



**HAL**  
open science

# Caractérisation, modélisation et synthèse de films minces de nitrure de bore (BN) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Morad Eliaoui

► **To cite this version:**

Morad Eliaoui. Caractérisation, modélisation et synthèse de films minces de nitrure de bore (BN) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2006. Français. NNT : 2006METZ005S . tel-01752473

**HAL Id: tel-01752473**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752473>**

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>



# THÈSE

présentée par

**Morad ELIAOUI**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DES UNIVERSITES DE METZ ET DE FES**

en physique

Spécialité : Plasma, Optique et Matériaux

**CARACTERISATION, MODELISATION ET SYNTHÈSE DE FILMS  
MINCES DE NITRURE DE BORE (BN) PAR DEPOT CHIMIQUE  
EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA (PECVD)**

*Soutenue le 17 juin 2006 devant le jury*

Rapporteurs :

<b>M. ADDOU</b>	Professeur de l'enseignement supérieur, Université Ibn Tofaïl Kénitra
<b>A. DJOUADI</b>	Professeur, LPCM, IMN, Université de Nantes
<b>T. LAMCHARFI</b>	Professeur de l'enseignement supérieur, FST-USMBA, Fès

Examineurs :

<b>E. ABARKAN</b>	Professeur de l'enseignement supérieur, FST-USMBA, Fès
<b>A. AHAITOUF</b>	Professeur de l'enseignement supérieur, FST-USMBA, Fès (Co-Directeur de thèse)
<b>A. BATH</b>	Professeur LMOPS, Université de Metz (Co-Directeur de thèse)
<b>M. FLIYOU</b>	Professeur de l'enseignement supérieur, ENS Marrakech (Président)
<b>P. THEVENIN</b>	Maître de conférences, LMOPS, Université de Metz (Co-Encadrant de thèse)



# Remerciements

Le travail présenté dans ce document est le résultat d'une collaboration scientifique dans le cadre d'une co-tutelle de thèse entre le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMPOS) de l'Université Paul Verlaine de Metz (UPV), et le Laboratoire Signaux Systèmes et Composants (LSSC) de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de Fès.

Je tiens à remercier M. El Hossain Abarkan, Professeur à la FST de Fès, et M. Armand Bath, Professeur à l'UPV de Metz, qui ont mis en place une Action Intégrée. Et je remercie également le comité Franco-Marocain pour le soutien financier qu'il a apporté à ce travail dans le cadre de l'Action Intégrée, ainsi que celui du laboratoire LMOPS sous la direction de M. Marc Fontana

J'ai eu le plaisir d'être encadré pendant ces années de thèse par Messieurs Philippe Thévenin, Maître de conférences à l'UPV de Metz, Ali Ahaitouf Professeur à la FST de Fès, et Armand Bath, mes directeurs de thèse, qui ont su me guider. Je tiens à remercier Philippe et Ali pour leur soutien, leur investissement et la patience dont ils ont su faire preuve à mon égard, et en particulier pendant la rédaction de ce manuscrit.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Mohammed Addou, Professeur à l'Université de Kénitra, Mohamed-Abdou Djouadi, Professeur à l'Université de Nantes, et Tajedine Lamcharfi, Professeur à la FST de Fès, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'en être les rapporteurs. Je tiens également à remercier M. El Hossain Abarkan pour sa participation à mon jury, ainsi qu'à M. Mohammed Fliyou, Directeur de l'ENS de Marrakech, qui m'a fait l'honneur de le présider.

J'aimerais également remercier M. Arturo Lousa de l'Université de Barcelone pour son aide précieuse qui m'a permis d'avancer largement dans mon travail de recherche, je garderais un très bon souvenir des moments passés en sa compagnie

Pour finir, je remercie l'ensemble des membres du LMOPS et LSSC que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de ces quatre années, et qui ont su rendre ces années très riches personnellement et scientifiquement

Et enfin, je tiens particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance à ma mère, mes frères et mes soeurs, et toute ma famille, pour la confiance et les encouragements qu'ils m'ont témoignés, et du soutien financier qu'ils m'ont apporté, aide sans laquelle ce travail n'aurait pas pu se dérouler dans de bonnes conditions.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Généralités sur le BN**

I- Introduction.....	11
I-1- Structure du nitrure de bore.....	11
I-1-1- Nitrure de bore hexagonal et rhomboédrique.....	11
I-1-2- Nitrure de bore cubique et wurtzite.....	11
I-2- Applications du nitrure de bore.....	13
II- Le dépôt de films minces de BN.....	14
II-1- Dépôt physique en phase vapeur.....	14
II-1-1- Conditions de synthèse de films minces de BN par dépôt physique.....	16
II-2- Les modèles de la synthèse du c-BN par voies physiques.....	17
II-2-1- Modèle de la contrainte statique.....	18
II-2-2- Modèle de la contrainte dynamique.....	18
II-2-3- Modèle de la subplantation (The Subplantation model).....	18
II-2-4- Modèle de la pointe thermique.....	19
II-3- Dépôt chimique.....	19
II-3-1- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....	19
II-3-2- CVD par torche plasma ‘ plasma jet CVD’.....	20
II-4- Structures des films contenant le nitrure de bore cubique.....	21
III- Conditions de synthèse de c-BN.....	22
III-1- Le bombardement ionique.....	22
III-2- Effets du fluor et de l’hydrogène.....	24
III-3- Effet de la température.....	25
III-4- Adhérence des films.....	25
IV- Conclusion.....	27

## **Chapitre II : Dépôt par PECVD de films de BN, et caractérisation IR**

I- Le réacteur de dépôt PECVD micro-ondes.....	33
I-1- Source micro-ondes.....	33
I-2- Porte substrats.....	35
I-3- Lignes de gaz, et précurseurs.....	36
I-4- Autopolarisation du porte échantillon.....	37
I-5- Procédure expérimentale de dépôt.....	38
II- Mesure par sonde de Langmuir.....	40
II-1- Dispositif expérimental.....	40

II-1-1- Analyse de la composante ionique, densité ionique, potentiel plasma.....	43
II-1-2- Influence de la pression de travail sur la densité ionique .....	45
II-1-3- Influence de la puissance micro-ondes sur la densité ionique .....	46
II-1-4- Influence de la composition du mélange plasmagène Ar/N <sub>2</sub> .....	47
II-1-5- Analyse du courant électronique, température et densité électroniques.....	48
II-2- Conclusion .....	53
III- Caractérisation des films par spectroscopie infra-rouge.....	54
III-1- Descriptif de l'appareil .....	54
III-2- Modes de vibration de h-BN .....	55
III-3- Analyse des spectres IR des films de BN .....	57
III-3-1- Effet Berreman .....	59
III-3-2- Isotropie dans le plan.....	61
III-4- Etude des conditions de synthèse .....	62
III-4-1- Influence de la pression dans le barboteur .....	63
III-4-2- Influence de la puissance plasma .....	64
III-4-3- Influence de l'autopolarisation .....	65
III-4-4- Dépôts en polarisation continue .....	69
IV- Conclusion .....	71

## **Chapitre III : Transmission optique de films minces : modélisation et analyse**

I- Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu anisotrope :.....	77
I-1- Equations de Maxwell.....	77
I-2- Equation d'onde et onde plane .....	78
I-3- Tenseur diélectrique .....	79
I-4- Ellipsoïde des indices dans un milieu anisotrope uniaxe .....	80
II- Réfraction dans un milieu anisotrope uniaxe .....	81
II-1- Loi de réfraction (lois de Snell-Descartes) .....	81
II-2- Calcul de l'indice de réfraction dans un milieu anisotrope uniaxe.....	83
II-3- Calcul de l'angle de réfraction $\theta_{2i}$ .....	87
II-4- Calcul de l'angle de double réfraction $\rho$ .....	88
II-5- Indice du rayon .....	92
II-6- Coefficients de Fresnel .....	93
II-6-1- Lumière polarisée P .....	93
II-6-2- Lumière polarisée S .....	96
III- Calcul de la transmission IR dans les films de h-BN .....	96
III-1- Fonction diélectrique effective d'un film texturé (modèle de Schubert).....	96
III-2- Calcul du spectre de transmission : Etapes de calcul et algorithme .....	100
III-2-1- Modèle optique.....	100
III-2-2- Etapes de calcul de la transmission .....	102
Algorithme de calcul de la transmission .....	104
III-2-3- Simulation et ajustement des spectres expérimentaux .....	105
III-2-4- Ajustement des spectres expérimentaux :.....	106
III-2-5- Paramètres optiques du milieu.....	107
III-2-6- Effet des amortissements.....	110
III-2-7- Effet de la taille des cristallites.....	111
III-2-8- Effet de la résolution de l'appareil .....	115

III-2-9- Dispersion de l'orientation des cristallites autour de l'angle de texturation..	116
III-2-10- Conclusion.....	118
III-3- Calcul itératif.....	118
III-3-1- Etapes de calcul.....	119
III-3-2- Polarisation P.....	121
III-3-3- Polarisation S.....	123
III-3-4- Ajustement des spectres .....	123
III-4- Conclusion.....	125
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>127</b>
<i>Annexes.....</i>	<i>129</i>



# **Introduction générale**

Le nitrure de bore existe sous deux structures cristallographiques, d'une part la forme hexagonale (h-BN), et d'autre part la forme cubique (c-BN). Cette dernière est la phase dense, et elle possède des propriétés extrêmes du point de vue thermique, optique, électrique ou mécanique. Ceci en fait un matériau potentiellement intéressant pour de nombreuses applications technologiques. Sa synthèse sous forme de couche mince, peut être obtenue essentiellement par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD), et depuis peu également par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La présence, et le contrôle précis, d'un bombardement ionique lors du dépôt apparaît être un critère essentiel à la synthèse de la phase cubique, tel qu'il a pu être établi avec les méthodes de dépôt PVD. Cependant l'accumulation de contraintes résiduelles dans les films cause leur délamination, et limite de ce fait les épaisseurs atteignables à des valeurs de l'ordre de 100 nm, sans que des recuits ou des dépôts multicouches n'aient pu y apporter d'amélioration notable. Par contre, les techniques de dépôt chimiques, même si elles font aussi appel au bombardement ionique, semblent permettre de déposer des films faiblement contraints, autorisant d'atteindre des épaisseurs beaucoup plus importantes. De façon générale, il est établi que les dépôts de nitrure de bore cubique sont constitués d'une succession de trois couches, avec une couche inférieure de h-BN amorphe, suivie d'une couche de h-BN texturée, et enfin du film contenant du c-BN et du h-BN dans des proportions variables. Cette dernière ne peut croître que si l'axe c des cristallites constituant la couche intermédiaire de h-BN, présentent une orientation préférentielle parallèlement à la surface du plan de l'échantillon.

Dans ce travail, je me suis consacré à l'étude des conditions de synthèse de films minces de BN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, et à la caractérisation des films par spectroscopie infra rouge. Cette étude s'intéresse en particulier aux conditions d'apparition de la phase cubique, et le contrôle et la connaissance de l'orientation de ces cristallites de h-BN est donc un paramètre primordial pour parvenir à cet objectif. Ce document est structuré en trois parties, avec un premier chapitre traitant des généralités, et de deux chapitres expérimentaux.

Dans le premier chapitre, qui rassemble les données bibliographiques nous décrivons les généralités sur le nitrure de bore, ses propriétés, ses techniques de synthèse. Nous nous intéressons en particulier aux méthodes de dépôt chimiques, et aux conditions de synthèse de c-BN.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du réacteur de dépôt assisté par plasma micro-onde, aux conditions de synthèse explorées, et à la caractérisation par spectroscopie infra rouge des films. Il comporte une étude des propriétés du plasma réalisée par mesures par sonde de Langmuir, et traite en particulier de l'influence du signal radio fréquence appliqué au porte substrat, lequel est utilisé pour contrôler le bombardement ionique lors des dépôts. L'analyse des spectres infra rouges a permis de mettre en évidence que les conditions de dépôt ont une forte influence sur la la morphologie des films de BN.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à la modélisation de la transmission optique des films, et à la détermination des paramètres optiques de h-BN. Il commence par un rappel sur la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu anisotrope uniaxe, puis traite des méthodes de calcul des différentes grandeurs entrant dans le calcul des spectres de transmission. La mise en équation repose sur la modélisation d'une lame mince à faces parallèles, et la réponse du film fait appel à l'expression de sa fonction diélectrique, laquelle a été modélisée, d'une part au moyen d'un modèle de la littérature (Schubert et al), et d'autre part grâce à un modèle itératif que nous avons développé. Dans ce chapitre le calcul et l'ajustement des spectres en transmission par ces deux modèles sera présenté, ainsi que la comparaison des paramètres d'ajustement obtenus au cours de ce travail avec ceux de la littérature.

# ***Chapitre I***

## ***Généralités sur le BN***



## I- Introduction

Le nitrure de bore (BN) est un composé binaire constitué par les deux éléments qui encadrent le carbone (C) dans le tableau périodique, le bore (B) et l'azote (N). Il existe sous deux formes génériques de manière analogue au cas du carbone suivant que les orbitales atomiques subissent une hybridation de type  $sp^2$  ou bien  $sp^3$ . Cette dernière conduit à une structure plus dense avec des propriétés semblables à celles du carbone diamant, et potentiellement très intéressante du point de vue technologique.

### I-1- Structure du nitrure de bore

#### I-1-1- Nitrure de bore hexagonal et rhomboédrique

Dans le cas de l'hybridation  $sp^2$ , le nitrure de bore est constitué par un empilement de plans hexagonaux dans lesquels chaque atome de bore (d'azote) est lié à trois atomes d'azote (de bore) par des liaisons covalentes. Par contre la liaison entre les plans est de type Van der Waals, et du fait de sa faiblesse relative, elle offre une direction de déformation préférentielle parallèlement aux plans, et explique aussi le caractère anisotrope uniaxe de ce composé. Il existe deux séquences d'empilement cristallins possibles, auxquelles correspondent d'une part la phase hexagonale, et d'autre part la phase rhomboédrique.

Dans la structure hexagonale, la séquence des plans cristallins est de type ABAB (fig. 1-a). Parmi ses principales propriétés, on peut citer une forte résistivité électrique de l'ordre de  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $20^\circ\text{C}$ , une bonne conductivité thermique, une grande inertie chimique, une grande stabilité à l'oxydation, et une haute température de fusion de l'ordre de  $2800^\circ\text{C}$ .

Dans le cas de la structure rhomboédrique, l'empilement des plans cristallins est de type ABCABC (fig. 1-b).

#### I-1-2- Nitrure de bore cubique et wurtzite

Le nitrure de bore cubique cristallise dans la structure zinc-blende (fig. 2-a) où les atomes d'azote forment un réseau cubique à faces centrées, à l'intérieur duquel les atomes de bore se logent dans les sites tétraédriques. Les orbitales électroniques de chacune des deux espèces subit une hybridation de type  $sp^3$ , les atomes de bore (azote) étant reliés à quatre

atomes d'azote (bore) par des liaisons covalentes partiellement ioniques. Ce composé présente une très grande dureté, il est transparent dans le visible et l'infrarouge, il possède une large bande interdite indirecte (de l'ordre de 6,4 eV), ainsi qu'une haute température de fusion, une bonne inertie chimique, et une conductivité thermique élevée (voir tableau 1), trois fois plus importante que celle du cuivre à température ambiante [1].

Le nitrure de bore wurtzite est une autre structure cristalline du BN avec une hybridation de type  $sp^3$  des orbitales électroniques. Celle ci peut être décrite comme étant constituée de deux réseaux hexagonaux compacts formant un empilement de type ABAB

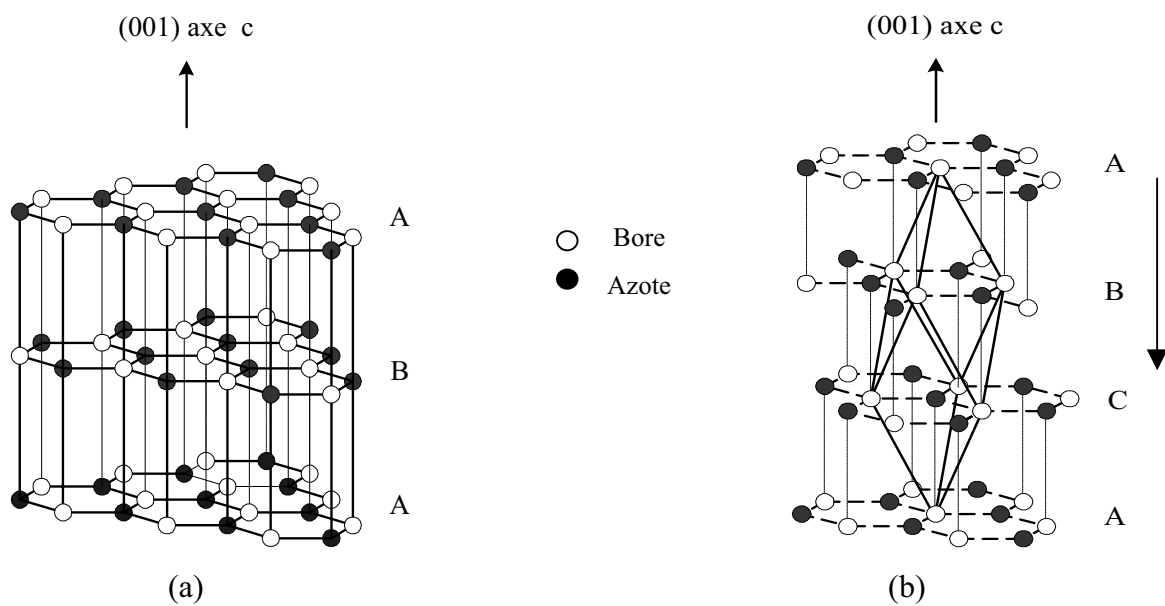


Figure 1 : Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal (a) et rhomboédrique (b).

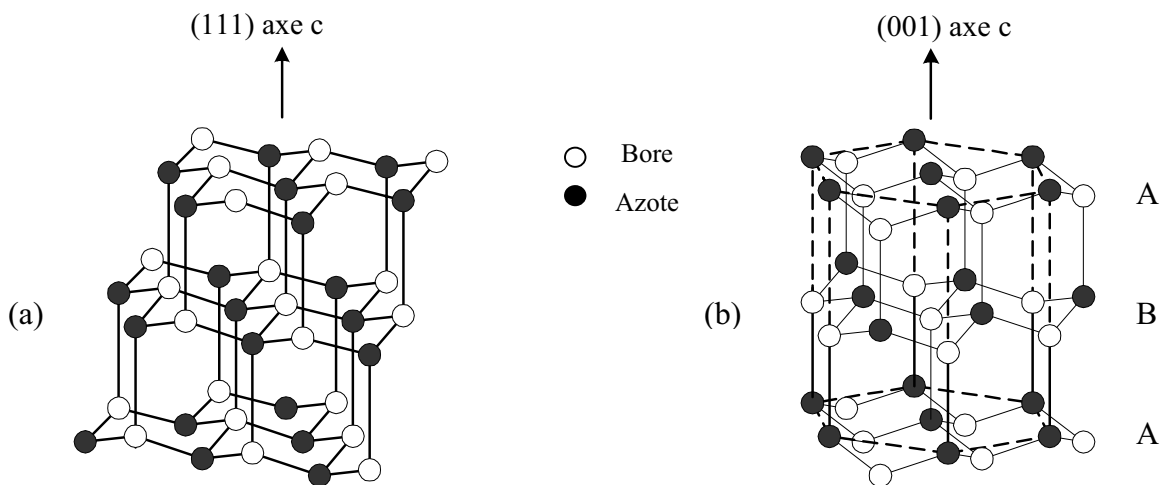


Figure 2 : Structure cristalline du nitrure de bore cubique (a) et wurtzite (b).

	Structure cristalline	hexagonal	cubique	
Propriétés thermiques	Conductivité thermique ( $W.cm^{-1}.K^{-1}$ )	0,625/ <u>0,017</u>	9 à 13	
	Coefficient de dilatation thermique ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ , à 400 $^\circ C$ )	2,7/ <u>3,7</u>	4,8	
	Point de fusion (K)	2800	> 2975	
	Stabilité à l'oxydation ( $^\circ C$ )	>1000 $^\circ C$	1200	
	Graphitisation ( $^\circ C$ )		$\geq 1500$	
Propriétés optiques	Transparence	Vis-IR	UV-Vis-IR	
	Indice de réfraction (5893 Å)	2,13/ <u>1,65</u>	2 - 2,12	
	Bande Interdite	Transition	Indirecte	Indirecte
		Gap (eV)	3,2-5,9	6,1 – 6,6
Propriétés mécaniques	Vitesse acoustique ( $10^3 m.s^{-1}$ )	$\sim 3 - 6$	$\sim 4 - 15$	
	Dureté ( $kg.mm^{-2}$ )	1000	4000 – 5000	
	Module de Young (GPa)	34/ <u>87</u>	712	
Propriétés physico-chimiques	Paramètres de maille a (Å)/c (Å)	2,494/ <u>6,66</u>	3,615	
	Longueur de liaison (Å)	1,45	1,57	
	Masse volumique ( $g/cm^3$ )	2,271	3,45	
	Ionicité	0,25 (1)	0,25	
	Stabilité chimique	inerte	Inerte	
Propriétés électriques	Résistivité (à 20 $^\circ C$ ) ( $\Omega.cm$ )	$10^{13}$	$10^{10}$	
	Constante diélectrique (à 1 MHz)	2,7 - 7,7	5,6 - 7	
	Tension de rupture ( $\times 10^6 V.cm^{-1}$ )	5 - 7	1	
	SC Dopants	n	-	Si, S, K,C
		p		Be, Mg

Tableau 1: Propriétés physiques du BN. Il est à noter que les propriétés de la phase hexagonale sont anisotropes. Quand deux valeurs sont indiquées, celle soulignée est relative à la direction suivant l'axe c et celle non soulignée correspond à la direction perpendiculaire à cet axe.

## I-2- Applications du nitrure de bore

Le nitrure de bore présente un ensemble de propriétés physico-chimiques extrêmes, ce qui en fait un candidat très intéressant pour des applications diverses, en électronique, en optique et en mécanique. On peut en citer par exemple:

- Nitrure de bore hexagonal: C'est un très bon isolant électrique et un bon conducteur thermique. Il peut être utilisé comme un isolant pour les composants de puissance, ou pour la

réalisation de capacités MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur), ou encore comme source de dopage pour la réalisation de jonction p-n sur Si [2]. Grâce à sa forte conductivité thermique, il peut être utilisé comme radiateur en microélectronique.

- Nitride de bore cubique: il possède des propriétés comparables à celle de h- BN, en plus, il est caractérisé par sa forte dureté. En effet, sur l'échelle comparative de Mohs, il est classé juste après le diamant avec une dureté de 9,5 alors que celle du diamant est de 10. Cette dureté lui autorise une utilisation dans des applications de protection contre l'usure ou la corrosion [3]. Il peut servir à la réalisation d'outils de coupe et d'usinage à grande vitesse des métaux ferreux, et contrairement au diamant il ne réagit pas avec les alliages ferreux même à des températures de l'ordre de 1500-1600 K. En raison de sa transparence dans l'infrarouge, il peut servir comme revêtement de protection pour les éléments optiques. Sa large bande interdite peut être mise à profit dans la fabrication d'émetteurs dans l'ultraviolet mais aussi comme détecteur sensible aux ultraviolets lointains. Le c-BN peut être dopé n avec du silicium ou p avec du béryllium, et tout comme le h-BN, il peut être envisagé de l'utiliser pour réaliser des composants d'électronique à haute température et de puissance [2].

## II- Le dépôt de films minces de BN

Les deux phases de nitride de bore peuvent être synthétisées sous forme de grains, le h-BN pouvant être obtenu par voie gazeuse à température élevée ( $T \geq 1000$  K) et à basse pression ( $P \leq 1000$  kPa), tandis que le c-BN ne peut lui être obtenu qu'à haute température ( $T \geq 2000$  K) et à haute pression ( $P \sim 10$  GPa) [4, 5]. La synthèse de films peut être obtenue soit par dépôt physique en phase vapeur, soit par dépôt chimique en phase vapeur.

### II-1- Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consiste à produire par méthode physique un flux d'atomes, et à les faire réagir sur un substrat, afin de synthétiser le composé souhaité. Les méthodes mises en jeu font appel dans ce cas, soit à la pulvérisation, soit à l'évaporation, ou de manière similaire à la sublimation. Dans tous les cas, il s'agit d'un dépôt sous vide poussé ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  Torr), le libre parcours moyen des atomes devant être de plusieurs centimètres au moins, et en tout cas supérieur à la distance de la



source au substrat, afin qu'ils puissent l'atteindre et s'y déposer. Parmi les techniques PVD, on peut distinguer trois familles de dépôt différentes, d'une part la pulvérisation ionique, d'autre part l'évaporation assistée (ou non) par faisceau d'ions (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition), et enfin le dépôt par ablation laser, dont nous rappelons brièvement les principes ci-dessous.

Le dépôt par pulvérisation consiste à pulvériser la cible constituée du matériau à déposer, en la bombardant par un faisceau d'ions énergétiques. Les atomes éjectés se déposent sur le substrat qui sert de support au film déposé (figure 3). Les ions bombardant la cible sont extraits d'un plasma, c'est à dire un milieu ionisé et globalement neutre, formé d'un mélange d'ions positifs et négatifs ainsi que d'atomes neutres et des électrons. L'entretien du plasma doit être assuré par un signal électrique appliqué à l'ensemble cible/substrat, et il peut être soit continu (DC), soit radiofréquence (RF). Dans le cas d'une cible isolante, l'emploi d'une tension RF est à préférer afin d'éviter les effets de charge de la cible, ce qui entraîne une modification des conditions de la pulvérisation. Un champ magnétique perpendiculaire au système cible-substrat peut également être ajouté, ce qui accroît la trajectoire des électrons (orbitale circulaire ou lieu d'un trajet rectiligne), et donc augmente la probabilité de collisions, et finalement la densité du plasma (taux d'ionisation).

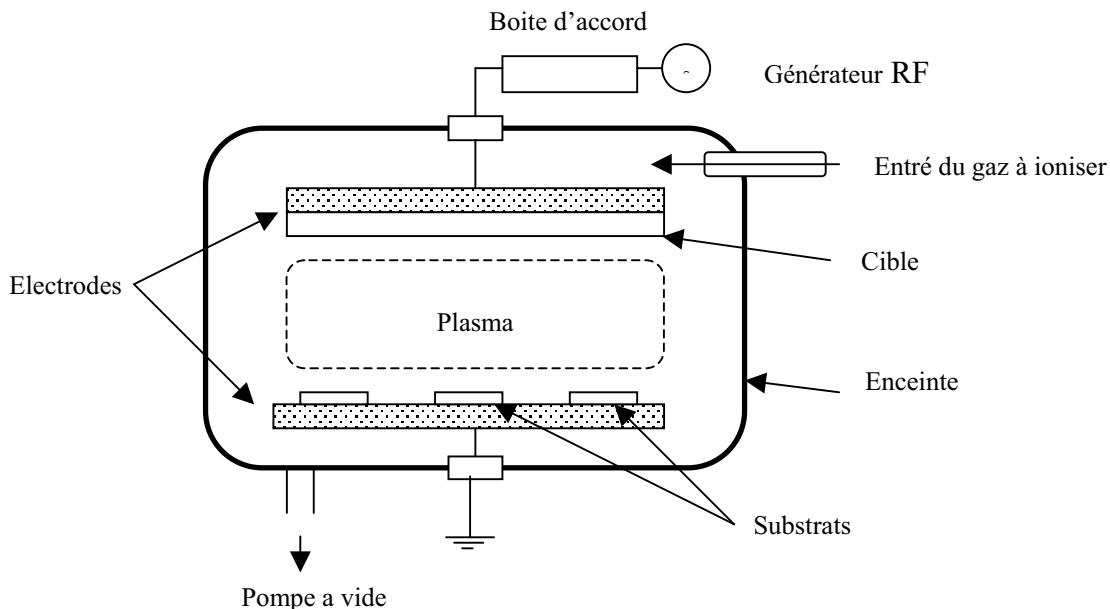


Figure 3: Principe de la pulvérisation RF

La méthode de dépôt IBAD quant à elle consiste à évaporer la cible par canon à électrons ou par effet Joule et à bombarder le substrat en même temps par un faisceau d'ions d'argon et d'azote (fig.4). Il existe plusieurs source à ions, et dans le cas de la synthèse du BN, la source de type Kauffman [6] est couramment utilisée. Avec cette technique un bon contrôle du flux d'ion et d'atomes, ainsi que l'angle d'incidence des ions sur le substrat sont obtenus.

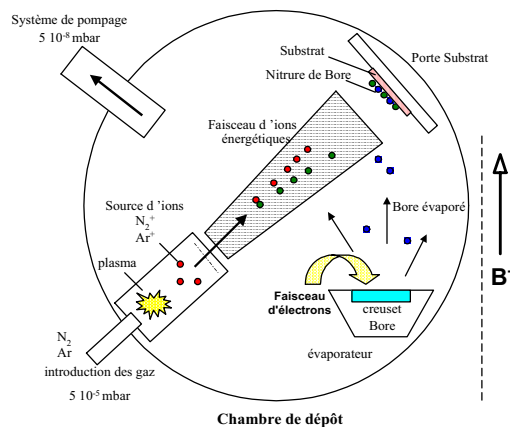


Figure 4: Représentation schématique d'un bâti de dépôt par IBAD

Le dépôt par ablation laser consiste quant à lui à évaporer la cible par un faisceau de photon émis par un laser de forte puissance, et avec une longueur d'onde compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer, les éléments vaporisés se déposent sur le substrat disposé en regard de la cible. Le substrat peut être bombardé par des ions provenant d'une source à ions de type Kaufman [7] ou par application d'un signal continu ou radiofréquence [8] entre le système cible/substrat.

### II-1-1- Conditions de synthèse de films minces de BN par dépôt physique

Avec ces techniques PVD, une proportion de plus de 90% de c-BN a pu être obtenue dans les films de nitride de bore [9-11], cependant leur faible adhérence, constitue un obstacle à leur utilisation. Avec ces méthodes, pour des épaisseurs de films de l'ordre de 100 nm, un décollement total ou partiel se produit. En effet le bombardement ionique nécessaire à la formation de la phase dure, produit des contraintes résiduelles, qui provoquent sa délamination (décollement).

Expérimentalement il a été observé que le nitrure de bore cubique ne se dépose pas directement sur le substrat (fig. 5), mais qu'il se dépose d'abord une sous couche amorphe de nitrure de bore hexagonal, suivie d'une couche de h-BN texturée où les cristallites admettent une orientation préférentielle de leur axe optique parallèlement au substrat [10, 12, 13], puis par-dessus croît une couche riche en c-BN.

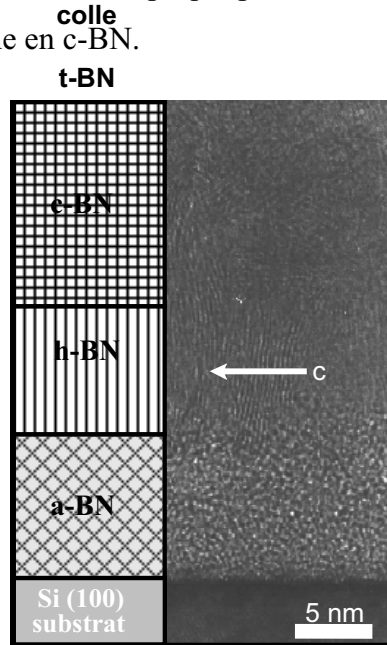


Figure 5: Structure des films de nitrure de bore contenant la phase cubique. Film déposé par pulvérisation triode [14]

## II-2- Les modèles de la synthèse du c-BN par voies physiques

Dans la période de 1992 à 1996 plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude et la compréhension des mécanismes régissant la nucléation et la croissance des films de nitrure de bore cubique. L'analyse des données expérimentales a permis d'établir que cinq paramètres gouvernent la synthèse de ce matériau, à savoir, le rapport ( $F_i/F_B$ ) du flux ionique ( $F_i$ ) au flux d'atome de bore déposé ( $F_B$ ), l'énergie, la masse, et l'angle d'incidence des ions, et la température du substrat. Ces paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres, et permettent de quantifier l'énergie cédée par bombardement, et de la distinguer de l'énergie moyenne cédée par un ion individuel. Sur la base de ces résultats quatre principaux modèles ont été développés, celui de la contrainte statique (ou contrainte compressive), celui de la contrainte dynamique, celui de subplantation, et celui de la pointe thermique.

### **II-2-1- Modèle de la contrainte statique**

Le bombardement ionique que subit la couche au cours de dépôt génère des contraintes compressives dues à la densification du film, cette dernière étant induite par la formation des défauts interstitiels. McKenzie et al [15] ont suggéré que le c-BN ne peut se former que si les contraintes induites l'amènent dans la région d'existence de la structure cubique dans le diagramme de phase. En se basant sur les études effectuées sur le carbone, il a été estimé que le seuil nécessaire au passage de la phase hexagonale à la phase cubique est de 3 GPa [16].

### **II-2-2- Modèle de la contrainte dynamique**

Mirkarimi et al. [17] ont développé ce modèle basé sur la dynamique des contraintes générées par le bombardement ionique de la surface de dépôt au cours de la croissance. Ils considèrent que deux processus contrôlent leur dynamique. Le premier, est la concentration en défauts interstitiels et en lacunes, ce qui induit une contrainte instantanée provoquée par la différence de leurs concentrations. Le deuxième est le temps de relaxation volumique associée aux interstitiels et aux lacunes, et comme ceux ci sont différents même si leurs concentrations sont égales, ceci induit une contrainte dynamique non nulle. Mirkarimi et al. [17] ont établi par simulation que cette contrainte dynamique est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de mouvement des ions.

### **II-2-3- Modèle de la subplantation (The Subplantation model)**

Le bombardement par des ions énergétiques (de quelques centaines d'électrons-volts) provoque un déplacement des atomes dans les sous-couches inférieures du film, ceci est dû aux collisions en cascade par les ions énergétiques qui ont réussi à y pénétrer. Ce déplacement induit une densification locale du film et la formation de sites interstitiels, cette modification locale produisant une transition de phase de  $sp^2$  en  $sp^3$ .

D'après Roberston [18] la formation de c-BN est due principalement à la subplantation indirecte qui donne lieu à une augmentation de la densité des sites interstitiels et des lacunes avec un rendement très élevé par rapport à la subplantation directe (ou pénétration directe) qui augmente seulement la densité des sites interstitiels.

#### **II-2-4- Modèle de la pointe thermique**

Le bombardement ionique provoque des cascades de collisions qui conduisent à une accumulation de défauts et à un échauffement local sur près de 1 nm. Dans cette zone la température locale peut atteindre quelques milliers de degré Celsius, et la pression peut atteindre des valeurs supérieures à 10 GPa. Ces conditions sont maintenues pendant une durée de l'ordre de la picoseconde. Dans ces conditions, il peut se produire une transition de phase, de la phase  $sp^2$  à la phase  $sp^3$ .

#### **II-3- Dépôt chimique**

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur consistent quant à elles à faire réagir chimiquement des précurseurs gazeux à la surface d'un substrat chauffé pour obtenir le matériau solide souhaité. Si le précurseur est sous forme gazeuse à température ambiante, alors il est simplement introduit dans le réacteur, et s'il est solide il faut l'amener à son point de fusion, et il est amené ensuite dans le réacteur par barbotage d'un flux d'un gaz vecteur. Dans la CVD conventionnelle, une haute température est indispensable pour décomposer le précurseur et activer les réactions chimiques, généralement supérieure ou égale à 800°C. Les dépôts de BN ont reposé soit sur l'emploi d'une source unique contenant à la fois le bore et l'azote, tel que la borazine  $B_3N_3H_6$  [19], B-trichloroborazine  $B_3N_3H_3Cl_3$ , ou encore le tris(diméthylamino)borane, TDMAB  $B[N(CH_3)_2]_3$  [20], soit d'un mélange gazeux contenant le bore et l'azote, tel que du  $NH_3$  avec du  $B_2H_6$  [21], avec du  $BCl_3$  [22, 23], avec  $BF_3$  [24], ou encore avec du  $BBr_3$  [25]. De la sorte seul le h-BN a pu être synthétisé, et pour obtenir du c-BN il est apparu qu'il était nécessaire de bombarder l'échantillon, lors du dépôt, par un faisceau d'ions.

##### **II-3-1- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)**

L'avantage qu'apporte la PECVD par rapport à la CVD conventionnelle, est que la présence du plasma autorise de travailler à des températures de dépôt plus basses. En effet, celui-ci constitue un apport d'énergie dans le réacteur, ce qui permet d'activer les réactions chimiques. Il s'y forme une très grande variété d'espèces chimiques, des ions positifs et négatifs, des radicaux libres, des électrons, des atomes énergétiques et aussi des métastables. Toutes ces espèces peuvent interagir aussi bien entre elles, qu'avec la surface du substrat,

donnant naissance au matériau voulu. L'entretien du plasma, repose soit sur l'usage d'une tension continue, soit d'une tension variable radio fréquence (13,56 MHz) ou bien micro-onde (2,45 GHz). L'addition d'une polarisation sur le porte substrat permet d'assurer le bombardement ionique de la surface de dépôt.

Avec la technique ICP-CVD (Inductively Coupled Plasma CVD), le plasma est entretenu grâce à un couplage inductif d'un signal RF à l'aide d'un enroulement sur une partie du réacteur en quartz. Cette technique a été utilisée avec succès dans la synthèse de c-BN avec des pressions de travail de l'ordre du mTorr [26-32], ainsi qu'avec des pressions de l'ordre de la centaine de Torr à haute température (>900°C) et avec un haut débit des gaz (300-600 sccm) [33].

La méthode de dépôt ECRCVD (Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Deposition), repose quant à elle sur l'excitation micro-onde à 2,45 GHz, en présence d'un champ magnétique de 875 Gauss, de sorte que les électrons entrent en résonance cyclotronique. Il est ainsi possible d'augmenter la densité du plasma (densité ionique de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) et de le confiner autour du porte substrat. L'ajout d'une polarisation du porte substrat permet de contrôler indépendamment la densité et l'énergie ionique. De la sorte, des films de c-BN ont pu être obtenus à basse température sur une large surface de dépôt [34, 35], et avec une réduction des contraintes résiduelles

Actuellement le précurseur le plus utilisé dans la synthèse de c-BN est le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  [27, 35, 36] car il se décompose facilement dans le plasma. On trouve aussi le trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$ , [37-39], trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ) [40-42], le  $\text{B}_6\text{H}_6$  [32] mélangé avec le méthane et dilué dans de l'hydrogène ou de l'argon, le triméthyle de bore ( $\text{BHN}(\text{CH}_3)_3$ ) [29, 43-45], et la borazine  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  [46]. En ce qui concerne les précurseurs métalorganiques on peut citer le borane-triéthylamine [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{BH}_3$ ], le borane-diméthylamine (BDMA) [47, 48], et le borane-ammonia  $\text{BH}_3\text{-NH}_3$  [26].

### II-3-2- CVD par torche plasma ' plasma jet CVD'

Récemment, des films ont été obtenus avec des épaisseurs records, de plus de 25  $\mu\text{m}$  et une taille de cristallites entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$ , avec une vitesse de dépôt de 0,3  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Ces performances ont été réalisées par dépôt CVD par torche plasma, avec une polarisation

continue (bias-assisted d.c. plasma-jet CVD) [33, 42, 49-51] en utilisant un mélange de gaz formé par Ar-N<sub>2</sub>-BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>. Une proportion de c-BN dépassant les 90% a été obtenue. Cette technique est caractérisée par la pression de travail qui est de l'ordre de 50 Torr et un flux de gaz très élevé par rapport aux autres techniques. Le flux d'argon et d'azote sont respectivement de 20, et de 15 litres par minute, le flux de BF<sub>3</sub> étant de 30 centimètre cube par minute (30 sccm), dilué à 10% dans de l'argon, et le flux d'hydrogène est de 10 à 17 sccm. Cependant, la haute température utilisée (800-1120°C) limite le domaine d'emploi de cette technique.

#### II-4- Structures des films contenant le nitrure de bore cubique

Une variation graduelle de l'orientation de l'axe optique des cristallites de h-BN [43] est observée en passant de la zone amorphe à la zone texturée, au niveau de l'interface BN amorphe et texturé, les cristallites admettent une orientation aléatoire puis l'axe c tend à s'orienter parallèlement au substrat au niveau de l'interface h-BN // c-BN [20, 35, 52]. Cette succession de structure de h-BN a été observée indépendamment de la technique utilisée. L'orientation des cristallites est fortement affectée par la polarisation [35], par la puissance plasma et même avec la température du substrat [36]. La taille et le nombre de cristallites de h-BN dépendent aussi des conditions de dépôt et même de leur durée. En effet Freudenstein et al. [53] ont observé que le nombre des cristallites formant le film se trouve réduit en même temps que la taille augmente, elle passe de 40 à 120 nm au bout de 16 minutes de dépôt.

La structure des couches intermédiaires dans les films c-BN synthétisés par torche plasma [51] est différente, l'axe optique des cristallites de h-BN n'est plus parallèle au substrat, mais incliné avec une orientation aléatoire, l'épaisseur de ces couches étant de l'ordre de 300 nm. Ceci peut être lié aux faibles contraintes avec ce type de technique. La taille des cristallites est grande. Ces couches présentent une structure colonnaire avec une hauteur de l'ordre de l'épaisseur du film. Dans la gamme de puissance plasma [4-5 kW] cette taille peut atteindre 300 à 800 nm et dans la gamme [6-10 kW] la surface est formée par de fines particules. Ceci est directement lié à la décomposition du BF<sub>3</sub> et de la vitesse de dépôt. L'épaisseur de la couche de h-BN dépend des techniques et paramètres de dépôt. Par technique CVD, cette épaisseur est de (50-100 nm) [53], elle dépasse les 150 nm avec la torche à plasma [51] ce qui est largement supérieur à celle obtenue avec PVD qui est de

l'ordre de 5-30 nm [53], néanmoins, une épaisseur de 10 nm était obtenue par Yang et al par ICP-CVD [54].

Une relation cristallographique 2:3 entre les paramètres de maille de h-BN et c-BN  $((0002)_{\text{h-BN}} // (111)_{\text{c-BN}})$  est généralement observée.

### III- Conditions de synthèse de c-BN

#### III-1- Le bombardement ionique

Indépendamment de la technique utilisée, la phase cubique ne peut être synthétisée que s'il y a bombardement ionique de la surface. Il existe un seuil d'apparition de la phase cubique auquel correspond une valeur de la polarisation du substrat ( $V_c$ ), au delà de laquelle la proportion en c-BN augmente dans les films de BN, jusqu'à atteindre un maximum auquel correspond une tension de polarisation  $V_m$  [29]. Au-delà de cette valeur, et selon les conditions de dépôt, deux comportements peuvent être observés, soit une croissance continue avec une proportion finie de la phase douce, soit l'amorce d'un régime de pulvérisation de la couche déposée et où aucun dépôt ne sera obtenu à la fin.

Dans le cas où le dépôt est assisté par plasma, deux types de dépôt sont à distinguer : un dépôt avec pulvérisation d'une cible solide (B, ou BN, ou  $B_4C$ ) [37] et un deuxième pour lequel le précurseur est en phase vapeur et où l'extraction des ions se fait par application au substrat d'un signal RF ou bien continu. L'énergie ionique est donnée par l'expression :

$$\langle E_i \rangle = k.e.(V_B + V_p) \quad (I.1)$$

Où  $V_B$  est le potentiel appliqué,  $V_p$  est le potentiel plasma,  $e$  est la charge d'un électron, et la valeur de  $k$  dépend de la pression de travail [55]. Elle est égale à 1 dans le cas où la pression est inférieure à  $7.5 \cdot 10^{-3}$  Torr, et égale à 0,5 pour des pressions supérieures à  $3 \cdot 10^{-2}$  Torr.

Pour les processus assistés par plasma, les énergies mises en évidence sont généralement inférieures à 300 eV [55]. Avec la technique ECR-CVD assistée par le fluor et sur un substrat de diamant, la polarisation peut atteindre de très faibles valeurs (-20 V) [56]. Ceci laisse penser que l'interaction chimique avec la surface est prédominante, et que la polarisation participe seulement ou essentiellement au transport des espèces chimiques vers le substrat.

Indépendamment de la technique utilisée, des efforts ont été entrepris afin de réduire la valeur de la tension de polarisation, ce qui permet à la fois de maîtriser et favoriser l'apparition de la phase dure et d'augmenter sa fraction dans le film, mais réduit aussi sa durée de vie. En effet,



un fort bombardement induit de fortes contraintes, et limite la taille des cristallites à quelques nanomètres [27]. Une solution consiste à augmenter la densité ionique. En effet, d'après le modèle de transfert de quantité de mouvement proposé par Kester et Messier [57], le seuil de la quantité de mouvement des ions incidents par atome de bore déposé est donné par:

$$\sum F(2m_i E_i)^{0,5} > 200(\text{eV uma})^{0,5} \quad (\text{I.2})$$

où  $m_i$  et  $E_i$  sont respectivement la masse et l'énergie des ions,  $F$  est le rapport du flux d'ion incident par atome de bore déposé.

D'après ce modèle, une faible énergie d'ion peut être compensée par une forte valeur de  $F$  autrement dit un fort courant ionique, ou une forte densité ionique. Une première solution consiste à augmenter la puissance plasma, en effet, il a été observé que la valeur de la polarisation favorisant une fraction maximale de c-BN se déplace alors vers des plus faibles valeurs [27]. Une deuxième solution consiste à travailler à plus forte pression (>50 Torr). Cependant, le terme  $F$  se trouve réduit vu que la densité des neutres augmente avec la pression. Une application d'un champ magnétique permet de contourner ce problème, en augmentant la densité et en gardant la même pression [27].

Dans la technique torche plasma utilisant le fluor, le type de la polarisation du substrat a aussi une influence sur la qualité des films et la proportion de c-BN [49]. En effet, la taille des cristallites est plus grande avec l'utilisation d'une polarisation continue qu'avec une polarisation RF. Cette taille dépend aussi de la fréquence RF appliquée, elle est plus grande avec une fréquence de 13,56 MHz qu'avec une fréquence de 400 kHz. Ceci est dû, d'une part à la large distribution en énergie ionique à basse fréquence, et d'autre part au fait qu'à 400 kHz, le c-BN est obtenu pour une polarisation dans la gamme de -140 à -160 V, alors qu'à 13,56 MHz elle n'est que de -50 à -60 V. Ceci induit nécessairement un bombardement ionique plus énergétique, et donc des tailles plus faibles.

La croissance du film est reliée à l'apparition d'atomes neutres de bore par décomposition de  $\text{BF}_3$  et du bombardement ionique de l'azote. Dans le cas d'une polarisation continue, la fenêtre d'obtention de c-BN est de -70 à -140 V. Au fur et à mesure que la polarisation croît, la proportion de cette phase croît et atteint un maximum à -85 V, puis elle décroît progressivement jusqu'à -140 V, où seule la phase hexagonale continue à se déposer. Ce comportement laisse à penser que la limite de croissance de c-BN n'est pas reliée au phénomène de pulvérisation habituel, mais reliée à des effets chimiques [56].

### III-2- Effets du fluor et de l'hydrogène

Les différences essentielles que présentent les dépôts par torche plasma comparés aux autres techniques CVD, sont l'utilisation du fluor et de l'hydrogène, ainsi que la haute densité du plasma entretenue et la haute pression de travail (de l'ordre de 50 Torr). En effet, en changeant le  $\text{BF}_3$  par d'autres précurseurs tel que du  $\text{B}_2\text{H}_6$ , ou du  $\text{BCl}_3$ , tout en gardant les mêmes conditions de dépôt de c-BN, seule la phase hexagonale a pu être déposée [56]. Le  $\text{BF}_3$  est très stable, il se décompose à partir de 1227 °C selon les réactions :



Le fluor est fortement réactif, peut réagir aussi bien avec le c-BN qu'avec le h-BN pour former des composés tel que B-F ou N-F. Cependant, la vitesse de gravure de h-BN étant plus élevée que celle de c-BN, il se produit un appauvrissement préférentiel en h-BN, conduisant à une augmentation de la fraction de c-BN. Cette dernière subit aussi l'effet de gravure mais sous la forme d'un changement de sa morphologie (forme pyramidale) [33]. Sur des cristaux de c-BN synthétisés par haute température et haute pression, Sachdev [58] a étudié l'effet de la gravure par du  $\text{BF}_3$ , et il a constaté que les facettes des cristaux deviennent rugueuses, avec des structures pyramidales.

Avec le même précurseur ( $\text{BF}_3$ ), le c-BN est obtenu à haute pression (100-600 Torr) avec la technique ICP-CVD [40], la proportion de la phase dure dans les films dépendant du flux du gaz porteur, et de la pression de travail. Il a été observé qu'avec une augmentation du flux des gaz, la fraction de c-BN dans les films augmente, pour atteindre un maximum, puis se réduit au delà. La proportion maximale en c-BN a été obtenue à 150 V, sous une pression 200 Torr, puis elle baisse pour des pressions plus élevées. Ce comportement a été relié à la décomposition de  $\text{BF}_3$ . A faible flux (100 sccm), une faible quantité d'éléments décomposés parvient au substrat, et augmente avec le flux, mais au delà d'un flux de 600 sccm, le rendement d'ionisation diminue, et les éléments neutres non réactifs arrivant à la surface de croissance réduisent la fraction en c-BN.

La présence de l'hydrogène est nécessaire dans le cas de l'utilisation du  $\text{BF}_3$ . L'étude a été menée avec une polarisation de -150 V et pour un flux d'hydrogène variant de 0 à 30 sccm. Il a été observé qu'à moins de 3 sccm d'hydrogène, aucun dépôt n'était obtenu, l'effet de gravure du fluor étant dominant. Au delà, il y a la croissance de h-BN, le c-BN n'étant obtenu que dans une étroite gamme de flux de  $\text{H}_2$  autour de 10 sccm [56], la forte concentration en l'hydrogène favorisant la réaction donnant le composé HF inactif dans la gravure de h-BN.

Dans les autres techniques n'utilisant pas le fluor, la présence de l'hydrogène réduit considérablement l'adhérence de c-BN et peut même empêcher sa nucléation [59], un ajout de 1% au flux total des gaz utilisés sous les conditions d'apparition de c-BN, favorise uniquement la croissance de h-BN [53].

### III-3- Effet de la température

La température est un des paramètres importants et peut avoir un grand effet sur l'apparition, et la proportion de la phase cubique. En menant une étude sur le h-BN déposé par PECVD et par pulvérisation magnétron (magnetron sputtering), Zhou et al. [36] ont trouvé une corrélation entre l'orientation des cristallites formant cette couche et la température du substrat, et ceci sans polarisation. En se basant sur la réponse spectral IR, ils ont constaté que l'axe optique des cristallites tend à avoir une direction préférentielle parallèle à la normale du substrat en augmentant la température (550-1000°C).

La température du substrat à aussi un effet sur la rugosité de la surface de h-BN. Dumont et al. [20] ont constaté que la dégradation de la morphologie de la surface de h-BN est reliée à la température, ils ont estimé que ceci est dû à l'appauvrissement de N<sub>2</sub> dans le précurseur ou de l'homogénéité des gaz pendant la phase de nucléation (films synthétisés par CVD à pression atmosphérique). Alors que Deb et al. [26] ont observé qu'à température croissante, la rugosité des films de c-BN augmente, et la proportion en c-BN diminue, leur plasma contenant un excès d'hydrogène, et ceci sans qu'aucune polarisation n'ait été appliquée.

Avec la technique plasma utilisant le fluor, une faible gamme de température d'obtention de la phase cubique est identifiée, elle s'étale de 800 à 1150 °C, le maximum de c-BN (90%) étant obtenu à 1150°C dans le cas d'une polarisation continue du substrat. Cette température peut être réduite à 870°C par une polarisation RF à 13,56 MHz, cependant la proportion de c-BN (70%) et la taille des cristallites se trouvent réduites.

### III-4- Adhérence des films

La faible adhérence de c-BN [29] est due aux faibles forces d'adhérence et aux fortes valeurs des contraintes reliées au bombardement ionique indispensable à la formation de cette phase. Ces problèmes apparaissent même avec des substrats dont le paramètre de maille est

proche de celui de c-BN [60]. Freudenstein et al. [29] ont observé que l'adhérence est la plus faible au niveau de la couche de nucléation de h-BN, car après décollement plus aucune trace de BN n'est identifiée sur le substrat. Avec la technique ICP CVD, Kuhr et al. [59] ont observé que la contrainte atteint une valeur maximale dans l'étape de nucléation de c-BN, puis diminue et se stabilise lorsque la surface est totalement recouverte par cette phase.

A l'inverse des autres techniques CVD qui présentent en général des fortes valeurs des contraintes compressives (4-20 GPa), les films déposés par torche à plasma CVD, admettent de faibles contraintes (1 - 2,3 GPa) [51] qui prolongent leur durée de vie.

Plusieurs travaux ont été entrepris afin de proposer des solutions pour réduire les contraintes résiduelles, et améliorer l'adhérence des films. Hahn et al. [61] ont indiqué quant à eux que le problème d'adhérence se situe au niveau de l'interface c-BN/h-BN, puisque après décollement de leur film le substrat de Si est largement couvert de h-BN. D'autres ont mis en cause le système c-BN/h-BN/Si; ils estiment qu'une forte contrainte compressive se forme au niveau du substrat. Cardinal et al. [62], W. Kulisch et al. [55] et Freudenstein et al. [29] reportent que le décollement apparaît à l'interface Si/BN et non pas au niveau de l'interface h-BN/c-BN. Une approche proposée pour améliorer l'adhérence consiste à irradier le film par des ions énergétiques d'azote (30 à 70 KeV) [63]. En effet, l'implantation des ions  $N^+$  prolonge la stabilité des couches, une couche constituée par des éléments du substrat et du film se forme à l'interface qui prolonge la stabilité des couches. Les raisons de cette amélioration ne sont pas encore connues mais Tian et al. [63] estiment que deux facteurs pourraient l'expliquer. Le premier est que l'interface de diffusion forme une couche très fine qui empêcherait la concentration des contraintes résiduelles, et le deuxième est que les contraintes ne seraient pas uniformément réparties dans la couche de c-BN.

Freudenstein et al. [29] ont utilisé une variation graduelle de la polarisation pour éviter une croissance de la phase amorphe sous forme d'îlots. Ainsi pendant les 20 premières minutes une polarisation de 70 V est appliquée suivie d'une polarisation de 90 V pendant 20 min, puis une polarisation de 130 V nécessaire à la nucléation de c-BN est ensuite appliquée. Ils ont démontré que la variation de la polarisation du substrat au cours de dépôt améliore l'adhérence du film; trois régimes de polarisation distincts ont été appliqués, les deux premiers (70 puis 90V) où seul la phase h-BN est obtenue et le troisième régime (130 V) qui correspond au seuil de formation de c-BN.

D'autres solutions consistent à utiliser un substrat en acier [34], la durée de vie des films est améliorée, elle passe de 2 mois pour un substrat de Si de rugosité de 0,1 nm à plus de 8 mois pour un substrat d'acier de rugosité de 46 nm. Cependant, sur ce type de substrat les films de c-BN ont une rugosité élevée. Freudenstein et al. [29] ont observé que la rugosité de la surface en plus d'améliorer l'adhérence des films, a également pour effet d'accroître la proportion de c-BN. Kulisch et al. [55] ont fait la même observation, et ils ont estimé que cette amélioration est liée à l'accroissement de la surface de contact du film avec le substrat, ce qui réduit les forces de cisaillement causées par les contraintes.

Un ajout d'élément chimique au cours de dépôt tel que Al, C, Si, Ti, TiN, V [64] réduit efficacement les contraintes cependant ils réduisent aussi la dureté des films et la proportion en c-BN.

#### IV- Conclusion

Le bombardement, le flux ionique ainsi que le flux des espèces neutres, sont les paramètres cruciaux dans la synthèse de nitrure de bore cubique avec les méthodes PVD, mais du fait de l'accumulation de contraintes résiduelles, seules de faibles épaisseurs peuvent généralement être obtenues. Avec les techniques de dépôt chimique, la formation de la phase cubique apparaît dépendre également de la nature des espèces présentes dans le réacteur, le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et des autres éléments ou molécules provenant des précurseurs et des gaz utilisés lors du dépôt. Leur présence a une influence sur la stœchiométrie, sur la structure des films, sur l'épaisseur de la couche interfaciale, ainsi que sur la morphologie de la surface. Des solutions ont été présentées et testées afin d'éliminer ces éléments ou de contrôler leur effets, tel que l'utilisation d'autres précurseurs ne comportant pas ces éléments ou en travaillant sous haute température. Cependant le travail avec ces précurseurs modifie fortement la fenêtre d'obtention de la phase cubique, et nécessite donc d'autres travaux et efforts de recherche.

La méthode de dépôt par torche plasma avec des mélanges gazeux contenant du fluor et de l'hydrogène semble avoir apporté des solutions à ce problème. Cependant, l'emploi de températures de dépôt élevées (780-1150° C) dans ce cas, et malgré la qualité des films obtenus, ne permet pas de savoir pour le moment s'ils pourraient être utilisés dans des applications en optique ou en électronique.

