploitable n'est obtenu. Les spectres micro-Raman sont dominés par un pic très intense situé à  $520 \text{ cm}^{-1}$  et attribué au substrat de silicium. Par la suite la gamme de nombre d'onde correspondant à ce pic n'est

pas prise en compte afin de pouvoir augmenter la durée d'acquisition et donc la résolution. Le spectre présenté sur la figure 4.20 a été enregistré pour un rapport molaire Ba :B stoechiométrique en solution. On observe des pics dont les positions sont similaires à celles observées dans le cas d'un cristal massif de  $\beta$ -BBO dont le spectre a été réalisé pour un monocristal synthétisé au laboratoire par la méthode Czochralski par A. Bahouka and A. Maillard [8].

Les deux spectres montrent un groupe caractéristique de quatre pics entre 599 et 666  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement autour de 770 – 780  $\text{cm}^{-1}$ . Des études menées par Ney et al. [17, 66] sur des cristaux massifs de  $\beta$ -BBO, ont montré que ces pics peuvent être attribués à des vibrations de l'anneau  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ . Le pic le plus intense situé à 637  $\text{cm}^{-1}$  est dû aux vibrations de flexion interne des liaisons B-O-B. Les pics situés à 599  $\text{cm}^{-1}$  et 620  $\text{cm}^{-1}$ , de symétrie  $A_1$  sont assignés aux vibrations hors du plan des liaisons entre l'atome de bore et l'oxygène externe de l'anneau. Le pic à 664  $\text{cm}^{-1}$  est dû aux vibrations des flexions externes des liaisons B-O-B à 770  $\text{cm}^{-1}$  et à 787  $\text{cm}^{-1}$  on trouve les vibrations d'élongations et de contraction des liaisons internes B-O.



## 4.6 Diffraction des Rayons-X

Dans le cas d'échantillons cristallisés, l'analyse de diffraction des Rayons-X permet d'obtenir des informations sur les plans cristallins et leur distance et ainsi sur la structure et la cristallinité du matériau.

Alors que les échantillons déposés à partir d'une solution contenant seulement  $\text{Ba}(\text{thmd})_2$  ont permis d'obtenir des spectres Rayons-X parfaitement analysables (voir chapitre 3.2.3). Les échantillons synthétisés à partir des deux précurseurs  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  et triisopropyl borate n'ont donné aucun résultat. Les seules diffractions observables sont attribuées au substrat de silicium. De cette première analyse on pourrait penser que les couches synthétisées sont mal cristallisées voire amorphes. On peut cependant noter que les spectres ont été réalisés avec des vitesses de passage rapides et qu'une analyse plus lente et précise est envisagée pour la suite. Par ailleurs, une analyse en incidence rasante est envisagée afin d'éliminer les pics de diffraction du substrat.

## 4.7 Bilan

Ce chapitre a présenté les caractéristiques des différentes couches obtenues à partir des deux précurseurs  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  et triisopropyl borate.

Après une présentation des conditions générales de dépôt, nous avons étudié l'influence de la proportion molaire de précurseur dans la solution sur les propriétés des films. Lorsque le rapport en bore dans la solution diminue (de solutions riches en bore de rapport  $\text{Ba}:\text{B}=1:56$  à stoechiométrique  $\text{Ba}:\text{B}=1:2$ ) la morphologie des films passe de spongieuse et dense à presque plane comprenant des grains dont la densité décroît avec la concentration en bore. Les analyses XPS ont montré un déplacement vers les hautes énergies de la valeur des énergies de liaison lorsque la proportion des précurseurs en solution passe de riche en bore à stoechiométrique. Les résultats obtenus pour un rapport en solution  $\text{Ba}:\text{B}=1:2$  étant proches des données de la littérature pour un cristal massif de  $\beta$ -BBO, nous avons choisi dans ce cas de réaliser une étude en température. Nous avons observé que la température de croissance est aussi un paramètre important agissant sur le rapport entre les atomes de bore tri- et tétra-coordinés. Les faibles températures favorisent une hybridation de type  $sp^3$ , où le bore est lié à 4 atomes d'oxygène. Le matériau  $\beta$ -BBO ne possédant pas d'atomes de bore tétra-coordinés, une température d'au moins  $700^\circ\text{C}$  est nécessaire à la croissance. D'autres données, tirées des analyses XPS, montrent une augmentation de carbonates pour des températures plus faibles, ce qui confirme la nécessité d'augmenter la température de croissance.

La troisième partie de ce chapitre présente la contamination de surface causée par la manipulation et le stockage des échantillons. Des spectres, enregistrés pour des temps de décapage différents montrent la présence de deux sortes de carbone. Le décapage a pour effet d'éliminer le carbone de pollution et de faire apparaître une autre sorte de carbone qui serait un élément inséré dans le film comme des carbonates.

Des analyses micro-raman ont été réalisées en se focalisant sur des grains en surface de l'échantillon. Les spectres ont montré les pics caractéristiques de  $\beta$ -BBO et nous permettent de conclure à la présence de la phase  $\beta$ -BBO dans la couche.

# Conclusion et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons montré que la technique MOCVD-injection permettait d'obtenir des couches minces de  $\beta$ -BBO.

La première partie de ce travail a consisté en la mise en œuvre d'un appareillage de MOCVD injection.

A l'heure actuelle, il existe de nombreux réacteurs de ce type notamment utilisés pour le dépôt d'oxydes [48–50, 77, 78, 80, 81] mais notre appareillage est le premier mis en œuvre au laboratoire MOPS et dédié au dépôt de métaborate de baryum.

Dans le chapitre 2 nous avons détaillé les différents éléments constituant notre réacteur, à savoir le système d'injection, l'évaporateur, la chambre de croissance, le porte-substrat et le groupe de pompage. Chaque partie a été étudiée et caractérisée avec soin afin de déterminer les paramètres optimaux pour le dépôt des couches minces.

Une étude bibliographique complétée par une étude de solubilité, nous a conduit au choix des précurseurs  $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$  et triisopropyl borate dissous dans du triglyme pour le dépôt de films de  $\beta$ -BBO.

Avant d'entamer le dépôt du ternaire Ba-B-O, des dépôts ont été effectués avec chaque précurseur pris séparément afin de déterminer les conditions de croissance optimales. Nous avons déposé des couches minces de  $\text{B}_2\text{O}_{3+x}$  et  $\text{BaCO}_3$  pour des températures de dépôt supérieures à 500 °C. Les films obtenus ont été caractérisés par FTIR, XRD et XPS. Dans le cas du dépôt à partir du précurseur de baryum, nous avons étudié l'influence de la température de l'évaporateur et de l'apport en gaz réactif. Ces études nous ont permis de montrer qu'il est possible de dissocier les précurseurs organo-métalliques et de déposer les éléments nécessaires à la formation du métaborate de baryum.

Le ternaire Ba-B-O a ensuite été élaboré et caractérisé pour des proportions molaires Ba :B en solution allant de riche en bore à stoechiométrique. Selon les conditions de croissance, nous avons obtenus des films dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 15  $\mu\text{m}$ .