## Références

- [1] M. A. Chaudhry, A. K. Jonscher; Journal of Materials Science Letters **8** p 1260-1261(1989)
- [2] S. P. S. Arya, A. Damico; Thin Solid Films **157** p 267-282(1988)
- [3] L. Vel, G. Demazeau, and J. Etourneau; Mater. Sci. Eng **B10** p 149(1991)
- [4] R. H. Wentorf, Jr.; J. Chem. Phys. **26** p 956(1957)
- [5] R. H. Wentorf, Jr.; J. Chem. Phys. **34** p 809(1961)
- [6] A. Richardt, A. M. Durand, Le Vide, ed. In Fine. 1994.
- [7] J. Narayan; Materials Science and Engineering B **45** p 30-35(1997)
- [8] Y. Suda, T. Nakazono, K. Ebihara and K. Baba; Thin solid films **281-282** p 324-326(1996)
- [9] A. Lousa, S. Gimeno; Diamond and Related Materials **10** p 1347-1351(2001)
- [10] M. A. Djouadi, V. Mortet, S. Khandozhko, P. Y. Jouan and G. Nouet; Surface and Coatings Technology **142-144** p 899-905(2001)
- [11] Y.K. Le, H. Oechsner; Thin Solid Films **437** p 86-88(2003)
- [12] D. J. Kester, A. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner, R. F. Davis; J. Vac. Sci. Technol. A **12(6)** p 3074-3081(1994)
- [13] E. Guiot, S. Benayoun, G. Nouet, M. Djouadi, P. Masri and M. Lambertin; Diamond and Related Materials **10** p 1357-1362(2001)
- [14] V. Mortet, Thèse de doctorat, (2001), Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.
- [15] D. R. McKenzie, D. J. H. Cockayne, and D. A. Muller, M. Murakawa, S. Miyake, and S. Watanabe, P. Fallon; J. Appl. Phys. **70** p 3007(1991)
- [16] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis and R. E. Collins; Diamond and Related Materials **2** p 970-976(1993 )
- [17] P.B. Mirkarimi, K. F. McCarty D. L. Medlin; Materials Science and Engineering **R12** p 47-100 (1997)
- [18] J. Robertson; Diamond and Related Materials **5** p 519-524(1996)
- [19] F. A. Kuznetsov, A. N. Golubenko and M. L. Kosinova; Applied Surface Science **113-114** p 638-641(1997)
- [20] H. Dumont, B. Bayle, B. Bonnetot, Jean Bouix; Materials Research Bulletin **37** p 1565-1572(2002)
- [21] S.S. Dana; Materials Science Forum **54-55** p 229-260(1990)
- [22] K. Sugiyama, H. Itoh; Materials Science Forum **54-55** p 141-152(1990)
- [23] V. Pavlovie, H. Kötter, C. Meixner; J. Mater. Res. **6** p 2393-2396(1991)
- [24] S. Prouhet, A. Guette, F. Langlais; Journal de physique II **1** p 119-126(1991)
- [25] B. J. Choi, D. W. Park D. R. Kim; Journal of Materials Science Letters **14** p 452-454(1995)
- [26] B. Deb, B. Bhattacharjee A. Ganguli S. Chaudhuri A. K. Pal; Materials chemistry and Physics **76** p 130-136(2002)
- [27] K. K. Chattopadhyay, A. N. Banerjee, S. Kundoo; Materials letters **57** p 1459-1463(2003)
- [28] R. Freudenstein, A. Klett W. Kulisch; Thin Solid Films **398 -399** p 217-221(2001)
- [29] R. Freudenstein, W. Kulisch; Thin Solid Films **420 -421** p 132-138(2002)
- [30] T. Sugino, H. Hieada; Diamond and Related Materials p 1233-1237(2000)
- [31] T. Sugino, K. Tanioka S. Kawasaki J. Shirafuji; Diamond and Related Materials **7** p 632-635(1998)
- [32] W.L. Wang, K. J. Liao S. X. Wang Y. W. Sun; Thin Solid Films **368** p 283-286(2000)

- [33] J. Yu, S. Matsumoto; *Diamond and Related Materials* **12** p 1539-1543(2003)
- [34] M. Ye, M. P. Delplancke-Ogletree; *Diamond and Related Materials* **9** p 1336-1341(2000)
- [35] S. Zhang, G. Chen Bo Wang, D. Zhang, H. Yan; *Journal of Crystal Growth* **223** p 545-549(2001)
- [36] H. Zhou, R. Z. Wang A. P. Huang M. Wang B. Wang H. Yan; *Journal of Crystal Growth* **241** p 261-265(2002)
- [37] A. Schutze, K. Bewilogua, H. Luthje, S. Kouptsidis, S. Jager; *Surface and Coatings Technology* **74-75** p 717-722(1995)
- [38] F. Rossi, C. Schaffnit, L. Thomas, H. del Puppo, R. Hugon; *Vacuum* **52** p 169-181(1999)
- [39] S.H. Lee, K. H. Nam J. W. Lim J. J. Lee; *Surface and Coatings Technology* **174-175** p 758-761(2003)
- [40] J. Yu, S. Matsumoto; *Diamond and Related Materials* **12** p 1903-1907(2004)
- [41] M. Farias, G. Soto L. Cota-Araiza; *Surface and coatings Technology* **41** p 422-426(1991)
- [42] W.J. Zhang, S. Matsumoto K. Kurashima Y. Bando; *Diamond and Related Materials* **10** p 1881-1885(2001)
- [43] C. Iwamoto, H. S. Yang T. Yoshid; *Diamond and Related Materials* **11** p 1854-1857(2002)
- [44] Freudenstein, S. Reinke W. Kulisch; *Diamond and Related Materials* **6** p 584-588(1997)
- [45] M. Kuhr, R. Freudenstein S. Reinke W. Kulisch G. Dollinger A. Bergmaier; *Diamond and Related Materials* **5** p 984-989(1996)
- [46] S.H. Kim, I.H. Kim, K.S. Kim; *Appl. Phys. Lett.* **69** p 4023-4025(1996)
- [47] A. Soltani, P. Thévenin, A. Bath; *Diamond and Related Materials* **10** p 1369-1374(2001)
- [48] G. A. Battiston, D. Berto, A. Convertino, D. Emiliani, A. Figueras, R. Gerbasi, S. Viticoli; *Electrochimica Acta*, Volume **50(23)** p 4600-4604(2005)
- [49] J. Yu, S. Matsumoto; *Diamond and Related Materials* **13** p 1704– 1708(2004)
- [50] J.Yu, S. Matsumoto; *Diamond and Related Materials* **12** p 1539-1543(2003)
- [51] S. Matsumoto, W. J. Zhang; *Diamond and Related Materials* **10** p 1868-1874(2001)
- [52] H. Yang, C. Iwamoto, T. Yoshida; *Thin Solid Films* **407** p 67-71(2002)
- [53] R. Freudenstein, S. Reinke W. Kulisch; *surface and coatings Technology* **97** p 270-274(1997)
- [54] Y.K. Le, H. Oechsner; *Thin Solid Films* **437** p 83-88(2003)
- [55] W. Kulisch, S. Ulrich; *Thin Solid Films* **423** p 183-195(2003)
- [56] H. Hofsass, S. Eyhusen C. Ronning; *Diamond and Related Materials* **13** p 1103-1110(2004)
- [57] D.J. Kester, R. Messier; *J. Appl. Phys.* **72** p 504(1992)
- [58] H. Sachdev; *Diamond and Related Materials* **10** p 1390-1397(2001)
- [59] M. Kuhr, R. Freudenstein S. Reinke W. Kulisch G. Dollinger A. Bergmaier L. Yoshida, T. Yoshida; *Diamond and Related Materials* **5** p 501-507(1996)
- [60] Q. He, C. Li, C. Frankel, L. Pilione, B. Drawl, F. Lu, R. Messier; *Thin Solid Films* **474** p 96- 102(2005)
- [61] J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, F. Richter and D. R. T. Zahn; *Diamond and Related Materials* **5** p 1103-1112(1996)
- [62] G.F. Cardinale, P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, E.J. Klaus, D.L. Medlin, W.M. Clift, D.G. Howitt; *Thin Solid Films* **253** p 130(1994)

- [63] J. Tian, Q. Zhang, L. Xia, S. F. Yoon, J. Ahn, E. S. Byon, Q. Zhou, S. G. Wang, J. Q. Li, D. J. Yang; *Materials Research Bulletin* **39** p 917-922(2004)
- [64] S. Kurooka, T. Ikeda, A. Tanaka; *Phys.Rev. B* **206** p 1088-1091(2003)



## ***Chapitre II***

# ***Dépôt par PECVD de films de BN, et caractérisation IR***



## **Introduction**

Ce chapitre traite des aspects expérimentaux relatifs à la synthèse et la caractérisation des films de Nitrure de Bore. Dans une première partie, nous allons décrire le bâti de dépôt CVD assisté par plasma micro-ondes, ainsi que la procédure expérimentale suivie lors des dépôts. Dans une deuxième partie nous traiterons de la caractérisation du plasma par sonde de Langmuir, et nous analyserons les résultats de mesure en relation avec les conditions de dépôt. Dans une troisième partie, nous aborderons la caractérisation des films de BN par spectrométrie IR en transmission. Après avoir donné un descriptif de la méthode, nous traiterons de l'interprétation des spectres tout particulièrement de ceux mesurés en incidence oblique, ce qui nous amènera à identifier l'influence des conditions de dépôt sur la morphologie des films de BN synthétisés par PECVD.

### **I- Le réacteur de dépôt PECVD micro-ondes**

Une représentation schématique de l'ensemble du bâti de dépôt CVD assisté par plasma est donnée sur la figure 1. Le réacteur est constitué par une enceinte en acier inoxydable, surmontée par une pièce en verre de silice (quartz amorphe) de section conique et prolongée par un tube cylindrique. Le plasma est entretenu dans la partie basse du tube cylindrique, par une excitation micro-onde dans un mélange d'argon et d'azote à basse pression. Les dépôts sont réalisés sur des échantillons disposés sur un porte substrat en molybdène, dont le chauffage est assuré par quatre lampes halogènes. Le précurseur de bore employé pour les dépôts de BN est un composé organométallique, le Borane Diméthyle Amine. Dans la suite nous allons présenter un descriptif détaillé des éléments constitutifs du réacteur de dépôt.

#### **I-1- Source micro-ondes**

Le plasma est entretenu par un signal micro-ondes de 2,45 GHz, délivré par un magnétron SAIREM de type YJ 1540, alimenté par un générateur micro-ondes SAIREM de type GMP 12 K/SM. Il peut fournir une puissance réglable jusqu'à une valeur maximale de 1200 W, et il dispose d'une mesure de la puissance réfléchie. Cette dernière est minimisée par l'adaptation d'impédance avec le plasma, grâce à trois pistons d'accord (stub) et d'un court-circuit réglable (piston 1 sur la Fig. 1). Le transfert de la puissance est assuré par un applicateur à ondes de surface de type Surfatron disposé à l'intérieur du guide d'onde. La pièce

la plus importante qui le constitue est un manchon autour du tube en quartz, dont l'écartement entre son extrémité et la paroi inférieure du guide d'onde joue un rôle critique dans l'amorçage et l'entretien du plasma. Cet espace (gap) entre le guide et le manchon est réglé à une valeur de 1mm environ, au moyen d'une réglette utilisée comme cale étalon. Afin d'homogénéiser le plasma autour du porte substrat, le 'piston 2', une pièce mobile coulissant dans la partie haute de l'applicateur, peut être positionné avec soin.

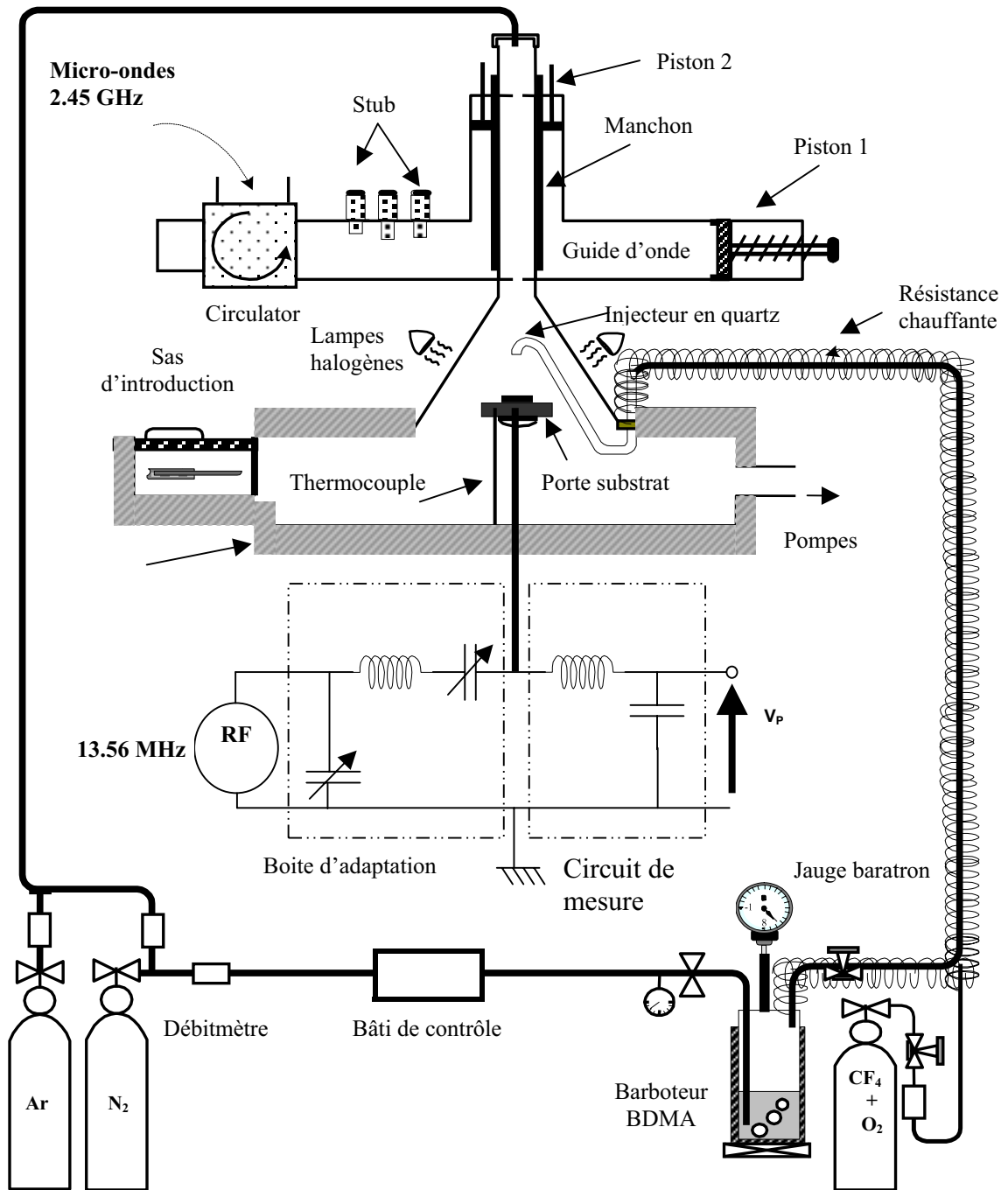


Figure 1: Vue schématique du banc de dépôt PECVD

## I-2- Porte substrats

Les dépôts sont réalisés sur des substrats en silicium d'orientation (100) dont la surface est typiquement de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$ , disposés sur un porte échantillons constitué par une rondelle en molybdène de 2 mm d'épaisseur et de 60 mm de diamètre. Il repose dans le réacteur sur un support cylindrique en aluminium, de 6 mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre, monté à l'extrémité supérieure d'un tube en alumine qui assure son isolation électrique. Un logement y a été perforé afin d'y loger un thermocouple de type K, isolé électriquement, et l'ensemble admet un mouvement de translation vertical permettant de positionner le porte échantillon dans le réacteur. Le porte substrat est connecté à un générateur RF afin de le polariser négativement par effet d'autopolarisation dont le descriptif est donné par la suite.

Sur un des porte-échantillons en molybdène deux écrans en aluminium de 0,5 mm d'épaisseur ont été ajoutés à 1 mm de part et d'autre. Ils sont destinés à se porter au potentiel flottant du plasma, afin d'homogénéiser le potentiel au dessus des échantillons (fig. 2). La couronne du dessus a des diamètres extérieur et intérieur respectifs de 80 mm, et de 43 mm (figure2-a), et celui du dessous de 80 mm et de 24 mm (figure2-b). Ces deux couronnes sont reliées électriquement par des vis, et sont isolées de la pièce en molybdène par des tubes en alumine de 4 mm de diamètre.

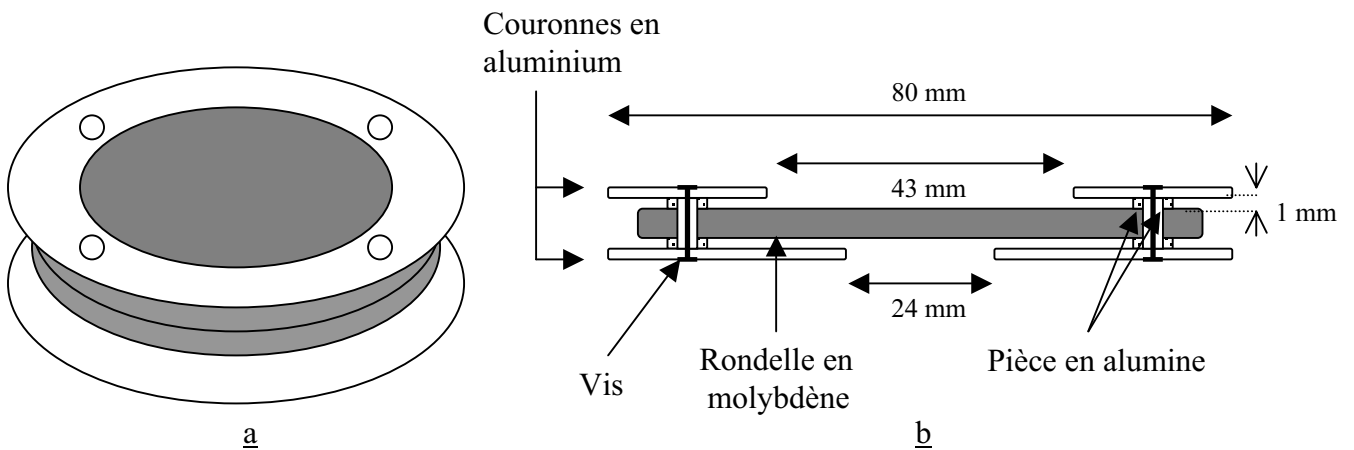


Figure 2: Vue schématique du porte substrat en molybdène avec ses écrans

Le chauffage est assuré par rayonnement au travers des parois en quartz du réacteur par quatre lampes halogènes de 250 W, dont l'alimentation est ajustée manuellement à l'aide d'un autotransformateur. Avec ce type de chauffage, il est possible d'atteindre une température

maximale de 260°C environ, mais compte tenu de la position du thermocouple de mesure, la température de surface peut être estimée être de 40 à 50°C plus élevée.

### I-3- Lignes de gaz, et précurseurs

Le gaz plasmagène est constitué d'un mélange d'argon et d'azote dont les débits sont contrôlés au moyen de régulateurs de débits massiques, et l'admission par des vannes pneumatiques. Les lignes d'amenée des gaz sont en inox, et elles débouchent dans le réacteur par l'extrémité supérieure du tube cylindrique en verre de silice (quartz). La pression est mesurée par une jauge capacitive, et est régulée par une vanne papillon motorisée (type 252 Exhaust Valve Controller) asservie par un régulateur de type PID. Le système de pompage est constitué par une pompe à palettes Alcatel de type 2033C en série avec une pompe Roots de type WSU 501, permettant d'atteindre un vide limite de  $10^{-3}$  Torr.

Le précurseur de bore, le Borane Diméthyle Amine  $(\text{CH}_3)_2\text{-NH-BH}_3$  (BDMA) est placé dans un barboteur en acier inoxydable, équipé d'un dispositif de régulation de la température du type STC (Surface Temperature Control). Ce dernier comporte un thermocouple en platine/platine-rhodié, un système de refroidissement par ventilateur, et un élément de chauffage par résistance. Le maintien de la température de consigne est assuré par un régulateur de type PID. Le BDMA dont la température de fusion est de 36°C environ est maintenu à 37°C et est amené dans le réacteur par barbotage d'un flux constant d'azote contrôlé par un débitmètre massique. La ligne d'admission de la vapeur de BDMA est maintenue à une température suffisamment élevée (autour de 70°C) afin d'éviter la condensation sur un point froid de la ligne d'alimentation.

Deux injecteurs en verre de quartz (silice), et de forme différente, ont été utilisés pour introduire le précurseur de bore dans le réacteur. Le premier est un tube cylindrique soudé dont l'extrémité est légèrement évasée, et le deuxième est en forme de douche (voir figure 3), ce qui permet de réaliser des dépôts sur une plus grande surface et avec une meilleure homogénéité en épaisseur.

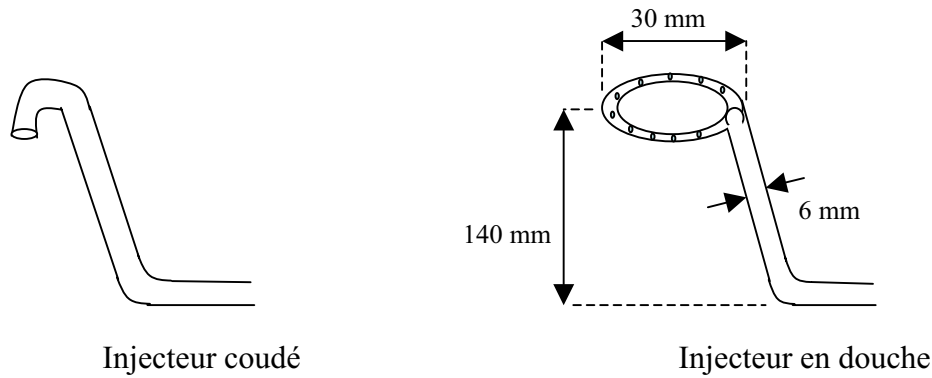


Figure 3: Types d'injecteurs utilisés

#### I-4- Autopolarisation du porte échantillon

Un générateur radiofréquence SAIREM de type GRP 14KE , travaillant à la fréquence de 13,56 MHz, permet de polariser le porte échantillon, au travers d'un circuit d'adaptation constitué d'une inductance fixe et de deux capacités réglables. Ce circuit est destiné à maximiser le transfert de puissance du générateur au porte substrat, ce qui s'obtient quand l'impédance apparente de l'ensemble adaptateur/ porte substrat/plasma est adaptée (égale) à celle du générateur RF qui est de 50  $\Omega$ .

A la différence des électrons, les ions ne peuvent pas suivre les variations temporelles du potentiel imposé par le générateur RF, compte tenu de leur mobilité plus faible. En effet, la fréquence utilisée (13,56 MHz), est supérieure à la fréquence plasma des ions  $\omega_i$ , et inférieure à celle des électrons  $\omega_e$ , ces dernières pouvant être estimées comme suit [1]

$$\omega_e = \sqrt{\frac{e^2 \cdot n_e}{m_e \cdot \epsilon_0}} \quad \text{Exemple : } \frac{\omega_e}{2\pi} = 0,9 \text{ GHz pour } n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$\omega_i = \sqrt{\frac{e^2 \cdot n_i}{m_i \cdot \epsilon_0}} \quad \text{Exemple : } \frac{\omega_i}{2\pi} = 3,3 \text{ MHz pour l'argon avec } n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Avec  $m_i$ , et  $m_e$ , respectivement la masse des ions et des électrons,  $e$  la charge élémentaire de l'électron,  $n_i$ , et  $n_e$  respectivement les densités des ions et des électrons, et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

Du fait de la mobilité plus élevée des électrons, en présence du signal RF, la capacité mise en série avec le générateur verra donc fluctuer une charge négative à sa borne coté réacteur, alors que les ions eux diffuseront depuis le plasma dans le champ moyen résultant. Le potentiel moyen du substrat est appelé potentiel d'autopolarisation, il est toujours négatif par rapport à

la masse, et il s'établira à une valeur telle que le flux de charges soit nul sur une période du signal.

Pour mesurer la tension d'autopolarisation, un filtre passe bas de type LC est branché au niveau du porte substrat, il est constitué d'un enroulement d'une centaine de spires d'un fil de cuivre de 0,1 mm de diamètre autour d'un barreau en ferrite, et d'une capacité de 100 pF (figure 1). En parallèle de celle-ci est branché un diviseur de tension de résistance totale de 100 k $\Omega$ , ayant un rapport de division de 1/100, et un voltmètre assure la mesure du potentiel à ses bornes.

L'autopolarisation du porte-substrat permet de favoriser, et de contrôler le bombardement ionique de la surface en cours de dépôt, la puissance nécessaire étant de l'ordre de la dizaine de Watt. Le générateur RF employé peut délivrer une puissance maximale de 1400 W, soit bien plus que ce qui est nécessaire, ce qui a amené à rencontrer quelques difficultés pour le réglage de l'autopolarisation.

### I-5- Procédure expérimentale de dépôt

Les valeurs typiques des paramètres utilisés dans le contrôle de fonctionnement du réacteur sont reportées dans le tableau.1.

Pression dans le réacteur	0,09 - 2 Torr
Pression dans le barboteur	1,4 - 10 Torr
Débit Ar et N <sub>2</sub> dans le réacteur	10 - 200 cm <sup>3</sup> /min
Débit N <sub>2</sub> dans le barboteur	2 - 4 cm <sup>3</sup> /min
Température du substrat	200 - 300 °C
Température du BDMA	37 °C
Puissance plasma	200 - 500 Watts
Tension d'autopolarisation (V)	-50 V à -220 V

Tableau 1: Gamme de valeur des paramètres de dépôts les plus importants dans la synthèse de BN sous ses deux formes hexagonale et cubique.



Après chaque dépôt le réacteur et le porte échantillon sont systématiquement nettoyés dans un plasma d'Ar pur ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) entretenu par une puissance fixe de 300 W, avec introduction d'une ou de plusieurs bouffées du mélange de  $\text{CF}_4$  (95%) et  $\text{O}_2$  (5%) pendant 20 secondes environ accompagnées d'une augmentation de la puissance micro-onde. Lorsque les résidus des dépôts sont difficiles à nettoyer, l'application d'une autopolarisation peut être nécessaire. Pour éliminer les résidus gazeux du nettoyage, un plasma d'azote pur est entretenu pendant 10 minutes après le dernier décapage avec le mélange  $\text{CF}_4$  et  $\text{O}_2$ .

Un nettoyage complet est effectué selon l'état général de la propreté des parois de la cloche et de l'enceinte ainsi que l'état des injecteurs. Il consiste à démonter le réacteur et procéder à un nettoyage manuel avec de l'eau chaude, puis un nettoyage à l'alcool.

La procédure de dépôt comporte les étapes suivantes:

- Les échantillons de silicium sont posés sur le porte substrat après avoir été dépoussiérés sous air sec. A l'intérieur du sas d'introduction, un prépompage est effectué à l'aide d'une pompe à membrane, et quand la pression dans le sas atteint 10 Torr environ, le système de pompage du bâti est utilisé.
- Dans le réacteur, un flux constant d'Ar et d' $\text{N}_2$  est envoyé, et la pression est réglée. Dès que le flux d'azote et la pression dans le barboteur se stabilisent aux valeurs voulues, le barboteur est isolé avec un arrêt simultané du flux d'azote qui le traverse.
- Allumage du plasma, en agissant sur la position du piston du guide d'onde et en augmentant la puissance micro-onde, sous une pression de 1 Torr d'argon, et avec les quatre lampes halogènes allumées. Lorsque le plasma est allumé, tous les flux des gaz et pressions précédemment réglés sont repris.
- Introduction des échantillons depuis le sas dans le réacteur, et mise en chauffage au moyen des lampes halogènes et application du signal RF si nécessaire.
- Dès que la température du porte échantillon dépasse  $200^\circ\text{C}$ , le flux de BDMA est introduit dans le réacteur, c'est l'instant où débute le dépôt. En cours de dépôt, les puissance fournies par le générateur micro-ondes et le générateur RF sont ajustées manuellement, afin de les conserver constants durant le dépôt.
- A la fin du dépôt, on isole le barboteur, puis on arrête le signal RF s'il était appliqué, on réduit progressivement la puissance micro-onde jusqu'à l'extinction du plasma, puis arrêt des flux de gaz, et mise en pompage maximal. La puissance des lampes est aussi réduite graduellement tous les 3 minutes afin d'éviter une baisse trop brutale de la température dans le

réacteur. Dès que la température des échantillons atteint 100°C environ, le système de chauffage par lampes halogènes est éteint complètement.

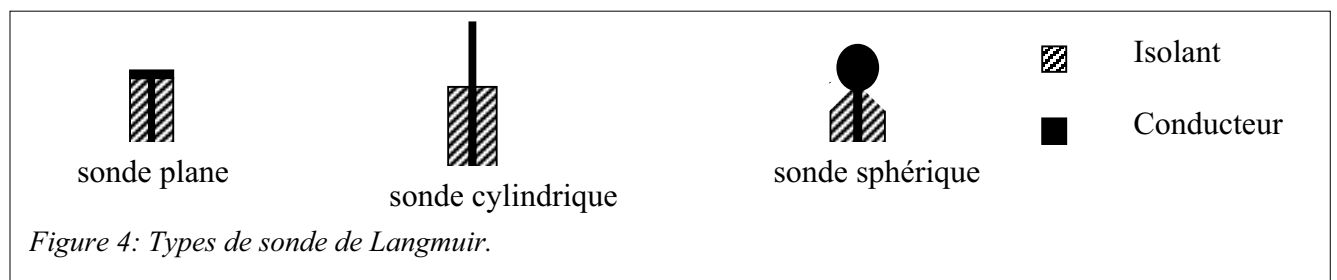
## II- Mesure par sonde de Langmuir

Il existe une grande variété de type d'excitation du plasma, que ce soit dans le domaine de la recherche ou de l'industrie, et ceci pour le traitement et la synthèse des matériaux aussi bien isolant, semi-conducteur que conducteurs. L'intérêt du plasma réside dans la possibilité de travailler à plus basse température (<300°C), comparée à d'autres techniques de dépôt où la température de croissance est nettement supérieure. Les plasmas ont été utilisés pour la synthèse de nouvelles couches n'existant pas à l'état naturel, tels que les céramiques, les films de diamant, les couches de nitrure de bore...etc. Ce dernier avait été fabriqué avec succès avec divers types de plasmas : radio fréquence[2-4], micro-onde [5-7], torche à plasma [8].

La mesure par sonde de Langmuir offre la possibilité de caractériser un tel milieu au moyen de relevés de caractéristiques courant-tension. L'analyse de ces mesures électriques, moyennant une modélisation du plasma, permet de déterminer la densité et la température électronique ainsi que la densité ionique. Ces données sont très importantes pour le contrôle et la maîtrise des paramètres du plasma, lesquels jouent un rôle déterminant dans la synthèse des couches de nitrure de bore.

### II-1- Dispositif expérimental

La sonde de Langmuir est un conducteur de petite dimension plongé dans un plasma que l'on polarise afin de recueillir un courant. Il existe trois formes géométriques de la sonde : sonde plane, sonde cylindrique ou sonde sphérique présentées sur la figure 4. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé une sonde de forme cylindrique.



Cette sonde, que nous avons fabriquée, est constituée d'un fil de tungstène de 0,25 mm de diamètre et dépassant de 5 mm d'un tube isolant en alumine. Le tungstène est choisi pour résister à la pulvérisation due aux impacts des espèces chargées, ainsi qu'à son échauffement (Sa température de fusion est de 3422 °C). Le contact électrique est assuré par sertissage du fil de tungstène dans une pièce cylindrique en acier de 3 mm de diamètre et 20 mm de longueur, maintenue dans un tube en verre (figure 5), sur laquelle est fixé un fil de cuivre.

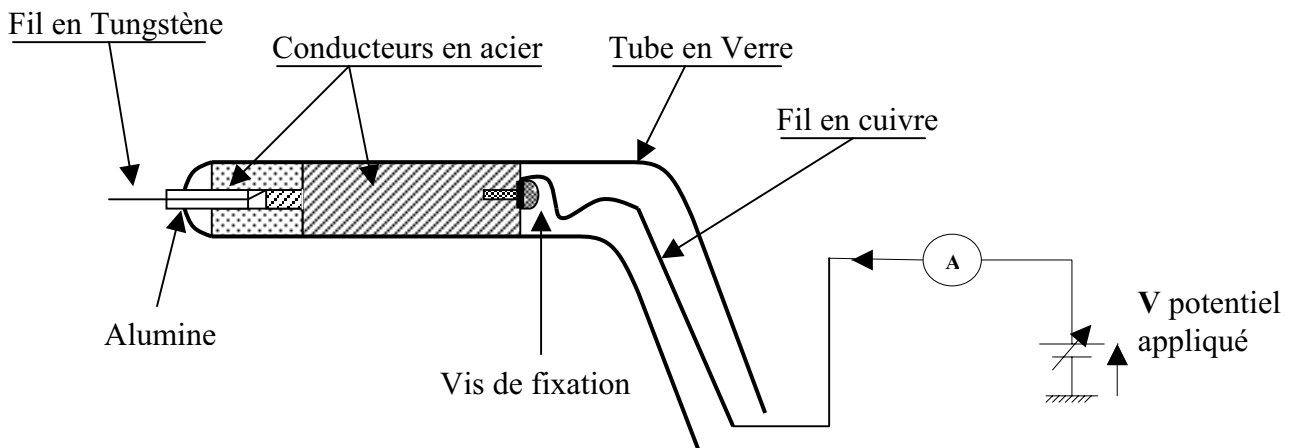


Figure 5: Vue schématique de la sonde de Langmuir

La sonde est positionnée à 1 cm au dessus du porte échantillon (figure 6), et est polarisée à la tension  $V$ , elle permet de mesurer le courant  $I$  correspondant. L'acquisition des caractéristiques  $I(V)$  (courant-tension) du plasma est automatisée au moyen d'une source électrique du type SMU (Keithley 236) interfacée avec un ordinateur. Elle permet d'établir une différence de potentiel jusqu'à  $\pm 110$  V et de délivrer jusqu'à 1 A, avec une sensibilité sur la mesure de courant de l'ordre du  $\mu A$ .

Le courant collecté par la sonde est constitué par la somme des courants ionique  $I_i$  et électronique  $I_e$ . Sur la caractéristique  $I(V)$  présentée sur la figure 7, on peut distinguer deux régions :

- Saturation ionique : pour des valeur de  $V$  très négatives tous les électrons sont repoussés et seuls les ions positifs sont attirés, le courant total est purement ionique  $I=I_i$ .
- Saturation électronique : pour des valeur  $V \gg 0$  tous les ions sont repoussés tandis que tous les électrons sont attirés, dans ce cas  $I=I_e$ .

On constate que cette caractéristique a un aspect asymétrique, ce qui s'explique par le fait que la mobilité des ions est plus faible que celle des électrons; à tension négative le courant ionique est ainsi bien moindre que le courant électronique,

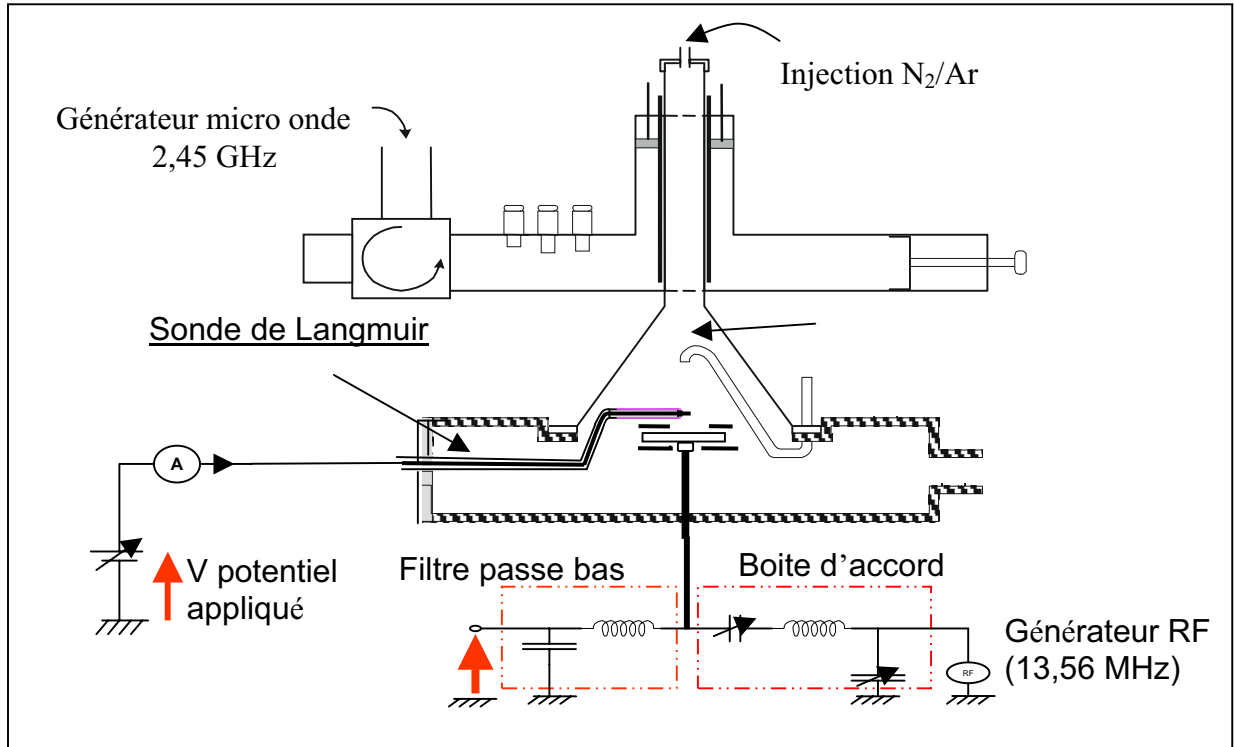


Figure 6: Vue schématique du réacteur de dépôt PECVD, la sonde électrostatique est positionnée à 1 cm au dessus du porte substrat.

En volume le plasma est un milieu électriquement neutre, il a un aspect lumineux. Lorsque la sonde est polarisée il se crée à son voisinage une charge d'espace égale et de signe contraire de la densité superficielle créée par le potentiel V. Cette région est appelé gaine elle a un aspect sombre, son épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye  $\lambda_d$  donnée par [1] :

$$\lambda_d = \left( \frac{\epsilon_0 k T_e}{N_e e^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

où  $\epsilon_0$ , k, sont respectivement la permittivité du vide et la constante de Boltzmann,  $T_e$  et  $N_e$  sont respectivement la température et la densité des électrons, et e est la charge d'un électron.

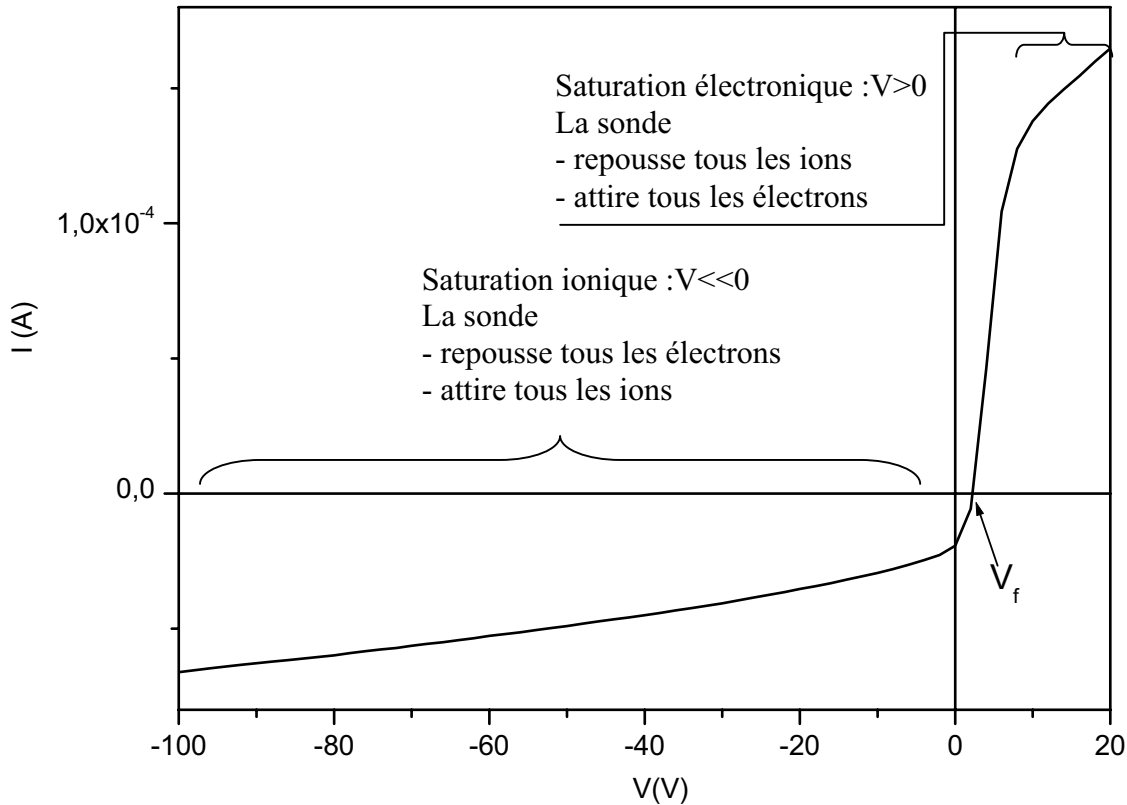


Figure 7 : Vue schématique de la caractéristique courant-tension, on identifie la zone de saturation ionique et la zone de saturation électronique.

### II-1-1- Analyse de la composante ionique, densité ionique, potentiel plasma

Pour des puissances micro-ondes de 50 à 250 W, et pour une pression de travail de l'ordre de 0,2 Torr, on relève la caractéristique I-V. Si le libre parcours moyen des électrons est supérieur au rayon  $r_s$  de la sonde et également à la longueur de Debye ( $\lambda_d$ ), alors la trajectoire des ions collectés par la sonde est non collisionnelle, et l'expression du courant ionique est donnée par [9] :

$$I = e.S.N_+ \cdot \left( \frac{-2.e.(V - V_p)}{\pi^2 . m_+} \right)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

où  $e$  la charge élémentaire,  $N_+$  la densité ionique,  $m_+$  la masse des ions,  $S$  la surface de la sonde et  $V_p$  le potentiel plasma.

Nous allons considérer que les conditions de validité de cette expression sont respectées, le rapport ( $r_s / \lambda_d$ ) étant toujours inférieur à 3, dans notre cas. Sur la figure 8, est reportée l'évolution de  $I^2$  en fonction de  $V$ . Ce graphe permet de déterminer la valeur de  $V_p$  en extrapolant l'allure du courant ionique à  $I_i=0$ . Cette tension de plasma correspond au potentiel

positif qu'il faut appliquer pour annuler le courant ionique, l'énergie cinétique des ions n'étant plus suffisante pour vaincre la répulsion électrique de la sonde. L'évolution du courant peut être ajustée par une équation de la forme:

$$I^2 = B_1 \cdot V + B_2 \quad (\text{II.3})$$

où  $B_1 = \frac{2e^3 S^2 N_+}{\pi^2 m_+}$  (II.4) et  $V_p = -\frac{B_2}{B_1}$  (II.5)

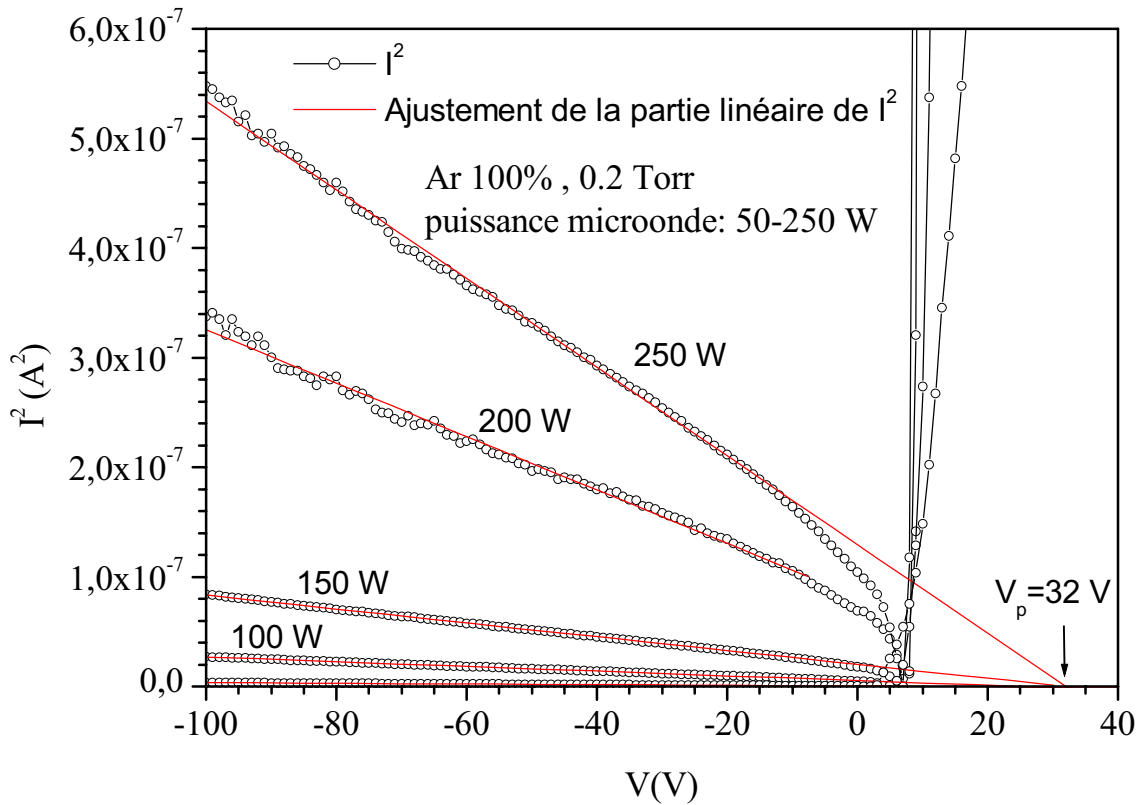


Figure 8: Ajustement de la partie linéaire de la caractéristique  $I^2$ - $V$  mesurée par sonde de Langmuir dans un plasma d'Argon pur à 0,2 Torr, pour différentes puissances micro-ondes. L'intersection de ces ajustements avec l'axe  $V$  permet la détermination du potentiel plasma  $V_p$ .

La pente de ces caractéristiques permet de calculer la densité ionique du plasma au point où la sonde est implantée, à partir de l'équation (II-4):

$$N_+ = \frac{\pi^2 m_+ B_1}{2e^3 S^2} \quad (\text{II.6})$$

où la surface de la sonde est  $S = 2\pi r_s l$  avec  $r_s$ , le rayon de la sonde et  $l$  sa longueur.

### II-1-2- Influence de la pression de travail sur la densité ionique

Les mesures reportées sur la figure 9, traduisent le comportement de la densité ionique en fonction de la pression de travail pour un plasma d'argon de 300W. On peut observer que plus la pression est élevée, plus la densité est faible. Ceci est certainement la conséquence de la diminution du libre parcours moyen des particules (figure 10), le transfert d'énergie lors d'une collision étant plus faible, la probabilité d'ionisation décroît quand la pression augmente.

On peut constater par ailleurs que le fait d'appliquer une tension d'autopolarisation (ici de  $-150$  V, figure 9) ne modifie pas la densité ionique du plasma et par conséquent, les contrôles du flux et de l'énergie des ions bombardant le substrat sont indépendants.

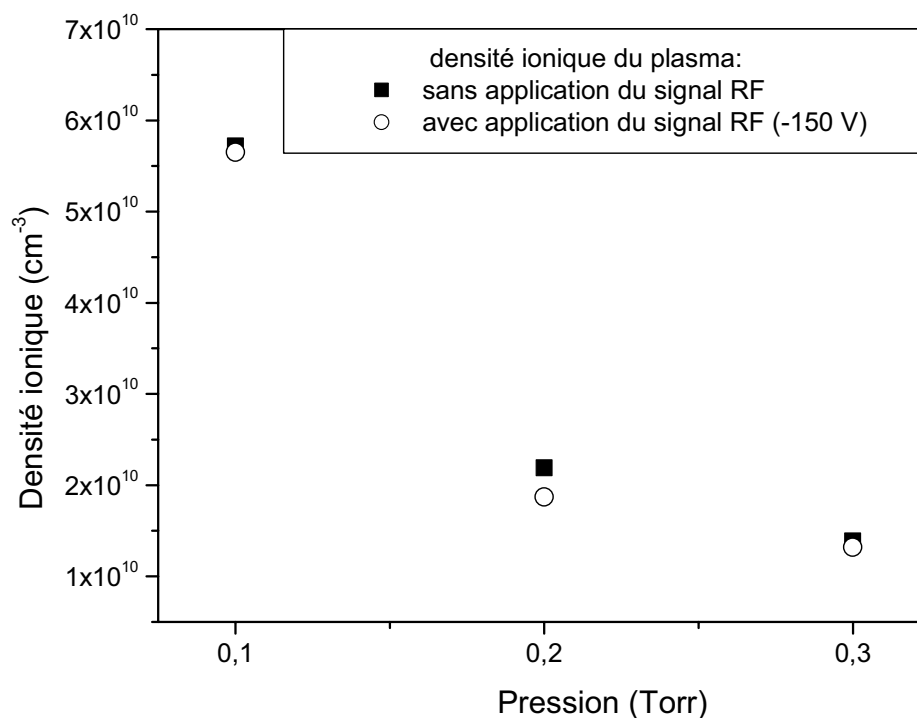


Figure 9: Effet de la pression dans le réacteur sur la densité de porteur (plasma à 300 W), avec et sans application du signal radiofréquence.

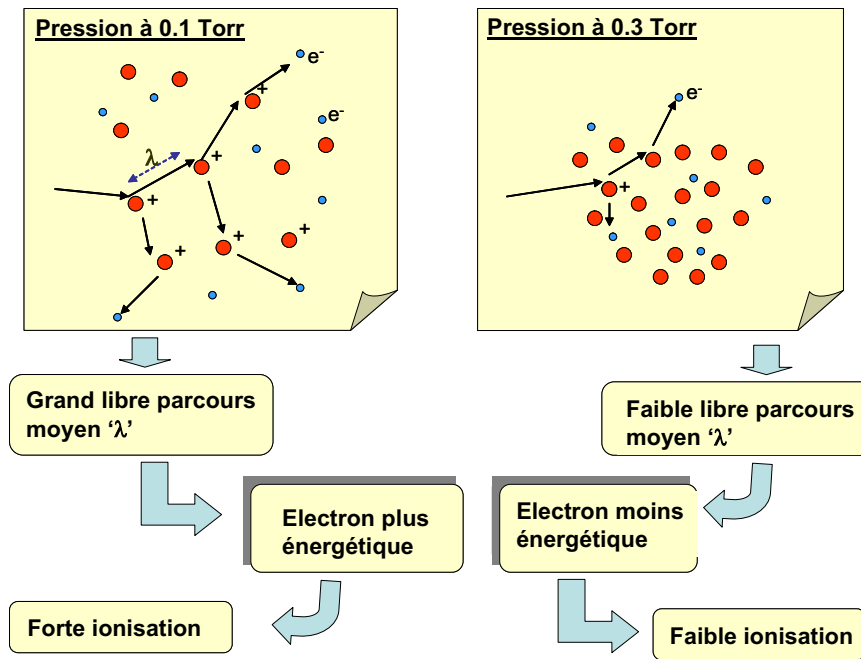


Figure 10: Schéma illustratif de la disposition des espèces atomiques dans le cas où la pression de travail est de l'ordre de 0,1 et 0,3 Torr. Dans le premier cas le libre parcours moyen est supérieur à celui du deuxième cas. Donc à 0,1 Torr les électrons peuvent acquérir plus d'énergie cinétique et favorisent ainsi une plus forte probabilité d'ionisation.

### II-1-3- Influence de la puissance micro-ondes sur la densité ionique

La puissance micro-ondes est un des paramètres essentiels gouvernant la synthèse de films minces par PECVD. L'évolution de la densité ionique en fonction de la puissance micro-ondes a été représentée sur la figure 11, pour un plasma d'argon pur à 0,2 Torr. On peut observer que la densité ionique augmente graduellement avec la puissance appliquée, comportement qui a également été observé par d'autres équipes [13, 14]. Cette augmentation traduit une augmentation de la probabilité d'ionisation, et elle est liée à l'augmentation de la densité d'énergie à dissiper. L'énergie délivrée par le magnétron est en effet dissipée par les électrons dans des processus collisionnels divers. Leur capacité à exciter ou ioniser les espèces présentes (Ar, Ar<sup>+</sup>..) est fonction des diverses réactions en compétition, avec des seuils dépendant de l'énergie de l'électron incident (tableau 1 [15]).

Type d'excitation	Nombre de collisions	Energie d'excitation ou d'ionisation (eV)
$Ar + e^- \rightarrow Ar^* + e^-$	1	15
$Ar + e^- \rightarrow Ar^{++} + 2e^-$	1	35-40
$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	2	15,46
$Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^{++} + e^-$	1	19-25

Tableau 2: Différents types d'excitation et d'ionisation de l'argon.



Sur l'exemple reporté sur la figure 11, la densité ionique dans le plasma passe de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pour une puissance de 50W à  $15.10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pour une puissance de 250W.

Nous n'utiliserons pas un plasma d'argon pur pour déposer les films de BN, mais un mélange Ar et  $\text{N}_2$  pour assurer la stoechiométrie en azote dans la couche déposée.

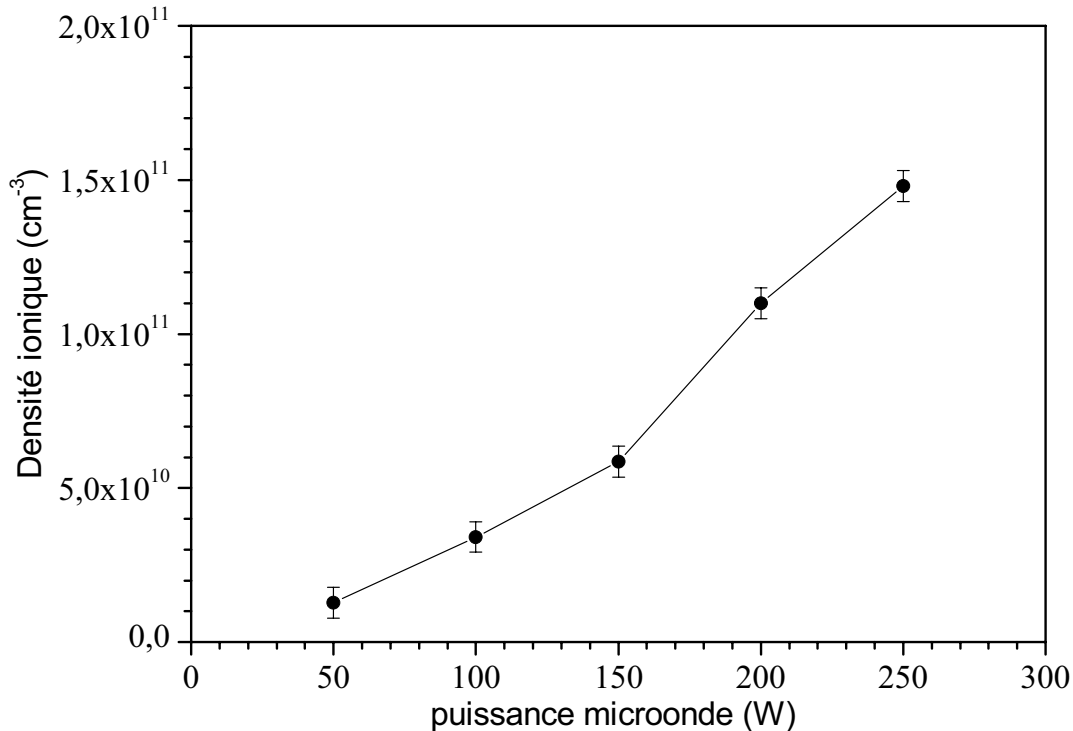


Figure 11: Evolution de la densité ionique en fonction de la puissance plasma à 0,1 Torr dans un plasma d'Ar pur.

#### II-1-4- Influence de la composition du mélange plasmagène Ar/ $\text{N}_2$

Nous avons réalisé un ensemble de mesures, en faisant varier la puissance micro-ondes et la composition du mélange Ar/ $\text{N}_2$ , et les mesures de la densité du plasma ainsi obtenues sont reportées sur la figure 12. Comme nous pouvons le voir, l'évolution de la densité ionique en fonction de la puissance est la même que pour le cas d'un plasma d'Ar pur. Pour chaque puissance, nous observons une décroissance de la densité ionique  $n_i$  avec l'augmentation de la fraction d' $\text{N}_2$  dans le mélange Ar/ $\text{N}_2$ , comportement également observé par Fritsche et al [16].

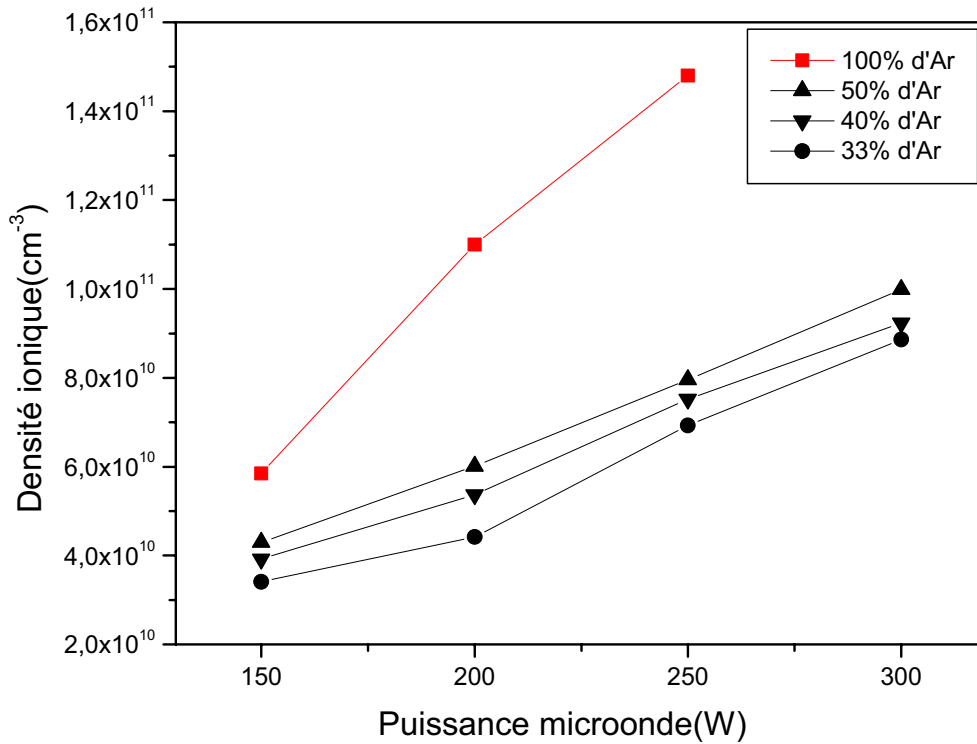


Figure 12: Evolution de la densité ionique en fonction de la composition du mélange Ar/N<sub>2</sub> et de la puissance plasma à 0,1 Torr.

### II-1-5- Analyse du courant électronique, température et densité électroniques

En supposant que la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est de type maxwellienne, le courant électronique est donné par [9]:

$$I_e = e \cdot S \cdot N_e \left( \frac{k \cdot T_e}{2 \cdot \pi \cdot m_e} \right)^{1/2} \cdot \exp\left( \frac{e \cdot (V - V_p)}{k \cdot T_e} \right) \quad (\text{II.7})$$

Expérimentalement, le courant électronique  $I_e$  est obtenu en soustrayant  $I_i$  de la valeur de  $I$  mesurée. La valeur de la température électronique  $kT_e$  est déduite de la mesure de la pente  $\alpha$  de la partie quasi linéaire du diagramme semi-logarithmique  $\ln(I_e)$ - $V$ , ceci pour des potentiels inférieurs au potentiel plasma  $V_p$ . La figure 13 présente un exemple de calcul de cette quantité dans un plasma d'Argon pur à 0,2 Torr à une puissance de 250W. La température électronique est donnée par [10] :

$$\frac{kT_e}{e} = \alpha^{-1} \text{ avec } \alpha = \frac{\Delta(\ln(I_e))}{\Delta V} \quad (\text{II.8})$$

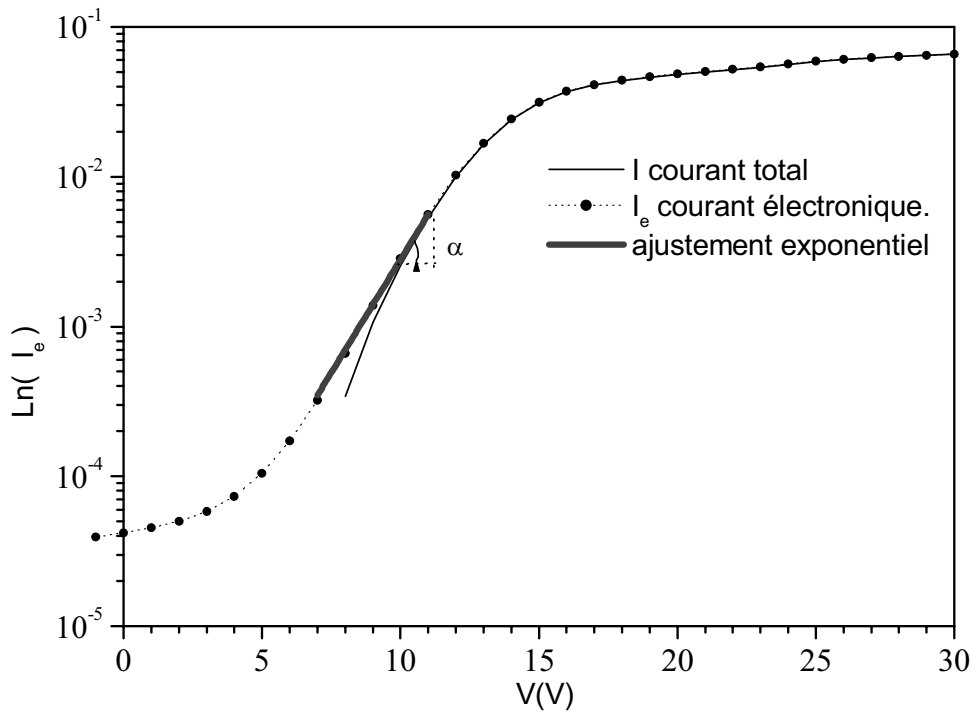


Figure 13: Caractéristique  $I_e$ - $V$  tracée dans une échelle semi-logarithmique. Le courant électrique a été déduit par correction du courant total par sa composante ionique;  $\alpha$  est la pente de la partie linéaire de cette caractéristique au voisinage du potentiel plasma.

Le potentiel plasma peut également être déduit, par la recherche de la valeur du potentiel  $V$  telle que  $\frac{dI_e}{dV}$  soit maximal, ou bien ce qui revient au même, que  $\frac{d^2I_e}{d^2V}$  soit nul. (figure 14-a).

Il peut également être estimé pour  $V > V_f$ , en déterminant le point d'intersection des deux droites correspondant aux régimes de collection répulsif et de saturation électronique, tracées sur un graphe en coordonnées semi-logarithmiques (figure 14-b).

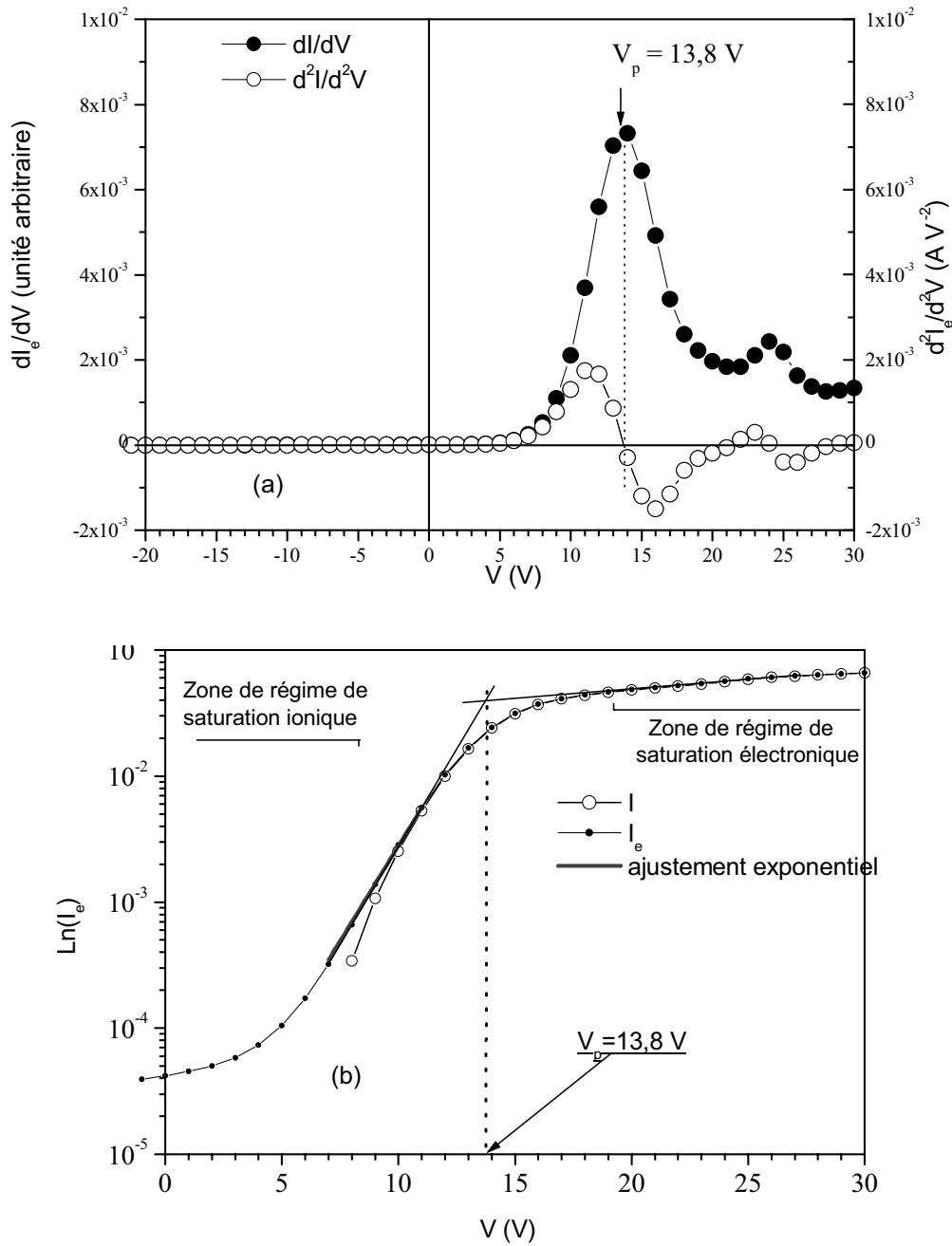


Figure 14: Calcul du potentiel plasma par :

(a) Identification de la valeur du potentiel où  $\frac{dI_e}{dV}$  est maximal, où  $\frac{d^2I_e}{d^2V}$  est nul.

(b) L'intersection des deux courbes extrapolées des régimes de saturation ionique et saturation électronique.

Dans cet exemple, on constate que la valeur du potentiel plasma calculée à partir du courant électronique  $V_p=13,8$  V est très différente de celle calculée à partir du courant ionique  $V_p=32$ V (cf fig. 8). Deux causes peuvent être envisagées pour expliquer ce désaccord. La première est que l'hypothèse d'une distribution en énergie des électrons type maxwellienne

est inadéquate. En deuxième lieu, il est envisageable que la mesure du courant électronique ait été perturbée par les champs existants du fait qu'aucun filtre passe bas n'était monté en série avec la sonde.

En ce qui concerne la densité électronique, elle est obtenue à partir de la valeur du courant électronique  $I_e$  au potentiel plasma [11], elle est donnée par :

$$N_e = \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot m_e}{k \cdot T_e} \right)^{1/2} \cdot \frac{|I_e(V_p)|}{e \cdot A} \quad (\text{II.9})$$

Le tableau 3 regroupe quelques exemples de calcul de la densité ionique et électronique dans le plasma où la fraction d'azote dans le mélange Ar/N<sub>2</sub> est de 20%. Les valeurs de la densité électronique ont été calculées en adoptant pour le potentiel plasma, la valeur de V<sub>p</sub> déduite de la composante ionique.

Pression Torr	N <sub>i</sub> (x10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> )	N <sub>e</sub> (x10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> ) M. B.
0,1	5,7	18
0,2	2,2	5,9
0,3	1,4	2,3

Tableau 3: Les valeurs de la densité électronique calculée à partir d'une FDEE de type maxwellien (M.B.) sont très différentes des valeurs de la densité ionique.

Le plasma devant être électriquement neutre, il apparaît que ces valeurs ne sont guère compatibles, la densité électronique étant systématiquement supérieure à la densité ionique. Un désaccord de même nature a été observé par Cox et al. [11], qui l'ont attribué au comportement non maxwellien de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). En suivant la démarche de Brockhaus et al [18], la forme de la fonction de distribution  $f(\varepsilon)$ , peut être déterminée en se servant de la dérivée seconde du courant électronique, suivant l'expression suivante :

$$f(\varepsilon) = \frac{4}{e^3 \cdot A} \cdot \sqrt{\frac{m_e \cdot \varepsilon}{2}} \cdot \frac{\partial^2 I_e}{\partial V^2} \quad (\text{II.10})$$

où  $\varepsilon = -e \cdot (V - V_p)$

La densité électronique peut ensuite être calculée en intégrant la fonction de distribution  $f(\varepsilon)$  sur toutes les énergies, soit :

$$N_e = \int_0^{+\infty} f(\epsilon).d\epsilon \quad (\text{II.11})$$

La détermination pratique de  $f(\epsilon)$  a été réalisée d'une part en dérivant point par point les valeurs du courant électronique mesuré, et d'autre part en ajustant la caractéristique ( $I_e$ - $V$ ) par un polynôme de degré 5 afin d'augmenter le nombre de points entrant dans le calcul. Sur la figure 15 sont représentées les fonctions respectives ainsi déterminées  $f_c(\epsilon)$ , et pour des besoins de comparaison une fonction de type maxwellienne  $f_m(\epsilon)$  a également été tracée.

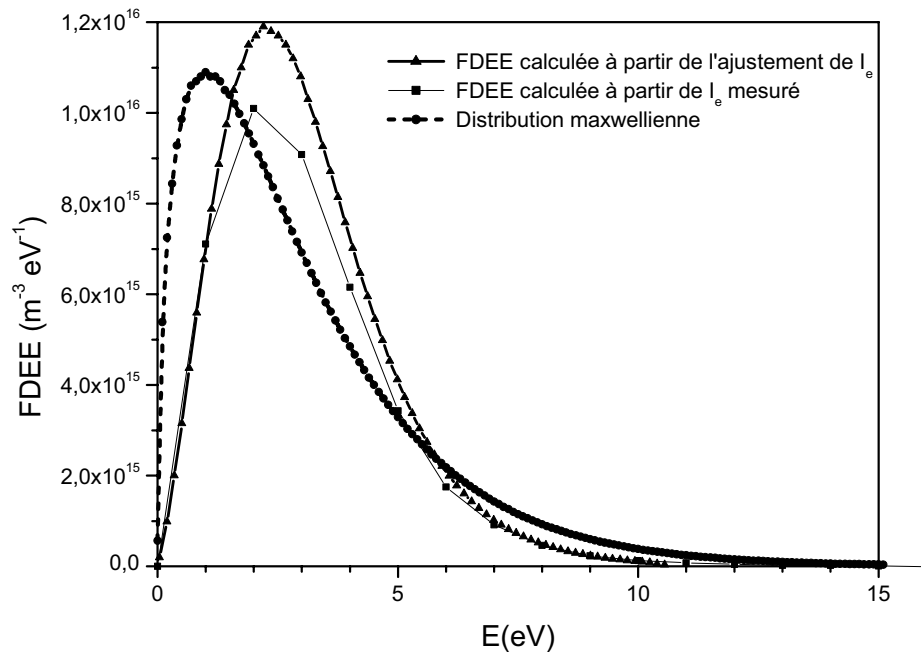


Figure 15: Fonctions de distributions énergétiques des électrons  $f_m(\epsilon)$  et  $f_c(\epsilon)$  obtenue respectivement à partir de la caractéristique  $I_e$ - $V$  mesurée et ajustée et représentation de la distribution maxwellienne. Sur cet exemple la puissance micro-ondes est de 300 W et la pression est de 0,1 Torr.

Sur la figure 16, sont reportées les valeurs de la température électronique ( $kT_e$ ), et de la densité électronique ( $N_e$ ), en fonction de la pression dans l'enceinte. On remarque que tout comme pour les ions, la densité électronique décroît à pression croissante et on constate en même temps, une forte diminution de l'énergie moyenne des électrons. Ceci est cohérent avec la constatation faite précédemment (figure 9) que les densités de porteurs sont d'autant plus faibles que la pression est élevée. En effet si la population d'électrons est moins énergétique, l'énergie cédée lors d'une collision est plus faible, et est donc moins susceptible d'ioniser les espèces neutres.

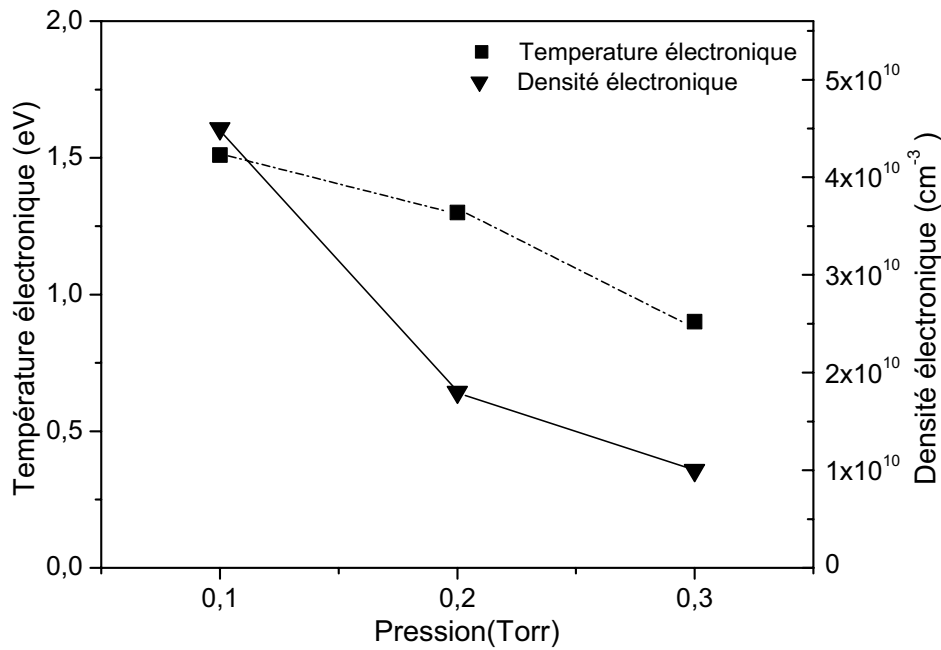


Figure 16: Variation de la température électronique et de la densité électronique en fonction de la pression dans le réacteur, pour un plasma de 300 W composé d'un mélange de 80% Ar et 20% N<sub>2</sub>.

En effectuant le calcul de la densité électronique à partir de l'expression (II.11) (voir tableau 4) on constate que ces valeurs sont plus proche des densités ioniques. Ceci prouve qu'effectivement la fonction de distribution en énergie des électrons n'admet pas un comportement maxwellien.

Pression (Torr)	N <sub>i</sub> (x10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> )	N <sub>e</sub> (x10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> ) à partir de l'éq. II-11	N <sub>e</sub> (x10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> ) (M. B)
0,1	5,7	4,5	18
0,2	2,2	1,8	5,9
0,3	1,4	1	2,3

Tableau 4: Les valeurs de la densité électronique calculées à partir de la FDEE de Brockhaus [18] sont relativement cohérentes avec les valeurs de la densité ionique, contrairement au calcul à partir de la distribution maxwellienne.

## II-2- Conclusion

L'étude de la caractérisation par la sonde électrostatique a été menée en fonction de la pression de travail, de la tension d'autopolarisation et de la puissance micro-onde appliquée, ainsi que de la proportion d'azote et d'argon dans le réacteur. Cette étude nous a permis de relever en fonction de ces paramètres, le comportement de la densité ionique et la densité et la température électroniques. Pour maximiser ces densités, il faut travailler à la plus basse pression possible et utiliser une fraction d'argon aussi élevée que possible dans le mélange argon/azote. Par ailleurs, l'autopolarisation résultant de l'application du signal RF ne modifie

pas les propriétés du plasma micro-onde, et nous offre la possibilité de bien maîtriser le bombardement ionique, en réglant densité et énergie des ions indépendamment. La densité ionique peut être réglée en agissant sur la puissance micro-onde, ou bien sur la pression dans le réacteur, ou encore sur la proportion d'Ar dans le mélange Ar/N<sub>2</sub>. L'énergie ionique quant à elle dépend de la tension d'autopolarisation, et peut donc être contrôlée en agissant sur la puissance RF.

### III- Caractérisation des films par spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse consistant à mesurer le spectre de transmission (respectivement de réflexion) d'une onde lumineuse dans des matériaux aussi bien organiques, que inorganiques. Un transfert d'énergie pourra avoir lieu à des résonances particulières correspondant aux modes de vibration ayant un moment dipolaire non nul. Cette mise en vibration de la molécule se traduira par l'apparition d'une bande absorption dans le spectre de transmission IR. Le domaine des longueurs d'ondes concernées se situe généralement dans le domaine de l'IR moyen ou lointain, qui va typiquement de 2,5 à 50  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire, exprimé en nombre d'ondes, de 4000 à 200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette technique qui est non destructive, est couramment utilisée pour la caractérisation des couches minces ayant les (ou des) constituants ou une éventuelle contamination, actifs dans le domaine IR.

#### III-1- Descriptif de l'appareil

Le spectromètre utilisé est un appareil du type 3000 FTIR de la société Unicam Mattson. Il s'agit d'un dispositif à transformée de Fourier, couvrant le domaine spectral de l'infrarouge moyen de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ), avec une résolution maximale de 2  $\text{cm}^{-1}$ . La plupart des mesures expérimentales ont été réalisées en adoptant une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Il est constitué par trois éléments essentiels, une séparatrice, un miroir fixe, et un miroir mobile (figure 17). Le faisceau provenant de la source est divisé en deux par une séparatrice, placée à un angle de 45°, une moitié du rayonnement illuminant un miroir fixe, et l'autre un miroir mobile. Après réflexion, leur recombinaison au delà de la séparatrice donne naissance à un faisceau avec des interférences destructives ou constructives qui va ensuite traverser l'échantillon, dans lequel il sera atténué aux longueurs d'ondes caractéristiques du matériau traversé. Le détecteur reçoit simultanément toutes les fréquences, et permet de faire l'acquisition de l'interférogramme en fonction de la position du miroir mobile. La transformée



de Fourier permet ensuite de transformer cet interférogramme en un spectre de transmission en fonction du nombre d'ondes, respectivement de la fréquence.

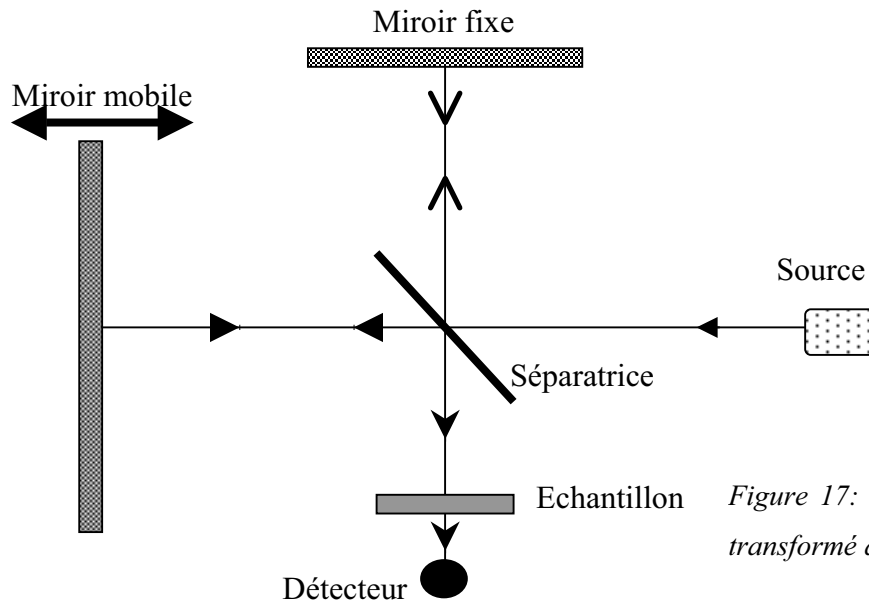


Figure 17: Schéma d'un spectromètre à transformé de Fourier TFIR.

Avant d'effectuer des mesures sur un échantillon, on procède à la mesure d'une référence sur un substrat découpé dans la même rondelle que celle utilisée comme substrat pour le dépôt. Ceci permet de soustraire la réponse spectrale du substrat, et de garder uniquement celle du film déposé. Pour réduire le bruit lors des mesures, fréquemment rencontré lorsque l'épaisseur du film est très faible, on augmente le nombre de balayages.

### III-2- Modes de vibration de h-BN

Depuis la première synthèse de nitrure de bore en 1957 (réf. [4] du chap. I), la spectroscopie IR a beaucoup contribué à l'étude de ce matériau, du fait de la grande sensibilité que présentent ses phases hexagonale ou cubique, mais également à la présence d'impuretés tel que l'hydrogène quand il est lié à l'azote (N-H). La bibliographie sur le nitrure de bore est riche en études basées sur des analyses par spectroscopie IR, et ce travail sera plus particulièrement focalisé sur l'étude de la phase hexagonale. Sous sa forme massive, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est caractérisé par quatre modes normaux optiquement actifs, dont deux en IR, et deux en Raman (doublement dégénérés). Il appartient au groupe d'espace  $D_{6h}^4$  ( $P6_3/mmc$ ), il a pour représentation réductible:  $\Gamma = E_{1u} + A_{2u} + 2E_{2g}$ .

Les deux modes actifs en IR, correspondent à des vibrations de déformation parallèle à l'axe c (bending mode :B-N-B ( $A_{2u}$ )), et d'élongation perpendiculaire à l'axe c (stretching mode : B-N ( $E_{1u}$ )). Il s'agit respectivement des deux modes de vibration transversaux optiques, le  $TO_{//}$

vers  $783\text{ cm}^{-1}$ , et le  $TO_{\perp}$  vers  $1367\text{ cm}^{-1}$  [19] (voir figure 18), auxquels sont associés deux modes longitudinaux optiques ( $LO_{\parallel}$ ,  $LO_{\perp}$ ), respectivement vers  $828\text{ cm}^{-1}$  et  $1610\text{ cm}^{-1}$ [19].

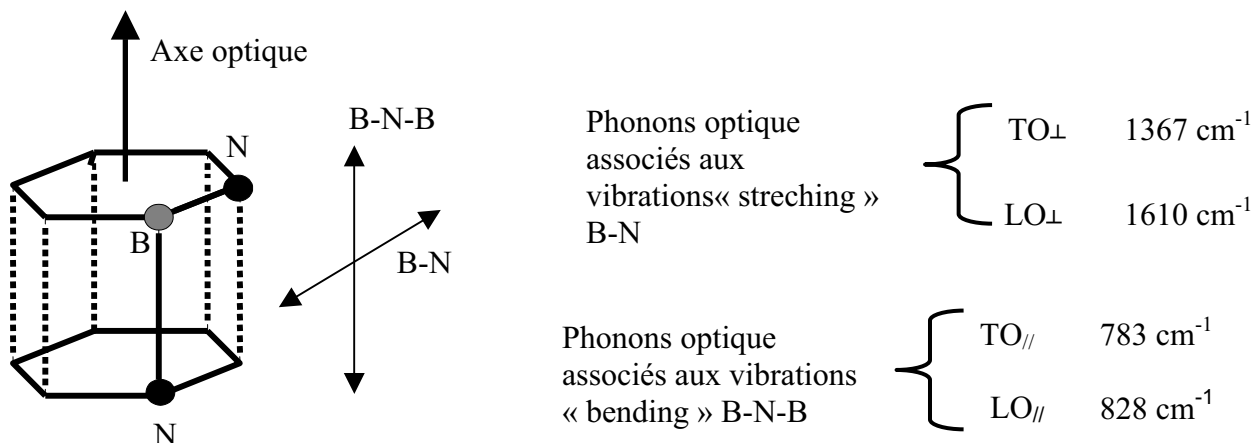


Figure 18: Modes de vibration actifs en IR

La spectroscopie IR, permet d'identifier aussi diverses espèces chimiques présentes dans le matériau analysé. Le tableau 5 présente l'attribution des bandes d'absorption IR usuelles.

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nature de la liaison chimique	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nature de la liaison chimique
780	$TO_{\parallel}(h-BN)$ - déformation	1340	$B_4C$
800	B-O déformation	1380	$TO_{\perp}(h-BN)$ - élongation
810	Si-O-Si déformation	1460	B-O dans $B(OH)_3$ élongation
840-870	N-O	1500	C=N/C-C
880	B-C élongation	1550	$NH_3$
900	N-H	1600	C=C/C=O
1060	Si-O-Si élongation	1700	B-H-B
	C-H	2200	C $\equiv$ N/C-N
1080	$TO_{c-BN}$	2220-1540	B-H-B
1100	B-C	2510	B-H
1106	Si-O-Si	2900	C-H
1175	C-O-C	3200	B-O-H
1190	B-O-H dans $B(OH)_3$ déformation	3400	N-H
1270	B-O dans $BO_3$ élongation		$H_2O$

Tableau 5: Attributions possibles des pics d'absorption IR [20]

### III-3- Analyse des spectres IR des films de BN

Sur la figure 19 on a représenté un exemple de spectres IR expérimentaux en transmission de films de h-BN en lumière non polarisée. Ces mesures ont été effectuées en incidence normale. Seuls les modes  $TO_{//}$  et  $TO_{\perp}$  liés à la présence de la phase hexagonale sont activés, ils apparaissant respectivement vers  $785$  et  $1385\text{ cm}^{-1}$ . Le mode  $TO_{\perp}$  est activé dans les quatre exemples présentés. Ceci s'explique par le fait que le champ électrique de l'onde excitatrice admet toujours une composante transverse qui peut se coupler avec cette vibration. Au contraire, on peut observer que le mode  $TO_{//}$ , est inactif dans le cas de l'échantillon BN393, mais est très intense dans le cas de l'échantillon BN345.

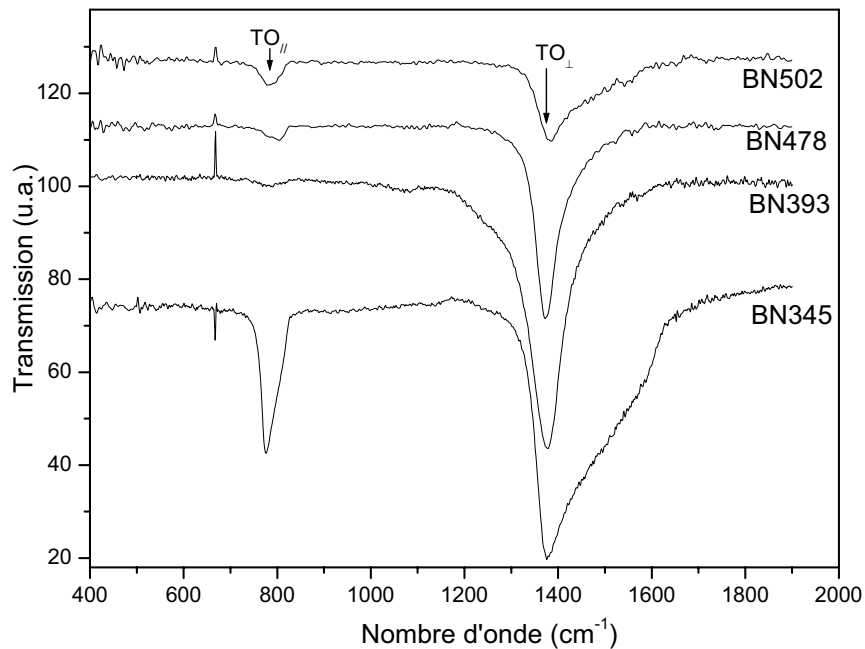


Figure 19: Spectres IR en transmission de films de h-BN mesurés en lumière non polarisée et en incidence normale. Les modes  $TO_{//}$  et  $TO_{\perp}$  sont activés, ils apparaissent respectivement vers  $785$  et  $1385\text{ cm}^{-1}$ .

Ceci est relié à des différences d'orientation de l'axe optique de la phase hexagonale dans ces divers films. L'absence de la bande  $TO_{//}$  dans le spectre BN393, traduit le fait que l'axe c est dans ce cas est orienté parallèlement à la normale au plan du substrat. Dans ce cas aucun couplage entre les composantes transverse de l'onde incidente et la vibration  $TO_{//}$  ne peut avoir lieu. Dans la littérature, l'estimation de l'orientation de l'axe optique du milieu peut être effectuée par le calcul du rapport des intensité des modes TO [4]. Dans le cas des exemples de la figure précédente ce rapport a été estimé respectivement pour les couches BN502, BN478,

BN393 et BN345 à 0,29 ; 0,07 ; 0,025 et 0,55 ce qui est équivalent à une orientation perpendiculaire à la surface du substrat pour le BN393 et parallèle pour le dernier. La détermination de cette orientation peut également être obtenue par des mesures en réflexion, méthode employée par M. Ben el Mekki et al. [25], ainsi que M.C. Polo et al. [26], et encore par A. Soltani et al. [12] dans notre laboratoire. Pour leur part Schubert et al. [27] ainsi que E. Franke [28] se sont servis de spectres infrarouge, et leur ajustement mesuré par ellipsométrie.

Il est possible également d'observer la présence de contraintes résiduelles dans les films par spectroscopie IR, leur présence se traduisant par un déplacement fréquentiel des bandes, [21-23].

Les proportions relatives des phases hexagonale et cubique peuvent être déterminées. Il est d'usage dans la littérature [24] de quantifier la proportion de la phase cubique au moyen de l'expression suivante

$$\%cBN = \frac{A_{cBN}}{A_{hBN} + A_{cBN}} \quad (II.12)$$

Où  $A_{c-BN}$  et  $A_{h-BN}$  sont respectivement les aires couvertes par des bandes des modes  $TO_{\perp}$  de la phase hexagonale et de la phase cubique exprimées en absorbance.

La connaissance du coefficient d'absorption permet aussi de remonter à l'épaisseur des films. Celui ci peut être déterminé en effectuant un étalonnage de l'épaisseur des couches par une méthode indépendante, telle que présentée sur la figure 20, pour laquelle les épaisseurs des films ont été mesurées par ellipsométrie.

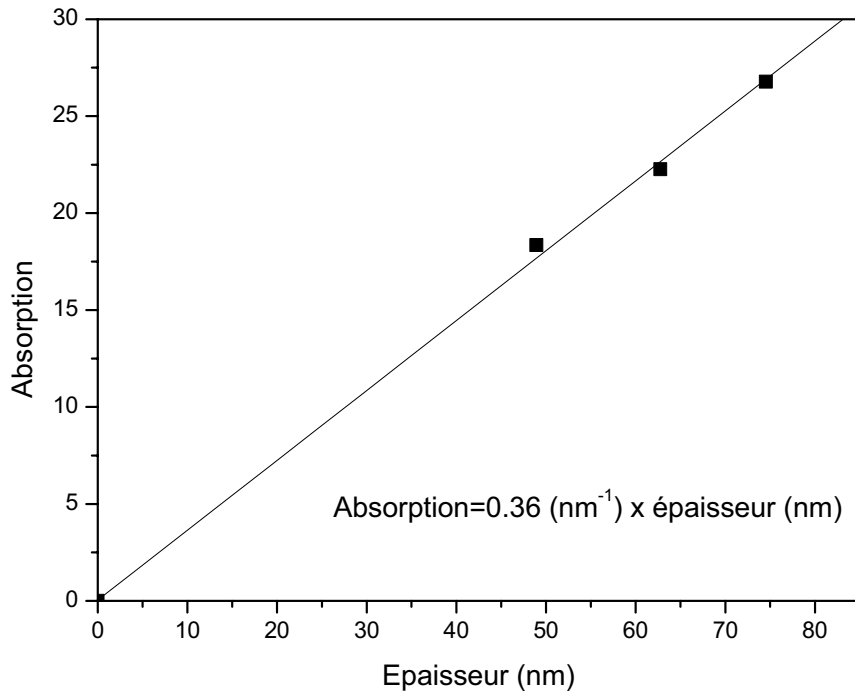


Figure 20: Etalonnage de l'épaisseur des films obtenue à partir de l'aire du mode  $TO_{\perp}$  avec les mesures d'épaisseur obtenues par ellipsométrie. Une relation de linéarité de type  $[Absorption=0,36 (nm^{-1}) \times épaisseur (nm)]$  peut en être relevée.

### III-3-1- Effet Berreman

Lors des mesures de transmission en incidence oblique sur nos films, on peut distinguer deux états de polarisation du faisceau IR. Il peut être polarisé S, la vibration du champ électrique étant alors perpendiculaire au plan d'incidence (figure 21), lequel contient la direction de la propagation de l'onde et la normale (axe (oz)) à la surface de séparation (plan  $(\vec{x}, o, \vec{y})$ ). Dans le cas d'une polarisation P, la vibration du champ électrique est contenue dans le plan d'incidence. Sur la figure 22, on a représenté un ensemble de spectres expérimentaux de transmission IR d'un film de h-BN en variant les conditions d'analyse, en incidence normale ou oblique (repérée par l'angle  $\theta_1$ ), et en travaillant soit en lumière non polarisée, soit en lumière polarisée S (PS) ou bien en polarisée P (PP). On observe que l'apparition des modes actifs en IR dépend des paramètres propres des mesures en particulier l'angle d'incidence de l'onde et sa polarisation. En effet, en polarisation S et quelle que soit l'incidence, seuls les modes  $TO_{//}$  et  $TO_{\perp}$  sont activés. Ils apparaissent respectivement vers 785 et 1385  $cm^{-1}$ .

D'autres modes sont activés vers  $1595 \text{ cm}^{-1}$ , et ce uniquement en incidence oblique, et en travaillant, soit en lumière non polarisée, soit en polarisation P. Il s'agit de modes  $\text{LO}_{\perp}$ , dont l'apparition s'interprète au moyen de l'effet Berreman [29]. Celui ci a établi que l'on peut observer des bandes d'absorption associées aux modes de vibration LO si plusieurs conditions sont remplies. Tout d'abord il faut travailler sur des films dont l'épaisseur est inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui est bien notre cas, la longueur d'onde du faisceau IR incident étant comprise entre 25 et  $2,5 \mu\text{m}$ . D'autre part il faut travailler en incidence oblique, et l'état de polarisation de la lumière joue un rôle essentiel. L'activation des modes de vibrations LO n'est en effet observé que s'il existe une composante du champ électrique  $\vec{E}_{//}$  parallèle à la normale au film (direction oz), ce qui implique que seule la composante P du faisceau participe à cet effet. Ceci se traduit par le fait qu'en incidence oblique, la composante parallèle  $\vec{E}_{//}$  du champ électrique  $\vec{E}_{t,p}$  peut interagir avec les modes LO, ayant des composantes de vibration dans la direction oz (voir fig. 22). En incidence normale, ou en polarisation S, aucun couplage entre le champ électrique de l'onde et les modes LO n'est possible vu que leurs directions de vibration sont alors perpendiculaires.

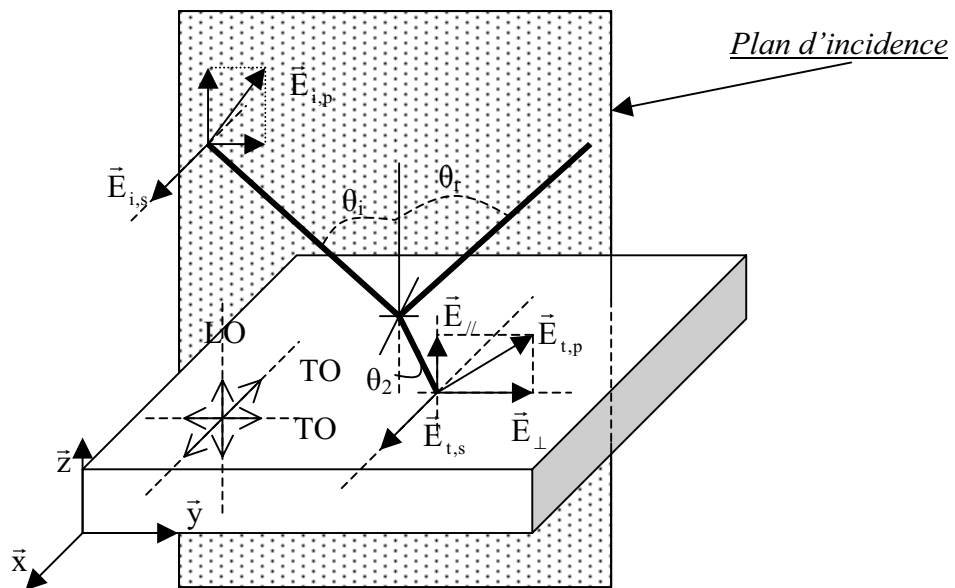


Figure 21: Représentation schématique des composantes du champ électrique d'une onde en incidence oblique. La composante P (dans le plan d'incidence)  $\vec{E}_{t,p}$  transmis dans le milieu se décompose en une composante parallèle à l'axe oz ( $\vec{E}_{//}$ ), et une perpendiculaire ( $\vec{E}_{\perp}$ ). Quel que soit l'angle d'incidence, la composante  $\vec{E}_{\perp}$  ne peut activer que des modes TO, alors que la composante  $\vec{E}_{//}$  peut activer des modes LO vibrant dans la direction oz.

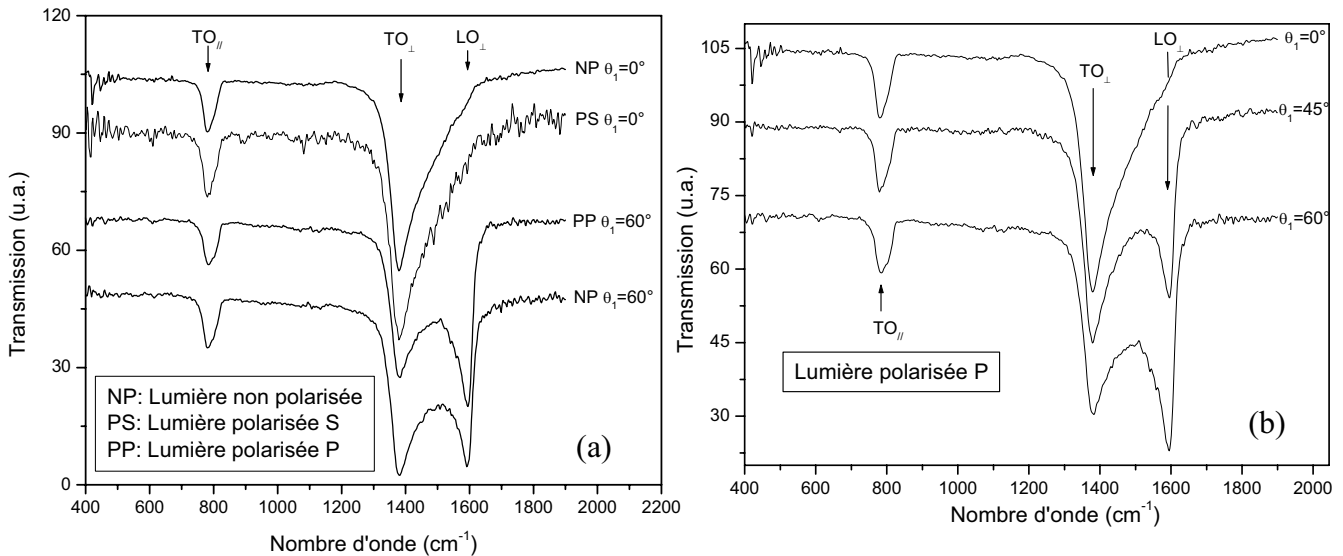


Figure 22: Spectres IR en transmission de film de h-BN mesurés en diverses polarisations et diverses incidences.

a) En polarisation S et/ou en incidence normale seuls les modes  $TO_{//}$  et  $TO_{\perp}$  sont activés, ils apparaissent respectivement vers  $785$  et  $1385$   $\text{cm}^{-1}$ . En incidence oblique et avec une lumière non polarisée ou polarisée P apparaissent d'autres modes supplémentaires correspondant au modes LO (vers  $1595$   $\text{cm}^{-1}$ )

(b) En polarisation P et en incidence oblique les modes LO sont activés et leur profondeur croît avec l'angle d'incidence.

### III-3-2- Isotropie dans le plan

Deux séries de spectres de transmission IR sur deux échantillons BN345 (a) et BN509 (b) mesurés en incidence oblique ( $\theta_1=60^\circ$ ), et en lumière polarisée P sont reportées sur la figure 23. Les mesures successives notées (1), (2) et (3) ont été obtenues après avoir fait tourner l'échantillon de  $90^\circ$  autour de sa normale. La position fréquentielle des modes activés  $TO_{//}$ ,  $TO_{\perp}$  et  $LO_{\perp}$  dans l'exemple (a) (fig. 23-a) et des modes  $TO_{//}$  et  $LO_{//}$  dans l'exemple (b) (fig. 15-b) ne dépendent pas de cette rotation. Ceci traduit le fait que ces films sont des milieux anisotropes uniaxes admettant la composante extraordinaire de leur fonction diélectrique parallèle à la normale au film. D'autre part l'activation et la position fréquentielle des modes d'absorption est différente entre les deux cas de figures, à l'exception du mode  $TO_{\perp}$ . Dans l'exemple (a) les bandes  $TO_{//}$  et  $LO_{\perp}$  apparaissent respectivement à  $780$  et  $1608$   $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'ils ne sont pas visible dans l'exemple (b), cependant un nouveau mode  $LO_{//}$  apparaît à  $810$   $\text{cm}^{-1}$ . Cette différence est liée à l'orientation de l'axe c du milieu. Dans le premier exemple, cet axe tend vers une orientation parallèle au plan du substrat alors qu'elle est perpendiculaire dans le deuxième exemple.

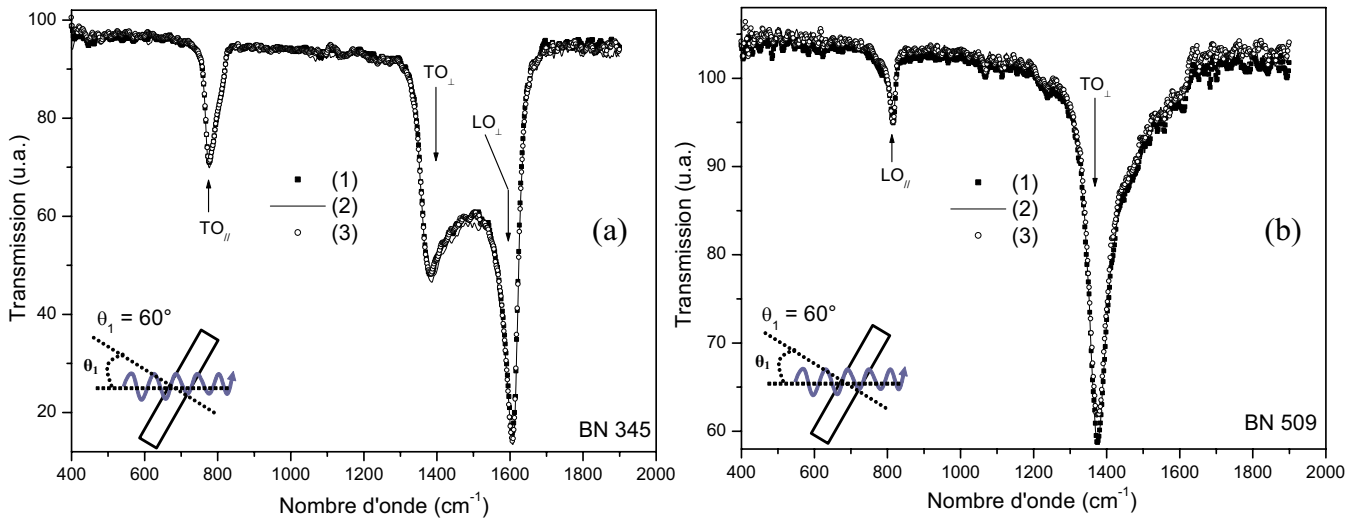


Figure 23: Exemples (a) et (b) de spectres IR en transmission mesurés en incidence oblique et en polarisation P sur deux échantillons différents. La mesure initiale est notée (1), et les spectres suivants notées (2), (3) ont été mesurés après avoir tourné l'échantillon autour de sa normale d'un angle de rotations de 90 et de 180°, respectivement. Ceci n'entraîne aucune modification sur les spectres.

### III-4- Etude des conditions de synthèse

Tout comme les techniques PVD, les paramètres les plus pertinents pour la synthèse de c-BN s'avèrent être l'énergie et le flux des ions incidents. Sur la figure 24 sont reportés les résultats obtenus avec plusieurs techniques de dépôts PVD et CVD [30] en fonction du rapport du flux ionique par atome de bore déposé dans le film  $F_i/F_a$ , et de l'énergie  $E_i$  des ions.

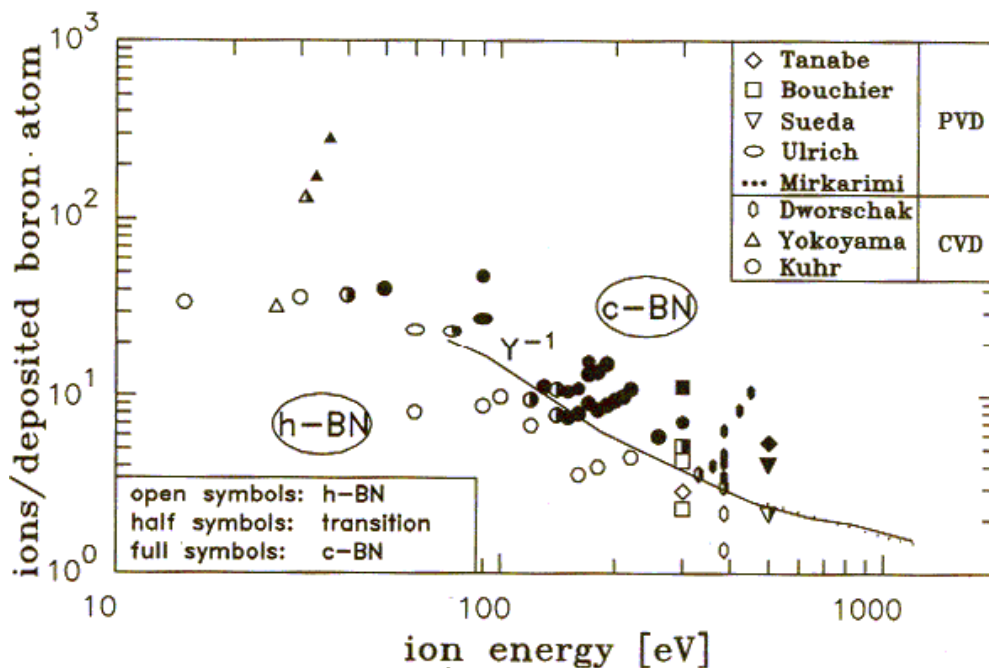


Figure 24: Domaines d'obtention de la phase cubique donnés par la littérature (Tanabe et al. [31, 32], Bouchier et al. [33], Sueda et al. [34], Ulrich et al. [35], Mirkarimi et al. [36], Yokoyama et al. [37], et Reinke et al. [30])



A partir de cette figure on peut observer qu'il existe une limite à franchir pour synthétiser la phase cubique, et que celle-ci est à peu près indépendante de la méthode employée. La phase dense a pu être obtenue à l'aide d'un bombardement ionique dont l'énergie va de 30 à 600 eV, mais plus l'énergie ionique est élevée, plus le courant ionique nécessaire est faible. Dans notre cas, compte tenu de ces observations, et suite à l'étude du plasma par la sonde électrostatique, nous avons choisi d'étudier les conditions de synthèse de c-BN en nous plaçant à des pressions de l'ordre de 0,1 Torr, avec une fraction d'argon la plus élevée possible dans le mélange argon/azote, de façon à maximiser la densité ionique, et donc le courant ionique, et de travailler à des énergies ioniques réduites. Sur le tableau 6 on a reporté la gamme des valeurs des conditions de dépôt explorées.

Pression dans le réacteur	0,1 Torr
Pression N <sub>2</sub> dans le barboteur	5 – 9,3 Torr
Débit Ar dans le réacteur	80 à 90 cm <sup>3</sup> /min
Débit N <sub>2</sub> dans le réacteur	0 - 20 cm <sup>3</sup> /min
Débit N <sub>2</sub> dans le barboteur	2 - 4 cm <sup>3</sup> /min
Température du substrat	220 - 250 °C
Température du BDMA	37 °C
Puissance plasma	300 Watts
Tension d'autopolarisation (V)	-50 V à -120 V

Tableau 6: Gamme de valeur des paramètres de dépôts explorés lors de cette étude.

#### III-4-1- Influence de la pression dans le barboteur

Le barboteur est maintenu lors de tous les dépôts à 37 °C. Cette valeur, assez proche de la température de fusion de BDMA (36°C), a été choisie afin de garantir un faible apport du précurseur de bore. En effet la pression de sa vapeur saturante augmente rapidement avec la température, ce qui engendre un fort apport de BDMA qui réduit la stabilité des films [12]. L'apport de précurseur de bore est aussi relié au flux d'azote introduit dans le barboteur, il a été observé qu'il y a une dépendance linéaire du flux du BDMA et du flux d'azote[12].

La pression dans le barboteur est un facteur important puisqu'elle détermine la quantité de BDMA transportée par le flux d'azote. Sur la figure 25, on a représenté

l'absorbance de trois films déposés sous les mêmes conditions de dépôt, seule la pression dans le barboteur est différente entre chaque dépôt, et elle vaut respectivement 5, 6, et 8,1 Torr. On constate que l'intensité du mode  $TO_{\perp}$ , et donc l'épaisseur du film, augmente à mesure que la pression dans le barboteur diminue. Ceci traduit le fait que la pression partielle de BDMA augmente de manière relative dans la phase gazeuse, et donc que la proportion de BDMA est plus élevée dans le flux de précurseur dans le réacteur. Sur cette même figure, on observe que les modes  $LO_{\perp}$  se déplacent légèrement vers les hautes fréquences, alors que les modes  $LO_{//}$  se déplacent légèrement vers les faibles fréquences à mesure que la pression dans le barboteur diminue. Ceci traduit un changement d'orientation de l'axe c du milieu. Cet aspect de la dépendance d'orientation avec la position fréquentielle des modes longitudinaux est traité en détail dans le chapitre III.

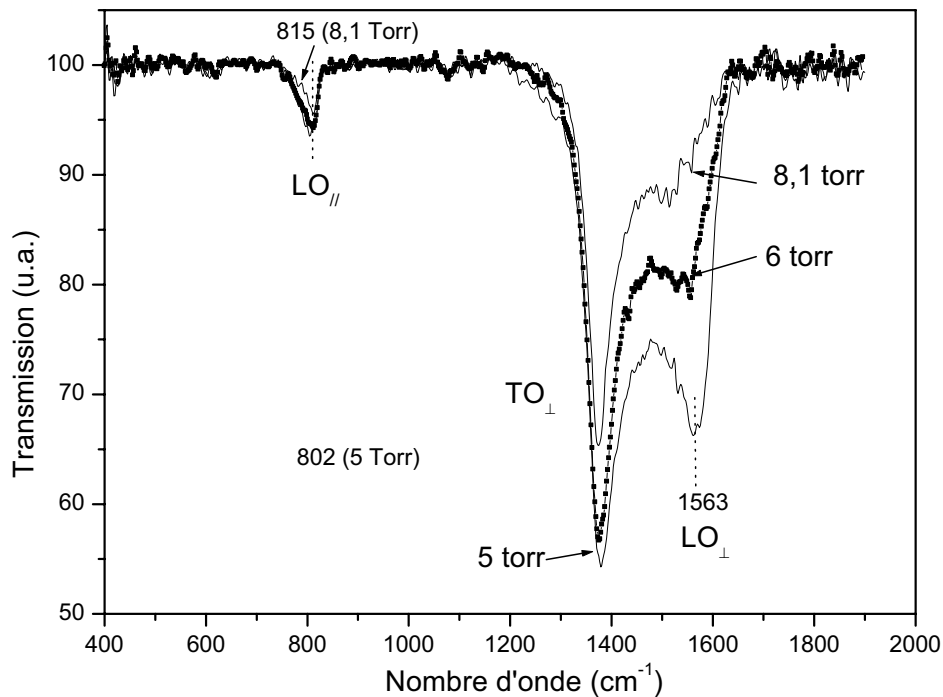


Figure 25: Spectres d'absorption de trois films déposés sous les mêmes conditions de dépôt à l'exception de la pression dans le barboteur. Pression fixée respectivement à 5, 6 et 8,1 Torr.