De plus, à paramètres constants et pour un rapport molaire Ba :B stoechiométrique en solution, nous avons étudié l'influence de la température de croissance.

L'optimisation des conditions d'élaboration, nous a conduit à l'obtention de couches minces de  $\beta$ -BBO sur des substrats de Si (100) et pour une température de croissance proche de 700 °C, comme l'on montré les analyses micro-Raman et XPS. Les échantillons se composent d'une matrice plutôt plane avec en surface quelques cristallites dont le diamètre peut atteindre 0.5 – 4  $\mu\text{m}$  de diamètre. Par ailleurs, nous avons reporté la toute première analyse XPS réalisée sur des films minces de  $\beta$ -BBO obtenus à environ 700 °C. Nos résultats ont été comparés aux données de la littérature pour des cristaux massifs  $\beta$ -BBO.

Ce travail qui a montré la faisabilité du dépôt de  $\beta$ -BBO par MOCVD-injection devra être suivi d'études complémentaires pour améliorer les paramètres de croissance afin de répondre aux exigences des applications visées.

L'objectif à plus long terme de cette étude étant la réalisation de structures guide d'onde, le film déposé doit répondre à certains critères comme par exemple une très faible rugosité de surface puisque cette dernière est source de dispersion pour le faisceau et donc de perte de rendement. Nous allons donc réaliser des dépôts d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec des vitesses de croissance beaucoup plus faible. Ce paramètre pourra être modifié grâce à l'avantage qu'offre la MOCVD-injection de contrôler la vitesse de croissance par une modification de la concentration en précurseur dans la solution. Une autre approche pour améliorer la cristallinité des échantillons est d'effectuer des recuits post dépôt.

Par ailleurs, les couches minces devront être déposées sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub> et une étude de l'influence du substrat devra être envisagée. Une fois qu'auront été optimisés les paramètres de synthèse du métaborate de baryum stoechiométrique sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> nous pourrons procéder à des caractérisations d'optique non linéaire, et de guidage de la lumière dans les films.

## Annexe A

# Données de référence de diffraction de rayons-X

Cette annexe présente les fiches de référence que nous avons été amené à utiliser au cours de ce travail.

Les fiches des données du silicium et de  $\text{BaCO}_3$  sont présentées respectivement sur les figure A.1 et A.2.

ANNEXE A. DONNÉES DE RÉFÉRENCE DE DIFFRACTION DE RAYONS-X

Pattern : 27-1402		Radiation = 1.540598		Quality : High			
Si		<b>2<math>\theta</math></b>		<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Silicon, syn / Silicon		28.443	100	1	1	1	
		47.303	55	2	2	0	
		56.122	30	3	1	1	
		69.132	6	4	0	0	
		76.379	11	3	3	1	
		88.029	12	4	2	2	
		94.951	6	5	1	1	
		106.719	3	4	4	0	
		114.092	7	5	3	1	
		127.547	8	6	2	0	
		136.897	3	5	3	3	
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic <b>S.G.</b> : Fd3m (227)		<b>Mol. weight</b> = 28.09 <b>Volume [CD]</b> = 160.18					
<b>a</b> = 5.43088 <b>b</b> = 5.43088 <b>c</b> = 5.43088 <b>a/b</b> = 1.00000 <b>c/b</b> = 1.00000	<b>Alpha</b> = 90.00 <b>Beta</b> = 90.00 <b>Gamma</b> = 90.00 <b>Z</b> = 8	<b>Dx</b> = 2.329 <b>l/cor</b> = 4.70					
TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 25(1) C. SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. GENERAL COMMENTS : Reflections calculated from precision measurement of a <sub>0</sub> . GENERAL COMMENTS : a <sub>0</sub> uncorrected for refraction. ADDITIONAL PATTERN : To replace 5-565 and 26-1481. COLOR : Gray							
CAS: 7440-21-3 *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 13, page 35, (1976) primary reference :							
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda</b> : 1.54060 <b>SS/FOM</b> : F11=409(0.0021,1)		<b>Filter</b> : Monochromator crystal <b>d-sp</b> : Diffractometer <b>Internal standard</b> : W					

Fig. A.1: Données de références XRD du silicium.

ANNEXE A. DONNÉES DE RÉFÉRENCE DE DIFFRACTION DE RAYONS-X

Pattern : 45-1471		Radiation = 1.540598		Quality : High		
<b>Ba C O<sub>3</sub></b>		<b>d (Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Witherite, syn / Barium Carbonate		4.56294	8	0	1	1
		4.45206	4	0	0	2
		3.72159	100	1	1	1
		3.66031	50	1	0	2
		3.21640	20	2	0	0
		3.02510	6	2	0	1
		3.01451	2	1	1	2
		2.75184	4	2	1	0
		2.69487	1	1	0	3
		2.65719	18	0	2	0
		2.62903	30	2	1	1
		2.60743	16	2	0	2
		2.59127	40	0	1	3
		2.36812	1	1	2	1
		2.28177	12	0	2	2
		2.22602	4	0	0	4
		2.15059	50	1	2	2
		2.10358	20	1	0	4
		2.04872	18	2	2	0
		2.01791	40	2	1	3
		1.95544	1	1	1	4
		1.94079	30	3	1	1
		1.93198	14	3	0	2
		1.89241	1	1	2	3
		1.86108	6	2	2	2
		1.83046	3	2	0	4
		1.81623	1	3	1	2
		1.73762	3	0	3	1
		1.71651	1	1	0	5
		1.70641	3	0	2	4
		1.68844	2	0	1	5
		1.67740	12	1	3	1
		1.64920	14	1	2	4
		1.63317	12	1	1	5
		1.60822	3	4	0	0
		1.59485	1	1	3	2
		1.58264	1	4	0	1
		1.56264	6	3	2	2
		1.54436	2	3	0	4
		1.52874	3	2	3	1
		1.52119	7	0	3	3
		1.51682	5	4	1	1
		1.51261	2	4	0	2
		1.50743	3	2	2	4
		1.49507	3	2	1	5
		1.48395	3	0	0	6
		1.37535	12	2	3	3
		1.36646	10	4	1	3
		1.34743	14	2	0	6
		1.33525	7	3	2	4
		1.32864	4	0	4	0
		1.32661	8	3	1	5
		1.31454	2	4	2	2
		1.30354	1	4	0	4
		1.29562	6	0	2	6
		1.27323	1	5	0	1
		*1.27323	1	0	4	2
		1.25598	1	0	3	5
		1.24893	5	1	4	2
		1.23826	4	5	1	1
		1.23607	3	5	0	2
		1.23266	5	1	3	5
		1.22802	2	2	4	0
		1.21472	4	1	1	7
		1.20181	4	2	2	6
		1.18381	2	2	4	2
		1.18027	1	4	3	1
		1.16456	1	4	1	5
		1.15459	1	2	1	7
		1.14819	1	5	2	1
		1.14090	1	0	4	4
		1.12334	4	1	4	4
		1.12068	4	5	2	2
		1.11386	2	5	0	4
		1.10513	4	4	3	3
		1.09665	2	1	0	8
		1.09475	3	3	4	2
		1.09063	2	4	0	6
		1.08374	2	3	3	5
		1.07530	1	2	4	4
		1.07169	3	3	1	7
		1.05537	1	0	5	1
		1.05154	1	2	0	8
<b>Lattice</b> : Orthorhombic <b>S.G.</b> : Pnma (62) <b>a</b> = 6.43300 <b>Alpha</b> = 90.00 <b>b</b> = 5.31480 <b>Beta</b> = 90.00 <b>c</b> = 8.90360 <b>Gamma</b> = 90.00 <b>a/b</b> = 1.21039 <b>Z</b> = 4 <b>c/b</b> = 1.67525		<b>Mol. weight</b> = 197.34 <b>Volume [CD]</b> = 304.42 <b>Dx</b> = 4.306 <b>l/cor</b> = 3.40				
SAMPLE PREPARATION : Ba C O <sub>3</sub> , Aldrich (99.98%). COLOR : White GENERAL COMMENTS : 2theta determination based on profile fit method (Split Pearson VII) ADDITIONAL PATTERN : To replace 44-1487. OPTICAL DATA : A=1.530, B=1.679, Q=1.680, Sign=-, 2V=9 deg.(calc.)						
CAS: 14941-39-0 *ICDD Grant-in-Aid, (1993) primary reference : Kern, A., Geyer, A., Eysel, W., Miner.-Petrog. Inst., Univ. Heidelberg, Germany.						
<b>Radiation</b> : CuKα1 <b>Lambda</b> : 1.54060 <b>SS/FOM</b> : F30=255(0.0031,3)		<b>Filter</b> : Monochromator crystal <b>d-sp</b> : Diffractometer <b>Internal standard</b> : Si				