### III-4-2- Influence de la puissance plasma

Sur la figure 26 on a présenté la réponse spectrale IR de trois films en incidence oblique et en lumière non polarisée. Ces films ont été synthétisés avec les mêmes paramètres de dépôt et en variant la puissance micro-onde avec des valeurs respectives de 200, 400, et 500 W. En plus du mode  $TO_{\perp}$  toujours actif, l'excitation, la profondeur et la position

fréquentielle des modes  $LO_{//}$ ,  $TO_{//}$  et  $LO_{\perp}$  dépendent de la puissance appliquée. Le mode  $LO_{//}$  se déplace vers les faibles fréquences, il passe de 814 à 808 puis à 800  $cm^{-1}$  lorsque la puissance augmente, et dans le même temps sa largeur à mi-hauteur augmente, ce qui peut être causé par sa superposition avec le mode  $TO_{//}$ . Le mode  $LO_{\perp}$  est inactif à 200 W, il apparaît à 400 et 500 W respectivement aux fréquences respectives de 1535, et 1581  $cm^{-1}$ . Le comportement des modes transverses et longitudinaux peut être expliqué par le fait d'un possible changement d'orientation de l'axe optique du milieu.

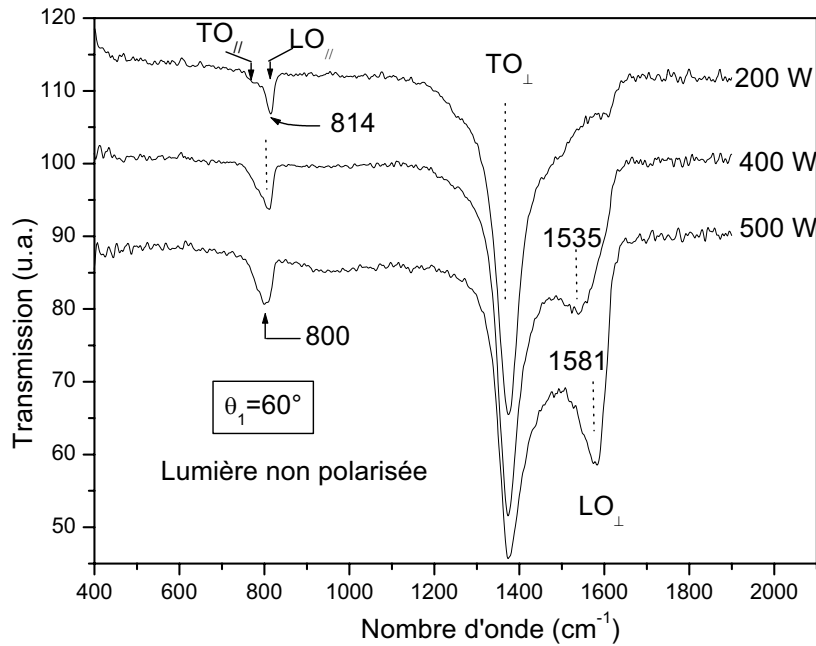


Figure 26: Mesures IR en transmission effectuées sur des films de h-BN en lumière non polarisée et en incidence oblique ( $\theta_1=60^\circ$ ), les spectres présentés ont été translatés les l'uns des autres pour plus de clarté. On observe que le mode  $TO_{\perp}$  est toujours actif, Le mode  $LO_{\perp}$  est inactif à 200 W, et il se déplace vers les hautes fréquences lorsque la puissance appliquée augmente, à l'inverse du mode  $LO_{//}$  qui se déplace vers les basses fréquences quand la puissance plasma augmente.

### III-4-3- Influence de l'autopolarisation

Sur le tableau 7 on a reporté les conditions de synthèse de trois séries (série 1,2 et 3) de dépôts de films de BN dans lesquelles la tension d'autopolarisation est la seule grandeur variable.

N° de dépôt	Puissance plasma (W)	Pression réacteur (Torr)	Débit N2 Réacteur ( $cm^3/min$ )	Débit Ar réacteur ( $cm^3/min$ )	Débit N2 barboteur ( $cm^3/min$ )	Pression barboteur (Torr)	Auto-Polarisation (V)
Série 1	300	0,1	7	76	2	5	0-120
Série 2	300	0,1	Aucun	80	4	9,3	50-200
Série 3	300	0,09	20	80	1	8,8	0-80

Tableau 7: Paramètres de dépôt utilisés dans les séries 1, 2 et 3

Sur la figure 27-a on a représenté la réponse spectrale IR en incidence oblique de couches de la série 1, toutes les conditions étant les mêmes, et en variant la tension d'autopolarisation de 0 à -120 V. Sur la figure 27-b on a représenté le comportement des modes LO en fonction de la valeur de l'autopolarisation appliquée. Cette figure est obtenue par soustraction du spectre en incidence normale de celui en incidence oblique, de manière à soustraire les modes TO et donc de bien distinguer la position des modes de vibration LO. L'analyse de ces spectres nous permet de constater que ces modes se déplacent vers les hautes fréquences au fur et à mesure que la polarisation du substrat augmente en valeur absolue [38], elle passe respectivement selon les valeurs des polarisation utilisées de 1572 à 1590 à 1630 puis se stabilise au voisinage de  $1631\text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut être expliqué par l'effet d'un changement d'orientation de l'axe optique du milieu, cet axe tendant vers une direction de plus en plus parallèle au substrat.

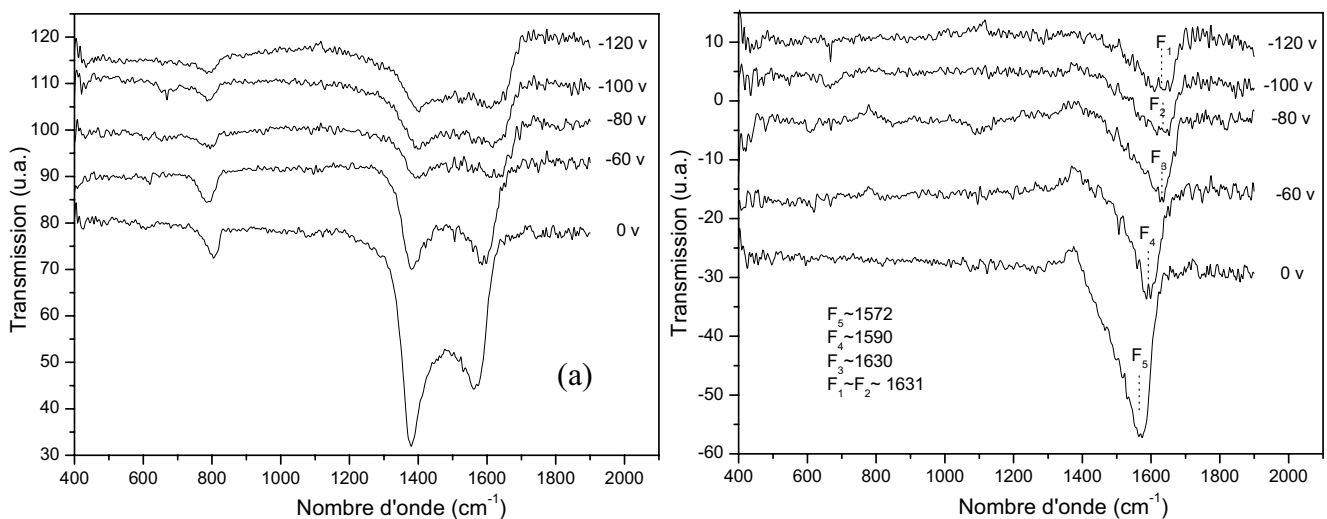


Figure 27:

(a) Spectres IR en incidence oblique ( $60^\circ$ ) de la série 1 en fonction de la valeur de l'autopolarisation, prenant les valeurs  $- (0, 60, 80, 100, 120)$  V

(b) Le comportement des modes  $LO_{\perp}$  en fonction de la valeur de l'autopolarisation appliquée, ces modes se déplacent vers les hautes fréquences en augmentant l'autopolarisation. Elles passent de  $1572$  à  $1630\text{ cm}^{-3}$ .

Sur la figure 28 sont représentés les spectres IR en incidence normale et oblique, de dépôts de la série 2 où l'autopolarisation varie de -50 à -200 V, la puissance micro-onde étant de 300 W, des pressions 0,1 Torr dans le réacteur et de 9,3 Torr dans le barboteur, un flux  $80\text{ cm}^3/\text{min}$  d'argon dans le réacteur, et un flux de  $1\text{ cm}^3/\text{min}$  d'azote dans le barboteur. En plus des déplacements des modes LO (figure 28-c), l'intensité des bandes d'absorption TO

diminue à mesure que la valeur de l'autopolarisation augmente en valeur absolue. Cet effet est dû à l'accroissement de l'effet de pulvérisation des couches lors du dépôt.

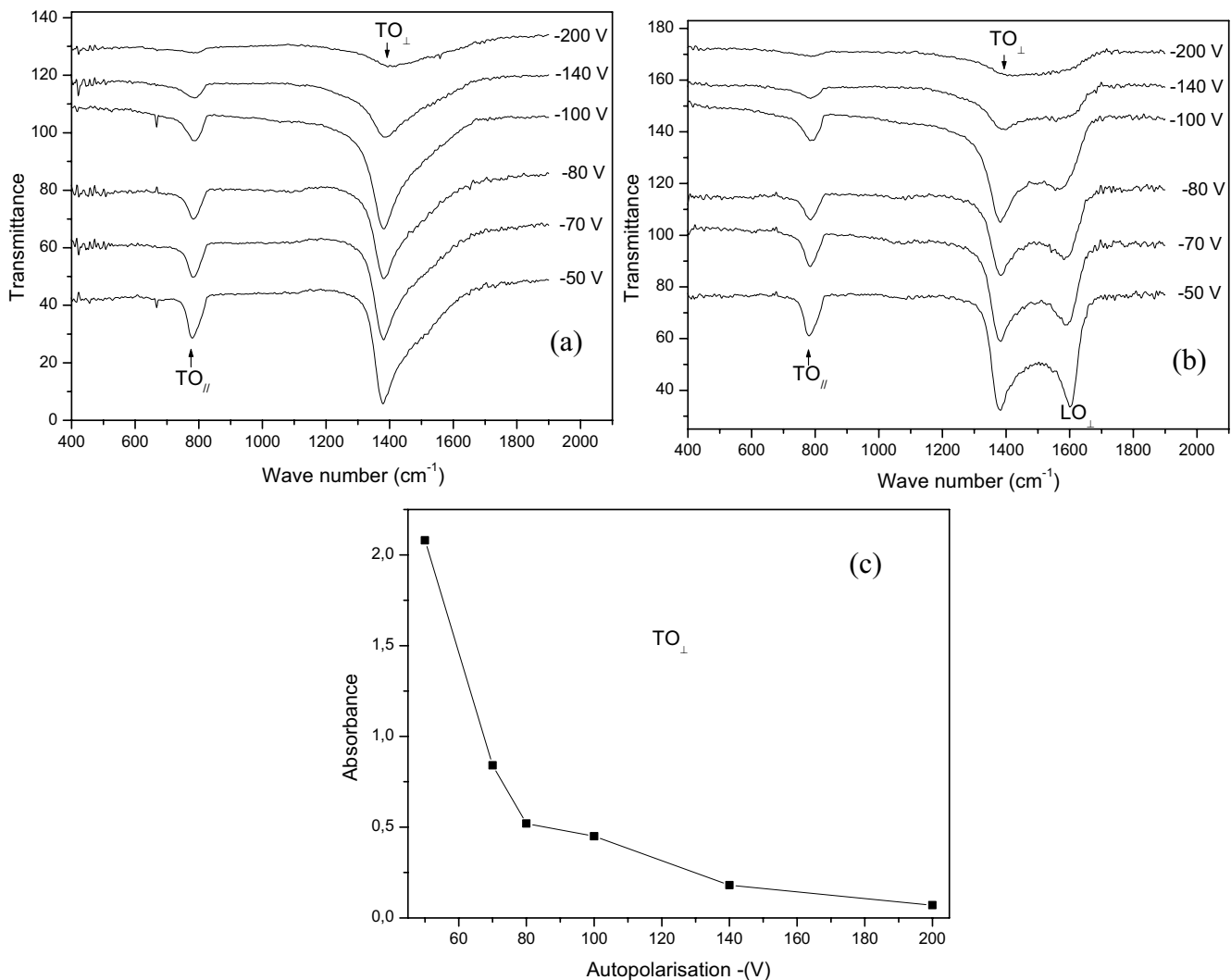


Figure 28: Spectres IR des dépôts de la série 2, en incidence normale (a) et oblique (b) à 60°. Lorsque la valeur de l'autopolarisation augmente, la position des modes LO<sub>⊥</sub> se déplace vers les hautes fréquences et l'intensité des bandes TO<sub>⊥</sub> se réduit. (c) représente le comportement de cette intensité vis-à-vis la valeur de l'autopolarisation appliquée.

Sur les figures 29-a et 29-b nous avons reporté respectivement la réponse spectrale IR en incidence normale et oblique de la série 3, dépôts pour lesquels l'autopolarisation était respectivement de 0, -55, -60, -65 et -80V. Par rapport aux spectres présentés précédemment, on observe qu'à 0V et en incidence oblique, seuls les modes TO<sub>⊥</sub> et LO<sub>||</sub> sont activés. Cet aspect est souvent observé [39, 40], ceci est traduit par le fait que l'axe optique du milieu est perpendiculaire au substrat. Dans la série 3, on observe qu'un régime de pulvérisation totale est atteint pour une tension d'autopolarisation de -80 V, à la différence des séries 1 et 2 pour

lesquelles une pulvérisation partielle n'était atteinte même pas pour des tensions de plus de -120 V. Ceci est certainement dû à la faible vitesse de croissance liée au faible apport de BDMA (le flux d'azote dans le barboteur est quatre fois plus faible que dans la série 2). Dans ce cas le flux d'ions est suffisamment intense pour qu'aucun dépôt ne puisse se faire.

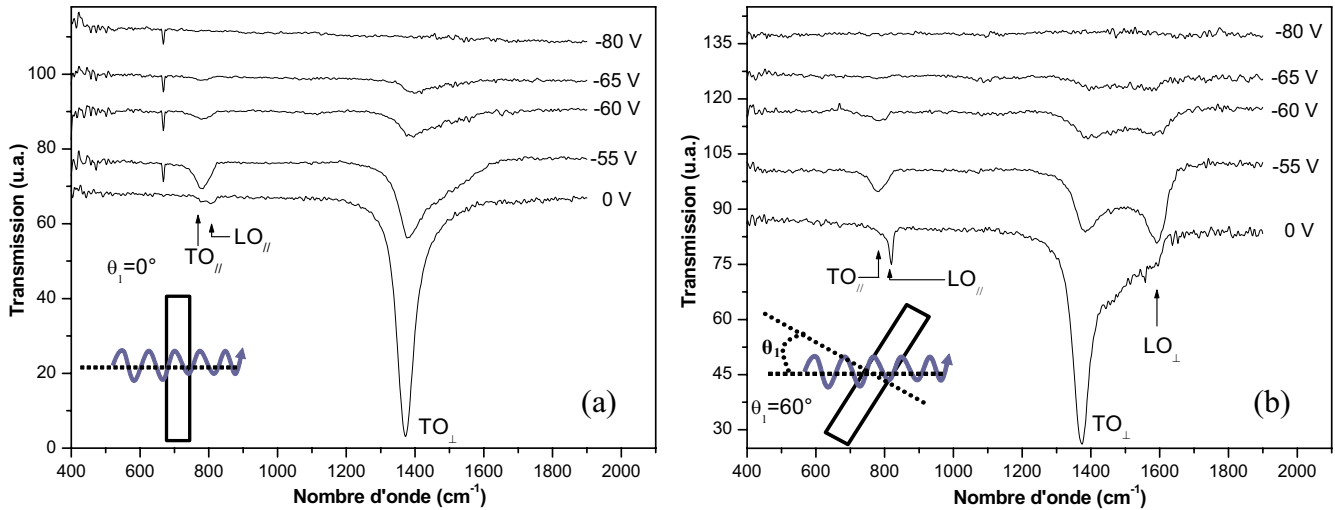


Figure 29: Spectres IR de la série 3 en incidence normale (a) et oblique 60° (b). A 0 V et en incidence oblique, seuls les modes TO<sub>⊥</sub> et LO<sub>∥</sub> sont activés. Pour les valeurs de -(55, 60, 65) V, les modes LO<sub>∥</sub> sont activés. L'intensité des modes TO<sub>⊥</sub> se réduit à mesure que l'autopolarisation augmente et atteint une valeur nulle à -80 V.

Pour des valeurs d'autopolarisation  $V_a$  appliquées comprises entre 0 et 55V, seule la phase hexagonale est observable (figure 29), mais à la tension de 60V, on constate l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1080 cm<sup>-1</sup>, aussi bien en incidence normale (figure 30-a) qu'en incidence oblique (figure 30-b), bande caractéristique de la phase cubique. En augmentant la valeur de l'autopolarisation à 65 V, cette phase est encore présente mais plus faiblement (figure 30), juste avant d'atteindre le régime de pulvérisation, ce qui indique que l'on approche des conditions de synthèse de c-BN, lesquelles sont très dépendantes de la valeur de  $V_a$ , tel qu'il a pu l'être observé dans la littérature [24, 41-43].

La proportion de la phase cubique, calculée à partir de la relation (II.12), est de l'ordre de 6%, ce qui est assez faible par rapport aux résultats obtenus par d'autres groupes, tel Yang et al. [3] qui ont obtenu 98% de c-BN avec la technique ICP-CVD en utilisant B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. D'autres auteurs ont obtenu des fractions dépassant les 60% [41, 42, 44]. Par contre d'autres chercheurs tels que Hobbs et al. [45] utilisant le B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> comme précurseur, ont constaté que leurs films ne contiennent que quelques traces de c-BN, et que l'utilisation d'ions énergétiques lors de leurs dépôts ne favorisait pas la croissance de c-BN. De même Nonogaki et al. [46] ont obtenu une faible fraction de c-BN en utilisant deux sources de gaz, le BF<sub>3</sub> et le NH<sub>3</sub>, ces deux gaz

étant excités séparément dans un plasma entretenu chacun par un signal RF (13,56 MHz), et projetés en face des substrats. Dans leur cas, la température de croissance se situait dans la gamme de 450-520 °C, et la pression dans le réacteur  $1.10^{-2}$  Torr, avec l'application d'une autopolarisation dans la gamme de 0 à 400 V.

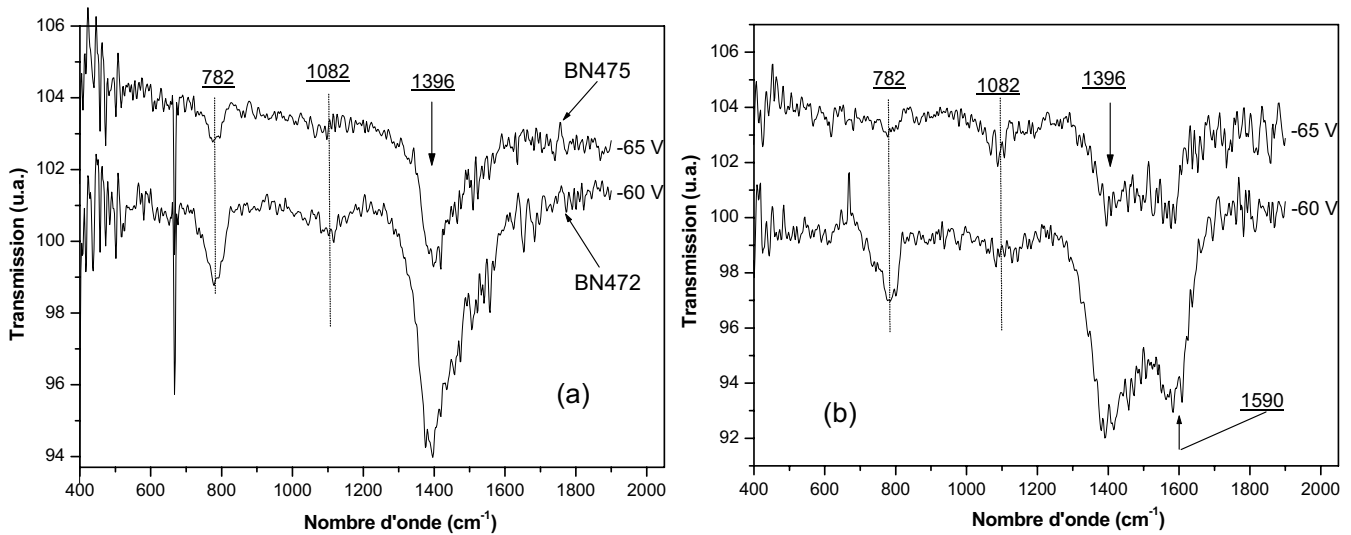


Figure 30: Spectres IR en incidence normale (a) et oblique 60° (b) sur des films de BN déposés avec une autopolarisation de -60 et -65 V. Au voisinage de la fréquence 1080  $cm^{-1}$  apparaît une bande d'absorption caractéristique de la phase cubique, dont l'abondance relative est de 6% environ à -60 V.

Dans notre cas, parmi les autres conditions de dépôt explorées seule la phase hexagonale a pu être obtenue. Le générateur RF dont la puissance maximale est de 1400 W est surdimensionné par rapport aux besoins d'autopolarisation, qui sont de l'ordre de 10 à 20 Watt, ce qui nous place dans un régime de fonctionnement aux limites des capacités de l'appareillage, et nous amène fréquemment à ajuster les valeurs du système d'adaptation, de sorte à minimiser la variation de l'autopolarisation. Les instabilités résultantes peuvent être supposées modifier suffisamment les conditions de dépôt pour empêcher la nucléation de la phase cubique. Ceci est particulièrement vrai lorsque l'on explore les conditions de dépôt dans le domaine où la puissance micro-onde est la plus élevée (de l'ordre de 500 W), car alors la densité ionique étant plus forte la valeur de la tension de l'autopolarisation doit être plus faible, afin de ne pas atteindre le régime de pulvérisation totale.

### III-4-4- Dépôts en polarisation continue

Afin de visualiser l'effet du type de polarisation sur nos films, on a utilisé une polarisation continue du substrat à l'aide d'un générateur de type KEITHEY 236. Deux séries

de dépôts ont été réalisées, chacune avec des paramètres propres et en variant la tension appliquée. Les paramètres de dépôt utilisés sont reportés sur le tableau 8

N° de dépôt	Puissance plasma (W)	Pression réacteur (Torr)	Débit N <sub>2</sub> Réacteur (cm <sup>3</sup> /min)	Débit Ar réacteur (cm <sup>3</sup> /min)	Débit N <sub>2</sub> barboteur (cm <sup>3</sup> /min)	Pression barboteur (Torr)	polarisation (V)	
Exemple : 1 BN481;BN496	300	0,09	7	76	2	5	-60	
							BN481 (AC)	BN496 (DC)
Exemple : 2 BN500;BN504	500	0,09	36	42	2	5	-90	
							BN504 (AC)	BN500 (DC)

Tableau 8: Conditions de dépôt utilisées dans les exemples 1 et 2.

On a représenté sur la figure 31 deux exemples comparatifs entre les spectres d'absorptions, qui sont normalisés pour une même durée de dépôt (50 min). On observe, que la polarisation soit continue ou alternative, que les bandes d'absorption ont les mêmes positions fréquentielles, mais que leurs intensités diffèrent. Cette différence peut être liée à la réduction de l'énergie des ions en polarisation continue qui bombardent le dépôt au cours de la croissance. En effet, une accumulation des charge positives sur la surface isolante de h-BN écran le potentiel vu par le plasma.

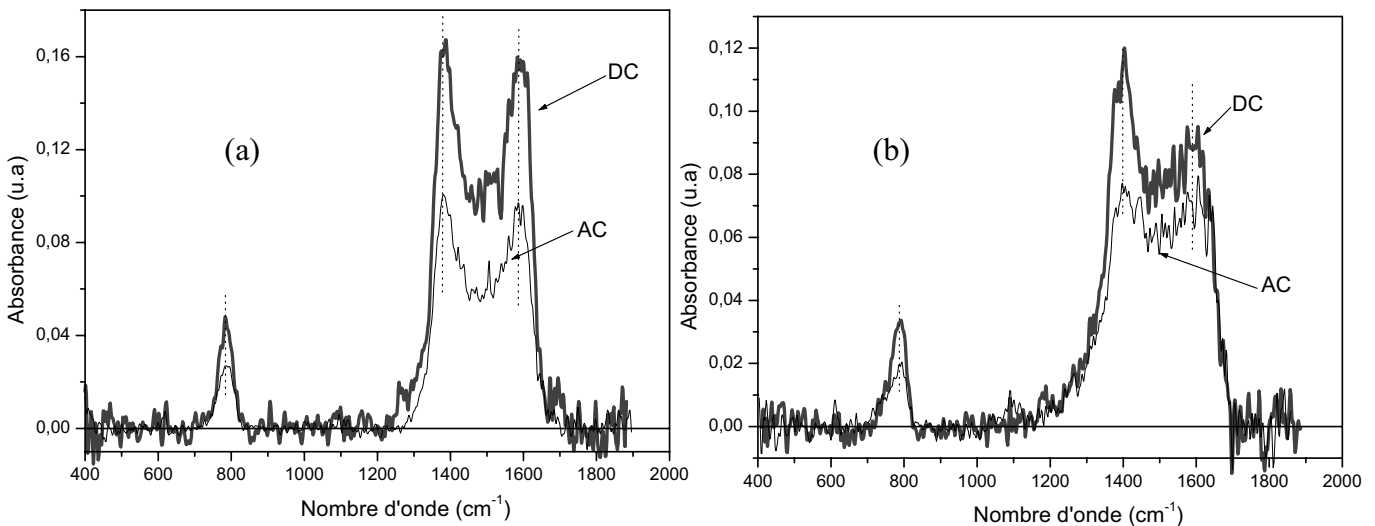


Figure 31: Spectres d'absorption IR des exemples 1 (fig. a) et 2 (fig. b). En polarisation continue, la profondeur des bandes d'absorption est plus intense que celle avec une polarisation RF. Indépendamment de ces polarisations la position fréquentielle des bandes est la même.



L'utilisation d'une polarisation continue du porte substrat à la place d'une polarisation RF, ne modifie pas l'allure des spectres IR des films synthétisés, la seule différence porte sur les intensités des bandes d'absorption. Ceci va permettre d'explorer d'autres domaines de conditions de dépôt, là où l'utilisation du générateur RF ne permet pas la maîtrise des faibles valeurs d'autopolarisation, et va permettre ainsi de travailler à plus haute puissance micro-onde.

## **IV- Conclusion**

Ce chapitre était consacré à la caractérisation d'un plasma micro onde dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), à la synthèse de films de BN dans le réacteur PECVD, et à leur analyse par spectroscopie infrarouge.

L'étude de la caractérisation du plasma par sonde de Langmuir nous a permis de déterminer comment évoluait la densité ionique dans le plasma en fonction de la proportion d'azote et d'argon dans le réacteur, de la pression de travail, et de la tension d'autopolarisation appliquée. Dans notre cas, pour étudier les conditions de synthèse de c-BN, compte tenu des données de la littérature, nous avons cherché à maximiser la densité ionique, pour nous placer à de faibles énergies ioniques. Ceci nous a amené à explorer des conditions de travail avec une pression de l'ordre de 0,1 Torr dans le réacteur, et avec une fraction d'argon la plus élevée possible dans le mélange argon/azote.

En travaillant dans cette gamme de paramètres, nous avons étudié l'influence des conditions de dépôt sur la morphologie des films déposés, en les analysant par spectroscopie infra rouge (IR). Les mesures ont été faites en transmission, en incidence normale ainsi qu'en incidence oblique, et suivant le cas en lumière polarisée ou non. En incidence normale seuls les modes TO sont activés, par contre, en incidence oblique, apparaissent des bandes d'absorption supplémentaires, correspondant à l'excitation de modes LO. Il est très facile de les distinguer des modes TO en travaillant en lumière polarisée, car elles ne peuvent être activées qu'en incidence oblique par la composante P (dans le plan d'incidence) de l'onde, en accord avec l'effet Berreman. Dans un milieu anisotrope tel que le h-BN, la fréquence à laquelle elles apparaissent permet une détermination directe de l'orientation de l'axe c dans le film.

L'étude des conditions de dépôt a été menée en variant la pression dans le barboteur, la puissance micro-ondes, et le potentiel de l'autopolarisation. La pression dans le barboteur agit sur le flux de précurseur parvenant dans le réacteur, et a donc une influence directe sur la vitesse de dépôt. Les conditions de plasma et d'autopolarisation influent quant à elles sur l'orientation de l'axe c des films de h-BN, l'augmentation de la puissance micro-ondes provoquant leur orientation dans une direction parallèle au plan du substrat. L'augmentation de la tension d'autopolarisation agit dans le même sens, et en plus modifie la vitesse de dépôt en provoquant de la pulvérisation partielle ou complète des films. Le dépôt de films contenant du c-BN nécessite de trouver un compromis entre les valeurs de la tension d'autopolarisation, de la puissance micro-ondes, et de la vitesse de dépôt. Dans notre cas avec des tensions d'autopolarisation de -60 et -65 V, nous sommes parvenus à synthétiser des films contenant une proportion de 5% de c-BN environ.

## Références

- [1] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, ed. Dunod. 1998.
- [2] A. Chayahara, H. Yokoyama, T. Imura, Y. Osaka; *Appl. Surf. Sci.* **33/34** p 561(1988)
- [3] H. Yang, C. Iwamoto, T. Yoshida; *Thin Solid Films* **407** p 67-71(2002)
- [4] W. Dworschak, K. Jung, H. Erhardt; *Thin Solid Films* **254** p 65(1995)
- [5] A. Soltani, P. Thévenin, A. Bath; *Diamond and Related Materials* **10** p 1369-1374(2001)
- [6] C.R. Eddy, Jr. et B.D. Sartwell; *J. Vac. Sci. Techno.* **A, 13(4)** p 2018(1995)
- [7] S.Y. Shapoval, V.T. Petrashov, O.A. Popov, A.O. Westner, M.D. Yoder, Jr. and C.K.C. Lok; *Appl. Phys. Lett.* **57(18)** p 1885(1990)
- [8] J. Yu, S. Matsumoto; *Diamond and Related Materials* **223** p 1903-1907(2001)
- [9] A. P. Paranjpe, J. P. McVittie and S. A. Self; *J. Appl. Physics* **67(11)** p 6718-6727(1990)
- [10] M. Macek, B. Navinsek, P. Panjan, S. Kadlec; *Surface and Coatings Technology* **135** p 208-220(2001)
- [11] Ti Cox, V. G. I. Deshmukh, D. A. O. Hope, A. J. Hydes, N. St J. Braithwaite, N. M. P. Benjamin; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** p 820-831(1987)
- [12] A. Soltani, *thèse Ali Soltani*. 2001. Université de Metz
- [13] M. H. Elghazaly, A. M. Abdel baky, M. M. Mansour, M. Gabr, N. M. Elayed *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*
- [14] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kullisch; *Diam. & Rel. Mat.* p 375(1995)
- [15] R. Pintaske, Th. Welzel, M.Schaller, N. Kahl, J. Hahn, F. Richter; *Surface and Coatings Technology* **99** p 266-273(1989)
- [16] Fritsche, T. Chevolleau, J. Kourtev, A.Kolitsch, W. Moler; *Vacuum* **69** p 139-145(2003)
- [17] C. Vallance, S. A Harris, J. E Hudson, P. W Harland; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** p 2465–2475(1997)
- [18] A. Brockhaus, D. Korzec, F. Werner, Y. Yuan, J. Engemann; *Surface and Coatings Technology* **74-75** p 431-442(1995)
- [19] R. Geick, C.H. Perry; *Phys. Rev.* **146** p 543-547(1966)
- [20] P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials* New-York : Marcel Dekker, ed. Paul Klocek. 1991.
- [21] M. Ben el Mekki, M.A. Djouadi, V. Mortet, E. Guiot, G. Nouet, N. Mestres; *Thin Solid Films* **89-95** p 355-356(1999)
- [22] M.A. Djouadi, O. Banakh, A. Soltani, R. Sanjines , F. Levy; *Thin Solid Films* **398 – 399** p 205–209(2001)
- [23] X. Zhang, H. Yan B. Wang G. Chen S. P. Wong; *Materials Letters* **43** p 148-152(2000)
- [24] A. Schutze, K. Bewilogua, H. Luthje, S. Kouptsidis, S. Jager; *Surface and Coatings Technology* **74-75** p 717-722(1995)
- [25] M. Ben el Mekki, N.Mestres, J. Pascual, M.C. Polo, J.L. Andujar; *Diamond and Related Materials* **8** p 398–401(1999)
- [26] M.C. Polo, M. Ben el Mekki, J.L. Andujar, N.Mestres, J. Pascual; *Diamond and Related Materials* **6** p 1150-1154(1997)
- [27] M. Schubert, B. Rheinlander, E. Franke, H. Neumann, T.E. Tiwald, J.A. Woollam, J. Hahn, F. Richter; *Phys.Rev. B* **53** p 13308 (1997)
- [28] E. Franke, M. Schubert, H. Neumann, T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam, J. Hahn, F. Richter; *J. Appl. Phys.* **82** p 2906-2911(1997)
- [29] D.W.Berreman; *Phys.Rev. B* **130(6)** p 2192-2198(1963)

- [30] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch; Surface and Coatings Technology **74-75** p 723-728(1995)
- [31] N. Tanabe, M. Iwaki; Nucl. Instrum Methods B **80-81** p 1349(1993)
- [32] N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki; DiamoM Relat. Mater. **1** p 883(1992)
- [33] D. Bouchier, M.A. Sené, H.A. Djouadi, P. Möller; Nucl. Instrum. Methods **B, 89** p 369(1994)
- [34] M. Sueda, T. Kobayashi, H. Tsukamoto, T. Rokkaku, S. Morimoto, Y. Fukaya, N. Yamashita, T. Wada; Thin Solid Films **228** p 97(1993)
- [35] S. Ulrich, I. Barzen, J. Scherer and H. Ehrhardt; paper presented at Diamond Films '94, Il Ciocco (1994)
- [36] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, T.A. Walfer, T.A. Friedmann, E.J. Klaus, G.F. Cardinale, D.G. Howitt; J. Mater. Res. **9** p 2929(1994)
- [37] H. Yokoyama, M. Okamoto, Y. Osaka; Jpn. J. Appl. Phys **30** p 344(1991)
- [38] P. Thévenin, M. Eliaoui, A. Ahaitouf, A. Soltani, A. Bath; Surface & Coatings Technology p 6444-6448(2006)
- [39] E. Guiot, S. Benayoun, G. Nouet, M. Djouadi, P. Masri and M. Lambertin; Diamond and Related Materials **10** p 1357-1362(2001)
- [40] M. A. Djouadi, V. Mortet, S. Khandozhko, P. Y. Jouan and G. Nouet; Surface and Coatings Technology **142-144** p 899-905(2001)
- [41] K. K. Chattopadhyay, A. N. Banerjee, S. Kundoo; Materials letters **57** p 1459-1463(2003)
- [42] M. Ye, M. P. Delplancke-Ogletree; Diamond and Related Materials **9** p 1336-1341(2000)
- [43] X. Zhang, H. Yan, Bo Wang, G. Chen and S. P. Wong; Materials letters **43** p 148-152(2000)
- [44] F. Rossi, C. Schaffnit, L. Thomas, H. del Puppo, R. Hugon; Vacuum **52** p 169-181(1999)
- [45] K.R. Hobbs, R.D. Coombe; Thin Solid Films **402** p 162-166(2002)
- [46] R. Nonogaki, S. Yamada, T. Wada; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **121** p 121 - 124(1997)

## ***Chapitre III***

# ***Transmission optique de films minces : modélisation et analyse***



## Introduction

Ce chapitre est organisé en trois parties, les deux premières donnent un bref rappel sur les notions concernant la propagation d'une onde électromagnétique et le calcul des indices, angles de réfractions, et coefficients de Fresnel dans un milieu anisotrope uniaxe. La troisième partie, elle-même articulée en trois sections, est au cœur du présent travail. Dans la première section est présentée le modèle de la fonction diélectrique effective, du à Schubert. Dans la deuxième section nous présentons notre modèle optique avec lequel nous calculons les spectres de transmission d'un film que nous comparons à des spectres mesurés. Enfin dans la troisième section nous présentons un modèle de calcul itératif que nous avons développé afin d'améliorer l'ajustement des spectres expérimentaux, et la détermination des paramètres de la fonction diélectrique de h-BN. A la fin nous donnerons une conclusion.

## I- Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu anisotrope :

### I-1- Equations de Maxwell

La propagation des ondes électro-magnétique (E.M.) est décrite par les équations de Maxwell. Ces équations relient le champ électrique  $\vec{E}$ , le champ magnétique  $\vec{B}$ , le vecteur excitation magnétique  $\vec{H}$ , le déplacement électrique  $\vec{D}$ , la densité de courant  $\vec{J}$  et la charge électrique  $\rho$  par les équation suivantes :

$$\overline{\text{rot}} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0} \quad (\text{III.1}) \quad \overline{\text{rot}} \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{div} \vec{D} = \rho \quad (\text{III.3}) \quad \text{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{III.4})$$

A ces équations il faut ajouter les équations de la matière qui décrivent le comportement du milieu vis-à-vis l'action du champ E.M.. Elles sont données par :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{III.5})$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (\text{III.6})$$

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} \quad (\text{III.7})$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_0$  sont respectivement la permittivité diélectrique du milieu et du vide,  $\mu_r$  et  $\mu_0$  sont respectivement la perméabilité magnétique du milieu et du vide.  $c$ ,  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  sont reliés par la relation d'Einstein:  $c^2\epsilon_0\mu_0 = 1$

Dans la suite, nous ne considérons que les propriétés optiques des milieux diélectriques (densité de charge  $\sigma$  et densité de courant  $\vec{J}$  nulles), non magnétiques  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ , linéaires et homogènes. Lorsque un tel milieu est soumis à un champ électrique, la distribution des charges électriques qui constitue les atomes et les molécules est altérée. Ceci produit un moment dipolaire électrique décrit par le vecteur polarisation électrique  $\vec{P}$ . Le vecteur déplacement électrique est donné par la relation :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{III.8})$$

$\epsilon$  est relié aux indice de réfraction par :

$$\epsilon = n^2 \quad (\text{III.9})$$

Il est à noter que les équations utilisées pour décrire la propagation d'une onde E.M. dans un milieu non absorbant sont formellement identiques à celles d'un milieu absorbant à condition de remplacer la permittivité diélectrique réelle  $\epsilon$ , par la permittivité complexe  $\tilde{\epsilon}$  écrite sous la forme  $\tilde{\epsilon} = \epsilon' + j\epsilon''$ . Où  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de  $\epsilon$ . De même l'indice de réfraction s'écrit sous la forme complexe  $\tilde{n} = n + jk$ , où  $n$ , sa partie réelle est l'indice de réfraction, et  $k$ , sa partie imaginaire, est l'indice d'extinction.

La relation III-9 permet d'établir les relations de passage (cf annexe A1 ) de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , à  $n$  et  $k$ :

$$k = \left( \frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon' \right) \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad n = \left( \frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon' \right) \right)^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

## I-2- Equation d'onde et onde plane

La propagation d'une onde peut être décrite par l'équation d'onde du champ électrique ou du champ magnétique [1]. Ces deux équations sont respectivement données par :

$$\Delta \vec{E} - \tilde{\epsilon} \mu_0 \frac{\partial^2 (\vec{E})}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III.11})$$

$$\Delta \vec{H} - \tilde{\epsilon} \mu_0 \frac{\partial^2 (\vec{H})}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III.12})$$

L'onde plane présente une solution de ces deux équations [1]. Dans ce cas chaque composante des vecteurs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  ainsi que les vecteurs  $\vec{D}$  et  $\vec{B}$  est fonction de la seule variable  $(\vec{r} \cdot \vec{s} - vt)$ ,



où  $\vec{r}(x, y, z)$  est le vecteur position d'un point M de l'espace,  $\vec{s}$  est un vecteur unitaire dans la direction de propagation de l'onde, et  $v$  représente sa vitesse. Chacune des composantes fondamentales de l'onde E.M. s'écrit sous la forme

$$\vec{G}(\vec{r}, t) = \vec{G}_0 \cos\left(\omega\left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{v}\right) + \varphi\right) \quad (\text{III.13})$$

où  $\vec{G}_0$  est l'amplitude,  $\varphi$  est un terme de phase constant et qui dépend des conditions initiales.

Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  s'exprime en fonction de la fréquence angulaire de l'onde  $\omega$ , sa vitesse  $v$ , et le vecteur unitaire de sa direction de propagation  $\vec{s}$  sous la forme :

$$\vec{k} = \frac{\omega}{v} \cdot \vec{s} \quad (\text{III.14})$$

L'équation précédente peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{G}(\vec{r}, t) = \vec{G}_0 \cos\left(-\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t + \varphi\right) \quad (\text{III.15})$$

Soit, en notation complexe:

$$\vec{G}(\vec{r}, t) = \text{Re}\left[\vec{G}_0 \cdot \exp\left(j \cdot (-\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi)\right) \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t)\right] \quad (\text{III.16})$$

L'argument  $(-\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi)$  dans l'exponentielle est appelé phase de l'amplitude complexe de l'onde.

### I-3- Tenseur diélectrique

Quand le milieu est anisotrope la permittivité diélectrique  $\epsilon$  s'écrit sous une forme tensorielle, et dans un système d'axes  $(x, y, z)$  donné, la correspondance entre les composantes de  $\vec{D}$  et les composantes de  $\vec{E}$  sont alors de la forme :

$$\begin{cases} D_x = \epsilon_{xx} E_x + \epsilon_{xy} E_y + \epsilon_{xz} E_z \\ D_y = \epsilon_{yx} E_x + \epsilon_{yy} E_y + \epsilon_{yz} E_z \\ D_z = \epsilon_{zx} E_x + \epsilon_{zy} E_y + \epsilon_{zz} E_z \end{cases} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{III.17})$$

On peut toujours choisir une base d'axe  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  appelés axes diélectriques principaux du milieu, tel que les éléments non diagonaux de (III.17) s'annulent. Ainsi le tenseur  $\epsilon_{ij}$  s'écrit

$$\text{sous la forme :} \quad \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (\text{III.18})$$

Dans le cas où  $\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$  le milieu est dit anisotrope biaxe, dans le cas où  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$  le milieu est dit anisotrope uniaxe. Suivant les valeurs de  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  et  $\epsilon_z$ , le milieu est dit uniaxe négatif lorsque  $\epsilon_x = \epsilon_y > \epsilon_z$ , ou uniaxe positif lorsque  $\epsilon_x = \epsilon_y < \epsilon_z$ .

Finalement, dans le cadre de ce travail nous nous intéresserons au cas d'un milieu anisotrope uniaxe, auquel cas le tenseur diélectrique dans son système d'axe principal  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  est de la

$$\text{forme} \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon}_o & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\epsilon}_o & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\epsilon}_e \end{pmatrix}, \text{ avec } \tilde{n}_o = \sqrt{\tilde{\epsilon}_o} \text{ et } \tilde{n}_e = \sqrt{\tilde{\epsilon}_e},$$

où  $\tilde{n}_o$  et  $\tilde{n}_e$  sont respectivement les indices optiques principaux ordinaire et extraordinaire.

#### I-4- Ellipsoïde des indices dans un milieu anisotrope uniaxe

Une onde plane non polarisée se propageant dans un milieu anisotrope uniaxe suivant une direction du vecteur unitaire  $\vec{s}_i$ , le champ  $\vec{E}_i$  de cette onde peut être décomposée en deux composantes  $\vec{E}_{i,p}$  et  $\vec{E}_{i,s}$  projetées sur deux plans orthogonaux  $\pi_1$  et  $\pi_2$ , le premier est formé par le vecteur  $\vec{s}_i$  et l'axe optique du milieu (axe oz), le second lui est perpendiculaire et contenant  $\vec{s}_i$  (figure 1).

L'indice vu par l'onde est calculé à partir de l'ellipsoïde des indices donné par l'équation :

$$\frac{x^2 + y^2}{\tilde{\epsilon}_o} + \frac{z^2}{\tilde{\epsilon}_e} = \frac{1}{\tilde{\epsilon}} \quad (\text{III.19})$$

elle permet d'exprimer l'indice de réfraction vu par la vibration  $\vec{D}$  dont le vecteur unitaire  $\vec{d}$  est repéré par (x,y,z). L'intersection du plan  $\pi_1$  (figure 1) est une ellipse de révolution autour de l'axe (oz) d'équation :

$$\frac{y^2}{\tilde{n}_o^2} + \frac{z^2}{\tilde{n}_e^2} = \frac{1}{\tilde{n}^2} \quad (\text{III.20})$$

où  $\tilde{n}_e$  et  $\tilde{n}_o$  sont respectivement le demi grand axe et le demi petit axe. L'intersection avec le plan  $\pi_3$  est un cercle de rayon  $\tilde{n}_o$

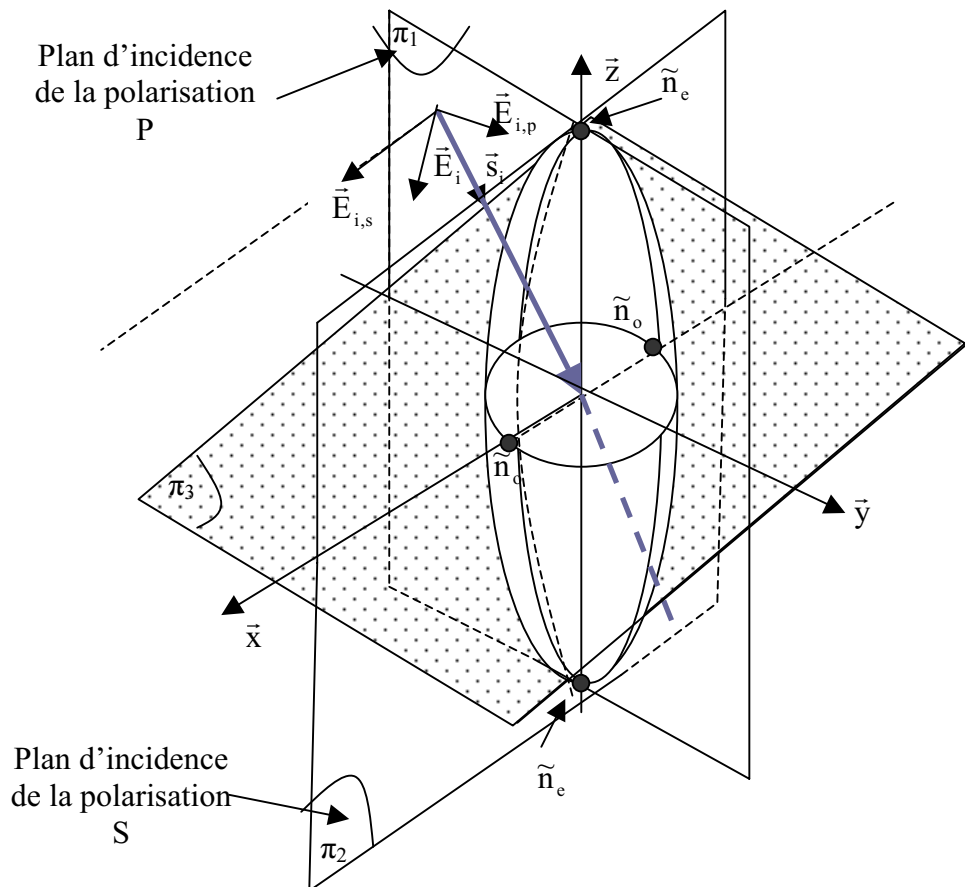


Figure 1: L'intersection du plan  $\pi_1$  est une ellipse de révolution autour de l'axe (oz). L'intersection du plan  $\pi_3$  est un cercle de rayon  $\tilde{n}_o$ .

## II- Réfraction dans un milieu anisotrope uniaxe

### II-1- Loi de réfraction (lois de Snell-Descartes)

Soit une onde plane incidente rectilignement polarisée S ou P et supposons que cette onde est incidente dans un milieu 1 suivant la direction  $\vec{s}_i$  (vecteur unitaire du vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ ), faisant un angle  $\theta_i$  avec l'axe (oz). Au point M appartenant à la surface de séparation, cette onde donne naissance à une onde réfléchie dans le milieu 1 et une autre réfractée dans le milieu 2. Les directions de ces ondes sont respectivement parallèles à  $\vec{s}_r$  et  $\vec{s}_t$  (vecteur unitaire des vecteurs d'onde  $\vec{k}_r$  et  $\vec{k}_t$ ), et font respectivement les angles  $\theta_r$  et  $\theta_t$  avec l'axe (oz).

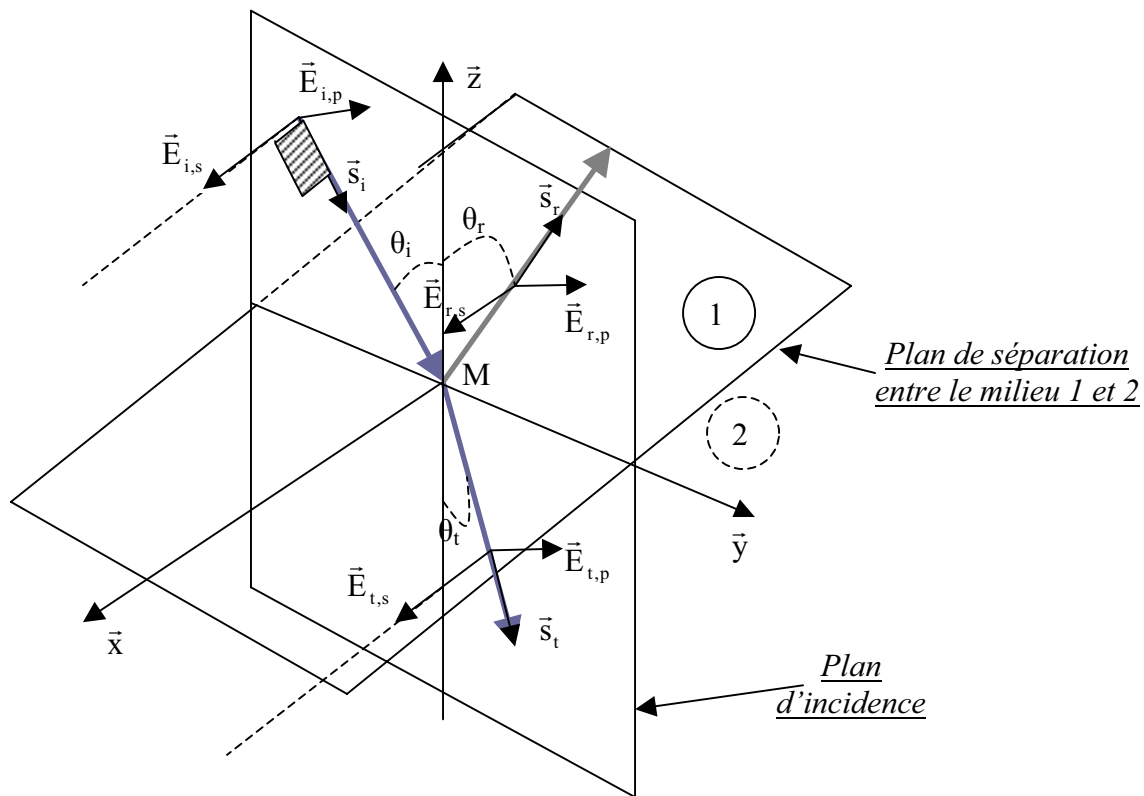


Figure 2 : Représentation schématique des directions des ondes polarisées P et S.

Pour établir les équations de passage du champ E.M. à la surface de séparation des deux milieux 1 et 2, on utilise la conservation des composantes tangentielles du vecteur déplacement électrique à la surface de séparation ( $z=0$ ) :

$$\vec{D}_i(M, t) + \vec{D}_r(M, t) = \vec{D}_t(M, t) \quad (\text{III.21})$$

En projetant cette équation sur les axes oy et ox, on a :

$$\begin{cases} D_{i,y}(M, t) + D_{r,y}(M, t) = D_{t,y}(M, t) \\ D_{i,x}(M, t) + D_{r,x}(M, t) = D_{t,x}(M, t) \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

En utilisant la notation complexe, les vecteurs déplacement électrique s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{D}_i(\vec{r}, t) &= \text{Re} \left[ \vec{D}_{i,o} \exp \left( j \left( \omega_i t - \vec{k}_i \vec{r} + \varphi_i \right) \right) \right] \\ \vec{D}_r(\vec{r}, t) &= \text{Re} \left[ \vec{D}_{r,o} \exp \left( j \left( \omega_r t - \vec{k}_r \vec{r} + \varphi_r \right) \right) \right] \\ \vec{D}_t(\vec{r}, t) &= \text{Re} \left[ \vec{D}_{t,o} \exp \left( j \left( \omega_t t - \vec{k}_t \vec{r} + \varphi_t \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

L'équation (III.21) devient en prenant le point M comme origine des phases:

$$\begin{cases} \text{Re} \left[ \bar{D}_{i,y,o} \exp(j(\omega_i t - \bar{k}_i \cdot \bar{r})) \right] + \text{Re} \left[ \bar{D}_{r,y,o} \exp(j(\omega_r t - \bar{k}_r \cdot \bar{r})) \right] = \text{Re} \left[ \bar{D}_{t,y,o} \exp(j(\omega_t t - \bar{k}_t \cdot \bar{r})) \right] \\ \text{Re} \left[ \bar{D}_{i,x,o} \exp(j(\omega_i t - \bar{k}_i \cdot \bar{r})) \right] + \text{Re} \left[ \bar{D}_{r,x,o} \exp(j(\omega_r t - \bar{k}_r \cdot \bar{r})) \right] = \text{Re} \left[ \bar{D}_{t,x,o} \exp(j(\omega_t t - \bar{k}_t \cdot \bar{r})) \right] \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

Quel que soit le point M et quel que soit t, les arguments des exponentielles doivent être égaux. Pour cela il faut que:

$$\omega_i = \omega_r = \omega_t = \omega \quad (\text{III.25}) \quad \text{et} \quad \bar{k}_i \cdot \bar{r} = \bar{k}_r \cdot \bar{r} = \bar{k}_t \cdot \bar{r} \quad (\text{III.26})$$

L'équation (III.26) est équivalente à  $\|\bar{k}_i\| \|\bar{r}\| \sin(\theta_i) = \|\bar{k}_r\| \|\bar{r}\| \sin(\theta_r) = \|\bar{k}_t\| \|\bar{r}\| \sin(\theta_t)$

Puisque  $\bar{r}$  est un vecteur unitaire et  $\|\bar{k}_i\| = n_i \|\bar{k}_o\|$  et  $\|\bar{k}_r\| = n_r \|\bar{k}_o\|$  et  $\|\bar{k}_t\| = n_t \|\bar{k}_o\|$  où  $\bar{k}_o$  est le vecteur d'onde dans le vide de l'onde incidente, on a

$$n_i \cdot \sin(\theta_i) = n_r \cdot \sin(\theta_r) = n_t \cdot \sin(\theta_t) \quad (\text{III.27})$$

Dans un milieu absorbant l'angle de réfraction n'est plus réel mais complexe, ceci peut être déduit à partir de la loi de réfraction qui reste toujours valable et qui s'écrit sous la forme

$$\tilde{n}_1 \cdot \sin(\tilde{\theta}_1) = \tilde{n}_2 \cdot \sin(\tilde{\theta}_2) \quad (\text{III.28})$$

Avec :  $\tilde{\theta}_2 = \theta_{2r} + j\theta_{2i}$ . Dans l'annexe A1 est présentée la méthode appliquée au calcul de la partie réelle et imaginaire de cet angle.

## II-2- Calcul de l'indice de réfraction dans un milieu anisotrope uniaxe

### a) Axe optique parallèle à la normale de la surface de séparation

Considérons un milieu où l'axe optique est parallèle à la normale de la surface de séparation des milieux 1 et 2. Toute onde incidente non polarisée et faisant un angle  $\theta_i$  avec la normale, donne naissance à une onde réfléchie suivant un angle  $\theta_r$  avec l'axe (oz) et deux ondes réfractées (voir figure 3) : ondes ordinaire et extraordinaire [2].

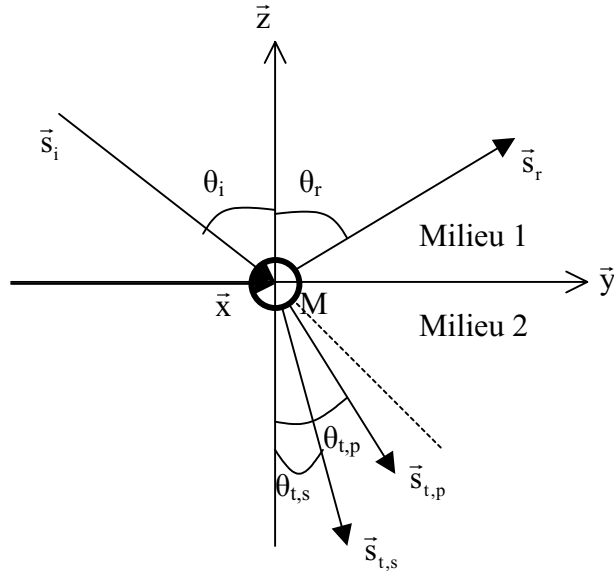


Figure 3: La réfraction d'une onde non polarisée sur un milieu anisotrope donne naissance à deux ondes réfractées suivant deux angles  $\theta_{t,s}$  et  $\theta_{t,p}$ .

Une onde incidente polarisée S donne naissance à une onde réfléchie et une seule onde réfractée [1], son déplacement électrique vibre suivant la direction  $ox$ , l'indice de réfraction vu par cette onde est :

$$\tilde{n}_2 = \tilde{n}_o \quad (\text{III.29})$$

Dans le cas d'une polarisation P, cette onde donne aussi naissance à une onde réfléchie et une seule onde réfractée [1]. Cependant, son déplacement électrique est contenu dans le plan principal  $(y,z)$  (voir figure 4), l'indice de réfraction est calculé à partir de la relation (III.20)

$$\left( \frac{y^2}{\tilde{n}_e^2} + \frac{z^2}{\tilde{n}_o^2} = \frac{1}{\tilde{n}^2} \right) \quad \text{où} \quad \begin{cases} x = 0 \\ y = \cos(\tilde{\theta}_{2i}) \\ z = \sin(\tilde{\theta}_{2i}) \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

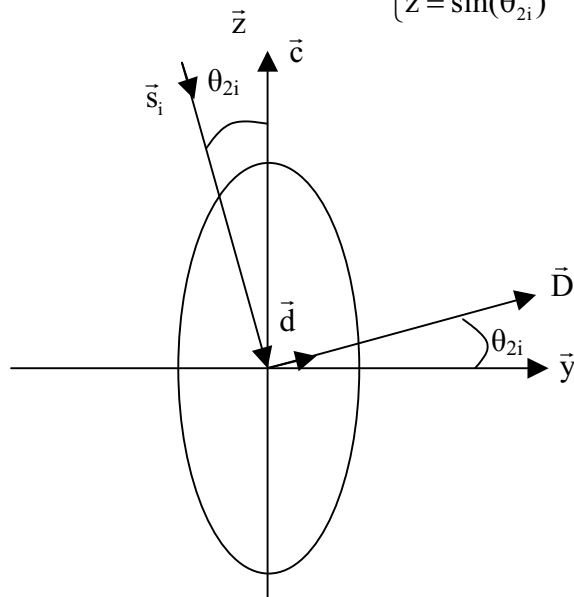


Figure 4: Représentation de la section de l'ellipsoïde des indices par le plan  $(\vec{y}, 0, \vec{z})$ . La direction de l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à  $\vec{z}$ .

En remplaçant  $x, y, z$  dans l'équation précédente et en développant ce calcul, l'indice de réfraction est donné par :

$$\tilde{n}_2 = \left( n_o^2 + \sin(\theta_1)^2 \cdot \left( \frac{\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_o^2}{\tilde{n}_e^2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.31})$$

### b) Axe optique quelconque

Expérimentalement, l'axe optique du milieu peut prendre une direction quelconque faisant un angle variant entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$  par rapport à la normale. Dans ce cas, il est judicieux d'identifier la matrice de passage du repère principal du milieu au repère absolu afin d'éviter une mise en équation relativement lourde.

Soit le repère absolu  $(o, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  (voir figure 5) relié à la surface de séparation entre le milieu 1 et le milieu 2, et soit le repère principal  $(o, \bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  relié au milieu anisotrope et uniaxe, le passage entre ces deux repères est effectué par deux rotations, la première autour de l'axe  $\bar{z}$  avec un angle  $\psi$  et la deuxième autour de l'axe  $\bar{a}$  avec un angle  $\theta_c$ .  $(x, y, z)$  et  $(a, b, c)$  sont respectivement les coordonnées d'un point M dans les repères absolu et principal. Elles sont reliées entre elles par le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} a = \cos(\psi)x + \sin(\psi)y \\ b = -\cos(\theta_c)\sin(\psi)x + \cos(\theta_c)\cos(\psi)y - \sin(\theta_c)z \\ c = -\sin(\theta_c)\sin(\psi)x + \sin(\theta_c)\cos(\psi)y + \cos(\theta_c)z \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

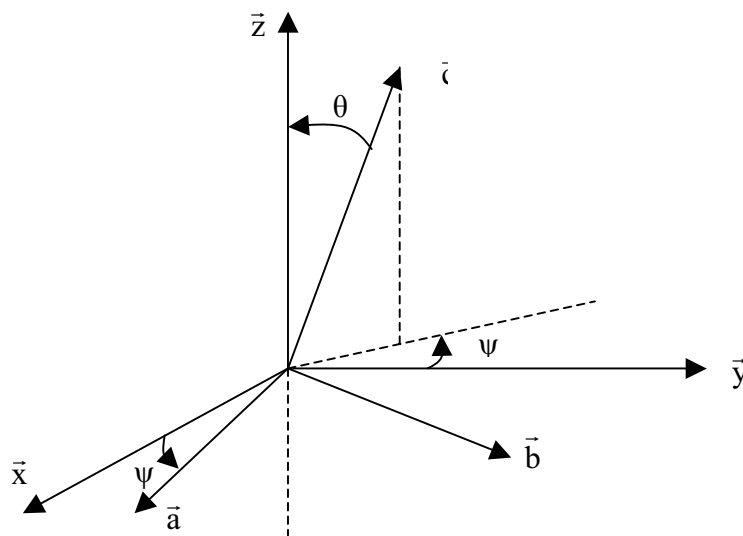


Figure 5:  $(o, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  est le repère absolu relié à la surface de séparation entre un milieu isotrope et un milieu anisotrope uniaxe, le système d'axe  $(o, \bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  représente le repère principal de ce dernier.

Soit un point  $M(a,b,c)$  appartenant à l'ellipsoïde des indices. Il vérifie le système d'équation donné par :

$$\begin{cases} \frac{a^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{b^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{c^2}{\epsilon_{\parallel}} = \frac{1}{\epsilon_2} \\ a^2 + b^2 + c^2 = 1 \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

avec  $a^2+b^2=1-c^2$  l'équation (III.33) devient

$$\frac{1}{\epsilon_{\perp}} + c^2 \left( \frac{1}{\epsilon_{\parallel}} - \frac{1}{\epsilon_{\perp}} \right) = \frac{1}{\epsilon_2} \quad (\text{III.34})$$

Dans le cas de la polarisation S, le déplacement électrique ainsi que le champ électrique sont portés par la même direction du vecteur unitaire  $\vec{x}$ .

Dans ce cas, le terme  $c$  devient

$$c = -x \sin(\psi) \sin(\theta_c) \quad (\text{III.35})$$

En remplaçant ce dernier dans l'équation (III.34),  $\epsilon_2$  peut être exprimé sous la forme :

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}{(\sin(\psi) \sin(\theta_c))^2 (\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) + \epsilon_{\parallel}} \quad (\text{III.36})$$

Dans le cas de la polarisation P et d'après les équations de Maxwell, la direction de vibration du vecteur champ électrique et le déplacement électrique est toujours contenue dans le plan d'incidence. Pour calculer l'indice de réfraction, il suffit donc de mener les calculs dans ce plan, correspondant au plan  $(\vec{y}, o, \vec{z})$  (voir figure 6).

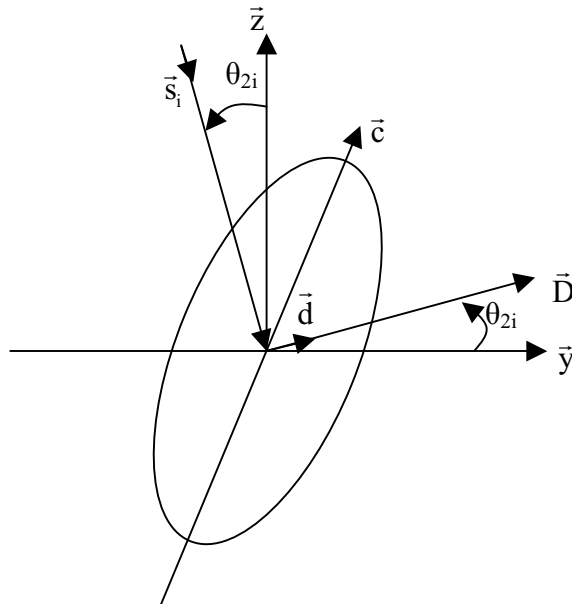


Figure 6: Représentation de la section de l'ellipsoïde des indices par le plan  $(\vec{y}, o, \vec{z})$ . La direction de l'axe  $\vec{c}$  est quelconque.



Dans ce cas  $x = 0$ , et  $c$  devient  $c = z \cos(\theta_c) + y \cos(\psi) \sin(\theta_c)$

En remplaçant ce dernier dans l'équation (III.34) et en la développant (voir annexe A2),  $\tilde{\varepsilon}_2$  peut être exprimé en fonction de  $\tilde{\theta}_{2i}$ ,  $\psi$ ,  $\theta_c$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{//}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{\perp}$  suivant l'équation :

$$\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_2} = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\perp}} + \left( A + B \sin^2(\tilde{\theta}_{2i}) + C \sin(2\tilde{\theta}_{2i}) \right) \left( \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{//}} - \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\perp}} \right) \quad (\text{III.37})$$

$$\text{avec } \begin{cases} A = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\perp}} + \frac{1}{\tilde{\varepsilon}} \left( \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) \right) \\ B = \frac{1}{\varepsilon} \left( \cos^2(\theta_c) - \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) \right) \\ C = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\cos(\psi) \sin(2\theta_c)}{2} \right) \\ \frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \left( \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{//}} - \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\perp}} \right) \end{cases} \quad (\text{III.38})$$

L'équation (III.37) permet donc de calculer l'indice de réfraction du milieu à travers  $\tilde{\varepsilon}_2$ , cependant cette équation contient une autre inconnu  $\tilde{\theta}_{2i}$ . Ces deux quantités sont reliées entre elles par l'équation de Fresnel, le calcul de l'un permet de remonter à l'autre. Il est judicieux de commencer d'abord par  $\tilde{\theta}_{2i}$ , vu que le calcul est très lourd dans l'autre sens.

### II-3- Calcul de l'angle de réfraction $\theta_{2i}$

A partir de  $\tilde{n}_1 \sin(\theta_i) = \tilde{n}_2 \sin(\tilde{\theta}_{2i})$  on peut éliminer  $\tilde{n}_2$ , et l'équation (III.37) devient

$$\frac{\sin^2(\tilde{\theta}_{2i})}{\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i)} = A + B \sin^2(\tilde{\theta}_{2i}) + C \sin(2\tilde{\theta}_{2i}) \quad (\text{III.39})$$

$$\Leftrightarrow (1 - \cos(2\theta_{2i})) \left( \frac{1 - B\varepsilon_1 \sin^2(\tilde{\theta}_{2i})}{2} \right) = (\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i)) (C \sin(2\tilde{\theta}_{2i}) + A) \quad (\text{III.40})$$

On veut exprimer l'équation précédente uniquement en fonction de  $\tan(\theta_{2i})$ , d'après les relations trigonométriques suivantes :

$$\cos(2\tilde{\theta}_{2i}) = \frac{1 - \tan^2(\tilde{\theta}_{2i})}{1 + \tan^2(\tilde{\theta}_{2i})} \quad (\text{III.41}) \quad \text{et} \quad \sin(2\tilde{\theta}_{2i}) = \frac{2 \tan(\tilde{\theta}_{2i})}{1 + \tan^2(\tilde{\theta}_{2i})} \quad (\text{III.42})$$

En développant ce calcul, on aboutit à une équation du deuxième degré en  $\tan(\theta_{2i})$

$$\tan^2(\tilde{\theta}_{2i}) \left(1 - B\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i) - A\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i)\right) - \tan(\tilde{\theta}_{2i}) \left(2C\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i) - A\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i)\right) = 0 \quad (\text{III.43})$$

Les solutions  $\tilde{\theta}_{2i}^I$  et  $\tilde{\theta}_{2i}^{II}$  de cette équation sont données par :

$$\begin{cases} \tan(\tilde{\theta}_{2i}^I) = \frac{C}{D - (A+B)} + \left( \left( \frac{C}{D - (A+B)} \right)^2 + \frac{A}{D - (A+B)} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \tan(\tilde{\theta}_{2i}^{II}) = \frac{C}{D - (A+B)} + \left( \left( \frac{C}{D - (A+B)} \right)^2 - \frac{A}{D - (A+B)} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

$$\text{Avec } D = \frac{1}{\varepsilon_1 \sin^2(\theta_i)}$$

Dans le cas où l'axe  $c$  est parallèle à la normale de la surface de séparation, cet angle est déduit à partir de l'équation (III.31) et l'équation de Fresnel; il est donné par :

$$\tilde{\theta}_{2i} = \arcsin\left(\frac{n_1 \sin(\theta_i)}{\tilde{n}_2}\right) \quad (\text{III.45})$$

Dans le cas où l'onde est polarisée S, et indépendamment de l'orientation de son axe optique, l'angle de réfraction peut être aussi déduit à partir de l'équation (III.45). Les indices de réfraction correspondant à la configuration où l'axe  $c$  est parallèle à  $oz$ , et à la configuration où l'axe  $c$  est quelconque, sont respectivement donnés par les équations (III.36) et (III.29).

#### II-4- Calcul de l'angle de double réfraction $\rho$

Dans un milieu anisotrope, en dehors des directions principales, il existe un angle  $\rho$ , dit angle de double réfraction entre le déplacement  $\vec{D}$  et le champ électrique  $\vec{E}$ . En effet, à partir des équations (III.1) et (III.2) et dans le cas de la propagation d'une onde plane, ces deux équations sont équivalentes à

$$\vec{k} \wedge \vec{E} = \omega \mu_0 \vec{H} \quad (\text{III.46}) \quad \text{et} \quad \vec{k} \wedge \vec{H} = -\omega \vec{D} \quad (\text{III.47})$$

En éliminant le champ magnétique entre ces deux équations, le déplacement  $\vec{D}$  est donné par :

$$\vec{D} = -\frac{1}{\omega^2 \mu_0} \vec{k} \wedge (\vec{k} \wedge \vec{E}) \quad (\text{III.48})$$

Où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde porté par la direction  $\vec{s}$ . En développant cette expression et en

$$\text{utilisant} \quad \vec{k} = \frac{\omega}{c} \tilde{n} \vec{s} \quad (\text{III.49})$$

$\vec{D}$  peut être réécrit uniquement en fonction de  $\vec{E}$ ,  $\vec{s}$  et  $\tilde{n}$  suivant l'expression

$$\vec{D} = \frac{n}{c^2 \cdot \mu_0} \cdot (\vec{E} - \vec{s} \cdot (\vec{s} \cdot \vec{E})) \quad (\text{III.50})$$

Sur la figure 7 on a présenté une illustration de cette relation (III.50) où on peut constater que la direction de propagation de l'énergie, portée par le vecteur de Poynting  $\vec{S}_p$  ( $\vec{S}_p = \vec{E} \wedge \vec{H}$ ) est différente de celle du vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

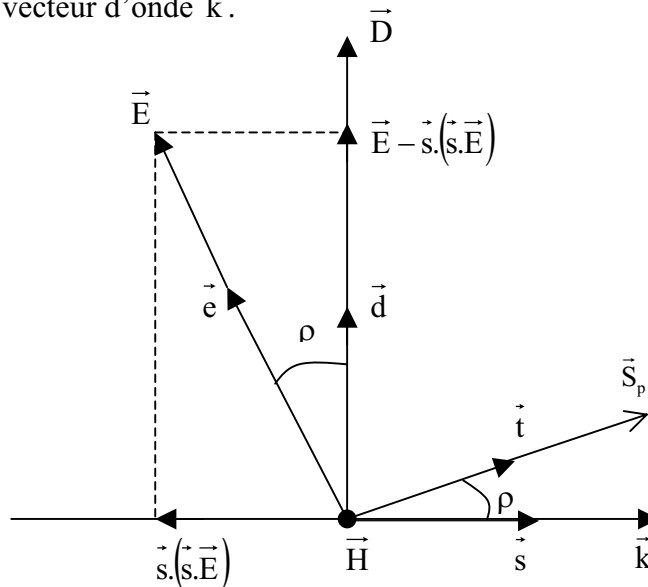


Figure 7: Dans un milieu anisotrope le champ électrique n'est plus parallèle au vecteur déplacement électrique, mais formant entre eux un angle  $\rho$ .

Dans le cas d'une onde E.M. polarisée P se propageant dans un milieu anisotrope uniaxe à la vitesse  $\frac{c}{\tilde{n}_{2i}}$ , la vibration du champ électrique correspondante est perpendiculaire à la surface

de l'ellipse des indice [3]. Sur la figure (8-a) on a représenté l'emplacement des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  par rapport à l'ellipse et par rapport aux deux repères  $(o, \vec{y}, \vec{z})$  et  $(o, \vec{m}, \vec{n})$ . Ce dernier représente le système d'axe principal où l'ellipse des indices peut s'écrire sous la forme

$$\frac{1}{\epsilon_2} = \frac{m^2}{\epsilon_m} + \frac{n^2}{\epsilon_n} \quad (\text{III.51})$$

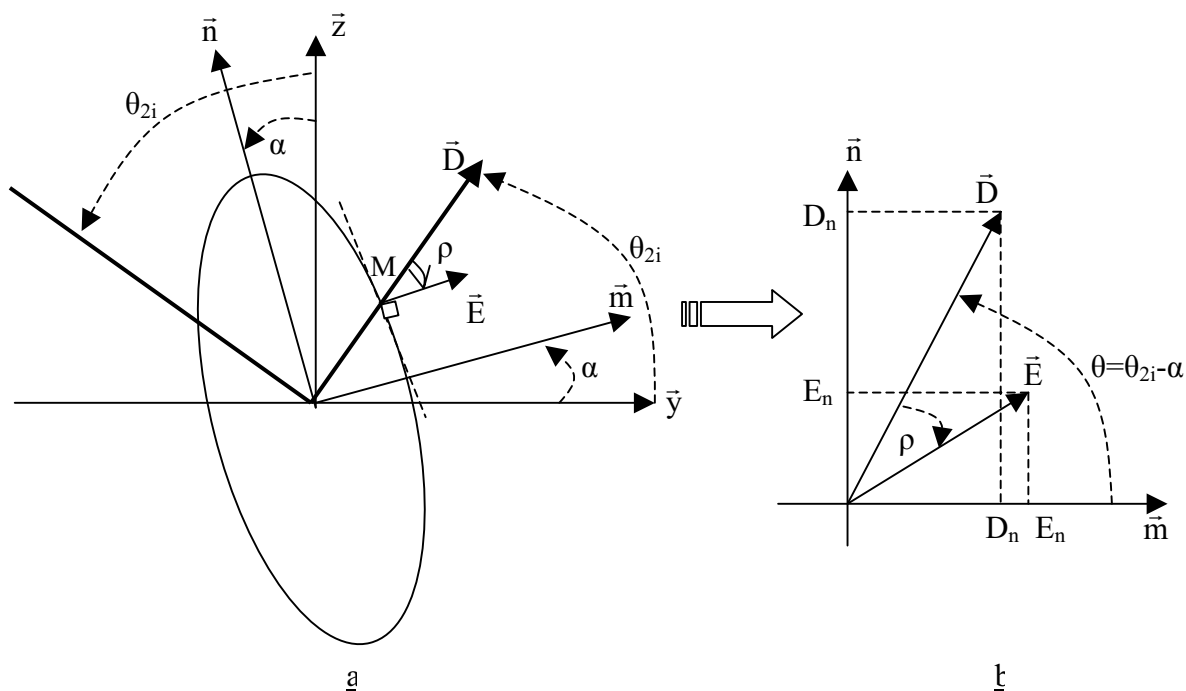


Figure 8: (a) Le champ électrique est perpendiculaire à la tangente de l'ellipse des indices passant par le point M; ce point correspond à l'indice de réfraction vue par l'onde E.M; (b) les directions du vecteur déplacement et du champ électrique sont représentées dans le repère principal du milieu.

D'après la figure (8-b) les composantes de  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  dans le repère  $(o, \vec{m}, \vec{n})$  sont données respectivement par :

$$\begin{cases} E_n = E \sin(\theta + \rho) \\ E_m = E \cos(\theta + \rho) \end{cases} \quad (\text{III.52}) \quad \text{et} \quad \begin{cases} D_n = D \sin(\theta) \\ D_m = D \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{III.53})$$

L'angle  $\theta$  défini par :  $\theta = \theta_{2i} - \alpha$ , peut être déduit à partir du système (III.53); il est donné par :

$$\tan(\theta) = \frac{D_n}{D_m} \quad (\text{III.54})$$

Or, dans le repère principal  $(o, \vec{m}, \vec{n})$  les composantes de  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  sont reliées par :

$$D_n = \varepsilon_n E_n \quad \text{et} \quad D_m = \varepsilon_m E_m \quad (\text{III.55})$$

donc l'équation (III.54) devient :

$$\tan(\theta) = \frac{\varepsilon_n E_n}{\varepsilon_m E_m} \quad (\text{III.56})$$

D'autre part on a  $\frac{E_n}{E_m} = \tan(\theta + \rho)$ ; on peut déduire une relation simple entre  $\rho$  et les paramètres déjà calculés :

$$\tan(\theta + \rho) = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_n} \tan(\theta) \quad (\text{III.57})$$

d'où :

$$\tan(\rho) = \cos(\theta) \sin(\theta) \frac{(\epsilon_m - \epsilon_n)}{(\epsilon_m \sin^2(\theta) + \epsilon_n \cos^2(\theta))} \quad (\text{III.58})$$

Dans le cas où l'axe c est parallèle à la normale de la surface de séparation, on a  $\tilde{\epsilon}_n = \tilde{\epsilon}_o$  et  $\tilde{\epsilon}_m = \tilde{\epsilon}_e$  ; on retrouve la relation classique entre l'angle de réfraction, et l'angle de double

réfraction :

$$\tan(\tilde{\theta}) = \frac{\tilde{\epsilon}_o}{\tilde{\epsilon}_e} \tan(\tilde{\theta} + \tilde{\rho}) \quad (\text{III.59})$$

Sur la figure 9 cet angle est noté  $\gamma$  où

$$\rho = \gamma - \theta_2 \quad (\text{III.60})$$

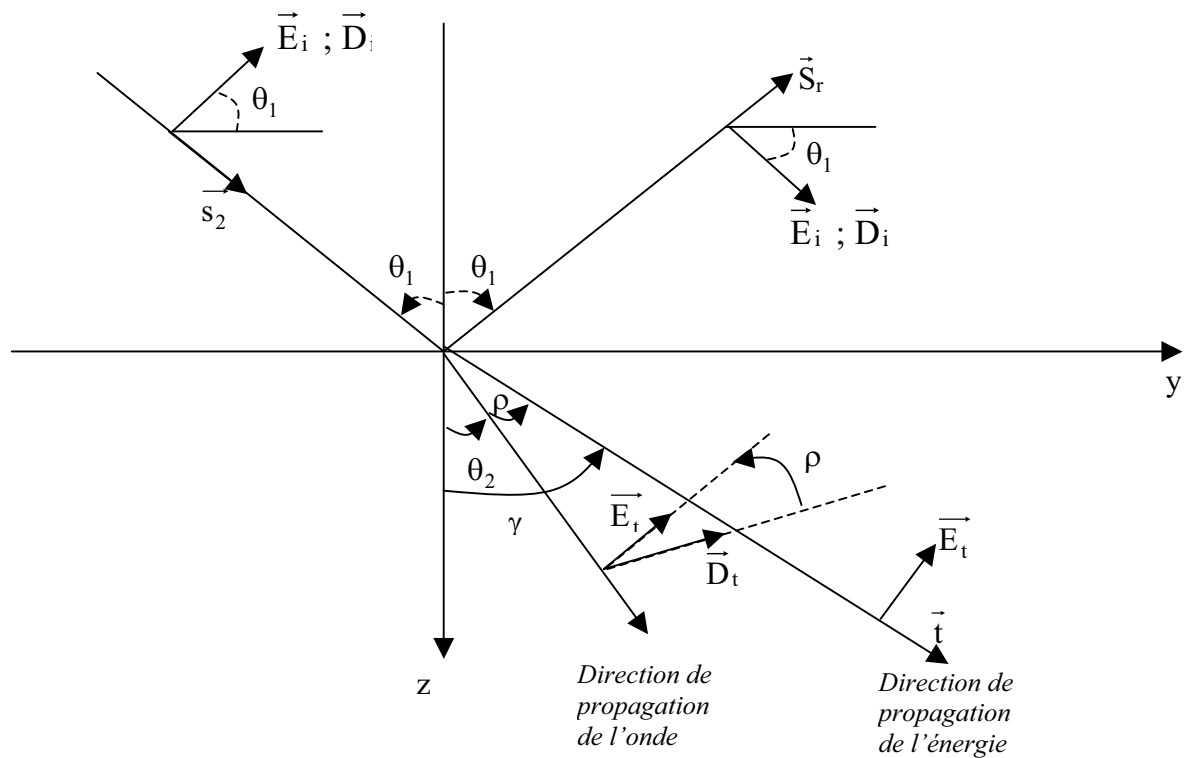


Figure 9: Réfraction de l'onde dans un milieu anisotrope uniaxe, la direction de propagation de l'onde et la direction de propagation de l'énergie (vecteur de Poynting) fait respectivement un angle  $\theta_2$  et  $\gamma$  avec la normale à la surface de séparation

Dans le cas d'une polarisation S de la lumière l'angle  $\rho$  est nul.

## II-5- Indice du rayon

La quantité  $\|\vec{S}\|$  correspond à énergie électromagnétique instantanée qui traverse pendant l'unité de temps un élément de surface perpendiculaire à la direction de propagation du flux d'énergie, elle est donnée par le produit  $v_r \cdot \Omega$ , où  $v_r$  est la vitesse de propagation de l'énergie mesurée suivant sa direction de propagation, et  $\Omega$  est la somme de la densité d'énergie électrique et magnétique:

$$\Omega = \Omega_e + \Omega_m = \frac{1}{2} \cdot (\vec{E} \cdot \vec{D}) + \frac{1}{2} \cdot (\vec{H} \cdot \vec{B}) \quad (\text{III.61})$$

A partir de (III.46), (III.47) et (III.49) l'équation (III.61) devient

$$\Omega = \frac{n}{2 \cdot c} \{ \vec{E} \cdot (\vec{s} \wedge \vec{H}) + (\vec{s} \wedge \vec{E}) \cdot \vec{H} \} \quad (\text{III.62})$$

Par permutation dans le produit mixte on aboutit à:

$$\Omega = \frac{n}{c} \cdot (\vec{E} \wedge \vec{H}) \cdot \vec{s} = \frac{n}{c} \vec{S} \cdot \vec{s} \quad (\text{III.63})$$

or  $n = \frac{c}{v}$  on a donc

$$\Omega = \frac{1}{v} \vec{S} \cdot \vec{s} \quad (\text{III.64})$$

La vitesse de propagation de l'énergie a pour valeur :

$$v_r = \frac{\|\vec{S}\|}{\Omega} \Leftrightarrow v_r = \frac{\|\vec{S}\|}{\frac{1}{v} \|\vec{S}\| \cdot \vec{t} \cdot \vec{s}} = \frac{v}{\vec{t} \cdot \vec{s}} \quad (\text{III.65})$$

A partir de la figure 9 on a :

$$\vec{t} \cdot \vec{s} = \cos(\rho) \quad (\text{III.66})$$

La vitesse de propagation de l'onde dans un milieu anisotrope est donc reliée à la vitesse de propagation de l'énergie par la relation :

$$v = v_r \cdot \cos(\rho) \quad (\text{III.67})$$

En divisant la relation (III.67) par  $c$ , et en posant  $n_r = \frac{c}{v_r}$  appelé indice du rayon, on a :

$$n_r = n \cdot \cos(\rho) \quad (\text{III.68})$$

Il correspond à l'indice vu par le rayon suivant la direction du vecteur  $\vec{t}$ .

## II-6- Coefficients de Fresnel

Les coefficients de Fresnel expriment les liens entre les amplitudes des ondes réfléchies et transmises et l'amplitude de l'onde incidente. Ils dépendent des angles d'incidence, de réflexion et de réfraction, ainsi que des constantes diélectriques des milieux d'entrée et de sortie, ils dépendent aussi de la polarisation des ondes. Dans l'annexe A3 on a établi les expressions de ces coefficients en fonction de la nature des milieux (isotrope, anisotrope uniaxe) et de la polarisation de l'onde.

### II-6-1- Lumière polarisée P

Une onde plane polarisée P incidente d'un milieu supposé anisotrope et absorbant subit une réflexion et une réfraction au niveau de l'interface d'un milieu supposé aussi anisotrope et absorbant. Sur la figure 10 on a représenté tous les paramètres caractérisant la nature de ces milieux.

Les coefficients de réflexion et de transmission sont donnés respectivement par :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_r}{E_i} = \frac{\tilde{n}_i^2 \cos(\tilde{\rho}_i) \cdot \sin(\tilde{\theta}_i) \cdot \cos(\tilde{\theta}_t + \tilde{\rho}_t) - \tilde{n}_t^2 \cos(\tilde{\rho}_t) \cdot \sin(\tilde{\theta}_t) \cdot \cos(\tilde{\theta}_i + \tilde{\rho}_i)}{\tilde{n}_r^2 \cos(\tilde{\rho}_r) \cdot \sin(\tilde{\theta}_r) \cdot \cos(\tilde{\theta}_t + \tilde{\rho}_t) + \tilde{n}_t^2 \cos(\tilde{\rho}_t) \cdot \sin(\tilde{\theta}_t) \cdot \cos(\tilde{\theta}_r + \tilde{\rho}_r)} \quad (\text{III.69})$$

$$\tilde{t}_p = \frac{\tilde{n}_r^2 \cos(\tilde{\rho}_r) \cdot \sin(\tilde{\theta}_r) \cdot \cos(\tilde{\theta}_t + \tilde{\rho}_t) \cdot \cos(\tilde{\theta}_i + \tilde{\rho}_i) + \tilde{n}_t^2 \cos(\tilde{\rho}_t) \cdot \sin(\tilde{\theta}_t) \cdot \cos(\tilde{\theta}_t + \tilde{\rho}_t) \cdot \cos(\tilde{\theta}_r + \tilde{\rho}_r)}{\tilde{n}_r^2 \cos(\tilde{\rho}_r) \cdot \sin(\tilde{\theta}_r) \cdot \cos(\tilde{\theta}_t + \tilde{\rho}_t) + \tilde{n}_t^2 \cos(\tilde{\rho}_t) \cdot \sin(\tilde{\theta}_t) \cdot \cos(\tilde{\theta}_r + \tilde{\rho}_r)} \quad (\text{III.70})$$

Si on suppose que l'angle d'incidence et de réflexion sont les mêmes, l'indice que voit l'onde réfléchie est le même que celui vue par l'onde incidente. Dans ce cas les coefficients de réflexion et de transmission sont réécrits sous la forme :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_i \cos(\tilde{\rho}_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) - n_t \cos(\rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)}{n_r \cos(\rho_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) + n_t \cos(\rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)} \quad (\text{III.71})$$

$$t_p = \frac{2 \cdot n_i \cos(\rho_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)}{n_i \cos(\rho_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) + n_t \cos(\rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)} \quad (\text{III.72})$$

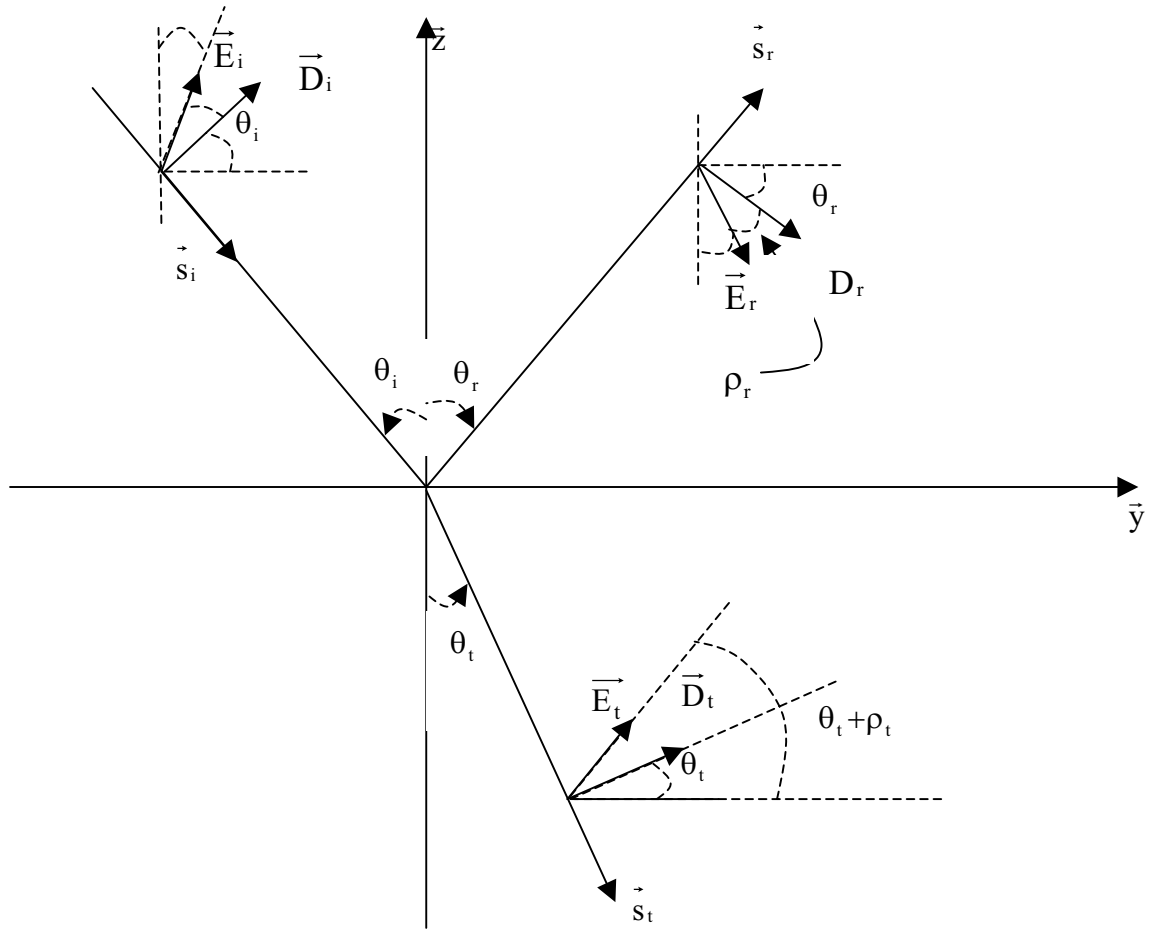


Figure 10: Onde électromagnétique polarisé rectilignement dans le plan d'incidence  $(\vec{y}, \mathbf{o}, \vec{z})$  se propageant dans le premier milieu suivant la direction  $\vec{s}_i$ , tombant sous incidence  $\theta_i$  sur le plan de séparation  $(\vec{x}, \mathbf{o}, \vec{y})$ , réfléchié suivant la direction  $\vec{s}_r$  et faisant un angle  $\theta_r$  par rapport à l'axe  $\vec{z}$  ; l'onde est transmise suivant la direction  $\vec{s}_t$  formant un angle  $\theta_t$  avec l'axe de  $oz$ . Les vecteurs déplacements électriques incidents, réfléchi et transmis sont respectivement perpendiculaires aux directions de propagation correspondantes, et forment respectivement des angles  $\rho_i$ ,  $\rho_r$ ,  $\rho_t$  avec les champs électriques correspondants.

### Applications

Supposons maintenant qu'on dispose de trois milieux, le premier étant un milieu isotrope (air), le second un milieu anisotrope uniaxe et absorbant, le troisième un milieu isotrope et absorbant.



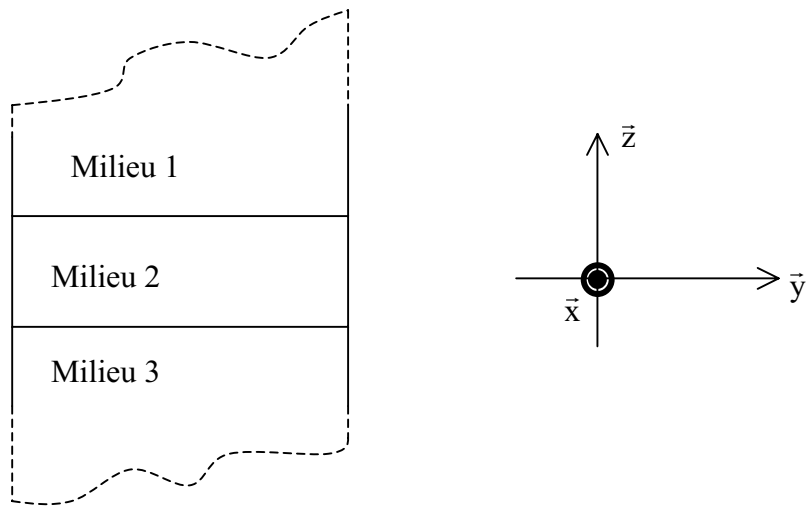


Figure 11: Disposition des trois milieux : milieu 1 isotrope, milieu 2 anisotrope uniaxe et absorbant et milieu 3 isotrope.

**a) Calcul des coefficients de réflexion et de transmission entre les milieux 1 et 2**

Dans ce cas  $\rho_i$  est nul (milieu isotrope) on a :

$$\tilde{r}_{12} = \frac{n_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2 + \tilde{\rho}) - n_2 \cdot \cos(\tilde{\rho}) \cdot \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2 + \tilde{\rho}) + n_2 \cdot \cos(\tilde{\rho}) \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{III.73})$$

$$\tilde{t}_{12} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2 + \tilde{\rho}) + \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\rho}) \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{III.74})$$

**b) Calcul des coefficients de réflexion et de transmission entre les milieux 2 et 3**

Dans ce cas  $\rho_t$  est nul on a :

$$r_{23} = \frac{n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) - n_3 \cos(\theta_2 + \rho)}{n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_2 + \rho)} \quad (\text{III.75})$$

$$t_{23} = \frac{2 \cdot n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) \cdot \cos(\theta_2 + \rho)}{n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_2 + \rho)} \quad (\text{III.76})$$

**c) Calcul des coefficients de réflexion et de transmission entre les milieux 1 et 3**

Dans ce cas  $\rho_i$  et  $\rho_t$  sont tout les deux nuls et on a :

$$r_{13} = \frac{n_1 \cdot \cos(\theta_3) - n_3 \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{III.77})$$

$$t_{13} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos(\theta_3) \cdot \cos(\theta_2)}{n_1 \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{III.78})$$

## II-6-2- Lumière polarisée S

Les coefficients de réflexion et de transmission, dans le cas d'une onde polarisée S, sont donnés par [4] :

$$\tilde{t}_s = \frac{2\tilde{n}_i \cdot \cos(\theta_i)}{\tilde{n}_i \cdot \cos(\theta_i) + \tilde{n}_t \cdot \cos(\tilde{\theta}_t)} ; \tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_i \cdot \cos(\tilde{\theta}_i) - \tilde{n}_t \cdot \cos(\tilde{\theta}_t)}{\tilde{n}_i \cdot \cos(\tilde{\theta}_i) + \tilde{n}_t \cdot \cos(\tilde{\theta}_t)} \quad (\text{III.79})$$

Les coefficients de réflexion et de transmission entre les milieux 1 et 2, les milieux 2 et 3 et les milieux 1 et 3 sont respectivement donnés par :

$$\tilde{r}_{12\perp} = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) - \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) + \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2)} ; \tilde{t}_{12\perp} = \frac{2\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) + \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2)} \quad (\text{III.80})$$

$$\tilde{r}_{23\perp} = \frac{\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2) - \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)}{\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} ; \tilde{t}_{23\perp} = \frac{2\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2)}{\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} \quad (\text{III.81})$$

$$\tilde{r}_{13\perp} = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_1) - \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_1) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} ; \tilde{t}_{13\perp} = \frac{2\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} \quad (\text{III.82})$$

## III- Calcul de la transmission IR dans les films de h-BN

Le calcul qui suit concerne la transmission IR de films minces quelconques et sera testé sur les films de h-BN. Rappelons tout de suite que, concernant le BN, la phase cubique ne peut être obtenue que si la phase hexagonale initiale admet un axe c parallèle au substrat [5, 6]. Les mesures de transmission en infra-rouge permettent de déterminer l'orientation de cette couche initiale grâce à l'observation de bandes d'absorption spécifiques.

### III-1- Fonction diélectrique effective d'un film texturé (modèle de Schubert)

Schubert [7] a supposé que les cristallites constituant le film de h-BN, admettent une taille moyenne entre 5-10 nm de diamètre, présentent une orientation préférentielle de leur axe optique c par rapport à la normale (voir fig. 12-a) repéré par l'angle  $\theta_c$ , cet angle peut varier de 0 à  $\frac{\pi}{2}$ , c'est-à-dire d'une direction perpendiculaire au substrat à une direction parallèle. La projection des axes c sur le plan du film est aléatoire, ceci peut être déduit à partir de la réponse spectrale IR des couches, en effet une rotation de l'échantillon autour de la normale au substrat n'apporte aucune modification sur les spectres IR en transmission

(c.f. chap. II, fig. 23). Dans le cas contraire, on devrait observer un déplacement des modes LO. La projection des axes  $c$  est repérée par un angle  $\psi$ , (angle inscrit entre la direction que fait la projection dans le plan du film de l'axe  $c$  du cristallite et le plan d'incidence (figure 12-b)).

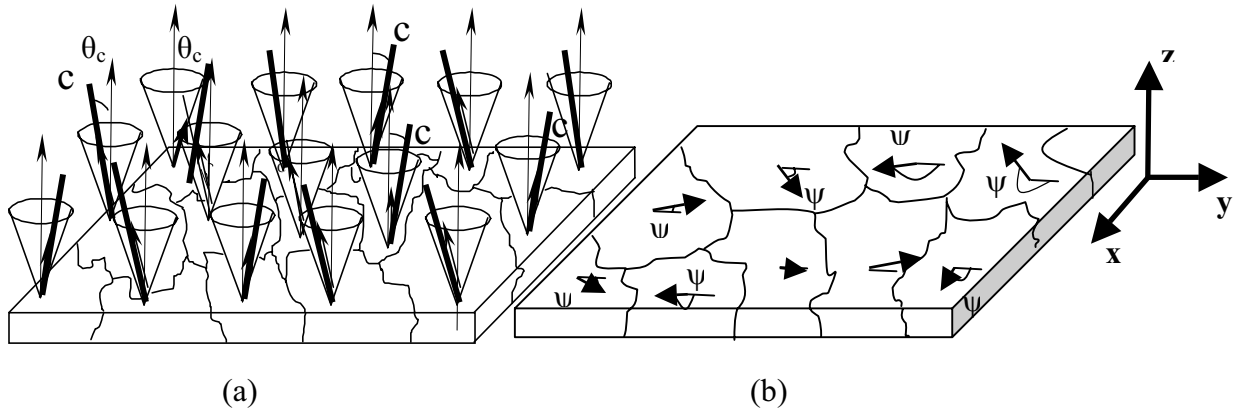


Figure 12: Le film est texturé au sens où les cristallites constituant le film, admettent une orientation préférentielle de leur axe optique  $c$  repéré par l'angle  $\theta_c$ , figure (a), cependant la projection de cet axe sur la surface de la couche est aléatoire, figure (b).

Schubert [7] a proposé une modélisation de la fonction diélectrique effective de ce type de structure, traduisant une réponse optique moyenne des cristallites, en intégrant sur toutes les valeurs possibles de l'angle  $\psi$ , allant de 0 à  $2\pi$  voir (Annexe A4). L'expression de cette fonction (III.83) se sépare en une composante ordinaire  $\epsilon_{o,eff}$  dans le plan, et en une composante extraordinaire  $\epsilon_{e,eff}$  perpendiculairement au plan (figure 13):

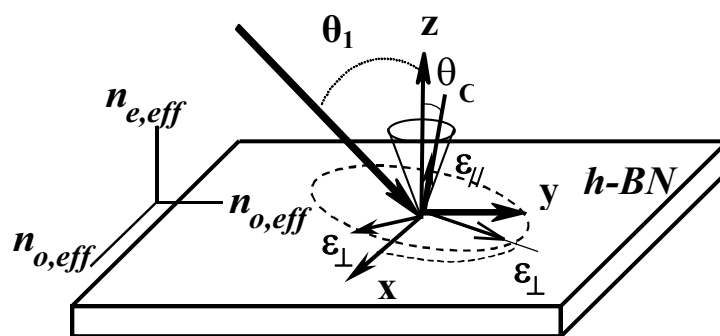


Figure 13: Le film est considéré comme étant un milieu anisotrope uniaxe, dont l'axe optique est parallèle à la normale de la surface du substrat, avec des indices effectifs ordinaire et extraordinaire notés respectivement :  $\epsilon_{o,eff}$  et  $\epsilon_{e,eff}$

$$\begin{cases} \tilde{\varepsilon}_{o,eff} = \tilde{\varepsilon}_{\perp} \cdot \left[ \frac{3 + \cos 2 \theta_c}{4} \right] + \tilde{\varepsilon}_{//} \cdot \left[ \frac{1 - \cos 2 \theta_c}{4} \right] \\ \tilde{\varepsilon}_{e,eff} = \tilde{\varepsilon}_{//} \cdot \cos^2 \theta_c + \tilde{\varepsilon}_{\perp} \cdot \sin^2 \theta_c \end{cases} \quad (III.83)$$

Dans cette équation  $\varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_{//}$  représentent respectivement les fonctions diélectriques du cristal massif suivant les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe c.  $\varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_{//}$  peuvent s'exprimer de manière classique par des fonctions de dispersion, de forme Lorentzienne [8]:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon_j \cdot \frac{\omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_j} \quad (III.84)$$

En remplaçant la force d'oscillateur du mode de vibration  $\Delta\varepsilon_j$  par

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_{oj} - \varepsilon_{\infty j} \quad (III.85)$$

et en introduisant la relation de Lyddane, Sachs, et Teller :  $\frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}^2} = \frac{\varepsilon_{oj}}{\varepsilon_{\infty j}}$ , on aboutit à :

$$\tilde{\varepsilon}_j = \varepsilon_{oj} \cdot \frac{\omega_{TOj}^2}{\omega_{LOj}^2} + \varepsilon_{\infty j} \cdot \omega_{TOj}^2 \cdot \frac{1 - \frac{\omega_{TOj}^2}{\omega_{LOj}^2}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma_j} \quad (III.86)$$

où  $\varepsilon_{oj}$  est la constante diélectrique statique,  $\Gamma_j$ ,  $\omega_{LOj}$  et  $\omega_{TOj}$  sont respectivement l'amortissement et les fréquences des modes LO et TO. L'indice j permet de distinguer la direction de vibration // ou  $\perp$ . Sur la figure 14, on a représenté les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques  $\tilde{\varepsilon}_{//}$  et  $\tilde{\varepsilon}_{\perp}$ . Les parties réelles de ces fonctions présentent des discontinuités aux fréquences de résonances des modes TO parallèle et perpendiculaire à l'axe optique, ces discontinuités sont accompagnées par des contributions des parties imaginaires qui traduisent une absorption de l'onde E.M.

La fonction diélectrique effective dépend donc de l'orientation des cristallites et de façon générale c'est une combinaison linéaire de  $\tilde{\varepsilon}_{//}$  et de  $\tilde{\varepsilon}_{\perp}$ . Sur la figure 15 on a représenté les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités données par l'équation (III.83), les paramètres choisis dans ce calcul sont ( $\omega_{TO//} = 783 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO\perp} = 1377 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO//} = 817 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO\perp} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_{//} = 30 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Gamma_{\perp} = 93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{o//} = 9,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{o\perp} = 4,4 \text{ cm}^{-1}$ ). Il n'y a que dans le cas où  $\theta_c = 0^\circ$  que l'on retrouve le comportement du milieu massif avec  $\tilde{\varepsilon}_c = \tilde{\varepsilon}_{//}$  et  $\tilde{\varepsilon}_o = \tilde{\varepsilon}_{\perp}$ .

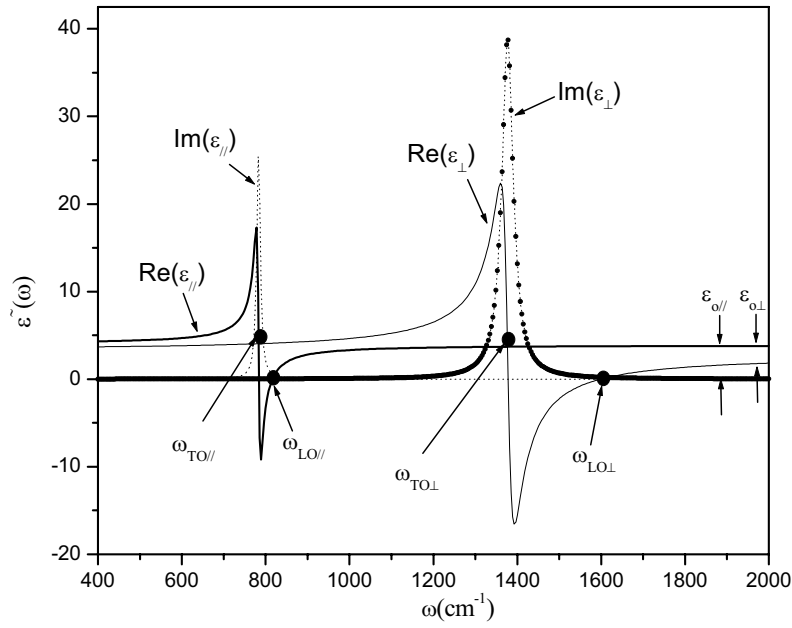


Figure 14: Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_{||}$  et  $\tilde{\epsilon}_{\perp}$  de h-BN massif

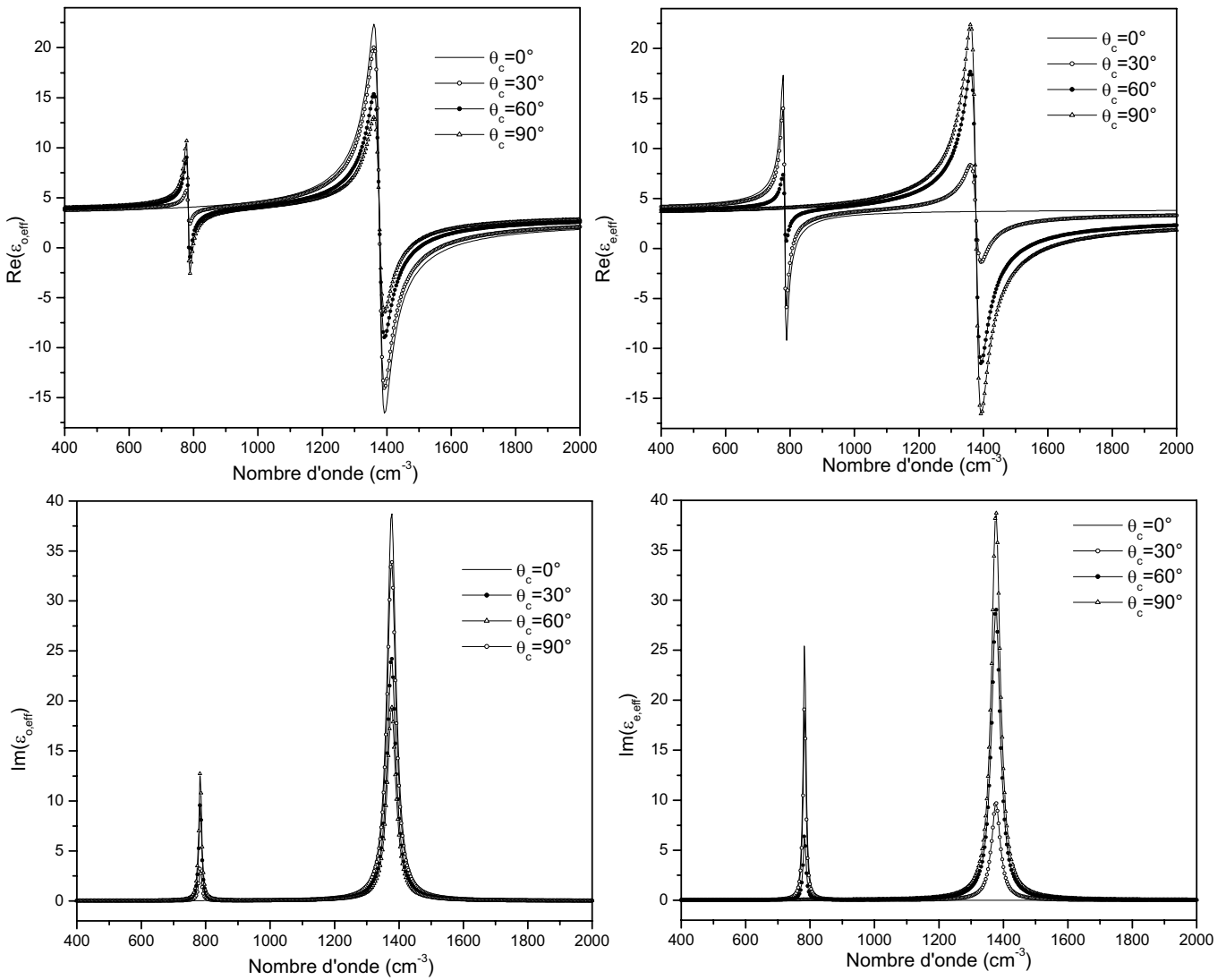


Figure 15: Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique effective ordinaire et extraordinaire, données par l'équation (III.83).

### III-2- Calcul du spectre de transmission : Etapes de calcul et algorithmes

#### III-2-1- Modèle optique

Le calcul de la transmission optique des films minces que nous allons développer repose sur l'approche classique d'une lame à faces parallèles (voir figure 16). Nous supposons que les surfaces de séparation entre les trois milieux sont totalement planes et que ces milieux sont optiquement homogènes. Le système est constitué par un premier milieu isotrope (air), d'indice de réfraction réel supposé égal à l'unité, le deuxième milieu est un milieu anisotrope uniaxe et absorbant d'épaisseur  $d$  et d'indice de réfraction complexe, et le troisième est un milieu isotrope, absorbant (substrat) et d'indice de réfraction complexe.

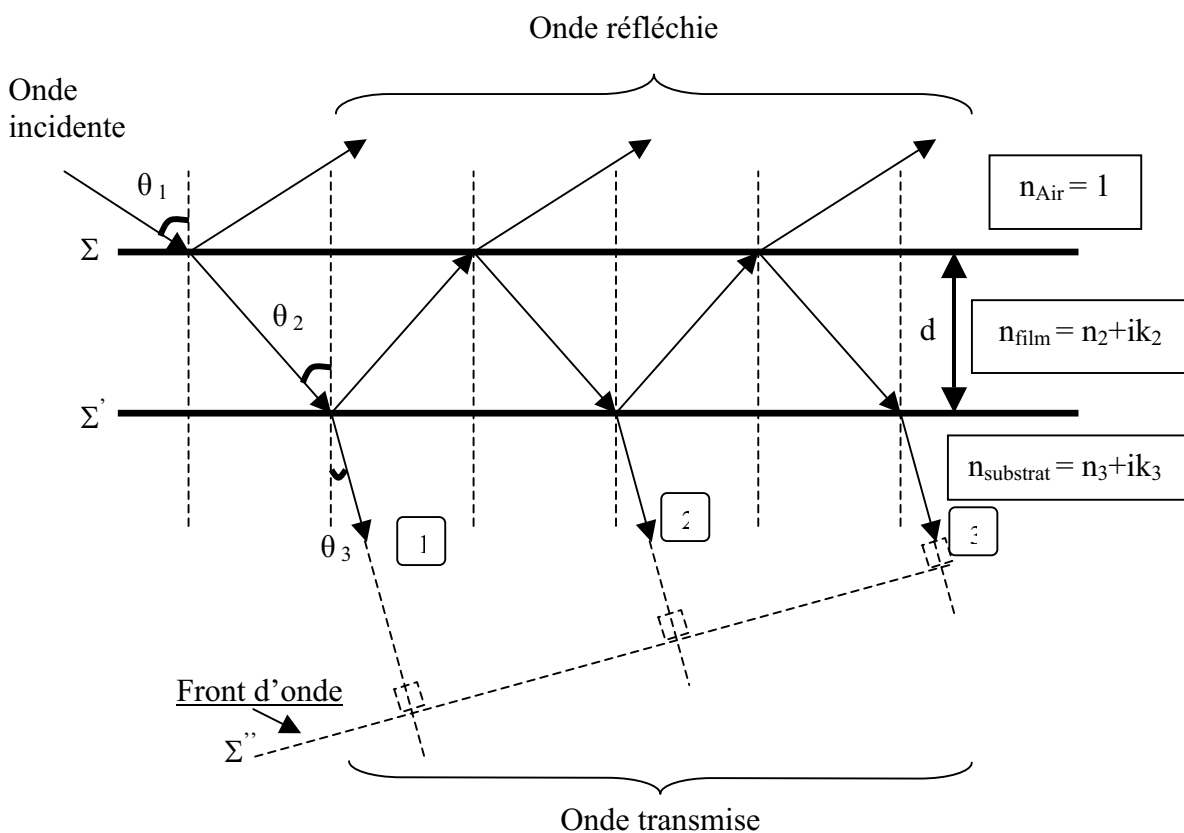


Figure 16: Représentation schématique des réflexions et transmissions multiples dans le film.