Fig. A.2: Données de références XRD de BaCO<sub>3</sub>.

# Annexe B

## Liste des fournisseurs

**CORECI**, Compagnie de régulation et de contrôle industriel

4, rue Jean Desparmet, 69355 Lyon, Cedex 08, France

phone : 0033 (0)4 78 74 59 06

fax : 0033 (0)4 78 01 44 98

web site : <http://www.coreci.fr>

email : [commercial@gefran.fr](mailto:commercial@gefran.fr)

### **Edwards SA**

125 Avenue Louis Roche, 92238 Gennevilliers, Cedex, France

phone : 0033 (0)1 47 98 24 01

fax : 0033 (0)1 47 98 44 54

web site : <http://www.edwards.boc.com>

email : [info@bocedwars.com](mailto:info@bocedwars.com)

### **Eurotherm Automation SA**(Eurotherm controls in France)

Parc d'Affaires de Dardilly, 6 Chemin des Joncs, BP 55, 69574 Dardilly Cedex, France

phone : 0033 (0)4 78 66 45 00

fax : 0033 (0)4 78 66 45 78

web site : <http://www.eurotherm.tm.fr>

email : form on web site



**Honeywell Electronic Materials**

721 Vanalman Avenue, Victoria, B.C., V8Z 3B6, Canada

phone : 250 479 9922

fax : 250 479 2734

web site : <http://www.honeywell.com>

email : form on web site

**J.I.P.ELEC**

11, chemin du Vieux Chêne, 38240 Meylan, France

phone : 0033 (0)4 76 92 03 29

fax : 0033 (0)4 76 92 03 17

web site : <http://www.jipelec.com>

email : [jipelec@jipelec.com](mailto:jipelec@jipelec.com)

**Lancaster**

Eastgate, White Lund, Morecomb, Great Britain

phone : 0033 (0)3 88 62 26 90 (French sales location, main line)

fax : 0033 (0)3 88 62 26 81 (French sales location)

web site : <http://www.lancastersynthesis.com>

email : [Lancaster\\_FRVentes@Clariant.com](mailto:Lancaster_FRVentes@Clariant.com)

**MPA Industries**

Matériaux et Procédés Avancé

Z.A. Est du Puits de la Caux, Allée de Petit Bois, BP18, 42651 St Jean Bonnefonds Cedex,  
France

phone : 0033 (0)4 77 95 03 35

fax : 0033 (0)4 77 95 28 16

web site : <http://www.mpa.fr>

email : [contact@mpa.fr](mailto:contact@mpa.fr)

**OMICRON Technologies**

ZA de Font Ratel, 30 rue de l'Europe, 38640 Claix, France

Grenoble : phone : 0033 (0)4 76 99 22 60

Grenoble : fax : 0033 (0)4 76 99 22 66

Paris : fax : 0033 (0)1 69 44 32 45

web site : <http://www.omicron-technologies.com>

email : [info@omicron-technologies.com](mailto:info@omicron-technologies.com)

**Raytek France**

5 Avenue du 1er Mai, Zae des Glaises, 91120 Palaiseau, France

phone : 033 (0)1 64 53 15 40

fax : 0033 (0)1 64 53 15 44

web site : <http://www.raytek.com>

email : [info@raytek.fr](mailto:info@raytek.fr)

**Sigma-Aldrich GmbH**

Riedstrasse 2, 89555 Steinheim, Germany

phone : 0049 (0) 7329 97 - 0

fax : 0049 (0) 7329 97 - 2160

web site : <http://www.sigmaaldrich.com>

email : [Deorders@europe.sial.com](mailto:Deorders@europe.sial.com)

**Siltronix**

Site d'Archamps, 74160 Archamps, FRANCE

phone : 0033 (0)4 50 95 29 30

fax : 0033 (0)4 50 95 38 10

web site : <http://www.siltronix.com>

**Strem Chemicals Inc.**

15, rue de l'Atome, Z.I., 67800 Bischheim, France

phone : 0033 (0)3 88 62 52 60

fax : 0033 (0)3 88 62 26 81

web site : <http://www.strem.com>

email : [strem.europe@wanadoo.fr](mailto:strem.europe@wanadoo.fr)

**VWR International GmbH**

Hilpertstraße 20a, 64295 Darmstadt, Germany

phone : 0049 (0)6151 39 72 0

fax : 0049 (0)6151 39 72 450

web site : <http://de.vwr.com/app/Home> (German), <http://fr.vwr.com/app/Home> (French)

email : [service.clients.publics@fr.vwr.com](mailto:service.clients.publics@fr.vwr.com)

# Table des figures

1.1	Diverses unités structurales des borates . . . . .	11
1.2	structure cristallographique de $\beta$ -BBO . . . . .	13
1.3	Structure cristalline de LTB. . . . .	14
1.4	les défauts rencontrés dans les guides d'onde . . . . .	22
1.5	Les mécanismes de la CVD . . . . .	28
1.6	Diagramme d'Arrhenius . . . . .	28
2.1	Le dispositif de MOCVD injection . . . . .	36
2.2	Représentation schématique d'un injecteur électromagnétique . . . . .	37
2.3	Tension de commande de la vanne de l'injecteur. . . . .	38
2.4	Courant produit par la tension de commande dans la bobine magnétique. . . . .	38
2.5	Débit dynamique de l'injecteur . . . . .	40
2.6	Représentation du système d'injection et de l'évaporateur . . . . .	42
2.7	Courbes de montée en température de l'évaporateur. . . . .	44
2.8	Arrivée d'oxygène. . . . .	45
2.9	La tour porte-substrat . . . . .	46
2.10	Le porte-substrat . . . . .	48
2.11	Évolution des températures lors du chauffage du porte-substrat. . . . .	50