Le rayon incident faisant un angle  $\theta_1$  avec la normale à la surface de séparation, subit des réflexions et des réfractations multiples au niveau des surfaces  $\Sigma$  et  $\Sigma'$ . Ces surfaces sont caractérisées par des coefficients de réflexion et de réfraction complexes, donnés respectivement pour chaque surface par  $\tilde{r}_{12}$ ,  $\tilde{t}_{12}$  entre les milieux 1 et 2 et  $\tilde{t}_{23}$ ,  $\tilde{r}_{23}$  entre les milieux 2 et 3. Lors de sa propagation au sein du milieu 2, l'onde subit d'une part un

déphasage de parcours et d'autre part une atténuation d'amplitude proportionnelle au facteur  $e^{j\beta}$  [9], le facteur  $\beta$  est donnée par :

$$\beta = 2.\pi.\tilde{n}_2.d.\omega.\cos(\tilde{\theta}_2) \quad (\text{III.87})$$

qu'on peut réécrire en faisant apparaître  $\theta_1$  et  $\tilde{n}_1 = 1$  :

$$\beta = 2.\pi.d.\omega.\left(\tilde{n}_2^2 - \sin^2(\tilde{\theta}_1)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.88})$$

En prenant le front d'onde  $\Sigma''$  comme origine des phases, les transmission  $t_n$  correspondante au premier, second, troisième, et nième faisceau issue de la surface  $\Sigma'$  sont données respectivement par :

$$\begin{aligned} t_1 &\rightarrow \tilde{t}_{12}.\tilde{t}_{23}.e^{j\beta} \\ t_2 &\rightarrow \tilde{t}_{12}.\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.\tilde{t}_{23}.e^{3.j\beta} \\ t_3 &\rightarrow \tilde{t}_{12}.\tilde{r}_{23}^2.\tilde{r}_{21}^2.\tilde{t}_{23}.e^{5.j\beta} \\ t_4 &\rightarrow \dots\dots\dots \\ &\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\ t_n &\rightarrow \tilde{t}_{12}.\left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}\right)^{n-1}.\tilde{t}_{23}.e^{(2.n-1).j\beta} \end{aligned}$$

Le coefficient de transmission  $\tau$  est la somme des termes  $t_n$ , donnée par :

$$\tilde{\tau} = \left(\tilde{t}_{12}.\tilde{t}_{23}.e^{j\beta}\right).\left[1 + \tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta} + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^2 + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^3 + \dots + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^n + \dots\dots\dots\right] \quad (\text{III.89})$$

Le terme entre crochet correspond à la somme des termes d'une série géométrique de raison  $\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}$  ; elle est égale à :

$$1 + \tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta} + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^2 + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^3 + \dots + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^n + \dots\dots\dots = \frac{1 - \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^q}{1 - \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)} \quad (\text{III.90})$$

Où  $q$  est le nombre de rayon transmis à travers la troisième couche et qui sera considéré comme infini ( $\infty$ ).

La raison de cette suite est  $\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}$  de module inférieur à 1 et par suite :  $\left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{21}.e^{2.j\beta}\right)^q \rightarrow 0$

Or puisque  $\tilde{r}_{21} = -\tilde{r}_{12}$  (voir annexe A3), l'expression finale du coefficient de transmission de la lame à face parallèle est donnée par :

$$\tau = \frac{\tilde{t}_{12}.\tilde{t}_{23}.e^{j\beta}}{1 + \left(\tilde{r}_{23}.\tilde{r}_{12}.e^{2.j\beta}\right)} \quad (\text{III.91})$$

Cette forme est valable quelque soit la polarisation de l'onde incidente, par contre les coefficients de Fresnel dépendent de la polarisation. La transmission optique du film correspond à la puissance lumineuse transmise et elle est donc proportionnelle au module au carré de  $\tau$ , c'est-à-dire

$$T = \tau \cdot \tau^* = \left| \frac{\tilde{t}_{12} \cdot \tilde{t}_{23} \cdot e^{j\beta}}{1 + (\tilde{r}_{23} \cdot \tilde{r}_{12} \cdot e^{2j\beta})} \right|^2 \quad (\text{III.92})$$

### III-2-2- Etapes de calcul de la transmission

La transmission T est calculée à partir de (III.92), et se déroule en plusieurs étapes :

1<sup>ère</sup> étape : Définition des paramètres constants. Ce sont les constantes diélectriques à basse fréquence ( $\epsilon_{o//}$ ,  $\epsilon_{o\perp}$ ), les fréquences de résonance des modes TO et LO ( $\omega_{LO//}$ ,  $\omega_{LO\perp}$ ,  $\omega_{TO//}$ ,  $\omega_{TO\perp}$ ), les amortissements ( $\Gamma_{\perp}$ ,  $\Gamma_{//}$ ), l'épaisseur du film de h-BN (d), l'indice de réfraction complexe du substrat (milieu 3) ( $\tilde{n}_3 = n_3 + j.k_3 = 3,42 + j.1,87 \cdot 10^{-4}$ ), l'angle d'incidence ( $\theta_1$ ), et l'angle d'orientation des cristallites ( $\theta_c$ )

2<sup>ème</sup> étape : Cette étape dépend de la polarisation de l'onde incidente

- Dans le cas d'une polarisation P de la lumière:

On calcule pour chaque fréquence  $\omega$ , dans la gamme  $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$  correspond à la gamme utilisée lors des mesures expérimentales avec une d'incrémentations  $\omega_{\text{inc}}$ , les valeurs de la fonction diélectrique ( $\tilde{\epsilon}_{//}(\omega)$ ,  $\tilde{\epsilon}_{\perp}(\omega)$ ) données par l'équation (III.86), les valeurs des fonctions diélectrique effective ( $\tilde{\epsilon}_{o,\text{eff}}(\omega)$ ,  $\tilde{\epsilon}_{e,\text{eff}}(\omega)$ ) données par l'équation (III.83), l'indice complexe de réfraction  $\tilde{n}_2$  à partir de l'équation (III.31), l'angle de réfraction complexe à partir de l'équation (III.45), l'angle de double réfraction à partir des équations (III.59) et (III.60). Ensuite on calcule les coefficients de Fresnel correspondants à cette polarisation, le terme  $\beta$  dans l'expression de T est calculé à partir de (III.88), enfin on calcule T à partir de (III.92).

- Dans le cas d'une polarisation S de la lumière:

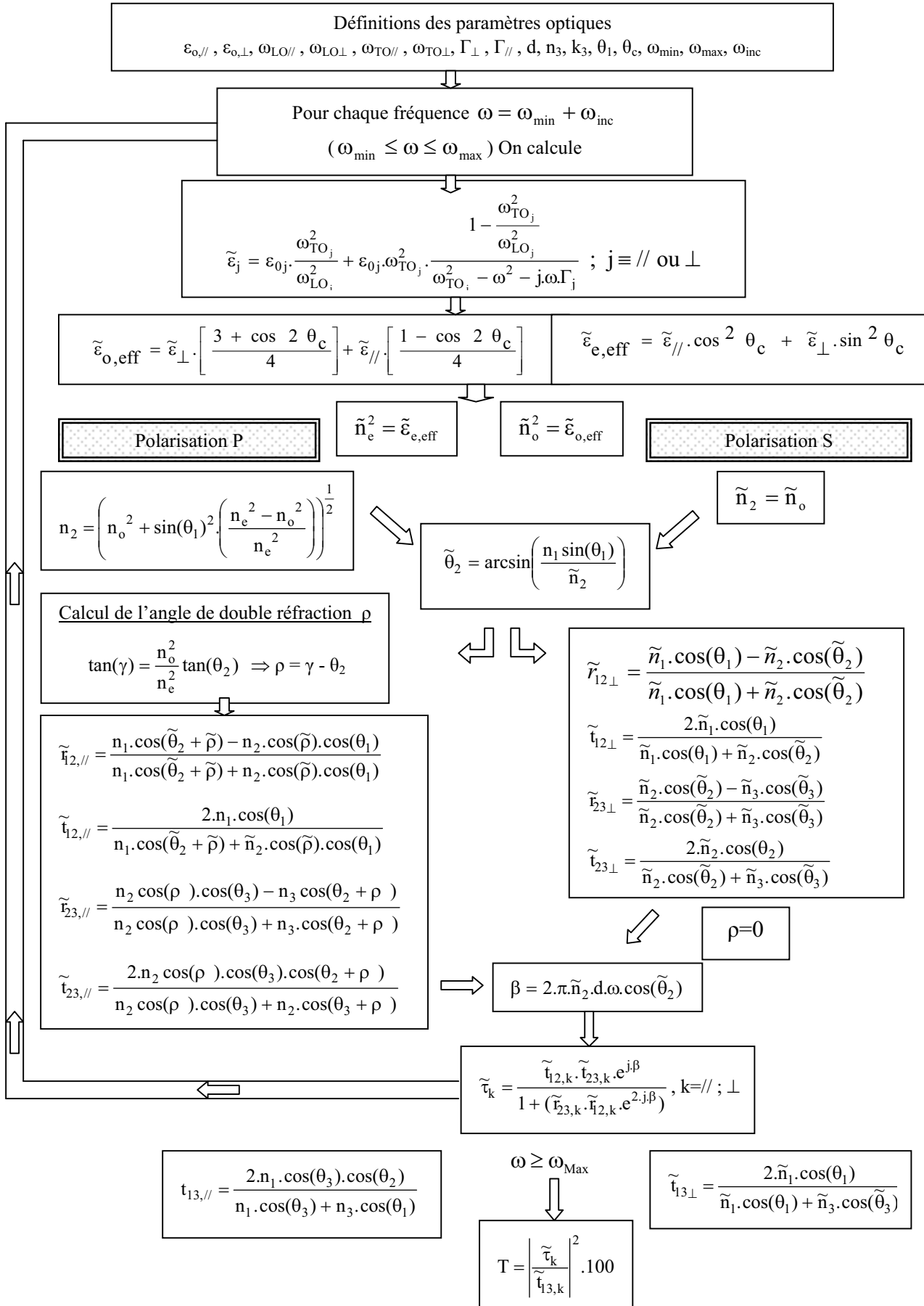
On effectue le même enchaînement de calcul, cependant, l'indice complexe de réfraction  $\tilde{n}_2$  est calculé à partir de l'équation (III.10) sachant que  $\tilde{n}_2^2 = \tilde{\epsilon}_{o,\text{eff}}(\omega)$ . L'angle de réfraction complexe est calculé à partir de l'équation (III.45), l'angle de double réfraction étant nul dans ce cas. Ensuite on calcule les coefficients de Fresnel correspondants à cet état de polarisation.



3<sup>ème</sup> étape : Après avoir calculé la transmission pour chaque fréquence dans la gamme  $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$ , on la normalise par le facteur de transmission  $|\tilde{t}_{13}|^2$  correspondant à chacune des polarisations. (voir paragraphes II-6-1 et II-6-2). Cette normalisation permet d'avoir uniquement la réponse spectrale du film déposé.  $|\tilde{t}_{13}|^2$  représente la référence de mesure.

L'algorithme suivant détaille les étapes du calcul de la transmission :

### Algorithme de calcul de la transmission



### III-2-3- Simulation et ajustement des spectres expérimentaux

Les figures (17 a, b, c et d) présentent des exemples de spectres IR en transmission à partir du calcul qui a été développé dans le paragraphe III. Ceci a été effectué en fonction de la polarisation de la lumière, de l'angle d'incidence, et de l'orientation préférentielle des cristallites. Toutes les observations expérimentales évoquées dans le paragraphe précédent ont été reproduites. En effet, indépendamment de la polarisation de l'onde incidente (figure 17-a), le mode  $TO_{\perp}$  est toujours activé (vers  $1378\text{ cm}^{-1}$ ), ceci est dû au fait que l'onde admet toujours une composante transverse qui se couple avec cette bande.

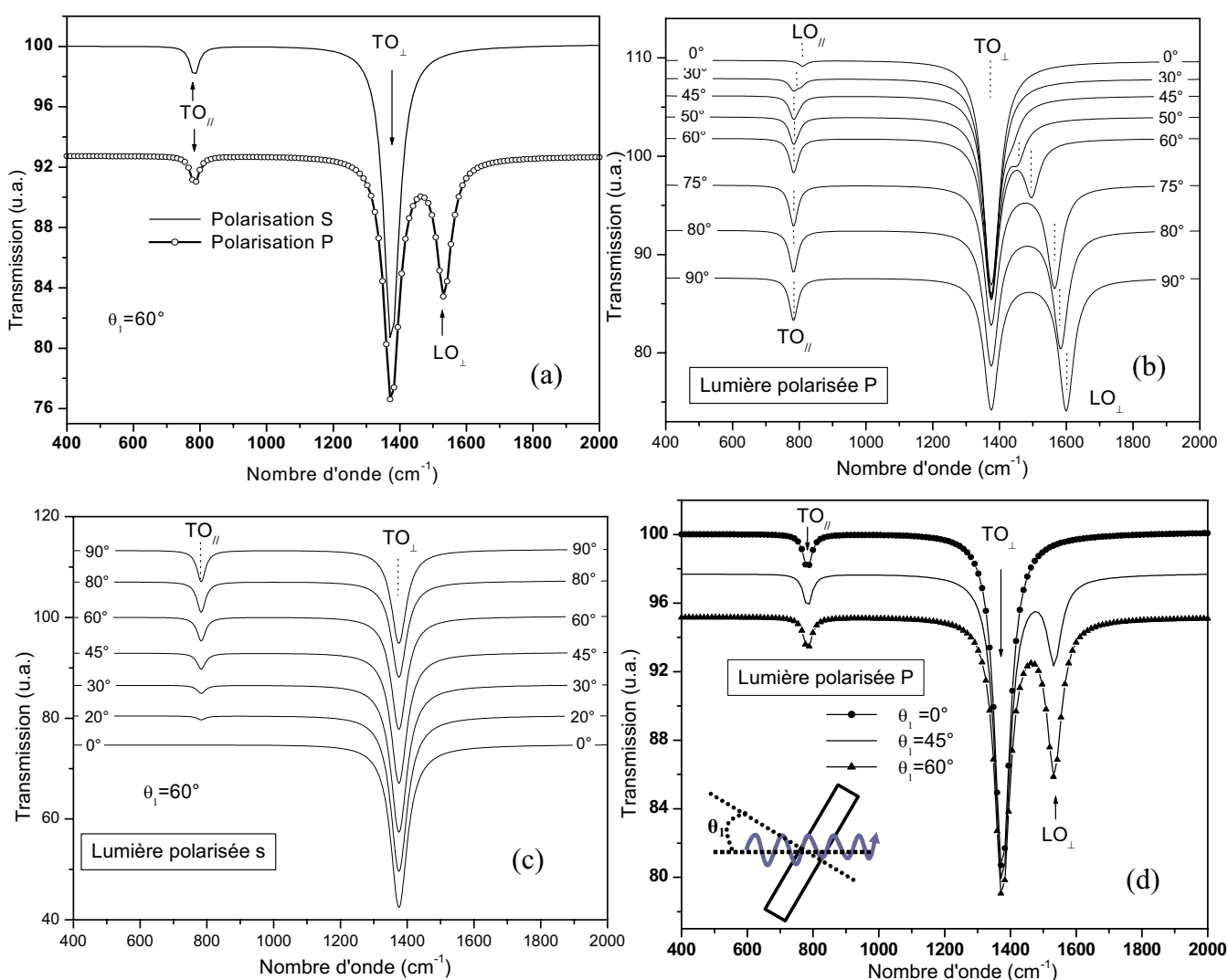


Figure 17: Spectres IR en transmission calculés en fonction de la polarisation de la lumière, de l'angle d'incidence et de l'orientation des cristallites. a) en polarisation S et P sous incidence oblique de  $60^\circ$ . b) en fonction de l'orientation préférentielle des cristallites  $\theta_c$ . c) en fonction de  $\theta_c$  en lumière polarisée S. d) en polarisation P sous diverses incidences,  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $60^\circ$ .

D'après l'effet Berreman, les modes  $LO_{\perp}$ ,  $LO_{//}$  sont activés uniquement en incidence oblique et avec une lumière non polarisée ou polarisée P. Cet effet est reproduit sur les exemples de calcul présentés dans la figure (17-a-b) où on observe qu'effectivement le mode  $LO_{\perp}$  (vers  $1534 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est activé qu'en polarisation P et en incidence oblique.

Contrairement au mode  $TO_{\perp}$ , l'activation des autres modes dépend de la structure interne du milieu caractérisé par l'orientation préférentielle  $\theta_c$  des cristallites constituant ce milieu (figure 17-b,c). Le mode  $TO_{//}$  est inactif dans le cas où l'axe c des cristallites est perpendiculaire à la surface du substrat et ceci indépendamment de l'état de polarisation de la lumière. A mesure que l'axe c tend à devenir parallèle au substrat, l'intensité du mode en question augmente, suite à un couplage de plus en plus important avec la composante transverse de l'onde. En ce qui concerne les mode  $LO_{//}$  et  $LO_{\perp}$ , seul le premier est actif lorsque  $\theta_c$  est nul. A mesure que cet angle tend vers  $90^\circ$ , sa position fréquentielle se déplace vers les faibles fréquences et son intensité diminue. Avec un comportement inverse vis-à-vis de  $\theta_c$ , le mode  $LO_{\perp}$  est activé et sa position se déplace vers les hautes fréquences.

Aussi la disposition du milieu vis-à-vis du faisceau incident apporte son effet sur les modes longitudinaux. Sur la figure 17-d où l'angle  $\theta_c$  est fixé à  $75^\circ$ , on observe que l'intensité de la bande  $LO_{\perp}$  augmente avec l'angle  $\theta_i$ .

#### III-2-4- Ajustement des spectres expérimentaux :

Afin de remonter à l'orientation préférentielle des cristallites, on est amené à reproduire les spectres expérimentaux. Cette reproduction consiste dans une première étape, à rechercher les valeurs des paramètres optiques des films à savoir  $\epsilon_{o,//}$ ,  $\epsilon_{o,\perp}$ ,  $\omega_{LO//}$ ,  $\omega_{LO\perp}$ ,  $\omega_{TO//}$ ,  $\omega_{TO\perp}$ ,  $\Gamma_{\perp}$ ,  $\Gamma_{//}$ . Cette recherche est effectuée en ajustant ces paramètres au mieux, afin de reproduire de façon satisfaisante l'allure (positions des bandes d'absorption) de l'ensemble des spectres, avec des orientations différentes, et sous diverses conditions de mesures (polarisation S ou P et angles d'incidence). Les seuls paramètres ajustables pour un échantillon donné sont l'angle  $\theta_c$  et l'épaisseur d du film.

### III-2-5- Paramètres optiques du milieu

Sur la figure 18 on a représenté des spectres IR en transmission mesurés et calculés en lumière polarisée S et P et sous incidence oblique.

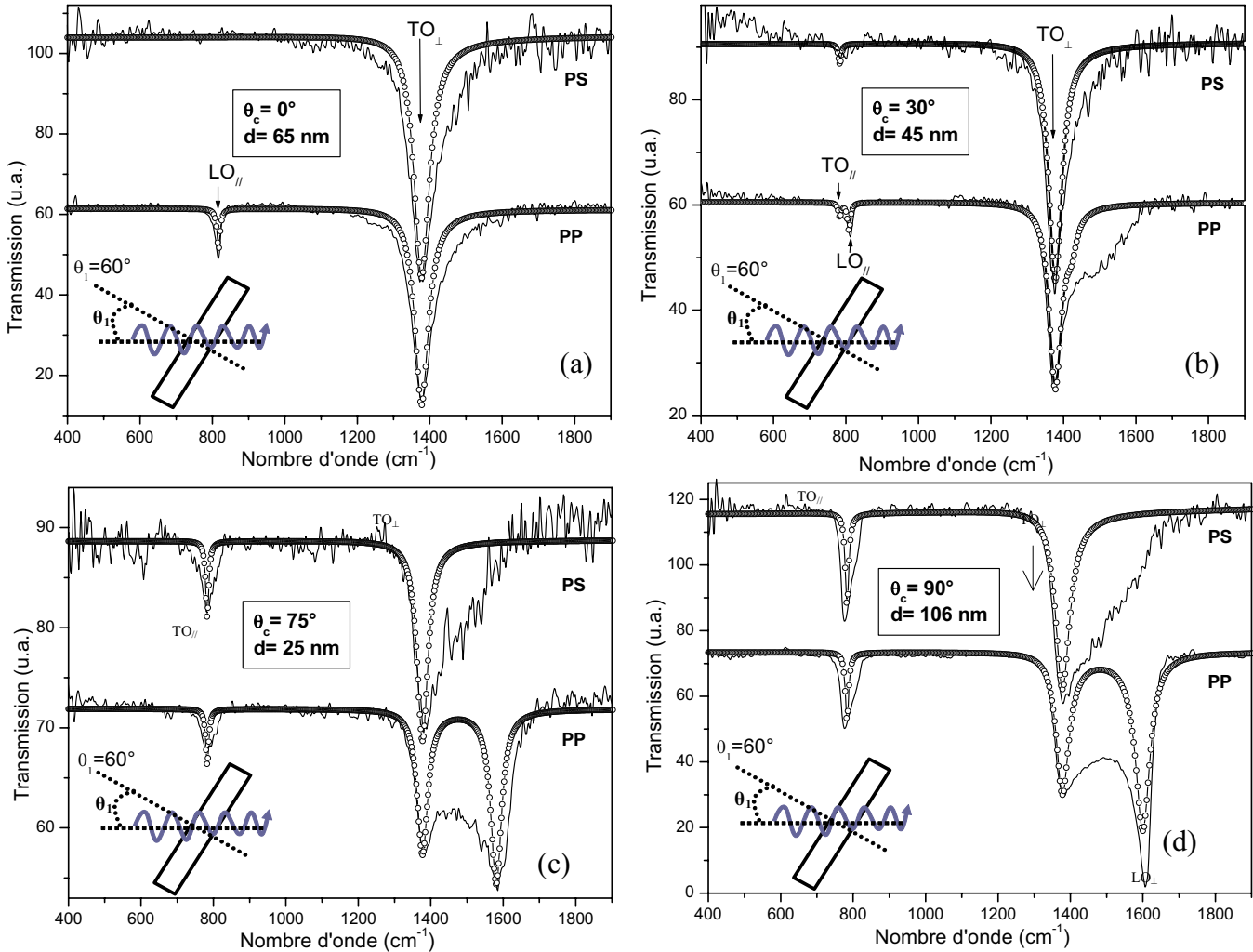


Figure 18: Spectres IR mesurés et calculés en lumière polarisée S et P et sous incidence oblique ( $60^\circ$ ) pour quatre échantillons.

- L'ajustement de toutes les bandes actives en polarisation S et P est satisfaisant en terme d'intensité, de position fréquentielle et de largeur à mi-hauteur des bandes. Cet ajustement est obtenu pour  $\theta_c = 0^\circ$
- Pour  $\theta_c = 30^\circ$ , l'ajustement des bandes  $LO_{//}$ ,  $TO_{//}$  et  $TO_{\perp}$  est assez satisfaisant, alors qu'il ne l'est pas pour le mode  $LO_{\perp}$  activé en polarisation P.
- Pour  $\theta_c = 75^\circ$ , les positions fréquentielles des bandes actives sont bien reproduites, alors que l'élargissement des spectres expérimentaux ne l'est plus, à l'exception de la bande  $TO_{\perp}$  côté basse fréquence.
- Pour  $\theta_c = 90^\circ$ , les spectres expérimentaux admettent un élargissement plus important par rapport au cas de la figure (c), seule la reproduction de la bande  $TO_{\perp}$  côté basse fréquence est obtenue

L'ajustement des spectres expérimentaux, nous a permis de déterminer les fréquences des modes de vibration de nos films de h-BN, avec  $\omega_{TO//} = 783 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{TO\perp} = 1377 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{LO//} = 817 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{LO\perp} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Avec ces paramètres, les positions fréquentielles des bandes d'absorption correspondantes sont reproduites de façon satisfaisante. En effet, les spectres expérimentaux de la figure (18-a) sont caractérisés par l'activation d'un seul mode en polarisation S ( $TO_{\perp}$ ) et deux modes en polarisation P ( $LO_{//}$  et  $TO_{\perp}$ ). Ces réponses sont observées lorsque l'axe optique des cristallites est parallèle à la normale au film. Ces bandes sont bien ajustées par calcul en fixant le paramètre  $\theta_c$  à  $0^{\circ}$ . Les spectres expérimentaux présentés dans les autres figures sont caractérisés par un accroissement de l'intensité des bandes  $TO_{//}$  et  $LO_{\perp}$  et un déplacement de cette dernière vers les hautes fréquences. Ceci est observé lorsque l'axe optique des cristallites tend vers une orientation parallèle au substrat. Ce comportement est totalement reproduit par le calcul. Pour des valeurs de  $\theta_c$  fixées respectivement à  $30^{\circ}$ ,  $75^{\circ}$ , et  $90^{\circ}$  la position des bandes  $LO_{\perp}$  a été bien ajustée.

Afin de comparer les paramètres utilisés dans nos calculs avec ceux utilisés par différents auteurs, on a dressé sur le tableau 1, un comparatif entre ces valeurs. Les fréquences trouvées sont pleinement situées sur la gamme des valeurs reportées dans la littérature. Schubert et al. [10], ainsi que E. Franke [11] ont utilisé la fonction diélectrique effective du milieu pour modéliser la réponse optique de leur film dans le domaine IR. Leurs paramètres ont été déduits de l'ajustement de spectres de réflexions mesurés par ellipsométrie, sur des films de h-BN. Dans ses travaux, Schubert [10] a présenté deux exemples d'ajustement l'un avec l'axe c des cristallites contenu dans le plan du substrat, l'autre avec une inclinaison de  $35^{\circ}$  par rapport à la normale. A la différence de notre protocole expérimental où les seuls paramètres ajustables sont l'angle  $\theta_c$  et l'épaisseur du film pour un échantillon donné, Schubert a pris des paramètres différents pour chaque exemple. Dans notre cas, on pourrait aisément réaliser des ajustements très satisfaisants si on admettait pour chaque dépôt des paramètres différents.

A partir des données expérimentales des spectres de réflexion en IR, Hofmann et al. [12] ont tracé les parties réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique de leurs films en utilisant la transformation de Kramers-Kronig. Ils sont remontés aux paramètres optiques de leurs films en ajustant la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2$ . Cependant il faut noter que l'ajustement a été fait uniquement sur des spectres mesurés en incidence normale et que les

paramètres trouvés risquent d'être modifiés dans le cas où l'ajustement est effectué sur des spectres en incidence oblique.

M. Ben el Mekki et al. [13] ainsi que M.C. Polo et al. [14] sont remontés aux paramètres optiques de leurs films synthétisés par PECVD par ajustement des spectres en réflexion en IR. En ce qui concerne nos valeurs des constantes diélectriques basse fréquence parallèle ( $\epsilon_{o//}$ ) et perpendiculaire ( $\epsilon_{o\perp}$ ) qui sont respectivement estimées à 4,2 et 3,6, elles correspondent aux indices de réfraction ordinaire et extraordinaire dont les valeurs sont respectivement 1,63 et 1,96. Elles sont cohérentes avec les valeurs mesurées sur les films de h-BN dans le proche IR ou dans le visible. En effet Andujar et al. [15] ont trouvé une variation de ces indices dans la gamme  $1,6 < n < 1,9$  sur leur films. A l'aide de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) Boudiomdo et al. [16] ont obtenu des valeurs de l'indice dans la gamme de  $1,7 < n < 1,9$ .

Paramètres	$\omega_{TO//}$	$\omega_{LO//}$	$\Gamma_{//}$	$\epsilon_{o//}$	$\epsilon_{\infty//}$	$\omega_{TO\perp}$	$\omega_{LO\perp}$	$\Gamma_{\perp}$	$\epsilon_{o\perp}$	$\epsilon_{\infty\perp}$
Publications	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )			( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )		
<b>Ce travail</b>	<b>783</b>	<b>817</b>	<b>10</b>	<b>4.2</b>	<b>3.86</b>	<b>1377</b>	<b>1600</b>	<b>33</b>	<b>3.6</b>	<b>2.66</b>
Geik [17]	783	828	8	5.09	4.10	1367	1610	29	7.04	4.95
Polo [14]	790	828	30			1386	1599	50		
Ben Mekki [13]	790	828	30	2.99	2.72	1386	1599	50	6.27	4.71
Plass [18]	764		46		3.73	1397		105		4.16
Hofmann [12]	770		18			1383		30		
Franke [11]	~ 775	~ 820				~ 1400	~ 1585			
Schubert [10]	766- 773	811- 820	60			1400- 1406	1579- 1586	130- 143		3.2- 3.9

Tableau 1: Valeurs des paramètres d'ajustement utilisés dans ce travail (modèle optique de la transmission utilisant la fonction diélectrique effective de Schubert), ainsi que quelques valeurs reportées dans la littérature.

Enfin, les valeurs d'amortissement parallèle ( $\Gamma_{//}$ ) et perpendiculaire ( $\Gamma_{\perp}$ ) sont estimées respectivement à 10 et 33  $\text{cm}^{-1}$ ; ces valeurs sont aussi comparables avec celles de la littérature.

Sur la figure 18 on observe que la largeur à mi-hauteur des spectres calculés est inférieure à celle des spectres expérimentaux à l'exception de l'exemple (a). Bien que ces ajustements permettent de remonter à l'orientation préférentielle des cristallites, aux paramètres optiques du milieu ainsi qu'à l'épaisseur des films, ils ne permettent pas la reproduction de l'allure des bandes expérimentales à l'exception du cas où l'axe optique des cristallites est orienté parallèlement à la normale. Dans cette configuration, les bande  $LO_{//}$  ainsi que  $TO_{\perp}$  sont assez bien reproduites (fig. 18-a). A mesure que  $\theta_c$  augmente, la largeur à mi-hauteur de toutes les

bandes expérimentales augmente, l'élargissement se fait essentiellement du côté haute fréquence au niveau de la bande  $TO_{\perp}$ , et de manière plus symétrique en ce qui concerne le mode  $TO_{\parallel}$ , comportements que ne reproduit par notre calcul. Pour mieux reproduire les spectres expérimentaux, d'autres paramètres supplémentaires ont été pris en considération dans la suite tel que l'emploi de plus fortes valeurs d'amortissement, l'introduction de l'effet de la taille des cristallites, la résolution de l'appareil, et la distribution de l'orientation des cristallites autour de l'angle de texturation.

### III-2-6- Effet des amortissements

L'utilisation de plus forte valeurs de  $\Gamma_{\parallel}$  et de  $\Gamma_{\perp}$ , permet un élargissement de toutes les bandes d'absorption. En effet, sur la figure 19, on a repris l'exemple (b) de la figure 18, et on y a rajouté le calcul du spectre de transmission pour des amortissements plus importants ( $\Gamma_{\parallel} = 30 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Gamma_{\perp} = 93 \text{ cm}^{-1}$ ). Malgré cet élargissement intéressant, cela n'apporte pas les améliorations recherchées, puisque avec ces valeurs, la bande  $TO_{\perp}$ , ne peuvent être ajusté, ni vers les faibles, ni vers les hautes fréquences.

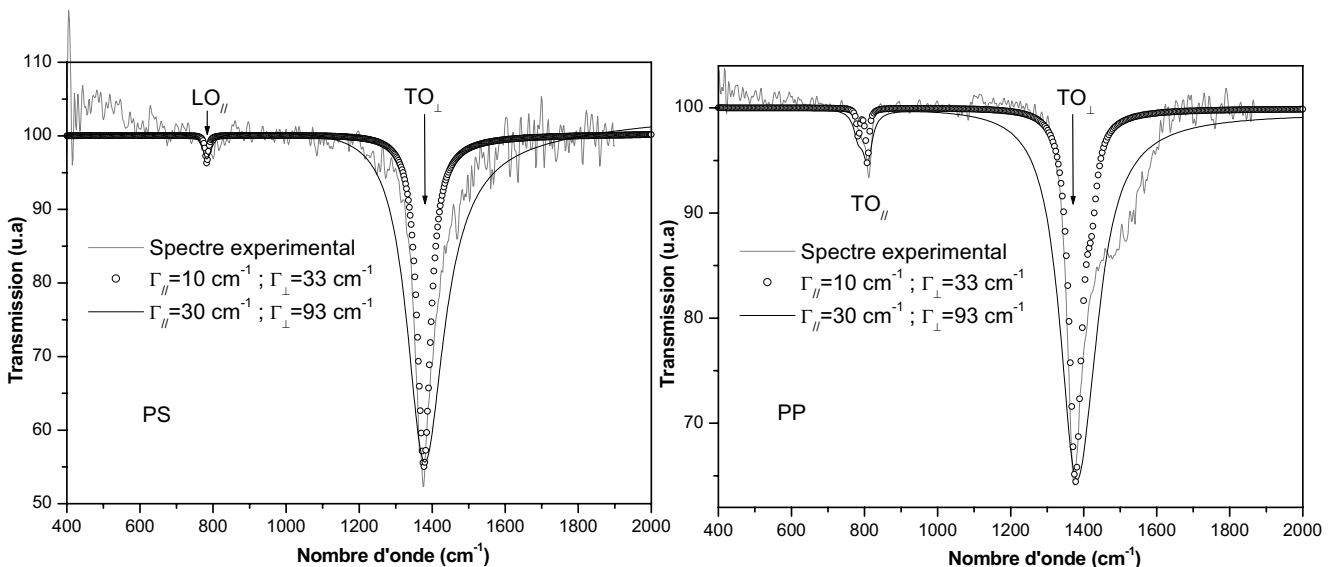


Figure 19: Spectre IR mesuré et calculé en incidence normale et oblique ( $\theta_i = 60^\circ$ ). La largeur à mi-hauteur des bandes observées augmente pour le couple ( $\Gamma_{\parallel} : 30 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Gamma_{\perp} : 93 \text{ cm}^{-1}$ ); avec ces valeurs l'ajustement des bandes apparaissant vers  $800 \text{ cm}^{-1}$  est assez satisfaisant, tandis que l'ajustement du mode  $TO_{\perp}$  ne l'est plus. Un désaccord apparaît de part et d'autre de cette bande, à l'inverse du cas des faibles valeurs d'amortissement où l'accord est satisfaisant coté faibles fréquences.



### III-2-7- Effet de la taille des cristallites

Un autre paramètre qui peut influencer la largeur des bandes est la taille des cristallites. En effet, en spectroscopie Raman, il a été observé [19, 20] que cette taille contribue à un élargissement, et un déplacement du mode transverse de h-BN (apparaissant autour de  $1366 \text{ cm}^{-1}$ ) vers les hautes fréquences à mesure que la taille des cristallites diminue. Afin d'expliquer ce comportement, Parayanthal et Polak [21] ont développé un modèle dit modèle de corrélation spatiale. Ce modèle est basé sur le fait que dans un milieu cristallin où la structure est uniforme et étendue sur des dimensions supposées infinies (réseau parfait), seuls les phonons au voisinage du centre de Brillouin ( $q \sim 0$ ), contribuent à la réponse spectrale Raman; dans ce cas tous les atomes constituant le milieu vibrent en phase. Par contre, dans un milieu réel de dimensions finies, il y a un confinement spatial des phonons, à l'intérieur d'une zone dont le diamètre  $S_c$  est appelé longueur de corrélation, et suivant le principe d'incertitude d'Heisenberg: ( $\Delta p_x \Delta x > h$ ), une réduction de l'indétermination sur la position  $\Delta x$  provoquera une augmentation de l'indétermination sur la quantité de mouvement  $\Delta p_x$ . Le confinement spatial produira donc l'activation de phonons de vecteurs d'onde  $q$  non nuls, donc situés en dehors du centre de la zone de Brillouin.

La contribution des divers points dans la zone de Brillouin (ZB) est pondérée par une distribution  $C(q)$ , supposée être gaussienne avec son maximum en centre de zone ( $q = 0$ , point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin), et diminuant en bord de zone ( $q=1$ , aux points K, M, A..);

$$C(q) = \exp\left(-\left(\frac{q \cdot S_c}{4 \cdot \pi}\right)^2\right)$$

Sur la figure 20 on a représenté cette fonction pour différentes valeurs de  $S$ . Pour les faibles valeurs, tous les phonons de la zone de Brillouin sont activés. Sur la figure 21 on a représenté la relation de dispersion des phonons de h-BN présentée par Kern et al. [22].

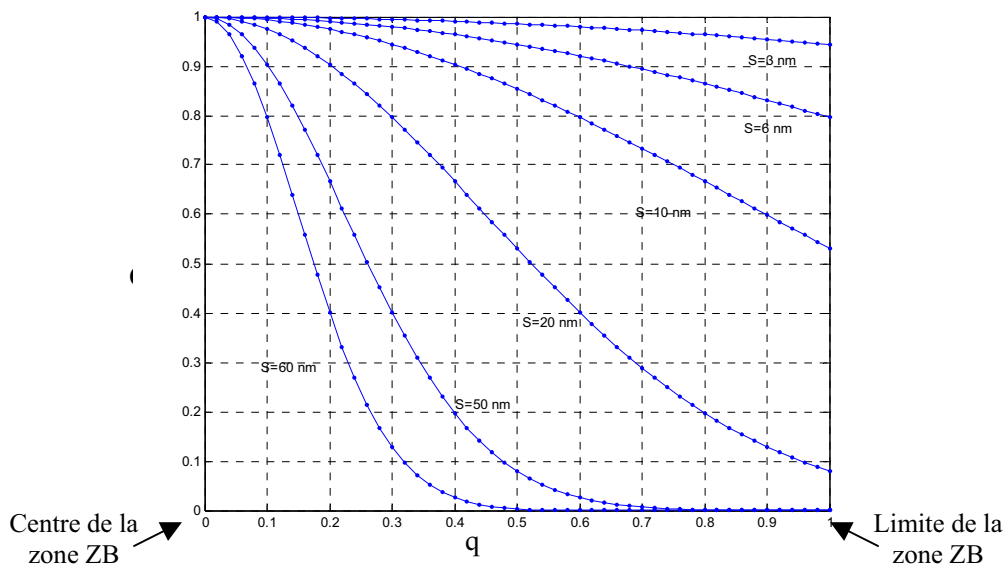


Figure 20: Représentation graphique de la fonction poids de type Gaussienne  $C(q)$  calculée pour différentes valeurs de  $S_c$ .

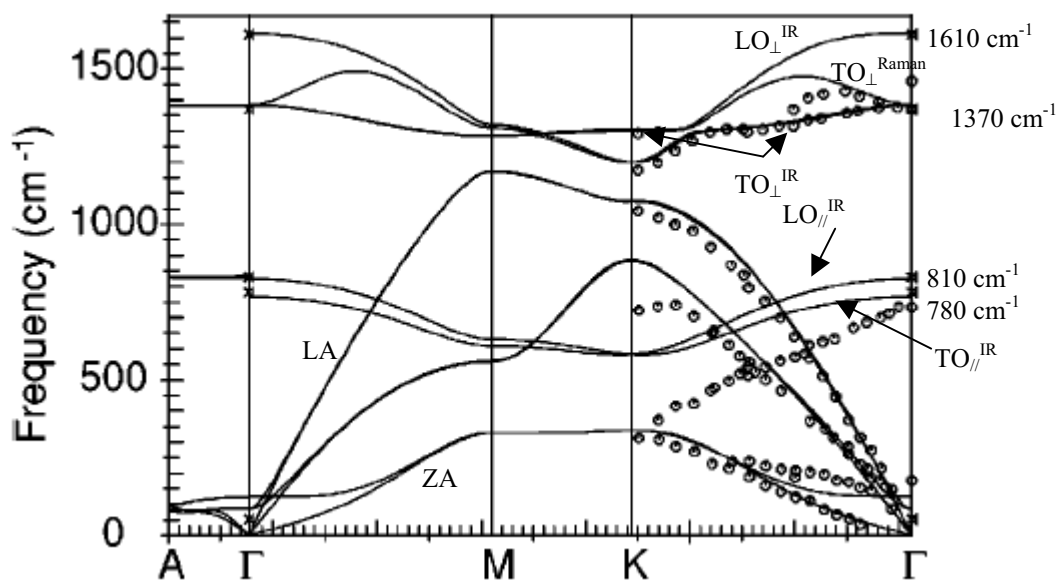


Figure 21: Spectre de dispersion des phonons de h-BN. Les traits continus représentent des résultats de calculs, alors que les petits cercles représentent les points expérimentaux mesurés par HREELS (high resolution electron-energy-loss spectroscopy) sur des monocouches de h-BN déposées sur un substrat de Ni (111) dans la direction  $\Gamma K$  [22].

Pour tenir compte du confinement des phonons, et donc de la dépendance de sa fréquence de vibration avec le vecteur d'onde au long de la zone ( $\Gamma K$ ), la fonction diélectrique utilisée auparavant a été modifiée.

Feng [23] ont obtenu en utilisant l'équation de Born-Huang, une nouvelle fonction diélectrique qui prend en considération la dispersion des vibrations optiques des mode LO et TO suivant les relations :

$$\omega_{LO}^2(q) = \omega_{LO}^2 - \beta_{LO}^2 \cdot q^2 \quad (III.93) \quad \text{et} \quad \omega_{TO}^2(q) = \omega_{TO}^2 - \beta_{TO}^2 \cdot q^2 \quad (III.94)$$

où  $\beta_{TO}$  et  $\beta_{LO}$  sont respectivement les paramètres de vitesse phénoménologique transverse et longitudinal.

La fonction diélectrique est donnée par (voir annexe A5)

$$\varepsilon_j(\omega, q) = \varepsilon_{\infty j} \left( 1 + \frac{\omega_{LOj}^2(q) - \Omega_{TOj}^2(q)}{\Omega_{TOj}^2(q) - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \right) \quad (III.95)$$

$$\text{où} \quad \Omega_{TOj}^2(q) = \omega_{TOj}^2 - \beta_{LOj}^2 \cdot q^2 \quad (III.96)$$

Au centre de la zone de Brillouin ( $q=0$ ) on retrouve l'expression de la fonction diélectrique donnée par l'équation (III.86).

La relation (III.95) peut être exprimée uniquement en fonction de la relation de dispersion des modes longitudinaux sous la forme :

$$\varepsilon_j(\omega, q) = \varepsilon_{\infty j} \left( 1 + \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega_{LOj}^2 + \omega_{LOj}^2(q) - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \right) \quad (III.97)$$

où  $\varepsilon_{\infty j}$  est relié à  $\varepsilon_{oj}$  par la relation de Lyddane-Sach-Teller (LST) exprimée sous la forme

$$\varepsilon_{\infty j} = \frac{\omega_{TOj}^2}{\omega_{LOj}^2} \varepsilon_{oj}$$

$\varepsilon_j(\omega, q)$  est dépendant de  $q$  par l'intermédiaire de  $\omega_{LO}(q)$ . Ce dernier terme correspond aux branches de phonons actifs en IR liées aux modes  $LO_{//}$  et  $LO_{\perp}$  de la zone ( $\Gamma M$ ). Nous les avons ajustées respectivement par le polynôme (III.98) de degré 8 et le polynôme (III.99) de degré 6.

$$\omega(q) = A_0 + A_1 \cdot q + A_2 \cdot q^2 + A_3 \cdot q^3 + A_4 \cdot q^4 + A_5 \cdot q^5 + A_6 \cdot q^6 + A_7 \cdot q^7 + A_8 \cdot q^8 \quad (III.98)$$

$$\omega(q) = B_0 + B_1 \cdot q + B_2 \cdot q^2 + B_3 \cdot q^3 + B_4 \cdot q^4 + B_5 \cdot q^5 + B_6 \cdot q^6 \quad (III.99)$$

où les coefficients de ces deux polynômes sont donnés respectivement par :

$$A_0 = 800 ; A_1 = -12 ; A_2 = -38 ; A_3 = 3730 ; A_4 = -27900 ; A_5 = 76760 \quad A_6 = -103700$$

$$A_7 = 68900 ; A_8 = -17950$$

$$B_0 = 1610 ; B_1 = 13 ; B_2 = 60 ; B_3 = -2530 ; B_4 = 6270 ; B_5 = -6870 ; B_6 = 2770$$

Sur la figure 22 on a représenté ces deux branches ainsi que celles correspondant aux modes TO. La branche  $LO_{\perp}$  admet une forte variation 1610 à 1320  $\text{cm}^{-1}$  en passant de  $\Gamma$  à M, alors que la variation de la branche  $LO_{\parallel}$  est moins importante elle passe de 810 à 630  $\text{cm}^{-1}$ .

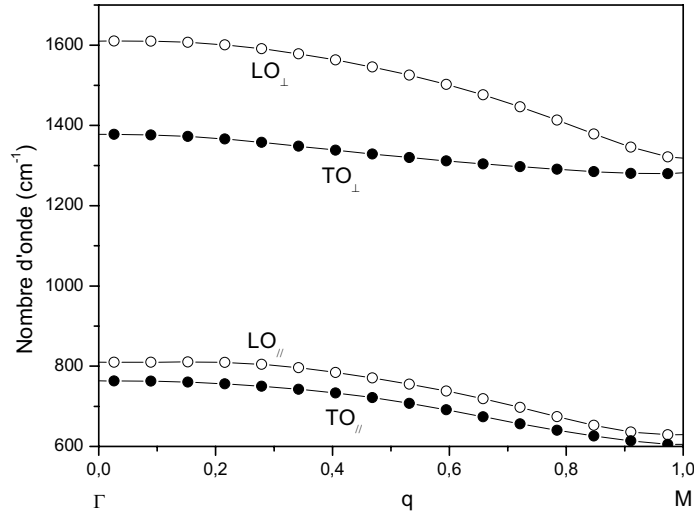


Figure 22: Spectres de dispersion des phonons de h-BN, correspondant aux divers modes actif en IR (modes  $TO_{\parallel}$ ,  $TO_{\perp}$ ,  $LO_{\perp}$  et  $LO_{\parallel}$ ). Ces branches ont été obtenues par ajustement des branches calculées par Kern [23].

La fonction diélectrique du milieu incluant la contribution de tous les phonons dans la direction ( $\Gamma$ M) est obtenue par intégration de la fonction  $\varepsilon(\omega, q)$  pondérée par la fonction poids  $C(q)$  sur toutes les valeurs de  $q$  variant de 0 à  $q_{\max} = \frac{\pi}{a}$  où  $a = 2.49 \text{ \AA}$ , est le paramètre de maille de h-BN dans la direction perpendiculaire à son axe optique . Cette fonction est donnée par :

$$\varepsilon_j(\omega) = \int_0^{q_{\max}} \varepsilon(\omega, q) \cdot C(q) \cdot d^3q \quad (\text{III.100})$$

Après normalisation on obtient :

$$\varepsilon_j(\omega) = \frac{\int_0^1 q^2 \cdot \exp\left(-\left(q \cdot \frac{S_c}{4 \cdot a}\right)^2\right) \varepsilon_j(\omega, q) \cdot dq}{\int_0^1 q^2 \cdot \exp\left(-\left(q \cdot \frac{S_c}{4 \cdot a}\right)^2\right) \cdot dq} \quad (\text{III.101})$$

On peut ainsi prendre en compte l'effet des tailles des cristallites dans le calcul de la transmission par l'intermédiaire de la fonction diélectrique. Nous avons présenté un exemple de ce calcul sur la figure 23, avec  $\theta_c$  fixé à  $65^\circ$ .

En polarisation S, les bandes  $TO_{\perp}$  et  $TO_{//}$  montrent respectivement un certain élargissement uniquement du côté basse fréquence, cet élargissement est d'autant plus grand que les valeurs de  $S_c$  sont faibles. L'effet de la taille des cristallites disparaît dès que  $S_c$  dépasse les 10 nm.

En polarisation P, et en plus des bandes TO qui admettent le même comportement d'élargissement vis-à-vis de  $S_c$ , les bandes  $LO_{\perp}$  admettent un comportement différent, à mesure que  $S_c$  passe de 10 à 2 nm, ces bandes se déplacent vers les faibles fréquences sans que leur largeur à mi-hauteur ne change.

L'élargissement des bandes TO et le comportement des bandes LO introduit par l'effet des tailles des cristallites ne permettent pas de reproduire les bandes expérimentales vu que l'élargissement apporté par ce calcul ne se produit que du côté basse fréquence pour les bandes à ajuster.

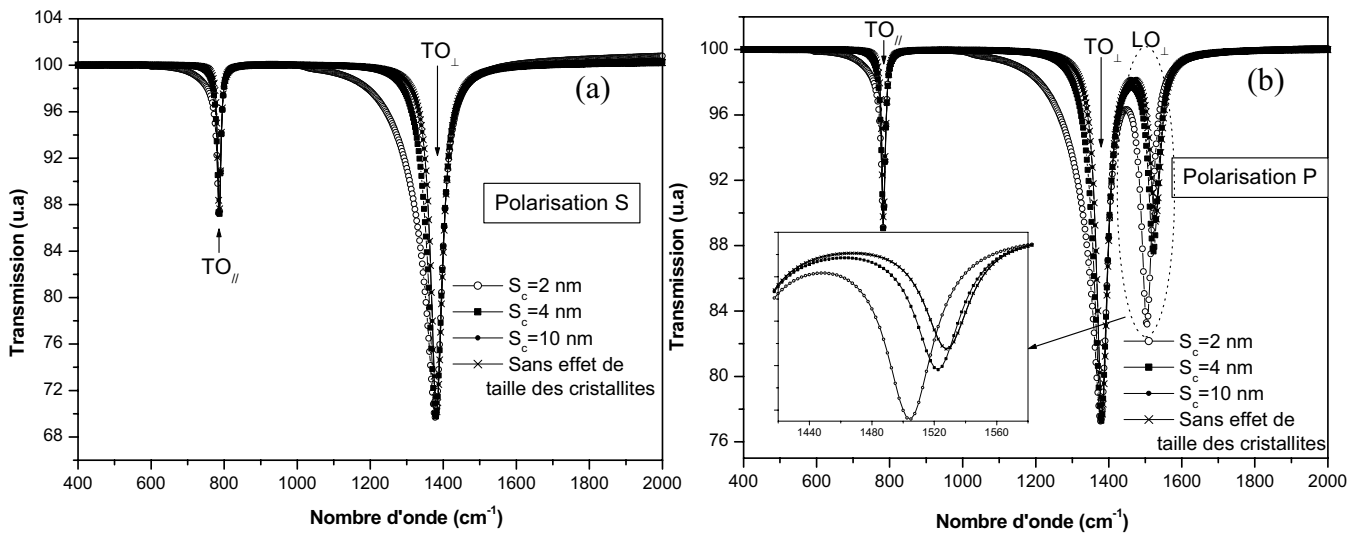


Figure 23: Spectres IR calculés en polarisation S et P avec une incidence oblique. D'une part le calcul est mené en introduisant l'effet des tailles des cristallites, en fixant la longueur de corrélation respectivement à 2, 4 et 10 nm, et d'autre part sans en tenir compte. En polarisation S fig. (a) comme en polarisation P fig. (b), l'élargissement des bandes TO est d'autant plus fort coté basse fréquence que la taille  $S_c$  choisie est faible.

### III-2-8- Effet de la résolution de l'appareil

Lors des mesures IR, la résolution du spectromètre utilisée était de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Pour tenir compte de la résolution de l'appareil dans nos calculs, nous avons calculé la transmission  $T$  pour chaque fréquence  $\omega_0$  variant de  $400$  à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  et on l'a convolué par une distribution  $g$  de type gaussienne admettant un écart type  $\sigma$ .

$$T(\omega_0) = \int_{-L}^L T(\omega') \cdot g(\omega' - \omega_0) \cdot d\omega' \quad (\text{III.102})$$

avec: 
$$g(\omega) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\omega}{2 \cdot \sigma}\right)$$

Sur l'exemple ci dessous figure 24 on a effectué ce calcul avec des écart de 4, 20 et 30  $\text{cm}^{-1}$ . À mesure que  $\sigma$  augmente un élargissement des bandes d'absorption est obtenu. Cet élargissement ne permet pas d'apporter des améliorations dans l'ajustement des spectres expérimentaux, l'élargissement des bandes d'absorption étant symétrique. De plus, un élargissement notable des bandes n'est observé qu'avec des valeurs  $\sigma$  supérieures à 20  $\text{cm}^{-1}$  ce qui est nettement supérieur à la résolution de l'appareil.

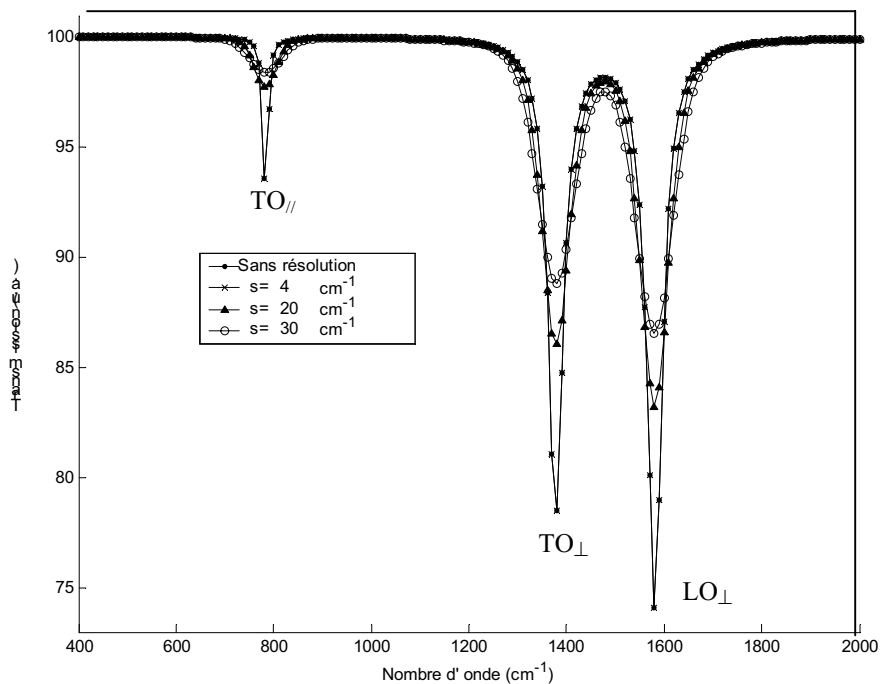


Figure 24 : spectres IR calculés en polarisation P et en incidence oblique, pour différentes valeurs du paramètre  $\sigma$ . A mesure que ces valeurs augmentent (4, 20, 30  $\text{cm}^{-1}$ ) la profondeur des bandes activées se réduit, alors que leur largeur à-mi hauteur augmente.

### III-2-9- Dispersion de l'orientation des cristallites autour de l'angle de texturation

On suppose que l'angle d'orientation préférentielle  $\theta_c$  des cristallites autour de la normale admet une distribution supposée être gaussienne avec un écart type  $\sigma$ .

$$g(\theta) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\theta - \theta_c)}{2 \cdot \sigma}\right) \quad (\text{III.103})$$

Dans cette hypothèse, le calcul de la transmission, se fait en calculant dans un premier temps la transmission du film pondérée par la fonction poids  $g$  pour chaque valeur de  $\theta$  variant dans un intervalle  $[\theta_c - \theta_{\text{Max}}, \theta_c + \theta_{\text{Max}}]$ . Dans un deuxième temps, une moyenne de toutes ces valeurs

est effectuée. Sur la figure 25 on a représenté un exemple de calcul où  $\theta_c$  a été fixé à  $65^\circ$  et  $\sigma$  peut prendre respectivement les valeurs de 1, 4, 7, 10, 13, 16 et  $19^\circ$ . On constate que seule la bande  $LO_{\perp}$  montre un changement de comportement, elle se déplace vers les hautes fréquences (figure 25-a-b-c) elle passe de  $1550$  à  $1585\text{ cm}^{-1}$ , et sa largeur à mi-hauteur augmente (figure 25-d) et passe de  $45$  à  $132\text{ cm}^{-1}$ , à mesure que  $\sigma$  augmente. Ce comportement ne permet pas de reproduire les spectres expérimentaux en particulier dans l'intervalle compris entre les fréquences de modes  $TO_{\perp}$  et  $LO_{\perp}$ .