2.12	Schéma de principe d'un spectromètre FTIR. . . . .	58
2.13	Principe de la spectroscopie Raman. . . . .	64
2.14	Représentation schématique d'un spectromètre micro-Raman. . . . .	65
2.15	Réflexion de Bragg pour différents plans réticulaires. . . . .	69
2.16	Énergie de liaison des niveaux Ba 4p, Ba 3d, B 1s, O 1s et C 1s. . . . .	72
3.1	Structure chimique d'un $\beta$ -dicétonate . . . . .	76
3.2	Structure chimique de Ba(tmhd) <sub>2</sub> . . . . .	78
3.3	Structure chimique du tri-n-butyl borate. . . . .	81
3.4	Structure chimique du triisopropyl borate. . . . .	81
3.5	Structure chimique des glymes . . . . .	84
3.6	Ba(tmhd) <sub>2</sub> écrantée par du triglyme . . . . .	84
3.7	Spectre FTIR d'un film déposé avec du triisopropyl borate. . . . .	90
3.8	Spectre XPS d'un film déposé avec du triisopropyl borate pur . . . . .	92
3.9	Spectre FTIR d'un film déposé avec une solution de Li(acac) . . . . .	93
3.10	Spectres XPS de O 1s et C 1s pour un film déposé avec du Li(acac). . . . .	95
3.11	Spectre XRD : influence de $T_f$ sur des films déposés avec Ba(tmhd) <sub>2</sub> . . . . .	98
3.12	Spectres FTIR de dépôt avec Ba(tmhd) <sub>2</sub> en fonction de $T_f$ . . . . .	99
3.13	Images SEM de films déposés avec Ba(tmhd) <sub>2</sub> - influence de $T_f$ . . . . .	100
3.14	Spectres XRD de films déposés avec Ba(tmhd) <sub>2</sub> - influence de O <sub>2</sub> . . . . .	102
3.15	Spectres FTIR de dépôt avec Ba(tmhd) <sub>2</sub> en fonction de O <sub>2</sub> . . . . .	103
3.16	Images SEM de films déposés avec Ba(tmhd) <sub>2</sub> en fonction de O <sub>2</sub> . . . . .	103
3.17	Processus de décomposition proposé du triisopropyl borate. . . . .	104
3.18	Processus de décomposition de Sr(tmhd) <sub>2</sub> . . . . .	105

4.1	Images SEM pour divers rapport Ba :B . . . . .	111
4.2	Spectres FTIR pour différents rapports molaires Ba :B en solution. . . . .	113
4.3	Spectres FTIR obtenu par Yiannopoulos et al. . . . .	114
4.4	Ajustement des divers spectres FTIR - étude en fonction de Ba :B . . . . .	115
4.5	Influence de Ba :B sur le changement du nombre de coordination du bore. . . . .	116
4.6	composante à $(1480 - 1570 \text{ cm}^{-1})$ en fonction du rapport Ba :B. . . . .	117
4.7	Spectres XPS des niveaux Ba, B 1s, O 1s et C 1s en fonction de Ba :B. . . . .	119
4.8	Ajustement des spectres XPS pour Ba 3d, Ba 4p et B 1s . . . . .	120
4.9	Ajustements des spectres XPS pour C 1s et O 1s . . . . .	122
4.10	Evolution du pic C 1s au cours du décapage. . . . .	125
4.11	Diagramme d'Arrhenius expérimental. . . . .	128
4.12	Morphologie en fonction de la température de dépôt. . . . .	129
4.13	Spectres FTIR en fonction de la température de croissance. . . . .	131
4.14	Substrate temperatures for Ba-B-O films-curve fits(FTIR) . . . . .	132
4.15	Nombre de coordination du bore en fonction de $T_s$ . . . . .	133
4.16	Spectre XPS d'un film pour Ba :B=1 :2 et $T_s=710 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	134
4.17	Spectres XPS des niveaux Ba, B , O et C en fonction de $T_s$ . . . . .	135
4.18	Ajustements pour différentes $T_s$ . . . . .	136
4.19	Ajustement des niveaux O 1s et C 1s en fonction de $T_s$ . . . . .	138
4.20	Spectres micro-Raman d'un film et d'un cristal de $\beta$ -BBO . . . . .	141
A.1	Données de références XRD du silicium. . . . .	148
A.2	Données de références XRD de $\text{BaCO}_3$ . . . . .	149



# Liste des tableaux

1.1	Propriétés ONL de quelques familles de cristaux . . . . .	7
1.2	Propriétés ONL de divers cristaux de la famille des borates . . . . .	10
1.3	Propriétés cristallographiques et physiques de LTB et $\beta$ -BBO . . . . .	12
1.4	Propriétés optiques linéaires et non linéaires de $\beta$ -BBO et LTB . . . . .	16
1.5	Etat de l'art pour le dépôt des films de $\beta$ -BBO . . . . .	32
2.1	Paramètres internes des contrôleurs PID. . . . .	43
2.2	Vue d'ensemble des paramètres employés . . . . .	53
2.3	Substrats . . . . .	54
2.4	Attribution des pics d'absorption infrarouge de liaisons B-O . . . . .	62
2.5	Attribution des pics Raman de différentes liaisons B-O. . . . .	68
3.1	Les $\beta$ -dicétonates usuels . . . . .	77
3.2	Ba(tmhd) <sub>2</sub> dans la littérature . . . . .	79
3.3	Triisopropyl borate dans la littérature . . . . .	82
3.4	Glymes . . . . .	85
3.5	Combinaisons précurseur-solvant . . . . .	87
3.6	Conditions de dépôt avec une solution tri-n-butyl de bore. . . . .	89