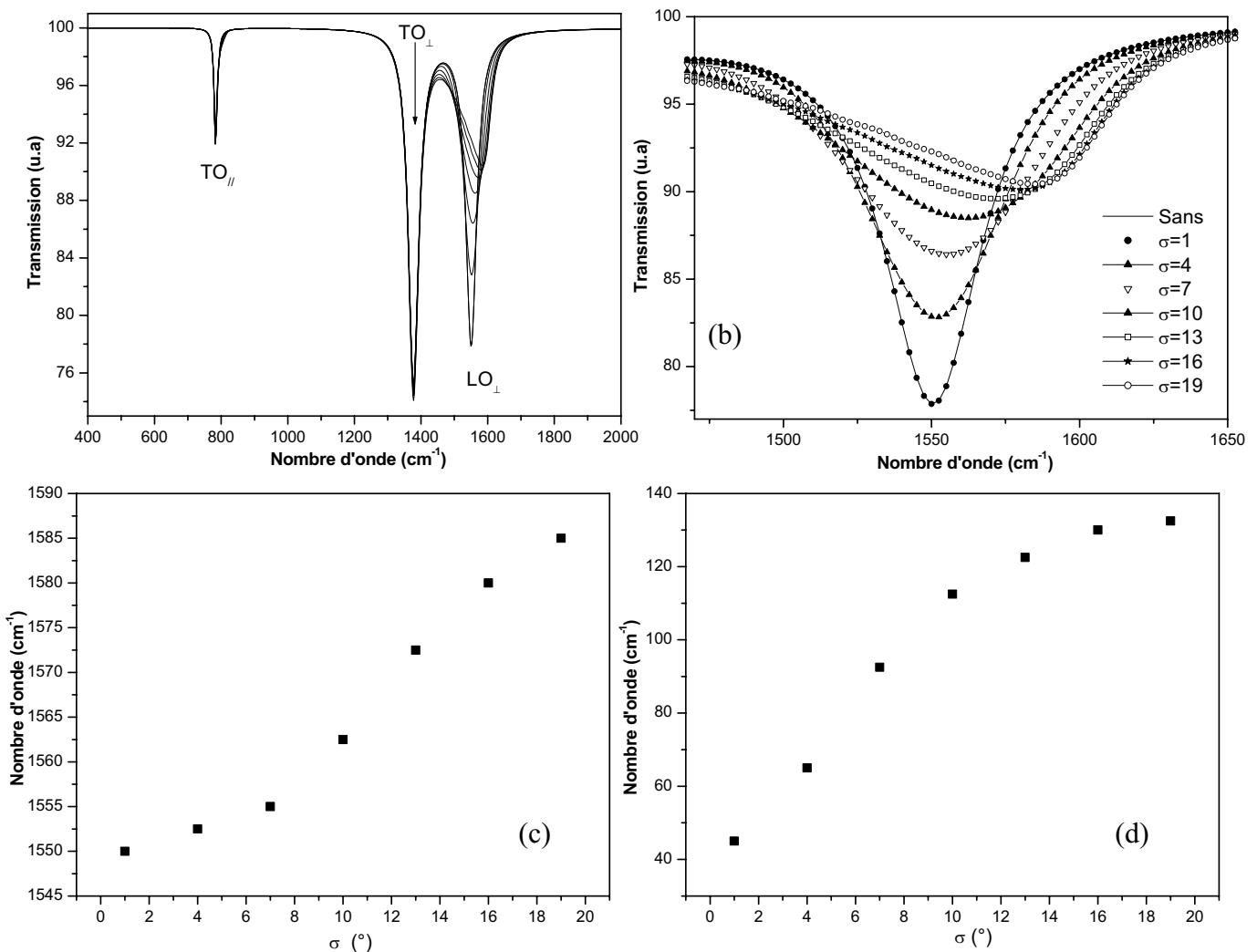


Figure 25: Spectres IR calculés en incidence oblique en polarisation P pour différentes valeurs de  $\sigma$ . Les modes  $TO_{\perp}$  et  $TO_{//}$  sont pratiquement invariants et seul le mode  $LO_{\perp}$  en dépend (a), l'agrandissement du mode  $LO_{\perp}$  est reporté en (b). Un déplacement de ces bandes est observé (c) elles passent de  $1550$  à  $1585\text{ cm}^{-1}$  à mesure que les valeurs de  $\sigma$  passent de  $4$  à  $19^\circ$ , la largeur à mi-hauteur de ces bandes augmentent (d). Pour les faibles valeurs de  $\sigma$  ( $< 3$ ) la distribution des angles autour de  $\theta_c$  n'introduit plus aucun élargissement des bandes.

### III-2-10- Conclusion

La prise en considération des paramètres envisagés (amortissement, taille des cristallites, résolution de l'appareil, et la distribution de l'orientation des cristallites) dans le calcul de la transmission ne permettent pas d'apporter des améliorations dans l'ajustement des spectres expérimentaux. La taille des cristallites introduit un élargissement des bandes TO du côté basse fréquence, la résolution de l'appareil n'introduit que des élargissements symétriques, et pour des valeurs irréalistes de la résolution de l'appareil. Enfin la distribution de l'orientation des cristallites ne modifie que l'allure des bandes d'absorption liées aux modes LO, en introduisant un élargissement coté hautes fréquences et une réduction de leurs intensités.

### III-3- Calcul itératif

Comme il a été présenté précédemment, les films de h-BN sont texturés, l'axe optique des cristallites les constituant ayant une orientation préférentielle par rapport à la normale à l'échantillon, mais dont la projection sur la surface de la couche (repérée par l'angle  $\psi$  voir fig. 26) est aléatoire. La fonction diélectrique effective d'un tel milieu établie par Schubert, ne tient compte que de l'effet moyen de la population des cristallites. Pour mettre en évidence une éventuelle contribution de l'orientation des cristallites dans le plan du substrat, nous avons calculé la transmission pour chacune des orientations des cristallites considérées individuellement. Chaque orientation est repérée par l'angle  $\psi$  variant de 0 à 180° puis nous avons effectué une moyenne de toutes ces transmissions.

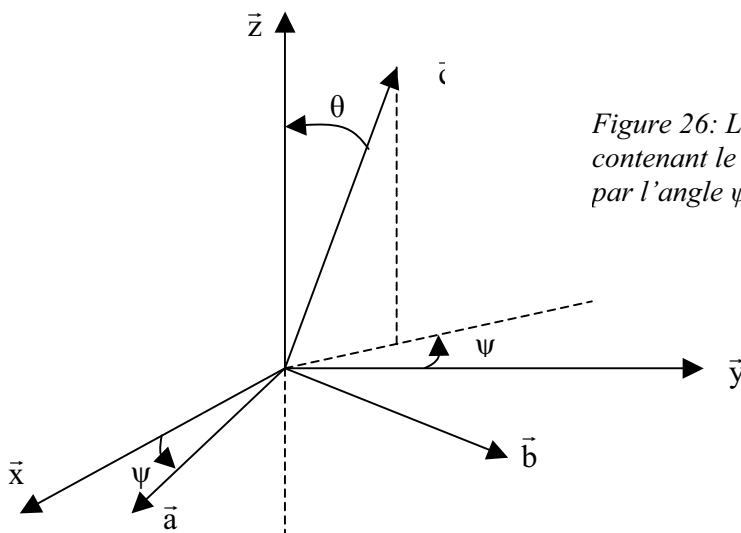


Figure 26: La projection de l'axe c sur le plan contenant le substrat est aléatoire, elle est repérée par l'angle  $\psi$ .



### III-3-1- Etapes de calcul

Le calcul de la transmission T (équation III.92) se déroule en trois étapes :

#### 1<sup>ère</sup> étape :

Définition des paramètres du milieu, constantes diélectriques à basse fréquence ( $\epsilon_{o//}$ ,  $\epsilon_{o\perp}$ ), les fréquences de résonance des modes TO et LO ( $\omega_{LO//}$ ,  $\omega_{LO\perp}$ ,  $\omega_{TO//}$ ,  $\omega_{TO\perp}$ ), amortissements ( $\Gamma_{\perp}$ ,  $\Gamma_{//}$ ), épaisseur du film de h-BN (d), l'indice de réfraction complexe du substrat (milieu 3), l'angle d'incidence ( $\theta_i$ ), et l'angle d'orientation des cristallites ( $\theta_c$ ).

#### 2<sup>ème</sup> étape :

Calcul de la réponse spectrale d'un seul cristallite considéré dont la disposition sera repérée par son angle de texturation  $\theta_c$ , et l'angle  $\psi$  repérant la direction de la projection de l'axe c dans le plan du film, ce dernier étant compris dans l'intervalle de 0 à 180°.

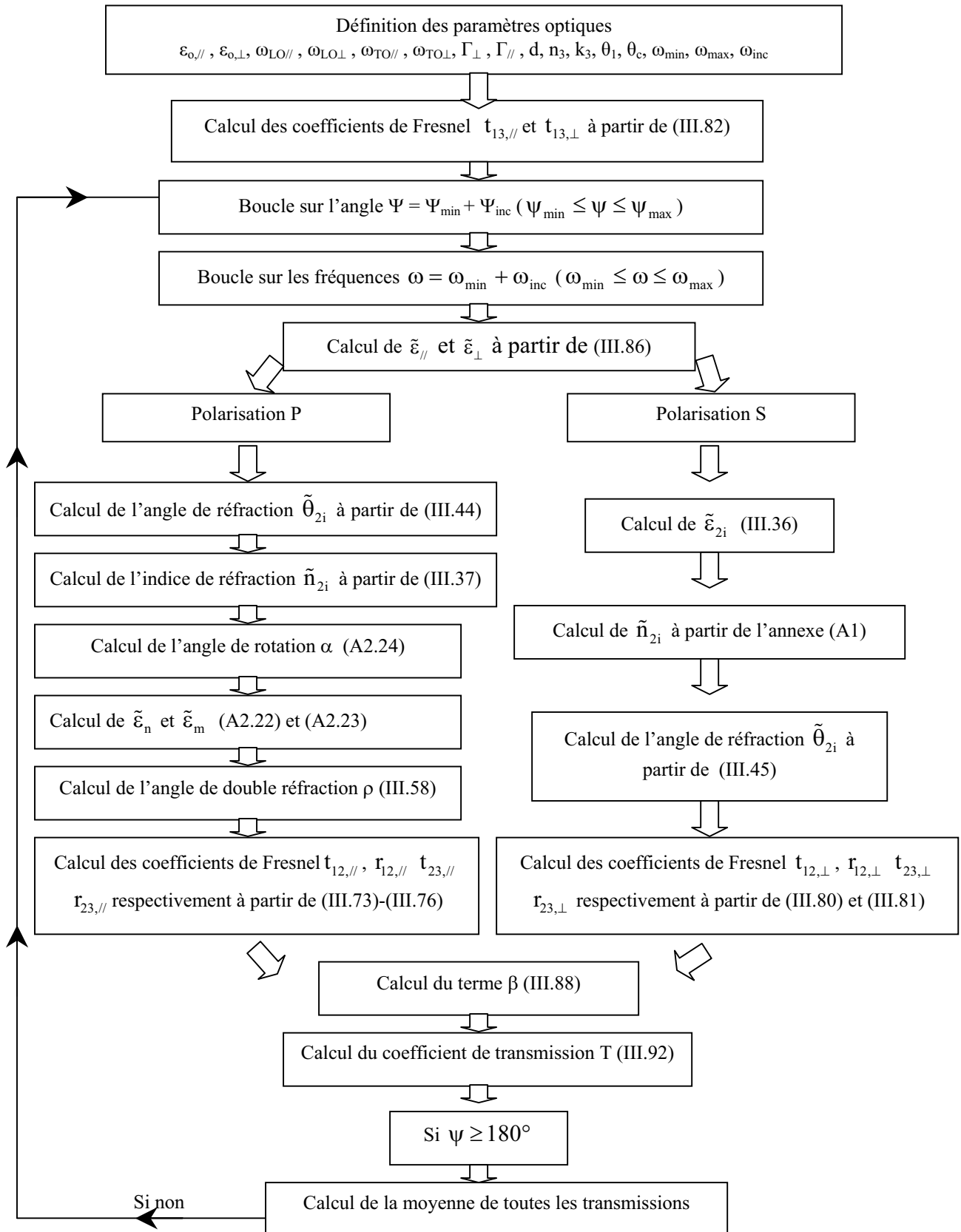
Pour une valeur fixe de  $\psi$ , et pour chaque fréquence  $\omega$  dans la gamme  $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$ , on calcule d'abord ( $\tilde{\epsilon}_{//}(\omega)$ ,  $\tilde{\epsilon}_{\perp}(\omega)$ ) à partir de 1 équations (III.86) et puis on calcule respectivement l'angle de réfraction  $\theta_{2i}$  et l'angle de rotation  $\alpha$  à partir des équations (III.44) et (A2.24). Le premier angle permet le calcul de l'indice de réfraction vu par l'onde incidente. Le second angle permet le calcul de  $\epsilon_n$  et  $\epsilon_m$  respectivement par (A2.22) et (A2.23). Les valeurs de ces deux dernières grandeurs ( $\epsilon_n$  et  $\epsilon_m$ ) ainsi que celle de  $\theta_{2i}$  permettent le calcul de l'angle de double réfraction  $\rho$  à l'aide de l'équation (III.58). Les coefficients de Fresnel sont calculés à partir des équations (III-73-78) (voir paragraphe II-6-2), le terme  $\beta$  à partir de (III.88), enfin on calcule la transmission à l'aide de l'équation (III.92).

Dans le cas particulier de la polarisation S de la lumière, le calcul s'obtient en adoptant des valeurs nulles aux angles de double réfraction  $\rho$  et de rotation  $\alpha$ , et la détermination de l'indice de réfraction et des coefficients de Fresnel est obtenue au moyen des équations 79 à 82 du paragraphe III.

#### 3<sup>ème</sup> étape :

Après avoir calculé la transmission pour toutes les valeurs de  $\psi$  dans toute la gamme de fréquence  $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$  normalisée par  $|\tilde{t}_{13}|^2$ , une moyenne de toutes ces transmissions est effectuée. Ceci permettra donc d'avoir la transmission globale du film.

### Algorithme de calcul itératif de la transmission



### III-3-2- Polarisation P

Supposons que l'axe optique des cristallites soit contenu dans le plan  $(o, \bar{x}, \bar{y})$ , et qu'ils soient éclairés par une lumière polarisée P et sous incidence oblique. Dans la configuration où  $\Psi=0^\circ$ , figure 27-a-1, seuls les modes  $TO_{//}$  et  $LO_{\perp}$  peuvent être activés. Ces excitations sont induites respectivement par les composantes  $\vec{E}_{\perp}$  et  $\vec{E}_{//}$  du champ électrique de la vibration incidente. Dans le cas où  $\Psi = 90^\circ$ , figure 28-a-1, seuls les modes  $TO_{\perp}$  et  $LO_{\perp}$  peuvent être activés.

Toutes les vibrations susceptibles d'être activées à partir des illustrations des figures (27-a-1) et (28-a-1) sont reproduites par le calcul de la transmission dans les deux précédentes configurations (voir figures (27-a-2) et (28-a-2)).

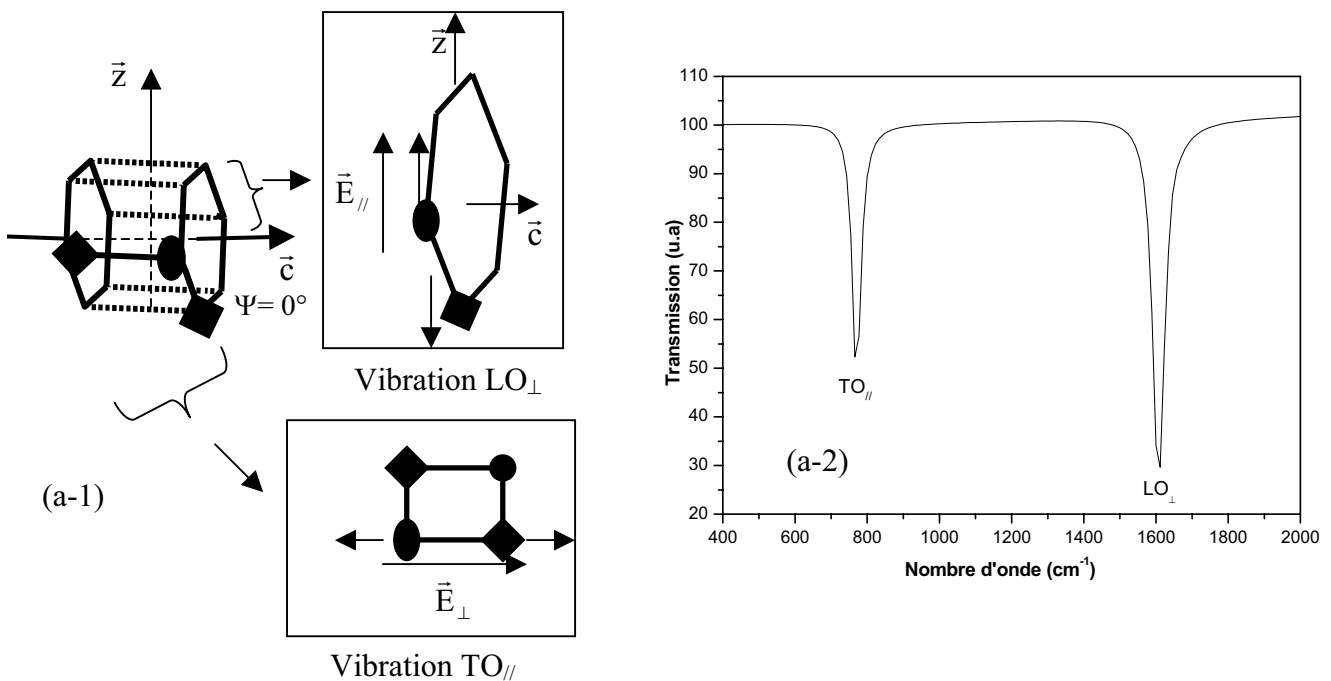


Figure 27: (a-1) Représentation schématique de la maille cristalline de h-BN, ainsi que des vibrations susceptibles d'être activées par les composantes  $\vec{E}_{//}$  et  $\vec{E}_{\perp}$  du champ électrique incident. Dans cette configuration où  $\theta_c=90^\circ$  et  $\Psi=0^\circ$  les vibrations qui peuvent être activées sont respectivement  $TO_{//}$  et  $LO_{\perp}$ .

(a-2) Spectre de transmission calculé en polarisation P et en incidence oblique, qui montre que les modes déjà cités sont effectivement activés.

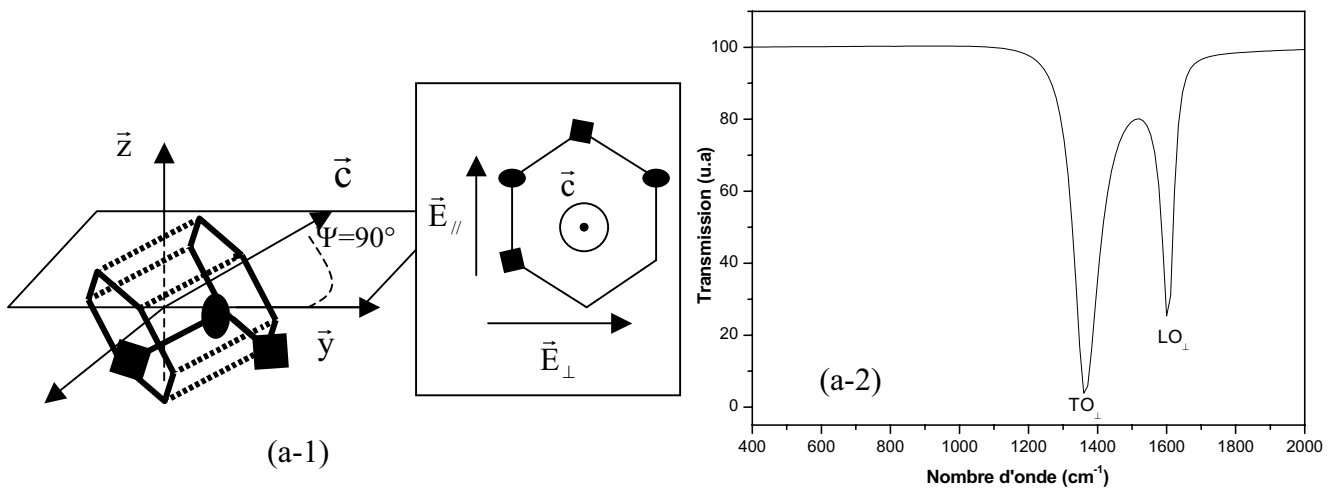


Figure 28:

(a-1) Représentation schématique de la maille cristalline de h-BN, ainsi que des vibrations susceptibles d'être activées par les composantes  $\vec{E}_{\parallel}$  et  $\vec{E}_{\perp}$  du champ électrique incident. Dans cette configuration où  $\theta_c=90^\circ$  et  $\Psi=90^\circ$  les vibrations qui peuvent être activées sont  $\text{TO}_{\perp}$  et  $\text{LO}_{\perp}$ .  
 (a-2) Spectre de transmission calculé en polarisation P et en incidence oblique, qui montre que les modes cités sont effectivement activés.

Sur les figures 29-a, on a représenté des exemples de calcul de spectres en transmission pour diverses configurations où  $\Psi$  prend des valeurs variant de 0 à  $360^\circ$ . Par raison de symétrie, on s'est contenté d'effectuer le calcul entre 0 et  $180^\circ$ . D'après cet exemple, il apparaît que la réponse spectrale d'un cristallite varie en fonction de son orientation dans le plan. Afin de visualiser la contribution de tous les cristallites dans la réponse globale des films, on effectue une moyenne de toutes les transmissions calculées pour chacune des orientations des cristallites considérés individuellement (cf figure 29-b)

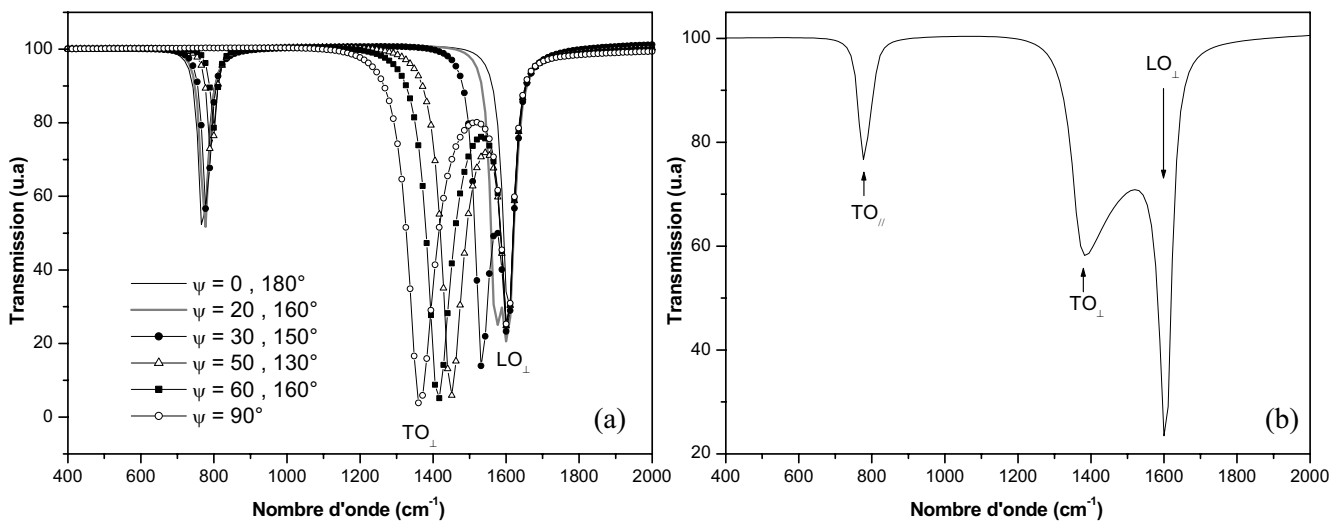


Figure 29: Spectres de transmission calculés en incidence oblique et en polarisation P.

(a) spectres individuels pour  $\psi$  variant de 0 à  $180^\circ$ .

(b) spectre moyen des réponses de tous les cristallites.

### III-3-3- Polarisation S

Sur la figure (30-a) on a représenté un exemple de calcul de transmission sur des cristallites pris individuellement. Le calcul a été effectué, de même qu'en polarisation P, pour différentes valeurs de  $\Psi$  variant de 0 à 180°. Sur la figure 30-b on a représenté la moyenne des réponses de tous les cristallites.

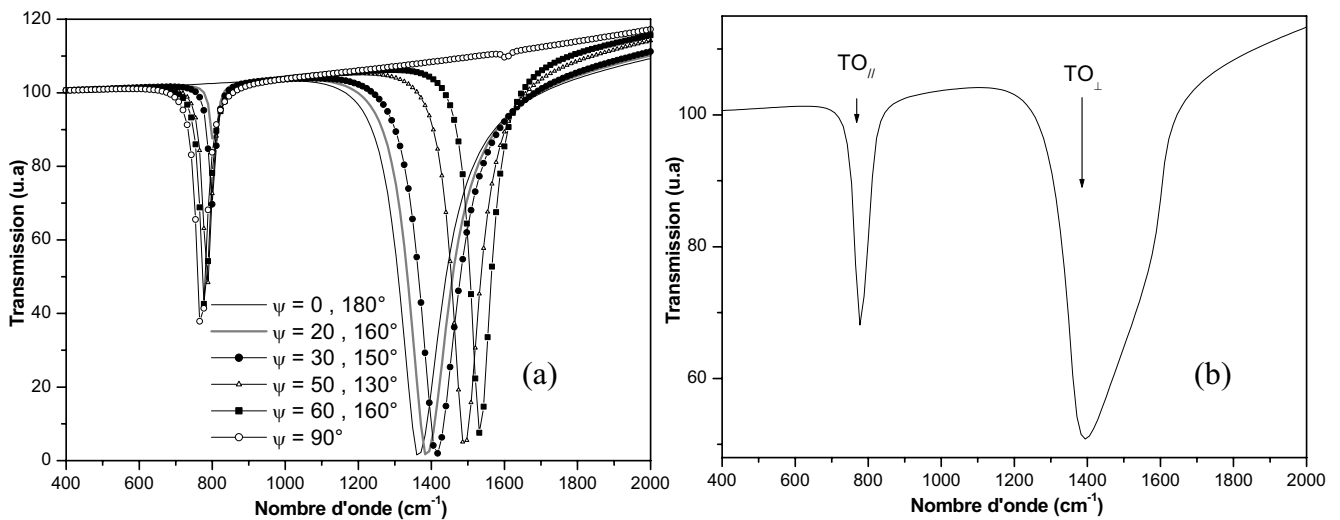


Figure 30: Spectres de transmission calculés en incidence oblique et en polarisation S.

(a) spectres individuels pour  $\psi$  variant de 0 à 180°.

(b) spectre moyen des réponses de tous les cristallites.

### III-3-4- Ajustement des spectres

Sur la figure 31 on a représenté un exemple d'ajustement de spectres en transmission d'un film texturé avec des cristallites dont les axes c sont orientés à 90° de la normale au plan. L'ajustement a été effectué en polarisation P et S et en incidence oblique (60°). Contrairement au calcul de la fonction diélectrique du milieu, le calcul itératif, permet la reproduction de l'allure des bandes d'absorption. Chaque cristallite apporte sa contribution dans la réponse globale du film.

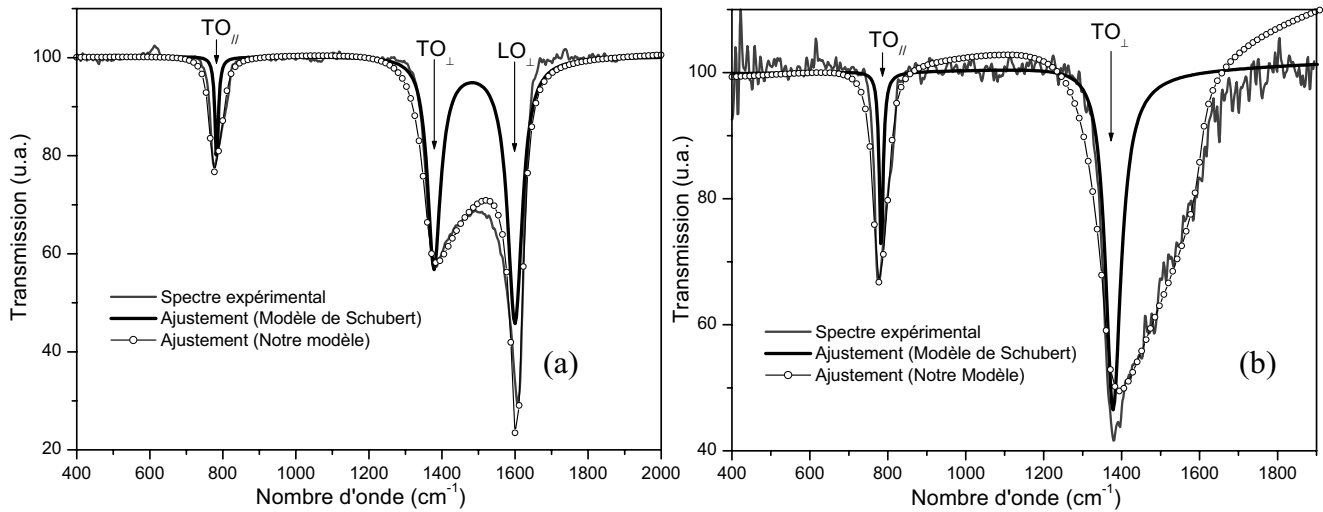


Figure 31: Spectre de transmission IR en polarisation P (a) et S (b), en incidence oblique à  $60^\circ$ , d'un film de h-BN texturé avec des cristallites dont les axes  $c$  sont orientés à  $90^\circ$  de la normale au plan. Le spectre de transmission calculé est ajusté, en utilisant le modèle de la fonction diélectrique effective du film et au moyen du modèle itératif.

Après ajustement sur des spectres expérimentaux, les fréquences des modes transverses parallèle ( $\omega_{TO//}$ ) et perpendiculaire ( $\omega_{TO\perp}$ ) ainsi que les modes longitudinaux parallèle ( $\omega_{LO//}$ ) et perpendiculaire ( $\omega_{LO\perp}$ ) ont été estimés respectivement à 770, 1360, 810, 1605  $\text{cm}^{-1}$ . Les amortissements  $\Gamma_{\perp}$  et  $\Gamma_{//}$  admettent des valeurs identiques de 20  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs des constantes diélectriques basse fréquence parallèle ( $\epsilon_{o//}$ ) et perpendiculaire ( $\epsilon_{o\perp}$ ) sont respectivement estimées à 6,8 et 5,8. Avec ces paramètres, la position fréquentielle et l'allure des bandes d'absorption des divers modes LO et TO, sont reproduites de façon satisfaisante, et les paramètres trouvés sont cohérents avec les paramètres de la littérature (voir tableau 2). Les fréquences des modes ainsi déduites sont légèrement plus faibles que les valeurs déduites du calcul avec la fonction diélectrique effective, mais restent compatibles avec celles déduites des autres travaux. Quant aux valeurs des constantes diélectriques, elles présentent des valeurs nettement supérieures au calcul par le modèle de Schubert. La valeur  $\epsilon_{o//} = 6,8$  est la plus grande comparée à celles rapportées par les différents auteurs. En ce qui concerne les amortissements, les valeurs trouvées restent comparables à celles de la littérature.

Paramètres	$\omega_{TO//}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{LO//}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_{//}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{o//}$	$\epsilon_{\infty//}$	$\omega_{TO\perp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{LO\perp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_{\perp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{o\perp}$	$\epsilon_{\infty\perp}$
Publications										
Modèle optique (c.f. tableau1)	783	817	10	4,2	3,86	1377	1600	33	3,6	2,66
<b>Calcul itératif</b>	<b>770</b>	<b>810</b>	<b>20</b>	<b>6,8</b>	<b>2,47</b>	<b>1360</b>	<b>1605</b>	<b>20</b>	<b>5,8</b>	<b>2,04</b>
Geik [17]	783	828	8	5,09	4,10	1367	1610	29	7,04	4,95
Polo [14]	790	828	30			1386	1599	50		
Ben Mekki [13]	790	828	30	2,99	2,72	1386	1599	50	6,27	4,71
Plass [18]	764		46		3,73	1397		105		4,16
Hofmann [12]	770		18			1383		30		
Franke [11]	~ 775	~ 820				~ 1400	~ 1585			
Schubert [10]	766- 773	811- 820	60			1400- 1406	1579- 1586	130- 143		3,2- 3,9

Tableau 2: Valeurs des paramètres d'ajustement utilisés dans ce travail, ainsi que quelques valeurs reportées dans la littérature.

### III-4- Conclusion

La modélisation du comportement optique des films repose sur l'expression de la fonction diélectrique du milieu, modèle qui doit prendre en compte la texturation des cristallites constituant les films. Cette fonction a été modélisée, d'une part au moyen d'un modèle de la littérature dit de la fonction diélectrique effective (Schubert et al), et d'autre part grâce à un modèle itératif que nous avons développé.

Le premier modèle nous a permis de reproduire la position fréquentielle des bandes d'absorption ainsi que leur profondeur, et ceci en polarisation S et P du faisceau incident, et pour les divers angles d'incidence. Cependant leur largeur n'a pas été reproduite de façon satisfaisante. Dans ce calcul, nous avons rajouté l'effet de la taille des cristallites, la résolution de l'appareil de mesure et la distribution de l'orientation des cristallites autour d'un angle donné, ce qui n'a pas apporté les améliorations souhaitées.

Pour parvenir à un meilleur ajustement des spectres calculés avec les spectres expérimentaux, nous avons développé un calcul itératif de la transmittance totale du film. Celle ci s'obtient en faisant la moyenne des transmittances calculées pour chacune des orientations des cristallites considérés individuellement. De cette façon, la contribution de chaque cristallite individuel est prise en compte dans la réponse globale du milieu. Ce travail qui est novateur, peut par ailleurs être employé à la modélisation de la transmission optique de tout film mince de même nature. Cependant, le calcul itératif ne produit de résultats conformes aux mesures expérimentales que dans les deux géométries particulières où  $\theta_c$  vaut 0 ou 90°, et il conviendra de le généraliser aux cas intermédiaires.

## Références

- [1] M. Born et E. Wolf, *Principles of optics*, ed. Oxford: Pergamon. 1959.
- [2] A. Yariv, P. Yeh, *Optical waves in crystals*, ed. New York : John Wiley and Sons. 1984.
- [3] L. Landau, E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus* ed. Moscou : Mir. 1969.
- [4] J.Ph. Pérez, *Optique : fondements et applications*, ed. Dunod. 2004.
- [5] D. J. Kester, A. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner, R. F. Davis; J. Vac. Sci. Technol. A 12(6) p 3074-3081(1994)
- [6] E. Guiot, S. Benayoun, G. Nouet, M. Djouadi, P. Masri and M. Lambertin; *Diamond and Related Materials* 10 p 1357-1362(2001)
- [7] M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder, F. Richter; *Appl. Phys. Lett.* 70 p 1819-1821(1997)
- [8] R. Kubo, *Dynamical processes in solid state optics* ed. Tokyo Syokabo. (1967).
- [9] H.A.Macleod, *Thin-film optical filters*, ed. Adam Hilger Ltd Bristol, (Second edition).
- [10] M. Schubert, B. Rheinlander, E. Franke, H. Neumann, T.E. Tiwald, J.A. Woollam, J. Hahn, F. Richter; *Phys.Rev. B* 53 p 13308 (1997)
- [11] E. Franke, M. Schubert, H. Neumann, T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam, J. Hahn, F. Richter; *J. Appl. Phys.* 82 p 2906-2911(1997)
- [12] D. H. Hoffman, G. L. Doll, P. C. Eklund; *Phys.Rev. B* 30(10) p 6051-6056(1984)
- [13] M. Ben el Mekki, N.Mestres, J. Pascual, M.C. Polo, J.L. Andujar; *Diamond and Related Materials* 8 p 398–401(1999)
- [14] M.C. Polo, M. Ben el Mekki, J.L. Andujar, N.Mestres, J. Pascual; *Diamond and Related Materials* 6 p 1150-1154(1997)
- [15] J.L. Andujar, E. Pascual, R. Aguiar, E. Bertrand, J.L Fernandez, S. Gimeno, A. Lousa, M. Valera; *Diamond and Related Materials* 4 p 657-660(1995)
- [16] J. Boudiombo, O. Baehr, A. Boudrioua, P. Thévenin, J.C. Loulergue, A. Bath; *Mat. Sci. &Eng. B* 46 p 96-98(1997)
- [17] R. Geick, C.H. Perry; *Phys. Rev.* 146 p 543-547(1966)
- [18] M. F. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, W. Möller; *Diamond and Related Materials* 6 p 594-598(1997)
- [19] R. M. White, R. J. Nemanich, and C. Herring; *Phys. Rev. B* 25 p 1822-1836(1982)
- [20] T. Werninghaus, J. Hahn, F. Richter, D. R. Zahn; *Appl. Phys. Lett.* 70(8) p 958-960(1996)
- [21] P. Parayanthal, FH Pollak; *Phys. Rev. Lett.* 52 p 1822–1825(1984)
- [22] G. Kern, G. Kresse, J. Hafner; *Phys. Rev. B* 58 p 8551-8559(1998)
- [23] P.X. Feng; *Solid State Communications* 110 p 543-546(1999)



## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons effectué l'étude des conditions de synthèse de BN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (PECVD). Comme il est établi dans la littérature que l'obtention de la phase cubique est favorisée par un bombardement ionique pendant le dépôt, un signal radiofréquence (13,56 MHz) additionnel a été appliqué au porte substrat de façon à le polariser négativement par effet d'autopolarisation. Pour mieux maîtriser les effets résultants de l'application du signal RF, nous avons entrepris de caractériser les propriétés du plasma à la surface du porte substrat par sonde de Langmuir. L'étude a été menée en fonction de la proportion d'azote et d'argon dans le réacteur, de la pression de travail, et de la tension d'autopolarisation appliquée. Il apparaît que les conditions les plus favorables à la synthèse de c-BN, se situent dans notre cas à des pressions de l'ordre de 0,1 Torr, avec une fraction d'argon la plus élevée possible dans le mélange argon/azote, de façon à maximiser la densité ionique dans le plasma. Nous avons appliqué ces résultats à la recherche des conditions optimales pour obtenir la phase cubique en variant le potentiel d'autopolarisation, et la vitesse de dépôt, en modifiant le débit de précurseur de bore dans le réacteur. Grâce à cette étude nous avons pu obtenir la phase cubique, mais sa fraction dans le films est assez faible, et ne dépasse pas 6 %. En l'absence du signal RF, les films déposés sont de structure purement hexagonale (h-BN), et l'apparition de la phase cubique est effectivement favorisée par l'application du potentiel d'autopolarisation, mais sa fraction reste faible, et l'augmentation de cette tension conduit rapidement un régime de pulvérisation, où il n'y a plus de croissance du dépôt.

Dans ce travail, nous avons aussi développé un modèle de calcul de la transmission IR de couches minces anisotropes, nanocristallisées et texturées, et nous l'avons appliqué à l'analyse de spectre expérimentaux de dépôts de h-BN. Ce calcul considère l'approche classique d'une lame à faces parallèles, et la mise en équation repose sur les équations de Fresnel exprimées sous leur forme complexe. La mise en équation du comportement optique des films fait pour sa part appel à l'expression de la fonction diélectrique du milieu, expression qui doit tenir compte de la texturation des cristallites constituant le film. Celle ci a été modélisée, d'une part au moyen d'une expression de la fonction diélectrique effective de

la littérature (Schubert et al), et d'autre part grâce à un calcul itératif que nous avons développé sur la base du modèle ayant conduit à l'expression de la fonction effective.

Le premier modèle, celui de la fonction diélectrique effective nous a permis de reproduire la position fréquentielle des bandes d'absorption ainsi que leur profondeur, et ceci en polarisation S et P du faisceau incident, et pour des incidences variant de 0 à 90°. Cependant leur largeur n'a pas été reproduite de façon satisfaisante. Dans ce calcul, nous avons essayé de prendre en compte l'effet de la taille des cristallites, de la résolution de l'appareil de mesure, et de la distribution de l'orientation des cristallites autour de l'angle de texturation. Ceci n'a pas apporté les améliorations souhaitées.

Pour parvenir à un meilleur ajustement des spectres expérimentaux, nous avons développé un calcul itératif de la transmittance totale des films. Le calcul du spectre de transmittance s'obtient en faisant la moyenne des transmittances calculées pour chacune des orientations des cristallites considérés individuellement. De cette façon, la contribution de chaque orientation des cristallites est prise en compte dans la réponse globale du milieu, à la différence de l'approche du milieu effectif qui ne rend en compte que de l'effet moyen de la population des cristallites.

Ce travail qui est novateur, peut par ailleurs être employé à la modélisation de la transmission optique de tout film mince de même nature, c'est à dire ayant un comportement anisotrope uniaxe. Cependant, le calcul itératif développé ici ne produit de résultat conformes aux mesures expérimentales que dans les deux géométries particulières, à  $\theta_c = 0$  et  $\theta_c = 90^\circ$ . Ce travail doit être poursuivi pour pouvoir étendre le domaine d'application du modèle itératif à toutes les orientations intermédiaires.

# *Annexes*



**Annexe A1 : Calcul de la partie réelle et imaginaire de l'angle de réfraction:****Calcul de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de  $\varepsilon_2$  et  $k_2$** 

Le h-BN est un matériau diélectrique, son indice de réfraction est complexe, il s'écrit sous la forme :

$$\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2 \quad (\text{A1.1})$$

Où  $n_2$  et  $k_2$  sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, d'autre part on a

$$\tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + ik_2 \quad (\text{A1.2})$$

ces deux quantité sont reliées par :

$$\sqrt{\tilde{\varepsilon}_2} = \tilde{n}_2 \Leftrightarrow \sqrt{\varepsilon_2 + i\varepsilon_2} = n_2 + ik_2 \quad (\text{A1.3})$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_2 + i\varepsilon_2 = n_2^2 - k_2^2 + 2in_2k_2 \quad (\text{A1.4})$$

On isolant la partie réelle et imaginaire dans cette équation on a :

$$\varepsilon_2 = 2n_2k_2 \Rightarrow n_2 = \frac{\varepsilon_2}{2k_2} \quad (\text{A1.5})$$

$$\varepsilon_1 = n_2^2 - k_2^2 \Rightarrow \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2^2}{4k_2^2} - k_2^2 \quad (\text{A1.6})$$

on posant  $k_2^2 = K$ , l'équation (A1.6) s'écrit sous la forme

$$4K\varepsilon_1 + 4K^2 - \varepsilon_2^2 = 0 \quad (\text{A1.7})$$

dont le discriminant 
$$\Delta' = \frac{(\varepsilon_2^2 + \varepsilon_1^2)}{4} \quad (\text{A1.8})$$

est toujours positif.

La seule solution acceptable physiquement est:

$$K_2 = \frac{-2\varepsilon_1 + \sqrt{\Delta'}}{4} \quad (\text{A1.9})$$

d'ou 
$$k_2 = \left( \frac{1}{2} \cdot \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right) \right)^{1/2} \quad (\text{A1.10})$$

et 
$$n_2 = \left( \frac{1}{2} \cdot \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right) \right)^{1/2} \quad (\text{A1.11})$$

**Calcul de la partie réelle et imaginaire de l'angle de réfraction:**

Dans ce qui suit, on va calculer les parties réelle et imaginaires des angles de réfraction complexe entre un milieu (isotrope / anisotrope uniaxe et absorbant) et entre un milieu (anisotrope uniaxe et absorbant / isotrope absorbant). Soit une onde électromagnétique incidente d'un milieu 1 (absorbant) avec un angle  $\theta_1$  et se réfractant dans le milieu 2 (absorbant), d'après la loi de réfraction

$$\text{On a} \quad \tilde{n}_1 \cdot \sin(\theta_1) = \tilde{n}_2 \cdot \sin(\tilde{\theta}_2) \quad (\text{A1.12})$$

$$\text{tel que} \quad \tilde{n}_1 = n_1 + j.k_1 \quad (\text{A1.13})$$

$$\text{et} \quad \tilde{n}_2 = n_2 + j.k_2 \quad (\text{A1.14})$$

avec  $j^2 = -1$

Les angles sont pris complexe

$$\tilde{\theta}_1 = \theta_{1r} + i\theta_{1i} \quad (\text{A1.15}) \quad \text{et} \quad \tilde{\theta}_2 = \theta_{2r} + i\theta_{2i} \quad (\text{A1.16})$$

Or d'après la relation trigonométrique donnée par :

$$\sin(a_r + i.a_i) = \sin(a_r).ch(a_i) + i.\cos(a_r).sh(a_i) \quad (\text{A1.17})$$

et en posant :

$$S_{1r} = \sin(\theta_{1r}).ch(\theta_{1i}) \quad (\text{A1.18})$$

$$S_{1i} = \cos(\theta_{1r}).sh(\theta_{1i}) \quad (\text{A1.19})$$

$$S_{2r} = \sin(\theta_{2r}).ch(\theta_{2i}) \quad (\text{A1.20})$$

$$S_{2i} = \cos(\theta_{2r}).sh(\theta_{2i}) \quad (\text{A1.21})$$

l'équation (A1.12) devient :

$$(n_1 + i.k_1).(S_{1r} + i.S_{1i}) = (n_2 + i.k_2).(S_{2r} + i.S_{2i}) \quad (\text{A1.22})$$

$$\Rightarrow (n_1.S_{1r} - k_1.S_{1i}) + i.(k_1.S_{1r} + n_1.S_{1i}) = (n_2.S_{2r} - k_2.S_{2i}) + i.(k_2.S_{2r} + n_2.S_{2i}) \quad (\text{A1.23})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} n_1.S_{1r} - k_1.S_{1i} = n_2.S_{2r} - k_2.S_{2i} \\ k_1.S_{1r} + n_1.S_{1i} = k_2.S_{2r} + n_2.S_{2i} \end{cases} \quad (\text{A1.24})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} n_1.S_{1r} - k_1.S_{1i} = n_2.S_{2r} - k_2.S_{2i} \\ k_1.S_{1r} + n_1.S_{1i} = k_2.S_{2r} + n_2.S_{2i} \end{cases} \quad (\text{A1.25})$$

$$(\text{A1.24}) \times n_2 \Rightarrow n_2.n_1.S_{1r} - n_2.k_1.S_{1i} = n_2^2.S_{2r} - n_2.k_2.S_{2i} \quad (\text{A1.26})$$

$$(\text{A1.25}) \times k_2 \Rightarrow k_2.k_1.S_{1r} + k_2.n_1.S_{1i} = k_2^2.S_{2r} + k_2.n_2.S_{2i} \quad (\text{A1.27})$$

$$(\text{A1.24}) \times n_2 + (2) \times k_2 \Rightarrow S_{1r} \cdot (n_1.n_2 + k_1.k_2) + S_{1i} \cdot (-k_1.n_2 + k_2.n_1) = S_{2r} \cdot (n_2^2 + k_2^2) \quad (\text{A1.28})$$

$$\Rightarrow S_{2r} = \frac{S_{1r} \cdot (n_1.n_2 + k_1.k_2) + S_{1i} \cdot (k_2.n_1 - k_1.n_2)}{n_2^2 + k_2^2} \quad (\text{A1.29})$$

$$(A1.24) \times k_2 \Rightarrow n_1 \cdot k_2 \cdot S_{1r} - k_2 \cdot k_1 \cdot S_{1i} = k_2 \cdot n_2 \cdot S_{2r} - k_2^2 \cdot S_{2i} \quad (A1.30)$$

$$(A1.25) \times n_2 \Rightarrow n_2 \cdot k_1 \cdot S_{1r} + n_2 \cdot n_1 \cdot S_{1i} = k_2 \cdot n_2 \cdot S_{2r} + n_2^2 \cdot S_{2i} \quad (A1.31)$$

$$(A1.24) \times k_2 - (A1.25) \times n_2 \Rightarrow S_{1r} \cdot (n_1 \cdot k_2 - n_2 \cdot k_1) - S_{1i} \cdot (n_1 \cdot n_2 + k_1 \cdot k_2) = -S_{2i} \cdot (n_2^2 + k_2^2) \quad (A1.32)$$

$$\Rightarrow S_{2i} = \frac{S_{1r} \cdot (-n_1 \cdot k_2 + n_2 \cdot k_1) + S_{1i} \cdot (n_1 \cdot n_2 + k_1 \cdot k_2)}{n_2^2 + k_2^2} \quad (A1.33)$$

$$\text{on sait que } \text{ch}^2(\theta_{2i}) - \text{sh}^2(\theta_{2i}) = 1 \quad (A1.34)$$

or d'après (A1.18), (A1.19), (A1.20) et (A1.21) on a

$$\text{ch}^2(\theta_{2i}) = \frac{S_{2r}^2}{\sin^2(\theta_{2r})} \quad (A1.35)$$

$$\text{et} \quad \text{sh}^2(\theta_{2i}) = \frac{S_{2i}^2}{\cos^2(\theta_{2r})} \quad (A1.36)$$

et en posant

$$A_i = S_{2i}^2 \quad (A1.37)$$

$$\text{et} \quad A_r = S_{2r}^2 \quad (A1.38)$$

$$\text{donc} \quad \text{ch}^2(\theta_{2i}) - \text{sh}^2(\theta_{2i}) = \frac{A_r}{\sin^2(\theta_{2r})} - \frac{A_i}{\cos^2(\theta_{2r})} \quad (A1.39)$$

d'après la relation:  $\cos^2(\theta_{2r}) = 1 - \sin^2(\theta_{2r})$

$$\Rightarrow \sin^4(\theta_{2r}) - 2 \cdot \sin^2(\theta_{2r}) \left\{ \frac{A_r + A_i + 1}{2} \right\} + A_r \quad (A1.40)$$

En posant

$$S = \sin^2(\theta_{2r}) \quad (A1.41)$$

$$\text{et} \quad A_{ir} = \frac{A_r + A_i + 1}{2} \quad (A1.42)$$

On aboutit à une équation du second :

$$S^2 - 2 \cdot S \cdot A_{ir} + A_r = 0 \quad (A1.43)$$

dont le discriminant est donné par

$$\Delta' = 4 \cdot (A_{ir}^2 - A_r) \quad (A1.44)$$

En développant le calcul on obtient

$$\Delta' = (A_r - 1)^2 + A_i^2 + 2A_r \cdot A_i + 2 \cdot A_i \quad (A1.45)$$

or  $A_i$  et  $A_r$  sont positifs, donc  $\Delta' \geq 0$ , et l'équation (A1.43) admet deux solutions  $S_+$  et  $S_-$ :

$$S_+ = (A_{ir} + \sqrt{\Delta'}) \quad (\text{A1.46})$$

et 
$$S_- = (A_{ir} - \sqrt{\Delta'}) \quad (\text{A1.47})$$

Puisque  $S = \sin^2(\theta_{2r})$  on a :

$$\Rightarrow \sin^2(\theta_{2r+}) = A_{ir} + \sqrt{\Delta'} \quad \text{et} \quad \sin^2(\theta_{2r-}) = A_{ir} - \sqrt{\Delta'} \quad (\text{A1.48})$$

Validité de la première solution  $\sin^2(\theta_{2r+}) = A_{ir} + \sqrt{\Delta'}$  :

on a 
$$-1 \leq \sin(\theta_{2r+}) \leq 1 \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \sin^2(\theta_{2r+}) \leq 1 \quad (\text{A1.49})$$

$$A_{ir} = \frac{A_r + A_i + 1}{2} ; \quad A_i = S_{2i}^2 ; \quad A_r = S_{2r}^2 ; \quad \Delta' = A_{ir}^2 - A_r. \quad (\text{A1.50})$$

$$A_{ir} + \sqrt{\Delta'} \leq 1 \Leftrightarrow 1 - A_{ir} \geq \sqrt{\Delta'} \quad (\text{A1.51})$$

$$(1 - A_{ir})^2 \geq \Delta' \quad (\text{A1.52})$$

$$\Leftrightarrow 1 + A_{ir}^2 - 2A_{ir} \geq A_{ir}^2 - A_r \quad (\text{A1.53})$$

$$\Leftrightarrow 1 - 2\left(\frac{A_i + A_r + 1}{2}\right) \geq -A_r \quad (\text{A1.54})$$

$$\Leftrightarrow 1 - A_i + A_r - 1 + A_r \geq 0 \quad (\text{A1.55})$$

$$\Leftrightarrow -A_i \geq 0 \quad (\text{A1.56})$$

or  $A_i \geq 0$  ce qui est absurde

Validité de la deuxième solution  $\sin^2(\theta_{2r-}) = A_{ir} - \sqrt{\Delta'}$  :

Pour que cette solution soit acceptable physiquement il faut que:

$$0 \leq A_{ir} - \sqrt{\Delta'} \leq 1 \quad \text{c'est-à-dire} \quad 0 \leq A_{ir} - \sqrt{\Delta'} \leq 1 \quad (\text{A1.57})$$

$$\text{avec} \quad A_{ir} = \frac{A_r + A_i + 1}{2} ; \quad A_i = S_{2i}^2 ; \quad A_r = S_{2r}^2 ; \quad \Delta' = A_{ir}^2 - A_r.$$

$$\Rightarrow \quad A_{ir} - \sqrt{\Delta'} \leq 1 \Leftrightarrow (A_{ir} - 1) \leq \sqrt{\Delta'} \quad (\text{A1.58})$$

**1.** cas : si  $(A_{ir} - 1) \geq 0$

$$(\text{A1.58}) \Leftrightarrow (A_{ir} - 1)^2 \leq \Delta' \quad (\text{A1.59})$$

$$\Leftrightarrow A_{ir}^2 + 1 - 2A_{ir} \leq A_{ir}^2 - A_r \quad (\text{A1.60})$$

$$\Leftrightarrow 1 - 2\left(\frac{A_i + A_r + 1}{2}\right) + A_r \leq 0 \quad (\text{A1.61})$$

$$\Leftrightarrow 1 - A_i - A_r - 1 + A_r \leq 0 \quad (\text{A1.62})$$



$$\Leftrightarrow -A_i \leq 0 \quad (\text{A1.63})$$

**2.** cas : si  $(A_{ir} - 1) \leq 0$

- Si  $|A_{ir} - 1| \leq \sqrt{\Delta'}$

$$\Leftrightarrow (A_{ir} - 1)^2 \leq \Delta'$$

$$\Leftrightarrow A_{ir}^2 + 1 - 2A_{ir} \leq A_{ir}^2 - A_r$$

$$\Leftrightarrow 1 - 2\left(\frac{A_i + A_r + 1}{2}\right) + A_r \leq 0$$

$$-A_i \leq 0$$

- Si  $|A_{ir} - 1| \geq \sqrt{\Delta'}$

$$\Leftrightarrow (A_{ir} - 1)^2 \geq \Delta'$$

$$\Leftrightarrow A_{ir}^2 + 1 - 2A_{ir} - A_{ir}^2 + A_r \geq 0$$

$$\Leftrightarrow -A_i \geq 0 \text{ or } A_i \geq 0 \text{ absurde}$$

$$\Rightarrow A_{ir} - \sqrt{\Delta'} \geq 0$$

$$\Leftrightarrow A_{ir} \geq \sqrt{\Delta'}$$

$$\Leftrightarrow (A_{ir})^2 \geq \Delta'$$

$$\Leftrightarrow A_{ir}^2 \geq A_{ir}^2 - A_r$$

$$\Leftrightarrow -A_r \leq 0$$

**Conclusion:**

Seule la deuxième solution (S.) est acceptable à condition que l'inégalité  $|A_{ir} - 1| - \sqrt{\Delta'} \leq 0$  soit vérifiée.