3.7	Conditions de dépôt avec une solution du triisopropyl borate. . . . .	89
3.8	XPS : composition chimique d'un film avec triisopropyl borate pur. . . . .	91
3.9	Conditions de dépôt avec une solution contenant du Li(acac). . . . .	93
3.10	Bandes d'absorption caractéristiques des ions $\text{CO}_3^{2-}$ . . . . .	94
3.11	Composition chimique (XPS) d'un film déposé avec Li(acac). . . . .	95
3.12	Ajustement des spectres XPS de O 1s et C 1s . . . . .	95
3.13	Conditions de dépôts avec le précurseur $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ . . . . .	96
3.14	Composition XPS de films déposés avec $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ en fonction de $T_f$ . . . . .	100
4.1	conditions testées pour le dépôt de $\beta$ -BBO . . . . .	109
4.2	Épaisseur et vitesse de dépôt . . . . .	110
4.3	Analyse XPS pour différents rapport Ba :B . . . . .	118
4.4	Données extraites des ajustements pour Ba 3d, Ba 4p et B 1s . . . . .	121
4.5	Données extraites des ajustements pour C 1s et O 1s . . . . .	123
4.6	Composition chimique en fonction du temps de décapage . . . . .	124
4.7	Ajustement des spectres XPS en fonction du décapage . . . . .	126
4.8	Épaisseur et vitesse de dépôt obtenues en fonction de $T_s$ . . . . .	130
4.9	Pourcentage atomique (XPS) en fonction de $T_s$ (XPS) . . . . .	133
4.10	Données extraites des ajustements en fonction de $T_s$ . . . . .	137
4.11	Données extraites des ajustements de O 1s et C 1s en fonction de $T_s$ . . . . .	139



# Glossary

## A

**acac** acetylacetone,  $\beta$ -diketonate with  $R = R' = \text{CH}_3$ , p. 77.

**APCVD** atmospheric pressure chemical vapour deposition, p. 26.

## B

**Ba(tmhd)<sub>2</sub>** barium bis-tetramethylheptanedionate, p. 53.

**BBO** métaborate de barium,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , p. 12.

## C

**CVD** "chemical vapour deposition" pour Dépôt Chimique en phase Vapeur, p. 26.

## E

**EDS** energy dispersive x-ray spectrometry, p. 71.

**EDX** energy dispersive x-ray spectrometry, p. 71.

**ESCA** electron spectroscopy for chemical analysis, = XPS, p. 70.

## F

**FESEM** field emission scanning electron microscope, p. 56.

**fod** fluoroheptanedione,  $\beta$ -diketonate with  $R = CH_3$ ,  $R' = CF_2CF_2CF_3$ , p. 77.

**FTIR** Fourier transformed infra red spectroscopy, p. 57.

## G

**G5H** génération de cinquième harmonique, p. 18.

**GQH** génération de quatrième harmonique, p. 18.

**GSF** génération de sommes de fréquences ( $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$ ), p. 18.

**GSH** génération de seconde harmonique ( $\omega_3 = 2\omega_1$ ), p. 18.

**GTH** génération de troisième harmonique, p. 18.

## H

**hfac** hexafluoroacetylacetonate,  $\beta$ -diketonate with  $R = R' = CF_3$ , p. 77.

## L

**Li(acac)** lithium acetylacetonate, p. 53.

**LICVD** laser induced chemical vapour deposition, p. 26.

**LPCVD** low pressure chemical vapour deposition, p. 26.

**LTB** tétraborate de lithium,  $Li_2B_4O_7$ , p. 12.

## M

**MOCVD** "metalorganic chemical vapour deposition" pour Dépôt Chimique en phase Vapeur aux organométalliques, p. 30.

**Mohs** scale of mineral hardness, derived by the German mineralogist Frederich Mohs (1773-1839), p. 12.

**O**

- OAS** ondes acoustiques de surfaces, p. 9.  
**OAV** ondes acoustiques de volume, p. 19.  
**OPA** amplificateur paramétrique optique, p. 18.  
**OPO** oscillateurs paramétriques optiques, p. 18.

**P**

- PECVD** plasma enhanced chemical vapour deposition, p. 26.  
**PHCVD** photo induced chemical vapour deposition, p. 26.  
**PID** proportional integral derivative, p. 41.  
**PLD** pulsed laser deposition, p. 23.

**S**

- SEM** scanning electron microscope, p. 56.

**T**

- tfa** trifluoroacetylene,  $\beta$ -diketonate with  $R = CF_3$ ,  $R' = CH_3$ , p. 77.  
**thd** = tmhd, tetramethylheptanedione,  $\beta$ -diketonate with  $R = R' = C(CH_3)_3$ , p. 77.  
**tmhd** = thd, tetramethylheptanedione,  $\beta$ -diketonate with  $R = R' = C(CH_3)_3$ , p. 77.  
**TSSG** top-seeded solution growth, p. 18.

**W**

- WDS** wavelength dispersive x-ray spectroscopy, p. 71.  
**WDX** wavelength dispersive x-ray spectroscopy, p. 71.

**X**

**XPS** x-ray photoelectron spectroscopy, = ESCA, p. 70.

**XRD** x-ray diffraction spectroscopy, p. 68.

**Y**

**YAG** yttrium aluminium garnet, p. 19.

# Index

- $\beta$ -borate de barium
  - applications, 18
  - structure cristalline, 12
- $\beta$ -dicétonates, 76
- Évaporateur, 41
- équation d'Arrhenius, 29
  
- acétylacétonate de lithium, 77
  - dépôt avec, 92
- alcools, 83
- alcoxyde métallique, 79
- alcoxydes, 79
- APCVD, 26
  
- Bâti de MOCVD injection, voir réacteur
- Ba(thd)<sub>2</sub>, voir Ba(tmhd)<sub>2</sub>
- Ba(tmhd)<sub>2</sub>, 78
  - dépôt avec, 96
- bis-tétraméthylheptanedionate de baryum, 78
- borates, 9
- butanol, 83
  
- Chambre de croissance, 44
- chauffage
  - de de l'évaporateur, 41
  - du substrat, 46
- Combinaisons Précurseur-solvant, 86
  
- CVD, voir Méthodes chimiques en phase vapeur
- CVD aux organo-métalliques, 30
  
- Dépôt par laser pulsé, 23
- Diffraction de rayons X , 68
- diglyme, 85
  
- EDS, 71
- EDX, 71
  
- FESEM, voir Microscope à balayage à effet de champ
- FTIR, voir Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
  
- glymes, 84
  
- La pulvérisation magnétron, 24
- Languettes en acier inoxydable, 48
- Laque d'argent, 47
- Li(acac), voir acétylacétonate de lithium
- LICVD, 26
- LPCVD, 26
  
- Méthode Pechini, 25
- Méthode précurseur polymérique, 25
- méthode pyrosol, 30
- Méthode sol-gel, 25
- méthode spray, 30

- Méthodes chimiques en phase vapeur, 26
- Méthodes de dépôt, 23
- Matériaux eutectiques, 49
- Matériaux ONL
- inorganique, 6
  - Matériaux hybrides organique-inorganiques, 8
  - organique, 7
- Matériaux optique non linéaire (ONL), 5
- Mesure de températures
- température de surface, 48
- methanol, 83
- Microscope à balayage à effet de champ, 56
- Microscopie optique, 56
- MOCVD, 30
- NaClCaCl<sub>2</sub>, 49
- PHCVD, 26
- PLD, voir Dépôt par laser pulsé
- Porte-substrat, 47
- précurseurs, 75
- Pyromètre optique, 49
- Réacteur, 34
- solvants, 82
- Spectroscopie de photoélectrons X, 70
- Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier , 57
- Spectroscopie Raman, 63
- substrates
- silice fondue, 55
- substrats, 53
- silicium, 54
- Système d'injection, 35
- Système de pompage, 51
- tétraborate de lithium
- applications, 18
  - structure cristalline, 13
- tour porte substrat, 44
- Tour porte-substrat, 45
- tri-n-butyl borate
- dépôt avec, 88
- tri-n-butyl de bore, 80
- triglyme, 85
- triisopropyl borate, 81
- triisopropyl de bore
- dépôt avec, 88
- WDS, 71
- WDX, 71
- XPS, voir Spectroscopie de photoélectrons X
- Zn, 49

# Bibliographie

- [1] C.T. Chen. Development of new nonlinear optical crystals in the borate series. *Laser Science and Technology*, 15, 1993.
- [2] C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 21 :1 – 15, 2000.
- [3] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guiu, C. Chaillout, and P. L. Baldeck. Controlled nanocrystallization of organic molecules in sol-gel glasses. *Advanced Materials*, 10 :1540 – 1543, 1998.
- [4] M. Jiang and Q. Fang. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. *Advanced Materials*, 11(13) :1147 – 1151, 1999.
- [5] J. Zaccaro, J. Haertwig, J. Baruchel, and A. Ibanez. Rapid growth of hybrid organic-inorganic crystals for nonlinear optics. *Journal of Crystal Growth*, 204 :325 – 332, 1999.
- [6] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. Khin Yap, and T. Kamimura. Recent development of nonlinear optical borate crystals : key materials for generation of visible and UV light. *Material Science and Engineering : R : Reports*, 30 :1 – 45, 2000.
- [7] R. Komatsu, T. Sugawara, K.Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, and K. Yamanouchi. Growth and ultraviolet application of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals : Generation of the fourth and fifth harmonics of  $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  lasers. *Applied Physics Letters*, 70 :3492 – 3494, 1997.
- [8] A. Maillard, H. Moussambi, R. S. Klein, , and K. Polgar. Croissance en surfusion de métaborate de baryum par la méthode czochralski. *Journal de Physique IV - Proceedings*, 108 :75–78, 2003.

- [9] H. Moussambi Membetsi. *Croissance par la méthode Czochralski de cristaux non linéaire de borate. Premières caractérisations*. PhD thesis, Université de Metz, MOPS-CLOES, Supélec, 2, rue E. Belin, 5778 Metz, France, 01 2004.
- [10] P. Becker. Borate materials for nonlinear optics. *Advanced Materials*, 13 :979 – 992, 1998.
- [11] D. Kasprowicz, J. Kroupa, A. Majchrowski, E. Michalski, M. Drozdowski, and J. Zmija. Elastic and nonlinear optical properties of lithium tetraborate. *Crystal Research and Technology*, 38 :374 – 378, 2003.
- [12] D. Wang. Linear and nonlinear optical properties of borate crystals as calculated from the first principles. *Bulletin of Material Science*, 26(1) :159 – 163, 2003.
- [13] J. Li, C. Duan, Z. Gu, and D. Wang. First-principles calculations of the electronic structure and optical properties of  $\text{Li}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  and  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals. *Physical Review B*, 57(12) :6925 – 6932, 1998.
- [14] Castech. Beta-barium borate. data sheet, Döhler Elektrooptik GmbH, PF 100264, D-76299 Karlsbad, Germany.
- [15] Castech. Lithium triborate. data sheet, Döhler Elektrooptik GmbH, PF 100264, D-76299 Karlsbad, Germany.
- [16] R. S. Klein, G. E. Kugel, A. Maillard, A. Sifi, and K. Polgár. Absolute non-linear optical coefficients measurements of BBO single crystal and determination of angular acceptance by second harmonic generation . *Optical Materials*, 22(2) :163 – 169, 203.
- [17] P. Ney. *Etude de l'origine des propriétés électrooptiques et optiques non linéaires d'un composé de la famille des borates : le métaborate de baryum ( $\beta$ -BBO)*. PhD thesis, Université de Metz, 1998.
- [18] D. Xue, K. Betzler, and H. Hesse. Chemical-bond analysis of the nonlinear optical properties of the borate crystals LBO, CLBO and CBO. *Applied Physics A*, 74 :779–782, 2002.
- [19] N. D. Zhigadlo, M. Zhang, and E. K. H. Salje. An infrared spectroscopic study of LTB. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13 :6551–6561, july 2001.



- [20] D. Eimerl, L. Davis, and S. Velsko. Optical, mechanical and thermal properties of barium borate. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1968–1983, 1987.
- [21] O. S. Kushnir, Y. V. Burak, O. A. Bevz, and I. I. Polovinko. Crystal optical studies of lithium tetraborate. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11 :8313 – 8327, 1999.
- [22] W.-D. Cheng, J.-T. Chen, Q.-S. Lin, Q.-E. Zhang, and J.-X. Lu. Cluster modeling of electronic structure and nonlinear properties for the optical materials  $MB_6O_{10}$  ( $M=Cs_2, Li_2, CsLi$ ). *Physical Review B*, 60 :11747 – 11754, 1999.
- [23] T. Sugarawa, R. Komatsu, and S. Uda. Linear and nonlinear optical properties of lithium tetraborate. *Solid State Communications*, 107 :233–237, 1998.
- [24] M.L.F. Phillips, W.T.A Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky, G.V. Kulkarni, and J.K. Burdett. Electronic effects of substitution chemistry in the ktiopo<sub>4</sub> structure field : strucure and optical properties of potasium vanadyl phosphat. *Inorganic Chemistry*, 29 :2158–2163, 1990.
- [25] D. Zhang, Y. Kong, and J.-Y. Zhang. Optical parametric properties of 532-nm-pumped beta-bariumborate near the infrared absorption edge. *Optics Communications*, 184 :485 – 491, 2000.
- [26] A. Elbelrhiti Elalaoui. *Spectroscopie Raman et études des propriétés électrooptiques du tetraborate de lithium  $Li_2B_4O_7$  (LTB)*. PhD thesis, Université de Metz, MOPSCLOES, Supélec, 2, rue E. Belin, 57078 Metz, France, 11 2002.
- [27] N. Tsutsui, Y. Ino, K. Imai, N. Senguttuvan, and M. Ishii. Growth of large size LBO single crystals by modified Bridgman technique. *Journal of Crystal Growth*, 211(1-4) :271–275, 2000.
- [28] V. Petrov, R. Komatsu, and T. Sugawara. Temperature tuned noncritical phase-matching in  $Li_2B_4O_7$  for generation of CW laser radiation at 244 nm. *Electronics Letters*, 35 :712 – 722, 1999.
- [29] V. Petrov, F. Rotermund, F. Noack, R. Komatsu, T. Sugawara, and S. Uda. Vacuum ultraviolet application of  $Li_2B_4O_7$  crystals : Generation of 100 fs pulses down to 170 nm. *Journal of Applied Physics*, 84 :5887 – 5892, 1998.