**Application :**

**Milieu 1(air) et 2(h-BN)**

Dans ce cas  $n_1 = 1$  et  $k_i = 0$

$$S_{1r} = \sin(\theta_1) \quad (\text{A1.64})$$

$$S_{1i} = 0 \quad (\text{A1.65})$$

$$S_{12r} = \sin(\theta_{2r}).ch(\theta_{2i}) \quad (\text{A1.66})$$

$$S_{12i} = \cos(\theta_{2r}).sh(\theta_{2i}) \quad (\text{A1.67})$$

$$S_{2r} = \frac{\sin(\theta_1).n_2}{n_2^2 + k_2^2} \quad (\text{A1.68})$$

$$S_{12i} = \frac{-\sin(\theta_1).k_2}{n_2^2 + k_2^2} \quad (\text{A1.69})$$

$$S_{2r} = \frac{\sin(\theta_1).n_2}{n_2^2 + k_2^2} \quad (\text{A1.70})$$

$$A_{12r} = \left( \frac{\sin(\theta_1).n_2}{n_2^2 + k_2^2} \right)^2 \quad \text{et} \quad A_{12i} = \left( \frac{-\sin(\theta_1).k_2}{n_2^2 + k_2^2} \right)^2 \quad (\text{A1.71})$$

$$A_{12ir} = \frac{A_{12r} + A_{12i} + 1}{2} \quad (\text{A1.72})$$

$$\Delta'_{12} = A_{12ir}^2 - A_{12r} \quad (\text{A1.73})$$

La partie réelle de l'angle de réfraction entre le milieu 1 et 2 est :

$$\theta_{12r} = \arcsin \left( \sqrt{A_{12ir}} - \sqrt{\Delta'_{12}} \right) \quad (\text{A1.74})$$

d'après (A1.21) on a

$$\text{sh}(\theta_{12i}) = \frac{S_{12i}}{\cos(\theta_{12r})} \quad (\text{A1.75})$$

La partie imaginaire de cet angle est donnée par l'expression :

$$\theta_{12i} = \arcsin h \left( \frac{S_{12i}}{\cos(\theta_{12r})} \right) \quad (\text{A1.76})$$

### Milieu 1(air) et 3(Si)

Dans ce cas on a :

$$S_{1r} = \sin(\theta_1); \quad S_{1i} = 0; \quad S_{3r} = \sin(\theta_{3r}).\text{ch}(\theta_{3i}); \quad S_{3i} = \cos(\theta_{3r}).\text{sh}(\theta_{3i}) \quad (\text{A1.77})$$

$$S_{13r} = \left( \frac{\sin(\theta_1).n_3}{n_3^2 + k_3^2} \right) \quad ; \quad S_{13i} = \left( \frac{-\sin(\theta_1).k_3}{n_3^2 + k_3^2} \right) \quad (\text{A1.78})$$

$$A_{13r} = \left( \frac{\sin(\theta_1).n_3}{n_3^2 + k_3^2} \right)^2 \quad \text{et} \quad A_{13i} = \left( \frac{-\sin(\theta_1).k_3}{n_3^2 + k_3^2} \right)^2 \quad ; \quad A_{13ir} = \frac{A_{13r} + A_{13i} + 1}{2} \quad (\text{A1.79})$$

$$\Delta'_{13} = A_{13ir}^2 - A_{13r} \quad (\text{delta13}) \quad (\text{A1.80})$$

La partie réelle de l'angle de réfraction entre le milieu 1 et 3 est :

$$\theta_{13r} = \arcsin \left( \sqrt{A_{13ir}} - \sqrt{\Delta'_{13}} \right) \quad (\text{A1.81})$$

d'après (A1.21) on a

$$\text{sh}(\theta_{13i}) = \frac{S_{13i}}{\cos(\theta_{13r})} \quad (\text{A1.82})$$

La partie imaginaire de cet angle est donnée par l'expression :

$$\theta_{13i} = \text{arcsin h} \left( \frac{S_{13i}}{\cos(\theta_{13r})} \right) \quad (\text{A1.83})$$

**Milieu 2(h-BN) et 3(Si) :**

Dan ce cas

$$S_{22r} = \sin(\theta_{2r}).\text{ch}(\theta_{2i}) ; S_{22i} = \cos(\theta_{2r}).\text{sh}(\theta_{2i}) \quad (\text{A1.84})$$

$$S_{23r} = \frac{S_{22r} \cdot (n_2 \cdot n_3 + k_2 \cdot k_3) + S_{22i} \cdot (k_3 \cdot n_2 - k_2 \cdot n_3)}{n_3^2 + k_3^2} \quad (\text{A1.85})$$

$$S_{23i} = \frac{S_{22r} \cdot (-n_2 \cdot k_3 + n_3 \cdot k_2) + S_{22i} \cdot (n_2 \cdot n_3 + k_2 \cdot k_3)}{n_3^2 + k_3^2} \quad (\text{A1.86})$$

$$A_{23r} = (S_{23r})^2 \quad \text{et} \quad A_{23i} = (S_{23i})^2 ; \quad A_{13ir} = \frac{A_{23r} + A_{23i} + 1}{2} \quad (\text{A1.87})$$

$$\Delta'_{23} = A_{23ir}^2 - A_{23r} \quad (\text{A1.88})$$

La partie réelle de l'angle de réfraction entre le milieu 2 et 3 est :

$$\theta_{23r} = \text{arcsin} \left( \sqrt{A_{23ir} - \sqrt{\Delta'_{23}}} \right) \quad (\text{A1.89})$$

D'après (A1.21) on a :

$$\text{sh}(\theta_{23i}) = \frac{S_{23i}}{\cos(\theta_{23r})} \quad (\text{A1.90})$$

La partie imaginaire de cet angle est donnée par l'expression :

$$\theta_{23i} = \text{arcsin h} \left( \frac{S_{23i}}{\cos(\theta_{23r})} \right) \quad (\text{A1.91})$$

**Annexe A2 :**

**Calcul de l'indice de réfraction vu par l'onde incidente dans le cas où l'orientation de l'axe c est quelconque et calcul des termes  $\varepsilon_n$ ,  $\varepsilon_m$  et  $\alpha$  :**

Soit le repère absolu  $(o, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  relié à la surface de séparation entre le milieu 1 et le milieu 2, et soit le repère principal  $(o, \bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  relié au milieu anisotrope et uniaxe. Le passage entre ces deux repères est effectué par deux rotations, la première autour de l'axe  $\bar{z}$  avec un angle  $\psi$  et la deuxième autour de l'axe  $\bar{a}$  avec un angle  $\theta_c$ .  $(x,y,z)$  et  $(a,b,c)$  sont respectivement les coordonnées d'un point M dans les repères absolu et principal. Elles sont reliées entre elles par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} a = \cos(\psi)x + \sin(\psi)y \\ b = -\cos(\theta_c)\sin(\psi)x + \cos(\theta_c)\cos(\psi)y - \sin(\theta_c)z \\ c = -\sin(\theta_c)\sin(\psi)x + \sin(\theta_c)\cos(\psi)y + \cos(\theta_c)z \end{cases} \quad (\text{A2.1})$$

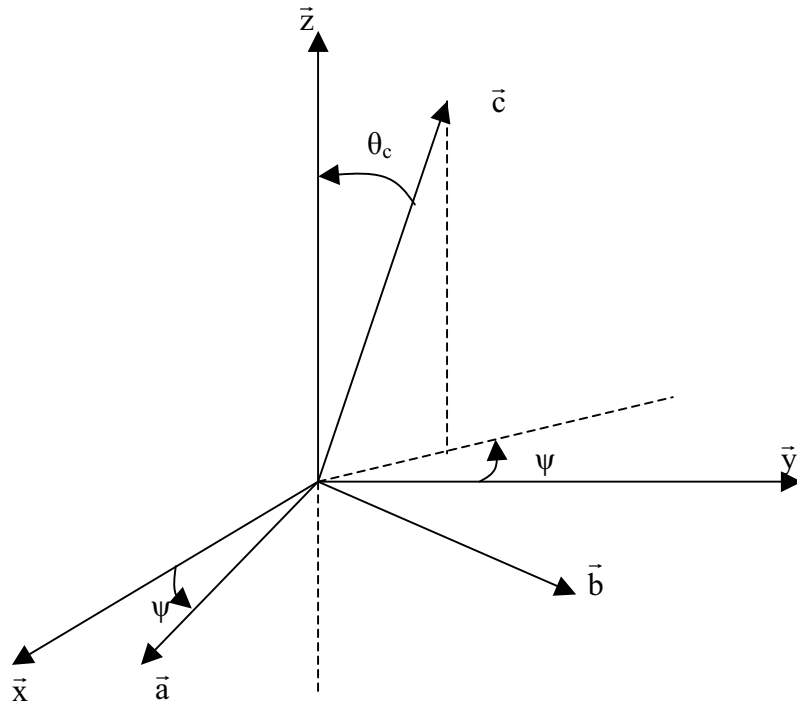


Figure 1:  $(o, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  est le repère absolu relié à la surface de séparation entre un milieu isotrope et un milieu anisotrope uniaxe, le système d'axe  $(o, \bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  représente le repère principal de ce dernier.

Soit un point  $M(a,b,c)$  appartenant à l'ellipsoïde des indices, il vérifie le système d'équation donné par :

$$\begin{cases} \frac{a^2}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{b^2}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{c^2}{\varepsilon_{\parallel}} = \frac{1}{\varepsilon_2} \\ a^2 + b^2 + c^2 = 1 \end{cases} \quad (\text{A2.2})$$

$$(\text{A2.3})$$

Or  $a^2+b^2=1-c^2$  l'équation (A2.3) devient

$$\frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + c^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) = \frac{1}{\varepsilon_2} \quad (\text{A2.4})$$

or d'après le changement de base,  $c$  est donnée par :

$$c = z \cos(\theta_c) + y \cos(\psi) \sin(\theta_c) - x \sin(\psi) \sin(\theta_c) \quad (\text{A2.5})$$

avec  $x^2 + y^2 + z^2 = 1$

D'autre part l'intersection de l'ellipsoïde avec le plan  $(\vec{y}, \text{o}, \vec{z})$  est telle que  $x=0$ , donc  $c$  devient :

$$c = z \cos(\theta_c) + y \cos(\psi) \sin(\theta_c) \quad (\text{A2.6})$$

En remplaçant  $c$  par son expression dans l'équation (22) on a :

$$\frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + (z \cos(\theta_c) + y \cos(\psi) \sin(\theta_c))^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \quad (\text{A2.7})$$

avec  $y^2+z^2=1$

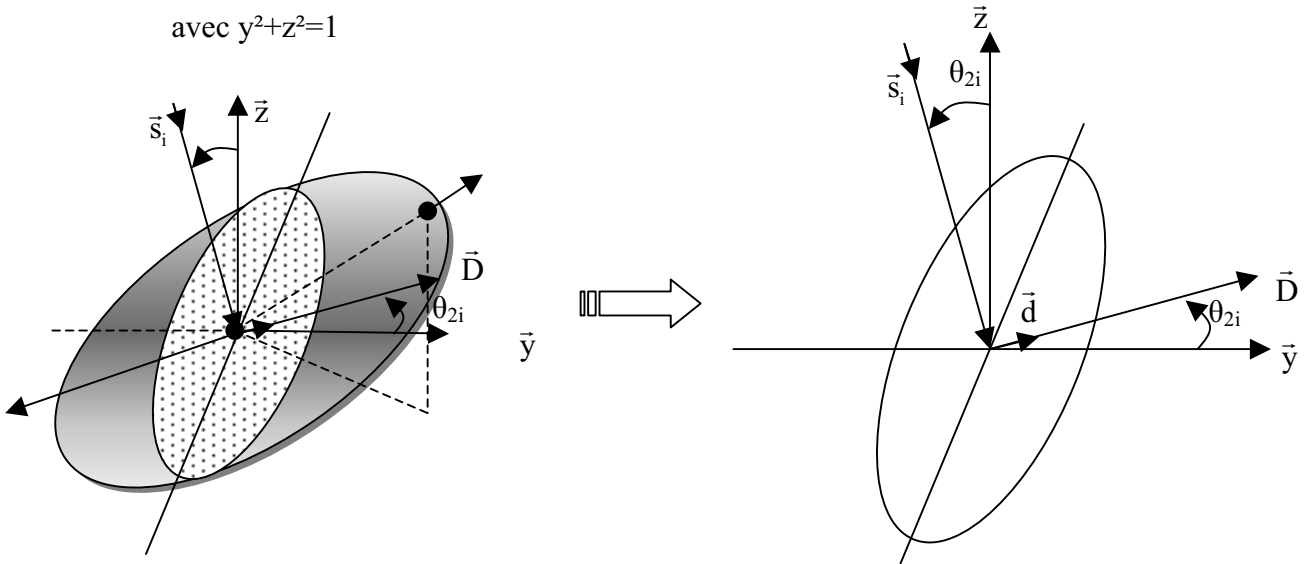


Figure 2: L'intersection de l'ellipsoïde des indices avec le plan  $(\vec{y}, \text{o}, \vec{z})$  est une ellipse, le déplacement électrique est perpendiculaire à la direction de propagation, il est repéré par l'angle  $\theta_{2i}$  par rapport à l'axe  $\vec{y}$ .

Soit  $\vec{d}(a, b, c)$  un vecteur unitaire ( $a^2+b^2+c^2=1$ ) définissant la direction du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$ .

L'équation de l'ellipsoïde dans le repère lié au milieu est écrite sous la forme :

$$\frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + (y^2 \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) + z^2 \cos^2(\theta_c) + 2yz \cos(\psi) \sin(\theta_c) \cos(\theta_c)) \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \quad (\text{A2.8})$$

Elle est exprimée en fonction des paramètres optiques du milieu  $\varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_{//}$ , ainsi que les paramètres géométriques définissant l'emplacement de son axe optique.

A partir de la figure 2 les composantes du vecteur  $\vec{d}$  sont données par :

$$y = \cos(\theta_{2i}) \quad (\text{A2.9}) \quad \text{et} \quad z = \sin(\theta_{2i}) \quad (\text{A2.10})$$

En remplaçant y et z dans l'équation précédente, l'équation (A2.8) devient :

$$\frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + \left( \frac{\cos^2(\theta_{2i}) \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) + \sin^2(\theta_{2i}) \cos^2(\theta_c)}{+ 2 \cos(\theta_{2i}) \sin(\theta_{2i}) \cos(\psi) \sin(\theta_c) \cos(\theta_c)} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \quad (\text{A2.11})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + \left( \frac{(1 - \sin^2(\theta_{2i})) \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) + \sin^2(\theta_{2i}) \cos^2(\theta_c)}{+ \frac{\sin(2\theta_{2i})}{2} \cos(\psi) \sin(2\theta_c)} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \quad (\text{A2.13})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + \left( \frac{\cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) + \sin^2(\theta_{2i}) (\cos^2(\theta_c) - \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c))}{+ \sin(2\theta_{2i}) \frac{\cos(\psi) \sin(2\theta_c)}{2}} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \quad (\text{A2.14})$$

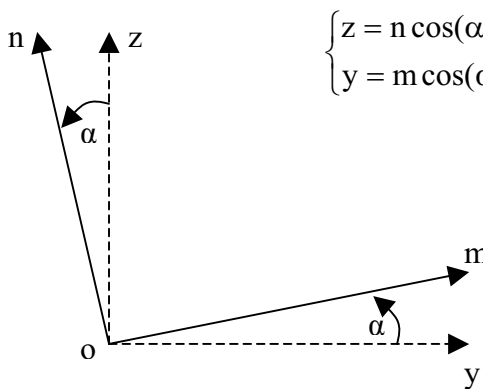
$$\boxed{\Leftrightarrow \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + (A + B \sin^2(\theta_{2i}) + C \sin(2\theta_{2i})) \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right)} \quad (\text{A2.15})$$

avec

$$\begin{cases} A = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{1}{\varepsilon} (\cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c)) \\ B = \frac{1}{\varepsilon} (\cos^2(\theta_c) - \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c)) \\ C = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\cos(\psi) \sin(2\theta_c)}{2} \right) \\ \frac{1}{\varepsilon} = \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \end{cases} \quad (\text{A2.16})$$

### Calcul de $\varepsilon_n$ et $\varepsilon_m$

On effectue le changement de repère de façon à se placer suivant les axes principaux de l'ellipse. Soit  $\alpha$  l'angle de rotation autour de l'axe x qui permet ce changement. D'après la figure 3 on a :



$$\begin{cases} z = n \cos(\alpha) + m \sin(\alpha) \\ y = m \cos(\alpha) + n \sin(\alpha) \end{cases} \quad (\text{A2.17})$$

Figure 3: La rotation par un angle  $\alpha$  autour de l'axe x permet le passage d'un système d'axe quelconque  $(\vec{y}, \vec{z})$  au système d'axe principal de l'ellipse inscrit dans le plan  $(\vec{y}, o, \vec{z})$

Le nouveau système d'axe  $(\vec{m}, \vec{n})$  présente le système d'axe principal si et seulement s'il vérifie l'équation suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{m^2}{\varepsilon_m} + \frac{n^2}{\varepsilon_n} \quad (\text{A2.18})$$

En appliquant le changement de variable (A2.17) sur l'équation (A2.18) on obtient :

$$\begin{cases} m^2 + n^2 = 1 \\ \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \cdot (n.A + m.B)^2 \end{cases} \quad (\text{A2.19})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} A = \cos(\alpha) \cos(\theta_c) - \sin(\alpha) \cos(\psi) \sin(\theta_c) \\ B = \sin(\alpha) \cos(\theta_c) - \cos(\alpha) \cos(\psi) \sin(\theta_c) \end{cases} \quad (\text{A2.20})$$

Pour que l'équation (A2.19) soit équivalente à l'équation (A2.18) il faut que le système d'équation suivant soit vérifié :

$$\begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + B^2 \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \\ \frac{1}{\varepsilon_n} = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + A^2 \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_{//}} - \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} \right) \\ 2.A.B = 0 \end{cases} \quad (\text{A2.21})$$

Donc  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_n$  doivent être exprimés sous la forme :

$$\varepsilon_m = \frac{\varepsilon_{//} \cdot \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//} + B^2 \cdot (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})} \quad (\text{A2.22})$$

$$\varepsilon_n = \frac{\varepsilon_{//} \cdot \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//} + A^2 \cdot (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})} \quad (\text{A2.23})$$

### Calcul de l'angle de rotation $\alpha$ :

À partir de (A2.20) et (A2.21), on peut déduire la valeur de l'angle de rotation  $\alpha$ . Elle est donnée par :

$$\tan(2.\alpha) = \frac{\sin(2\theta_c) \cdot \cos(\psi)}{\sin^2(\theta_c) \cdot (1 + \cos^2(\psi)) - 1} \quad (\text{A2.24})$$

**Annexe A3 : coefficients de Fresnel :**

Pour calculer les coefficients de réflexion et de transmission, il faut d'abord identifier la polarisation de la lumière utilisée, ainsi que le milieu où cette dernière se propage.

**Lumière polarisée P :**

Soit une onde plane polarisée P incidente d'un milieu 1 suivant une direction repérée par  $\theta_i$ . Cette onde donne naissance à une onde réfléchie et une ondes réfractée suivant un angle  $\theta_r$  et  $\theta_t$  respectivement. Les trois directions sont repérées par rapport à la normale à la surface de séparation des milieux 1 et 2. Pour déterminer les coefficients de réflexion et de transmission, il faut exprimer la continuité du champ électrique et du vecteur déplacement électrique lors du passage de la surface de séparation.

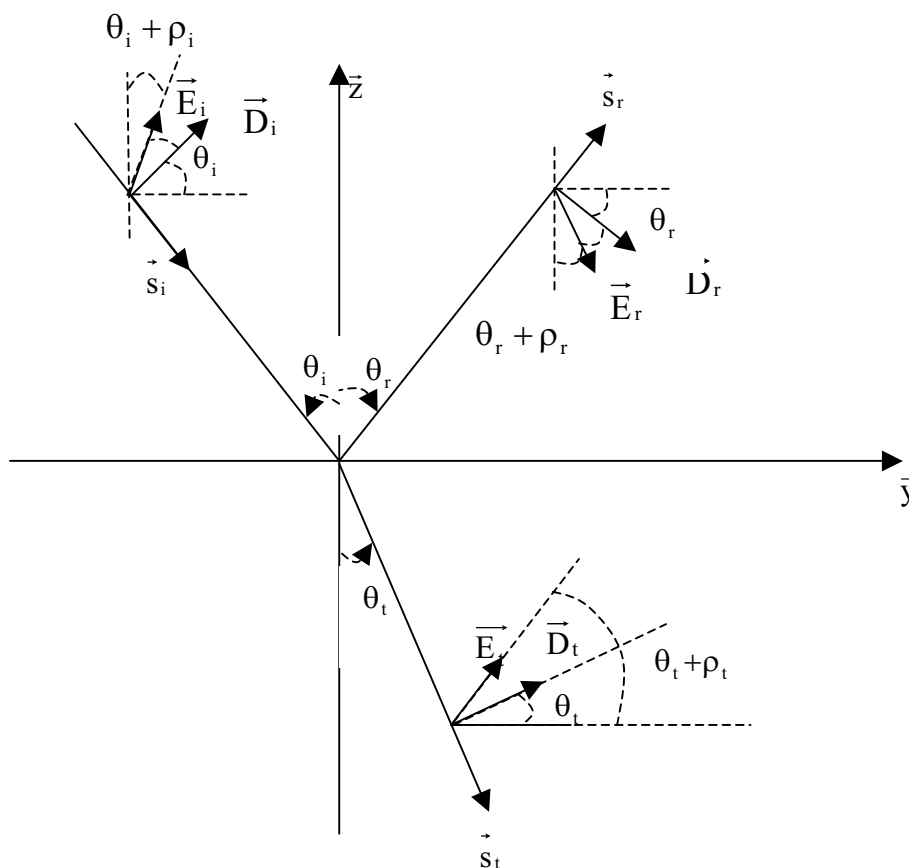


Figure 1: Onde électromagnétique polarisée rectilignement dans le plan d'incidence  $(\vec{y}, \vec{z})$  se propageant dans le premier milieu suivant la direction  $\vec{s}_i$ , tombant sous l'incidence  $\theta_i$  sur le plans de séparation  $(\vec{x}, \vec{y})$ , réfléchié suivant la direction  $\vec{s}_r$  et faisant un angle  $\theta_r$  par rapport à l'axe  $\vec{z}$ . L'onde est transmise suivant la direction  $\vec{s}_t$  formant un angle  $\theta_t$  avec l'axe de  $\vec{z}$ . Les vecteurs déplacements électriques incident, réfléchi et transmis sont respectivement perpendiculaire aux directions de propagation correspondantes, et forment respectivement des angles  $\rho_i$ ,  $\rho_r$ ,  $\rho_t$  avec les champs électriques correspondants.



**Continuité de  $\vec{E}_t$  :**

$$\vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t \quad (\text{A3.1})$$

Les composantes des champs électriques incident, réfléchi et transmis dans la base absolue sont données par :

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ E_i \cdot \cos(\theta_i + \rho_i) \\ E_i \cdot \sin(\theta_i + \rho_i) \end{pmatrix}; \quad \vec{E}_r = \begin{pmatrix} 0 \\ E_r \cdot \cos(\theta_r + \rho_r) \\ -E_r \cdot \sin(\theta_r + \rho_r) \end{pmatrix}; \quad \vec{E}_t = \begin{pmatrix} 0 \\ E_t \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \\ E_t \cdot \sin(\theta_t + \rho_t) \end{pmatrix} \quad (\text{A3.2})$$

la condition de continuité des composantes tangentielles du champ électrique  $\vec{E}$  est exprimée par l'équation :

$$E_i \cdot \cos(\theta_i + \rho_i) + E_r \cdot \cos(\theta_r + \rho_r) = E_t \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \quad (\text{A3.3})$$

**Continuité de  $\vec{D}$  :**

$$\vec{D}_i + \vec{D}_r = \vec{D}_t \quad (\text{A3.4})$$

Les composantes du vecteur déplacement électrique incident, réfléchi et transmis dans la base absolue sont données par :

$$\vec{D}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ D_i \cdot \cos(\theta_i) \\ D_i \cdot \sin(\theta_i) \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_r = \begin{pmatrix} 0 \\ D_r \cdot \cos(\theta_r) \\ -D_r \cdot \sin(\theta_r) \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_t = \begin{pmatrix} 0 \\ D_t \cdot \cos(\theta_t) \\ D_t \cdot \sin(\theta_t) \end{pmatrix} \quad (\text{A3.5})$$

La continuité des composantes tangentielles de  $\vec{D}$  est :

$$D_i \cdot \sin(\theta_i) - D_r \cdot \sin(\theta_r) = D_t \cdot \sin(\theta_t) \quad (\text{A3.6})$$

En développant les deux équations de Maxwell suivantes, où l'indice v est équivalent à l'indice « i »(incident), « r » (réfléchi) ou « t » (transmit):

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{E}_v) = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{H}) = -\frac{\partial \overrightarrow{D}_v}{\partial t}, \quad (\text{A3.7})$$

on a

$$\overrightarrow{D}_v = \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \cdot \left( \overrightarrow{E}_v - \vec{s}_v \cdot \left( \vec{s}_v \cdot \overrightarrow{E}_v \right) \right) \quad (\text{A3.8})$$

En élevant cette équation au carré on obtient :

$$D_v^2 + \left[ \left( \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right)^2 \cdot \vec{s}_v \cdot \left( \vec{s}_v \cdot \overrightarrow{E}_v \right) \right]^2 = \left[ \left( \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \overrightarrow{E}_v \right]^2 \quad (\text{A3.9})$$

Or d'après la figure 2, le produit scalaire de la direction de propagation et le vecteur champ électrique est donné par :

$$\vec{s}_v \cdot \vec{E}_v = -\sin(\rho) |\vec{E}_v| \quad (\text{A3.10})$$

Il est à noter que  $\rho$  peut prendre des valeurs positives ou négatives, et que le sens présenté dans le schéma ci-dessous n'est que indicatif.

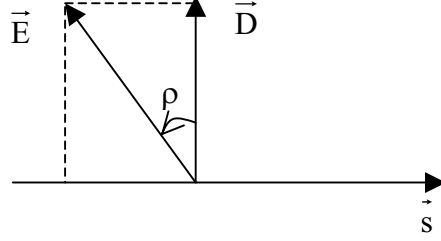


Figure 2: Dans un milieu anisotrope le champ électrique n'est plus parallèle au vecteur déplacement électrique. L'angle entre les deux vecteurs est noté  $\rho$ .

En remplaçant cette quantité dans l'équation précédente on aura :

$$D_v^2 = -\left[ \left( \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right)^2 \cdot \vec{s}_v \cdot \sin(\rho_v) \cdot E_v^2 \right]^2 + \left( \left( \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot |\vec{E}_v| \right)^2 \quad (\text{A3.11})$$

$$\Leftrightarrow D_v^2 = -\left[ \left( \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right)^2 \cdot E_v^2 \cdot (1 - \sin^2(\rho_v)) \right] \quad (\text{A3.12})$$

donc :

$$|\vec{D}_v| = |\vec{E}_v| \cdot \left( \frac{n_v^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_v) \quad (\text{A3.13})$$

L'amplitude du vecteur déplacement incident, réfléchi et transmis est écrite sous la forme :

$$D_i = E_i \cdot \left( \frac{n_i^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_i) ; \quad D_r = E_r \cdot \left( \frac{n_r^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_r) ; \quad D_t = E_t \cdot \left( \frac{n_t^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_t) \quad (\text{A3.14})$$

En remplaçant ces termes dans l'équation (A3.6) on obtient :

$$E_i \cdot \left( \frac{n_i^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_i) \cdot \sin(\theta_i) - E_r \cdot \left( \frac{n_r^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_r) \cdot \sin(\theta_r) = E_t \cdot \left( \frac{n_t^2}{c^2 \cdot \mu_0} \right) \cdot \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t) \quad (\text{A3.15})$$

### Calcul des coefficients de réflexion $r_p$ :

En éliminant  $E_t$  entre l'équation (A3.6) et (A3.15) on a :

$$\frac{-n_1^2 \cdot E_i \cdot \sin(\theta_1) + n_1^2 \cdot E_r \cdot \sin(\theta_r)}{E_i \cdot \cos(\theta_1) + E_r \cdot \cos(\theta_r)} = \frac{-n_2^2 \cdot \sin(\theta_2) \cdot \cos(\rho)}{\cos(\theta_2 + \rho)} \quad (\text{A3.16})$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_i \cdot n_1^2 \cos(\rho_i) \cdot \sin(\theta_i) - E_r \cdot n_r^2 \cos(\rho_r) \cdot \sin(\theta_r)}{E_i \cdot \cos(\theta_i + \rho_i) + E_r \cdot \cos(\theta_r + \rho_r)} = \frac{n_t^2 \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t)}{\cos(\theta_t + \rho_t)} \quad (\text{A3.17})$$

$$\theta_r = \pi - \theta_i$$

$$\Leftrightarrow E_i \cdot \left( n_i^2 \cos(\rho_i) \cdot \sin(\theta_i) - \frac{n_t^2 \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)}{\cos(\theta_t + \rho_t)} \right) =$$

$$E_r \cdot \left( n_r^2 \cos(\rho_r) \cdot \sin(\theta_r) + \frac{n_t^2 \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t) \cdot \cos(\theta_r + \rho_r)}{\cos(\theta_t + \rho_t)} \right) \quad (\text{A3.18})$$

$$\text{d'où } r_p = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_i^2 \cos(\rho_i) \cdot \sin(\theta_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) - n_t^2 \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)}{n_r^2 \cos(\rho_r) \cdot \sin(\theta_r) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) + n_t^2 \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t) \cdot \cos(\theta_r + \rho_r)} \quad (\text{A3.19})$$

### Calcul des coefficients de transmission $t_p$ :

En divisant l'équation (A3.3) par  $E_i$ , et sachant que

$$t_p = \frac{E_t}{E_i} \quad (\text{A3.20})$$

$$\text{on a :} \quad \cos(\theta_i + \rho_i) + r_p \cdot \cos(\theta_r + \rho_r) = t_p \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \quad (\text{A3.21})$$

$$\Leftrightarrow t_p = \frac{\cos(\theta_i + \rho_i) + r_p \cdot \cos(\theta_r + \rho_r)}{\cos(\theta_t + \rho_t)} \quad (\text{A3.22})$$

d'où

$$t_p = \frac{n_r^2 \cos(\rho_r) \cdot \sin(\theta_r) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i) + n_i^2 \cos(\rho_i) \cdot \sin(\theta_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \cdot \cos(\theta_r + \rho_r)}{n_r^2 \cos(\rho_r) \cdot \sin(\theta_r) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) + n_t^2 \cos(\rho_t) \cdot \sin(\theta_t) \cdot \cos(\theta_r + \rho_r)} \quad (\text{A3.23})$$

Si on suppose que l'angle d'incidence et de réflexion sont les mêmes, l'indice que voit l'onde réfléchi est le même que celui vu par l'onde incidente. Dans ce cas les coefficients de transmission et de réflexion sont réécrits sous la forme :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_i \cos(\tilde{\rho}_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) - n_t \cos(\rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)}{n_r \cos(\rho_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) + n_t \cos(\rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)} \quad (\text{A3.24})$$

$$t_p = \frac{2 \cdot n_i \cos(\rho_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)}{n_i \cos(\rho_i) \cdot \cos(\theta_t + \rho_t) + n_t \cos(\rho_t) \cdot \cos(\theta_i + \rho_i)} \quad (\text{A3.25})$$

### Calcul des coefficients de réflexion $r_{12}$ et de transmission $t_{12}$ entre le milieu 1 et 2.

Dans ce cas  $\rho_i$  est nul (milieu isotrope) on a :

$$\tilde{r}_{12} = \frac{n_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2 + \tilde{\rho}) - n_2 \cdot \cos(\tilde{\rho}) \cdot \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2 + \tilde{\rho}) + n_2 \cdot \cos(\tilde{\rho}) \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{A3.26})$$

$$\tilde{t}_{12} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2 + \tilde{\rho}) + \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\rho}) \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{A3.27})$$

**Calcul des coefficients de réflexion et de transmission entre le milieu 2 et 3**

Dans ce cas  $\rho_t$  est nul on a :

$$r_{23} = \frac{n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) - n_3 \cos(\theta_2 + \rho)}{n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_2 + \rho)} \quad (\text{A3.28})$$

$$t_{23} = \frac{2 \cdot n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) \cdot \cos(\theta_2 + \rho)}{n_2 \cos(\rho) \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_2 + \rho)} \quad (\text{A3.29})$$

**Calcul des coefficients de réflexion et de transmission entre le milieu 1 et 3**

Dans ce cas  $\rho_i$  et  $\rho_t$  sont nuls on a :

$$r_{13} = \frac{n_1 \cdot \cos(\theta_3) - n_3 \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{A3.30})$$

$$t_{13} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos(\theta_3) \cdot \cos(\theta_2)}{n_1 \cdot \cos(\theta_3) + n_3 \cdot \cos(\theta_1)} \quad (\text{A3.31})$$

**Lumière polarisée S :**

D'après les équations de Maxwell, le champ électrique est toujours parallèle au vecteur déplacement électrique [1]. Les coefficients de réflexion qui relient l'amplitude des champs électriques réfléchi et incident, et les coefficients de transmission qui relient l'amplitude des champs transmis et incident sont donnés dans le cas d'une onde polarisée S par :

$$\tilde{r}_s = \frac{2 \cdot \tilde{n}_i \cdot \cos(\theta_i)}{\tilde{n}_i \cdot \cos(\theta_i) + \tilde{n}_t \cdot \cos(\tilde{\theta}_t)} \quad (\text{A3.32})$$

$$\tilde{t}_s = \frac{\tilde{n}_i \cdot \cos(\tilde{\theta}_i) - \tilde{n}_t \cdot \cos(\tilde{\theta}_t)}{\tilde{n}_i \cdot \cos(\tilde{\theta}_i) + \tilde{n}_t \cdot \cos(\tilde{\theta}_t)} \quad (\text{A3.33})$$

**Calcul des coefficients de réflexion et de transmission :**

$$\tilde{t}_{12\perp} = \frac{2 \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) + \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2)} ; \tilde{t}_{12\perp} = \frac{2 \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) + \tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2)} \quad (\text{A3.34})$$

$$\tilde{r}_{23\perp} = \frac{\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2) - \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)}{\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} ; \tilde{t}_{23\perp} = \frac{2 \cdot \tilde{n}_2 \cdot \cos(\theta_2)}{\tilde{n}_2 \cdot \cos(\tilde{\theta}_2) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} \quad (\text{A3.35})$$

$$\tilde{r}_{13\perp} = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_1) - \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\tilde{\theta}_1) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} ; \tilde{t}_{13\perp} = \frac{2 \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\theta_1) + \tilde{n}_3 \cdot \cos(\tilde{\theta}_3)} \quad (\text{A3.36})$$

[1] J.Ph. Pérez, *Optique : fondements et applications*, ed. Dunod. 2004.

**Annexe A4 : modèle de Schubert****Onde polarisé P :**

Soit une onde électromagnétique se propageant dans un milieu anisotrope uniaxe suivant la direction  $\theta_2$ , et soit  $\vec{E}$  le champ électrique de cette onde. On peut l'écrire sous forme d'une somme d'une composante parallèle et perpendiculaire à l'axe  $\vec{y}$ . On a :

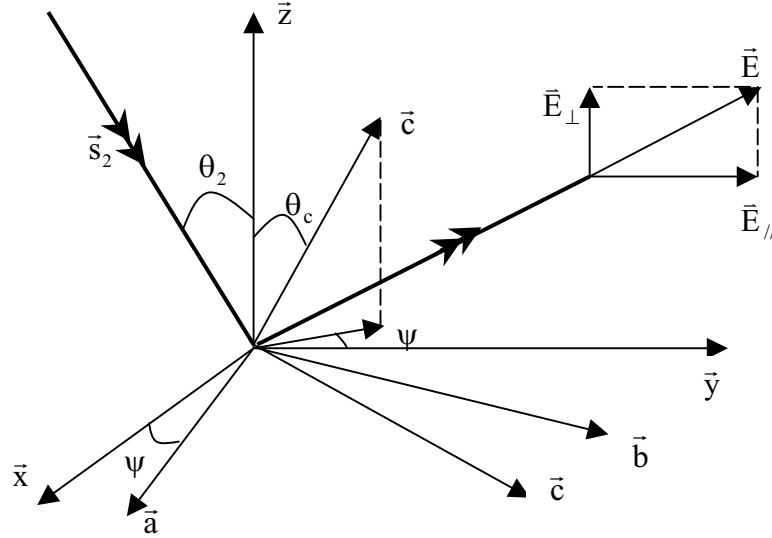


Figure 1: Dans le cas d'une polarisation P où le champ  $\vec{E}$  appartient au plan  $(o, \vec{y}, \vec{z})$ , le champ électrique peut être décomposé en une composante parallèle et une composante perpendiculaire.

$$\vec{E} = E_{//} \vec{y} + E_{\perp} \vec{z} \quad (\text{A4.1})$$

qu'on peut aussi écrire sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_{//} + \vec{E}_{\perp} \quad (\text{A4.2})$$

Dans la base absolue  $(o, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  la composante parallèle du champ  $\vec{E}$  s'écrit :  $\vec{E}_{//} = E_{//} \vec{y}$

En passant dans la base liée au cristallite  $(o, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ,  $\vec{E}$  s'écrit :

$$\vec{E}_{//} = E_{//} (\sin(\psi) \vec{a} + \cos(\psi) \cos(\theta_c) \vec{b} + \cos(\psi) \sin(\theta_c) \vec{c}) \quad (\text{A4.3})$$

$$\vec{E}_{//} = E_{//} \begin{vmatrix} \sin(\psi) \\ \cos(\psi) \cos(\theta_c) \\ \cos(\psi) \sin(\theta_c) \end{vmatrix}_{(a,b,c)} \quad (\text{A4.4})$$

D'autre part on sait que la polarisation est donnée dans le cas où le tenseur diélectrique est diagonal par :

$$\vec{P} = \epsilon_o \cdot (\epsilon_{ij} - 1) \cdot \vec{E} \quad (\text{A4.5})$$

On a :

$$\vec{P}_{//} = E_{//} \begin{vmatrix} \varepsilon_o (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin(\psi) \\ \varepsilon_o (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos(\psi) \cos(\theta_c) \\ \varepsilon_o (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \cos(\psi) \sin(\theta_c) \end{vmatrix}_{(a,b,c)} \quad (\text{A4.6})$$

En passant dans la base absolue, la polarisation parallèle s'écrit :

$$\vec{P}_{//} = E_{//} \varepsilon_o \begin{bmatrix} (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin(\psi) \{ \cos(\psi) \bar{x} + \sin(\psi) \bar{y} \} + \\ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos(\psi) \cos(\theta_c) \{ -\cos(\theta_c) \sin(\psi) \bar{x} + \cos(\theta_c) \cos(\psi) \bar{y} - \sin(\theta_c) \bar{z} \} + \\ \varepsilon_o (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \cos(\psi) \sin(\theta_c) \{ -\sin(\theta_c) \sin(\psi) \bar{x} + \sin(\theta_c) \cos(\psi) \bar{y} + \cos(\theta_c) \bar{z} \} \end{bmatrix} \quad (\text{A4.7})$$

$\Leftrightarrow$

$$\vec{P}_{//} = E_{//} \varepsilon_o \begin{bmatrix} \bar{x} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin(\psi) \cos(\psi) - (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin(\psi) \cos^2(\theta_c) \cos(\psi) - (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \cos(\psi) \sin^2(\theta_c) \sin(\psi) \} + \\ \bar{y} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin^2(\psi) + (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos^2(\theta_c) \cos^2(\psi) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \cos^2(\psi) \sin^2(\theta_c) \} + \\ \bar{z} \{ -(\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos(\psi) \cos(\theta_c) \sin(\theta_c) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \cos(\psi) \sin(\theta_c) \cos(\theta_c) \} \end{bmatrix} \quad (\text{A4.8})$$

$\Leftrightarrow$

$$\vec{P}_{//} = E_{//} \varepsilon_o \begin{bmatrix} \bar{x} \{ \sin(\psi) \cos(\psi) \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) - (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos^2(\theta_c) - (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \sin^2(\theta_c) \} \} + \\ \bar{y} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin^2(\psi) + \cos^2(\psi) [ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos^2(\theta_c) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \sin^2(\theta_c) ] \} + \\ \bar{z} \{ \cos(\psi) \cos(\theta_c) \sin(\theta_c) [ -(\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) ] \} \end{bmatrix} \quad (\text{A4.9})$$

$\Leftrightarrow$

$$P_x = \varepsilon_o E_{//} \{ \varepsilon_{r_{\perp}} - 1 - \varepsilon_{r_{\perp}} \cos^2(\theta_c) - \varepsilon_{r_{//}} + 1 + \varepsilon_{r_{//}} \cos^2(\theta_c) - \cos^2(\theta_c) \} \cos(\psi) \quad (\text{A4.10})$$

$$P_y = \varepsilon_o E_{//} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) (1 - \cos^2(\psi)) + [ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos^2(\theta_c) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \sin^2(\theta_c) ] \cos^2(\psi) \} \quad (\text{A4.11})$$

$$P_z = \varepsilon_o E_{//} \{ \cos(\psi) \cos(\theta_c) \sin(\theta_c) [ -\varepsilon_{r_{\perp}} + \varepsilon_{r_{//}} ] \} \quad (\text{A4.12})$$

$\Leftrightarrow$

$$P_x = \varepsilon_o E_{//} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - \varepsilon_{r_{//}}) + \cos^2(\theta_c) (\varepsilon_{r_{//}} - \varepsilon_{r_{\perp}}) \} \cos(\psi) = \varepsilon_o E_{//} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - \varepsilon_{r_{//}}) \sin^2(\theta_c) \} \cos(\psi) \quad (\text{A4.13})$$

$$P_y = \varepsilon_o E_{//} \{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) (1 - \cos^2(\psi)) + [ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos^2(\theta_c) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \sin^2(\theta_c) ] \cos^2(\psi) \} \quad (\text{A4.14})$$

$$P_z = \varepsilon_o E_{//} \{ \cos(\psi) \cos(\theta_c) \sin(\theta_c) [ -\varepsilon_{r_{\perp}} + \varepsilon_{r_{//}} ] \} \quad (\text{A4.15})$$

**Composantes perpendiculaires :**

Dans la base absolue  $(o, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  la composante perpendiculaire du champ  $\vec{E}$  s'écrit :

$$\vec{E}_{\perp} = E_{\perp} \vec{z} \quad (\text{A4.16})$$

En passant dans la base relative  $(o, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  (liée au cristallite),  $\vec{E}_{\perp}$  et  $\vec{P}_{\perp}$  s'écrivent respectivement :

$$\vec{E}_{\perp} = E_{\perp} \left( -\sin(\theta_c) \cdot \vec{b} + \cos(\theta_c) \cdot \vec{c} \right) \quad (\text{A4.17})$$

$$\vec{E}_{\perp} = E_{\perp} \begin{vmatrix} 0 \\ -\sin(\theta_c) \\ \cos(\theta_c) \end{vmatrix}_{(a,b,c)} \quad (\text{A4.18})$$

D'autre part on sait que la polarisation est donnée dans le cas où le tenseur diélectrique est diagonal par :

$$\vec{P} = \varepsilon_o \cdot (\varepsilon_{ij} - 1) \cdot \vec{E} \quad (\text{A4.19})$$

On a :

$$\vec{P}_{\perp} = E_{\perp} \begin{vmatrix} 0 \\ -\varepsilon_o (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \sin(\theta_c) \\ \varepsilon_o (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos(\theta_c) \end{vmatrix}_{(a,b,c)} \quad (\text{A4.20})$$

On passant de nouveau au repère  $(o, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  et après développement du calcul, les composantes du vecteur  $\vec{P}_{\perp}$  sont données par :

$$\begin{cases} P_x = \varepsilon_o \cdot E_{\perp} \cdot \{(\varepsilon_{r_{\perp}} - \varepsilon_{r_{//}}) \cdot \sin(\theta_c) \cdot \cos(\theta_c) \cdot \sin(\psi)\} \\ P_y = \varepsilon_o \cdot E_{\perp} \cdot \{(\varepsilon_{r_{//}} - \varepsilon_{r_{\perp}}) \cdot \sin(\theta_c) \cdot \cos(\theta_c) \cdot \sin(\psi)\} \\ P_z = \varepsilon_o \cdot E_{\perp} \cdot \{(\varepsilon_{r_{\perp}} \cdot \sin^2(\theta_c) + \varepsilon_{r_{//}} \cdot \cos^2(\theta_c)) - 1\} \end{cases} \quad (\text{A4.21})$$

**Calcul de Schubert :****Cas des composantes parallèles :**

En moyennant les composantes du vecteur polarisation sur toutes les valeurs possibles de l'angle  $\psi$  (angle entre la projection de l'axe optique  $c$  sur la surface de l'échantillon et l'axe  $y$ ). Les valeurs de cette angle varie entre 0 et  $2\pi$  on a :

$$\langle P_x \rangle = \langle P_z \rangle = 0 \text{ puisque } \langle \cos(\psi) \rangle_{[0,2\pi]} = 0 \quad (\text{A4.22})$$

$$\langle P_y \rangle = \varepsilon_o E_{//} \left\{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) (1 - \langle \cos^2(\psi) \rangle) + [(\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \cos^2(\theta_c) + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \sin^2(\theta_c)] \langle \cos^2(\psi) \rangle \right\} \quad (\text{A4.23})$$

$$\text{Sachant que } \langle \cos^2(\psi) \rangle_{[0,2\pi]} = \frac{1}{2} \quad (\text{A4.24})$$

on a :

$$\langle P_y \rangle = \varepsilon_o E_{//} \left\{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left[ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \frac{\cos^2(\theta_c)}{2} + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \frac{\sin^2(\theta_c)}{2} \right] \right\} \quad (A4.25)$$

$$\Leftrightarrow \langle P_y \rangle = \varepsilon_o E_{//} \left\{ (\varepsilon_{r_{\perp}} - 1) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2(\theta_c) \right] + (\varepsilon_{r_{//}} - 1) \frac{\sin^2(\theta_c)}{2} \right\} \quad (A4.26)$$

$$\Leftrightarrow \langle P_y \rangle = \varepsilon_o E_{//} \left\{ \varepsilon_{r_{\perp}} \left( \frac{1 + \cos^2(\theta_c)}{2} \right) + \varepsilon_{r_{//}} \frac{\sin^2(\theta_c)}{2} - \frac{1}{2} - \left( \frac{\sin^2(\theta_c) + \cos^2(\theta_c)}{2} \right) \right\} \quad (A4.27)$$

D'autre part, d'après la relation trigonométrique suivante

$$\frac{1 + \cos^2(\theta_c)}{2} = \frac{3 + \cos(2\theta_c)}{4} \quad (A4.28)$$

$$\text{On a : } \langle P_y \rangle = \varepsilon_o E_{//} \left\{ \varepsilon_{r_{\perp}} \left( \frac{3 + \cos(2\theta_c)}{4} \right) + \varepsilon_{r_{//}} \left( \frac{1 - \cos^2(\theta_c)}{4} \right) - 1 \right\} \quad (A4.29)$$

### Cas des composantes perpendiculaires :

En moyennant sur toutes les valeurs possibles de l'angle  $\psi$  variant entre 0 et  $2\pi$ , on a :

$$\langle P_x \rangle = \langle P_y \rangle = 0 \text{ puisque } \langle \cos(\psi) \rangle_{[0,2\pi]} = 0 \quad (A4.30)$$

$$\langle P_z \rangle = \varepsilon_o E_{\perp} \left\{ (\varepsilon_{r_{\perp}} \cdot \sin^2(\theta_c) + \varepsilon_{r_{//}} \cdot \cos^2(\theta_c)) - 1 \right\} \quad (A4.31)$$

### Onde polarisée S

Dans ce cas, la composante du champ électrique parallèle à l'axe  $\bar{z}$  est nulle; seule la composante suivant la direction  $\bar{x}$  est non nulle. Pour déterminer la valeur moyenne des composantes du vecteur polarisation, en effectuant le même calcul qu'auparavant, on aboutit au résultat suivant:

$$\langle P_x \rangle = \varepsilon_o E_{//} \left\{ \varepsilon_{r_{\perp}} \left( \frac{3 + \cos(2\theta_c)}{4} \right) + \varepsilon_{r_{//}} \left( \frac{1 - \cos^2(\theta_c)}{4} \right) - 1 \right\} \quad (A4.32)$$

$$\langle P_y \rangle = \langle P_z \rangle = 0 \quad (A4.33)$$

### Fonction diélectrique effective :

D'après (A4.19), (A4.29), (A4.31) et (A4.32) la fonction diélectrique effective est donnée par :

$$\varepsilon_{//,\text{eff}} = \varepsilon_{r_{\perp}} \left( \frac{3 + \cos(2\theta_c)}{4} \right) + \varepsilon_{r_{//}} \left( \frac{1 - \cos^2(\theta_c)}{4} \right) - 1$$

$$\varepsilon_{\perp,\text{eff}} = (\varepsilon_{r_{\perp}} \cdot \sin^2(\theta_c) + \varepsilon_{r_{//}} \cdot \cos^2(\theta_c)) - 1$$



**Remarque :**

Puisque on travaille dans un milieu uniaxe, les indices « // » et «  $\perp$  » sont remplacés respectivement par « o » et « e » comme abréviation du mot ordinaire et extraordinaire.

### **Annexe A5 : fonction diélectrique prenant en considération la dispersion des vibrations des modes optiques.**

Dans la limite des grandes longueurs d'onde, les vibrations des modes optiques sont bien décrites par la théorie de Born et Huang. Elle permet la description de la réponse spectrale d'un milieu par l'intermédiaire de la fonction diélectrique. Feng [1] a obtenu une nouvelle fonction diélectrique qui prend en considération la dispersion des vibrations optiques des mode LO et TO. Ce dispersion est exprimée sous la forme :

$$\omega_{\text{LO(TO)}}^2(\mathbf{q}) = \omega_{\text{LO(TO)}}^2 - \beta_{\text{LO(TO)}}^2 \cdot \mathbf{q}^2 \quad (\text{A5.1})$$

où  $\beta_{\text{TO}}$  et  $\beta_{\text{LO}}$  sont respectivement les paramètres de vitesse phénoménologique transverse et longitudinale. En incluant cette dispersion, l'équation de Born-Huang généralisée est exprimée sous la forme :

$$(\omega^2 - \omega_{\text{TO}}^2) \cdot \vec{u} + \alpha \cdot \vec{E} - [(\beta_{\text{LO}}^2 - \beta_{\text{TO}}^2) \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \vec{u}) + \beta_{\text{TO}}^2 \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{u}] = 0 \quad (\text{A5.2})$$

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{u} + \gamma \cdot \vec{E} \quad (\text{A5.3})$$

où  $\alpha$  et  $\gamma$  sont des coefficients.  $u$  représente le déplacement relatif des cations par rapport aux anions, ce déplacement peut être décrit par l'équation d'une onde plane du type

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (\text{A5.4})$$

La substitution de  $u$  dans l'équation (2) permet d'écrire

$$(\omega^2 - \omega_{\text{TO}}^2) \cdot \vec{u} + \alpha \cdot \vec{E} - [(\beta_{\text{LO}}^2 - \beta_{\text{TO}}^2) \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{q} \cdot \vec{u}) + \beta_{\text{TO}}^2 \cdot \vec{u}] = 0 \quad (\text{A5.5})$$

En éliminant  $P$  entre la relation (A5.3) et l'équation

$$\vec{E} + 4\pi \cdot \vec{P} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (\text{A5.6})$$

On obtient

$$\vec{u} = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{1}{4\pi} (\varepsilon - 1) - \gamma \right) \cdot \vec{E} \quad (\text{A5.7})$$

#### **a- Cas où $\vec{u} \cdot \vec{q} \neq 0$**

En remplaçant (A5.7) en (A5.5) et en éliminant le facteur  $\vec{E} \cdot \vec{q}$  on obtient la fonction diélectrique dépendante de  $\omega$  et  $q$  exprimée sous la forme :

$$\varepsilon(\omega, q) = 1 + 4\pi \left( \gamma + \frac{\alpha^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \beta_{\text{TO}}^2 \cdot q^2 - \omega^2} \right) \quad (\text{A5.8})$$

A partir de cette relation, les constantes diélectriques basse et haute fréquence peuvent être déduites en remplaçant respectivement  $\omega$  par 0 et  $\infty$ . Elles sont exprimées sous la forme

$$\varepsilon(\infty, q) = 1 + 4\pi\gamma \quad (\text{A5.9})$$

$$\varepsilon(0, q) = 1 + 4\pi \left( \gamma + \frac{\alpha^2}{\Omega_{\text{TO}_j}^2(q)} \right) \quad (\text{A5.10})$$

où 
$$\Omega_{\text{TO}_j}^2(q) = \omega_{\text{TO}_j}^2 - \beta_{\text{LO}_j}^2 \cdot q^2 \quad (\text{A5.11})$$

Avec ces équations, une relation semblable à celle de Lyddane, Sachs, Teller (LST) peut être obtenue. Elle s'exprime sous la forme

$$\omega_{\text{LO}}^2(q) = \Omega_{\text{TO}}^2(q) \frac{\varepsilon(0, q)}{\varepsilon_\infty} \quad (\text{A5.12})$$

avec 
$$\omega_{\text{LO}}^2(q) = \omega_{\text{LO}}^2 - \beta_{\text{LO}}^2 \cdot q^2 \quad (\text{A5.13})$$

A partir des équations (A5.9), (A5.10) et (A5.11) l'équation (A5.8) peut être réécrite sous la forme

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_\infty \cdot \left( 1 + \frac{\omega_{\text{LO}}^2(q) - \Omega_{\text{TO}}^2(q)}{\Omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega^2} \right) \quad (\text{A5.14})$$

### **b-Cas où $\vec{u} \cdot \vec{q} = 0$ (vibration purement transverse)**

Dans ce cas  $\vec{u} \cdot \vec{q} = 0$ , l'équation (A5.5) s'écrit

$$(\omega^2 - \omega_{\text{TO}}^2) \cdot \vec{u} + \alpha \cdot \vec{E} + \beta_{\text{TO}}^2 \cdot q^2 \cdot \vec{u} = 0 \quad (\text{A5.15})$$

A partir de l'équation (A5.7) on a

$$\vec{E} = \left( \frac{4\pi}{(\varepsilon - 1) - 4\pi\gamma} \right) \cdot \alpha \cdot \vec{u} \quad (\text{A5.16})$$

En remplaçant  $\vec{E}$  dans l'équation (mode TO) on obtient

$$\varepsilon(\omega, q) = 1 + 4\pi \left( \gamma + \frac{\alpha^2}{\omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega^2} \right) \quad (\text{A5.17})$$

Aussi la relation LST est écrite sous la forme

$$\Omega_{\text{LO}}^2 = \omega_{\text{TO}}^2(q) \frac{\varepsilon(0, q)}{\varepsilon_\infty} \quad (\text{A5.18})$$

où 
$$\Omega_{\text{LO}}^2(q) = \omega_{\text{LO}}^2 - \beta_{\text{TO}}^2 \cdot q^2 \quad (\text{A5.19})$$

L'équation (A5.17) peut être réécrite sous la forme de

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_\infty \cdot \left( 1 + \frac{\Omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega_{\text{TO}}^2(q)}{\omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega^2} \right) \quad (\text{A5.20})$$

**Milieu absorbant :**

Si le milieu est absorbant, ce qui est le cas du h-BN, la fréquence  $\omega$  est remplacée par  $\omega + i \frac{\Gamma}{2}$

et puisque la valeur de  $\Gamma$  est faible devant les fréquences utilisées on a

$$\left( \omega + i \frac{\Gamma}{2} \right)^2 \approx \omega^2 + i\Gamma \quad (\text{A5.21})$$

Les équations (A5.14) et (A5.20) deviennent respectivement :

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 + \frac{\omega_{\text{LO}}^2(q) - \Omega_{\text{TO}}^2(q)}{\Omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right) \quad (\text{A5.22})$$

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 + \frac{\Omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega_{\text{TO}}^2(q)}{\omega_{\text{TO}}^2(q) - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right) \quad (\text{A5.23})$$

En utilisant les équations (A5.19) et (A5.13),  $\Omega_{\text{TO}}^2(q)$  est donné par :

$$\Omega_{\text{TO}}^2(q) = \omega_{\text{TO}}^2 - \omega_{\text{LO}}^2 + \omega_{\text{LO}}^2(q) \quad (\text{A5.24})$$

La relation (A5.22) peut être réécrite uniquement en fonction de la relation de dispersion des modes LO suivant l'expression :

$$\varepsilon_j(\omega, q) = \varepsilon_{\infty j} \left( 1 + \frac{\omega_{\text{LOj}}^2 - \omega_{\text{TOj}}^2}{\omega_{\text{TOj}}^2 - \omega_{\text{LOj}}^2 + \omega_{\text{LOj}}^2(q) - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \right) \quad (\text{A5.25})$$

[1] P.X. Feng; Solid State Communications **110** p 543-546(1999)



## Résumé :

Le nitrure de bore (BN) existe sous deux structures cristallographiques, d'une part la forme hexagonale (h-BN), et d'autre part la forme cubique (c-BN). Cette dernière possède des propriétés extrêmement intéressantes pour des applications en optique et en électronique.

Une partie des études menées dans ce travail, consistait à déposer des couches minces de nitrure de bore dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (PECVD), et en particulier d'étudier les conditions de synthèse du c-BN. Ceci nécessite d'optimiser le bombardement ionique lors du dépôt, et à cette fin, un signal RF a été appliqué sur le porte échantillon, pour le polariser par effet d'autopolarisation. Pour en maîtriser les effets, une partie de l'étude consistait à caractériser les propriétés du plasma par mesure électrique par sonde de Langmuir.

Un deuxième aspect du travail consistait à caractériser les couches déposées par spectrométrie de transmission infrarouge. Il apparaît que les films de h-BN sont nanocristallisés et texturés, l'orientation de l'axe c de cristallites dépendant des conditions de dépôt. Afin de pouvoir reproduire les spectres, nous avons développé un modèle optique de la transmission des films minces, et nous l'avons utilisé pour déterminer les paramètres optiques de h-BN par ajustement des spectres expérimentaux. La mise en équation du comportement optique des films repose sur l'expression de la fonction diélectrique du milieu. Elle a été modélisée, d'une part, au moyen d'une expression de la fonction diélectrique effective de la littérature, et d'autre part, grâce à un calcul itératif que nous avons développé.

## Abstract

Boron nitride (BN) is a compound that exists under two crystallographic structures, the hexagonal form (h-BN), and the cubic form (c-BN). The latter one is a very valuable material for applications in optics and electronics.

The first part of this work, was to study the deposition of thin films of boron nitride in a microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor, and in particular to study how to synthesize the cubic phase. For that purpose, it is necessary to optimize the ionic bombardment, and for that aim, an RF signal was applied to the sample holder, to polarize it by self bias effect. In order to get a control on it, we did perform some characterisations of the plasma properties by Langmuir probe measurements.

The second part was to characterize the deposited layers by infra-red transmission spectroscopy. It appears that the films of h-BN are nanocrystallized and texturated, the orientation of the optical axis of the crystallites being dependent on the deposition conditions. In order to simulate the spectra, we have developed an optical model of thin films transmission, and we have used it to determine the optical parameters of h-BN, by fitting the experimental spectra. The optical behavior of films is modeled thanks to the expression of the dielectric function of the medium, which has been expressed, on the one hand, by an expression of the effective dielectric function of the literature, and on the other hand, by an iterative calculation which we have developed.