- [30] K. Otsuka, M. Funami, M. Ito, H. Katsuda, M. Tacano, M. Adachi, and A. Kawabata. Design and evaluation of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  surface acoustic wave filter. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34 :2646 – 2649, 1995.
- [31] M. Takeuchi, H. Odagawa, M. Tanaka, and K. Yamanouchi. Low-loss surface acoustic wave filter on natural-single phase unidirectional transducer orientations of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 :3091 – 3095, 1997.
- [32] V. Vezin, S. Inui, K. Yamaguchi, T Sugawara, R. Komatsu, S. Uda, and K. Yamanouchi. Factors influencing the variation of surface acoustic wave velocity in lithium tetraborate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 :3074 – 375, 1997.
- [33] M. Maeda, H. Tachi, K. Honda, and I. Suzuki. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals in the temperature range from 4 K to 900 K. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33 :1965 – 1969, 1994.
- [34] M. Hunda, T.V. Hunda, P.P. Puga, A.M. Solomon, V.M. Holovey, and G.D. Puga. Concentration and temperature dependence of luminescence for the copper-doped lithium tetraborate single crystals. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 1, 1999.
- [35] S.V. Svechnikov and M.Y. Valakh, editors. *Attachment-level parameterization in copper-doped lithium tetraborate*. SPIE, 2003.
- [36] S.Y. Lee and R.S. Feigelson. Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density. *Journal of Crystal Growth*, 186 :594 – 606, 1998.
- [37] Z. Ye, J. He, L. Ye, B. Zhao, W. Weng, and H. Lu. Highly c-axis oriented  $\text{LiNbO}_3$  thin film grown on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates by pulsed laser deposition. *Material Letters*, 55 :265–268, 2002.
- [38] J. M. Mir and J. A. Agostinelli. Optical thin films for waveguide applications. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 12 (4) :1439 – 1445, july/august 1994.
- [39] R.-F. Xiao, L.C. Ng, P. Yu, and G.K.L.Wong. Preparation of crystalline beta barium borate ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) thin films by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 67 :305–307, 1995.

- [40] J. Liu, X. He, G. Zhou, C. Xia, S. Zhou, and J. Xu. Growth of beta barium borate thin films on alpha barium borate substrates. *Journal of Crystal Growth*, 277 :359 – 363, 2005.
- [41] H.B. Liao, R.F. Xiao, P. Yu, and G.K.L. Wong. Growth of beta barium borate thin films for nonlinear optical applications. *Journal of Crystal Growth*, 174 :434 – 439, 1997.
- [42] S.-I. Hirano, T. Yogo, K.-I. Kikuta, and K. Yamagiwa. Preparation of  $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$  powders and thin films by Sol-Gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, 75 :2590–2592, 1992.
- [43] P. P. Neves, L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, A. R. Zanatta, V. R. Mastelaro, S. M. Zanetti, and E. R. Leite. Synthesis and characterization of the  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  phase obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29 :89 – 96, 2004.
- [44] L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, C. A. C. Feitosa, V. R. Mastelaro, A. R. Zanatta, and A. C. Hernandes. Synthesis and characterization of beta bariumborate thin films obtained from BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ternary system. *Thin Solid Films*, 457(2) :246 – 252, 2004.
- [45] T. Kobayashi, R. Ogawa, and M. Kuwabara. Structural evolution during crystallization of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  thin films fabricated by chemical solution deposition technique. *Material Letters*, 57 :1056 – 1061, 2003.
- [46] T. Yogo, K. Kikuta, K. Niwa, M. Ichida, A. Nakamura, and S.-I. Hirano. Processing of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  thin films through metal organics. *Journal of Sol-gel Methods and Technology*, 9 :201 – 209, 1997.
- [47] V. Bornand, A. El Bouchikhi, Ph. Papet, and E. Philippot. Influence des paramètres de dépôt sur la morphologie de films minces de tétraborate de lithium obtenus par le procédé pyrosol. *Journal de Physique III*, 7 :853 – 865, 1997.
- [48] F. Weiss, U. Schmatz, A. Pisch, F. Felten, S. Pignard, J. P. Sénateur, A. Abrutis, K. Fröhlich, D. Selbmann, and L. Klippe. HTS thin films by innovative MOCVD processes. *Journal of Alloys and Compounds*, 251 :264 – 269, 1997.

- [49] J. P. Sénateur, F. Felten, S. Pignard, F. Weiss, A. Abrutis, V. Bigelyte, A. Teiserskis, Z. Saltyte, and B. Vengalis. Synthesis and characterisation of YBCO thin films grown by injection-MOCVD. *Journal of Alloys and Compounds*, 251 :288 – 291, 1997.
- [50] D. B. Studebaker, G. T. Stauf, and T. H. Baum. Second harmonic generation from beta barium borate thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 70(5) :565 – 567, 1997.
- [51] T. Yogo, K. Niwa, K. Kikuta, M. Ichida, A. Nakamura, and S. Hirano. Synthesis of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films from a metallorganic precursor. *Journal of Material Chemistry*, 7 :929 – 932, 1997.
- [52] J. Liu, C. Xia, X. He, G. Zhou, and J. Xu. Residual stress in beta barium borate thin films grown by liquid phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 267 :161 – 165, 2004.
- [53] F. Hase. *Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption*. PhD thesis, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [54] Y.D. Yiannopoulos, G.D. Chyssikos, and E.I. Kamitsos. Structure and properties of alkaline earth borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 42 :164–172, 2001.
- [55] O. M. Moon, B.-C. Kang, S.-B. Lee, and J.-H. Boo. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. *Thin Solid Films*, 464 - 465 :164 – 169, 2004.
- [56] P. Pernice, S. Esposito, A. Aronne, and V. N. Sigaev. Structure and crystallization behaviour of glasses in the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 258 :1 – 10, 1999.
- [57] U. Moryc and W. S. Ptak. Infrared spectra of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> : new nonlinear optical materials. *Journal of Molecular Structure*, 511 - 512 :241 – 259, 1999.
- [58] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, and G.D. Chyrsikos. Vibrational spectrum of magnesium-sodium-borate glasses. 2. raman and mid-infrared investigations of the network structure. *Journal of Physical Chemistry*, 91 :1073 – 1079, 1987.
- [59] S. Ishwar Bhat, P. Mohan Rao, V. Upadyaya, and H. S. Nagaraja. Growth and characterization of new nonlinear optical mixed borate crystal. *Journal of Crystal Growth*, 236 :318 – 322, 2002.

- [60] S. G. Motke, S. P. Yawale, and S. S. Yawale. Infrared spectra of zinc doped lead borate glasses. *Bulletin of Material Science*, 25 :75 – 78, 2002.
- [61] H. A. Silim. Structure and properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl glass system. *Egyptian Journal of Solids*, 26 :15 – 24, 2003.
- [62] D. K. Kanchan and H. R. Panchal. Infrared absorption study of potassium-boron-vanadate-iron glasses. *Turkish Journal of Physics*, 22 :989 – 996, 1998.
- [63] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, I. Bratu, and C. Dem. Studies of borate vanadate glasses using raman and ir spectroscopy. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica*, pages 366 – 371, 2001.
- [64] A.G. Souza Filho and I. Guedes and P.T.C. Freire and J. Mendes Filho and M.C.C. Custódio and R.M. Lebullenger and A.C. Hernandez. Raman Spectroscopy study of high B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content lead fluoroborate glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 :525 – 529, 1999.
- [65] I. de Wolf. Micro-raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semiconductor Science and Technology*, 11 :139–154, 1996.
- [66] P. Ney and M. D. Fontana and A. Maillard and K. Polgár. Assignment of the Raman lines in single crystal barium metaborate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Journal of physics : Condensed Matter*, 10, 1998.
- [67] B.P. Dwivedi and B.N Khanna. Cation dependence of raman scattering in alkali borate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 :39–49, 1995.
- [68] V. Krishnarkumar and R. Nagalakshmi. Polarized infrared and Raman studies of YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an nonlinear optical single crystal. *Spectrochimica Acta Part A*, 60 :2733–2739, 2004.
- [69] V.V. Atuchin, T. Hasanov, V.G. Kesler, A.E. Kokh, and L.D. Pogrovsky. Amorphization and chemical modification of  $\beta$ BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface by polishing. *Optical Materials*, 23 :385–392, 2003.
- [70] V.V. Atuchin, V.G. Kesler, A.E. Kokh, and L.D. Pokrovski. X-ray photoelectron spectroscopy study of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> optical surface. *Applied Surface Science*, 223 :352–360, 2004.

- [71] P.A.W. van der Heide. Photoelectron binding energy shifts observed during oxidation of group iia, iiia and iva elemental surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151 :79–91, 2006.
- [72] S.C. Sabharwal, Sangeeta, Madhumita Goswami, S.K. Kulkarni, and B.D. Padalia. Growth, optical transmission and X-ray photoemission studies of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 11 :325–329, 2000.
- [73] G.D. Khattak, M.A. Salim, L.E. Wenger, and A.H. Gilani. Y-ray photoelectron spectroscopy (xps) and magnetisation studies of iron-sodium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244 :128–136, 1999.
- [74] R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, and C.T. Chen. Electronic structure of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> nonlinear optical crystal. *Physical Review B*, 44:1991 :8496–8502, 1991.
- [75] B.D. Fahlman and A.R. Barron. Substituent effects on the volatility of metal  $\beta$ -diketonates. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 10 :223 – 232, 2000.
- [76] M. Leskelä, H. Mölsä, and L. Ninistö. Chemical vapour deposition of high-T<sub>c</sub> superconducting films. *Superconductor Science Technology*, 6 :627 – 656, 1993.
- [77] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, and J. P. Sénateur. Magneto-resistant La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> films by pulsed injection metal organic chemical vapour deposition : effect of deposition conditions, substrate material and film thickness. *Thin Solid Films*, 413 :32 – 40, 2002.
- [78] A. Abrutis, J. P. Sénateur, F. Weiss, V. Bigelyte, A. Teiserski, V. Kubilius, V. Galindo, and S. Balevicius. High quality YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films grown on LaAlO<sub>3</sub> by single source pulsed metalorganic chemical vapour deposition. *Journal of Crystal Growth*, 191 :79 – 83, 1998.
- [79] C. Dubourdieu, J. P. Sénateur, and F. Weiss. *Crystal growth in thin solid films : control of epitaxy*, chapter Metalorganic chemical vapour deposition of oxide films and multilayers, pages 169 – 206. Research Signpost, 2002.

- [80] V. Galindo, J. P. Sénateur, A. Abrutis, A. Teiserskis, and F. Weiss. High quality  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$  multilayers grown by pulsed injection MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 208 :357 – 364, 2000.
- [81] F. Weiss, J. Lindner, J. P. Sénateur, C. Dubourdieu, V. Galindo, M. Audier, A. Abrutis, M. Rosina, K. Fröhlich, W. Haessler, S. Oswald, A. Figueras, and J. Santiso. Injection MOCVD : ferroelectric thin films and functional oxide superlattices. *Surface and Coatings Technology*, 133 - 134 :191 – 197, 2000.
- [82] I. M. Watson, M. P. Atwood, and S. Haq. Investigations of barium beta diketonate complexes used in chemical vapour deposition of high- $T_c$  oxide films. *Superconductor Science and Technology*, 7 :672 – 680, 1994.
- [83] H. Busch, A. Fink, A. Müller, and K. Samwer.  $\beta$ -diketonate precursors for the chemical vapour deposition of  $\text{YBaCuO}$ . *Superconductor Science Technology*, 6 :42 – 45, 1993.
- [84] Y. Gao, T. Tran, and P. Alluri. Isotopic study of metalorganic chemical vapour deposition of  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  films on Pt. *Applied Physics Letters*, 75(3) :415 – 417, 1999.
- [85] J. Zhang, R.A. Gardiner, P.S. Kirlin, R.W. Boerstler, and J. Steinbeck. Single liquid source plasma-enhanced metal chemical vapor deposition of high-quality  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films. *Applied Physics Letters*, 61(24) :2884–2886, 1992.
- [86] A. C. Jones. MOCVD of electroceramic oxides : A precursor manufacturer’s perspective. *Chemical Vapour Deposition*, 4 :169 – 179, 1998.
- [87] A. El Bouchikhi, P. Papet, A. Haidoux, and E. Philippot.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  thin films prepared by pyrosol process. *Thin Solid Films*, 268 :13 – 17, 1995.
- [88] J. D. Hemry, M. C. Weinberg, and D. R. Uhlmann. Lithium borate gel films prepared from aqueous solution. *Journal of Material Science*, 33 :3853 – 3858, 1998.
- [89] Nguyen Dang Huy, S. Badilescu, Y. Djaoued, F. E. Girouard, and G. Bader. Preparation and characterisation of lithium metaborate thin films obtained by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 286 :141 – 145, 1996.

- [90] Y.S. Cho, S.-I Cho, H.-K Ryu, J.S. Heo, D.H Lee, and S.H. Moon. Thermal decomposition mechanism of bis(dipivaloylmethanato)strontium compounds containing glyme adducts. *Journal of the Electrochemical Society*, 150 :F11 – F19, 2003.
- [91] S.-M. Yun, H.-Y. Chang, M.-Ms. Kang, and C.-K. Choi. Low dielectric constant cf/siof composite film deposition in a helicaon plasma reactor. *Thin Solid Films*, 341 :109–111, 1999.
- [92] Y. Pihosh. Composite  $\text{SiO}_x$ /hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of  $\text{SiO}_2$  and polyethylene or poly propylene. *Vacuum*, article in press, corrected proof, 2006.
- [93] K. Kim, D. Kwon, and G.S. Lee. Properties of low dielectric constant fluorinated silicon oxide films perpared by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin SolidFilms*, 332 :369–374, 1998.
- [94] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, and M. Rekas. Structural properties of  $\text{Li}_2\text{CO}_2$ - $\text{BaCO}_3$  system derived from IR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 596 :151 – 156, 2001.