

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES MÉLANGES DE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ DÉPOSÉS PAR PECVD ET
FABRICATION DE FILTRES À GRADIENT D'INDICE

STÉPHANE LAROUCHE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)
(GÉNIE PHYSIQUE)
DÉCEMBRE 2003



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-89216-6

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-89216-6

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DES MÉLANGES DE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ DÉPOSÉS PAR PECVD ET
FABRICATION DE FILTRES À GRADIENT D'INDICE

présenté par: LAROUCHE Stéphane

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès science appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. KASHYAP Raman, Ph. D., président

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. DOBROWOLSKI George, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier toute l'équipe du Laboratoire des procédés plasma. Le travail que nous avons fait ensemble a été très enrichissant pour moi. Merci aussi pour les discussions moins sérieuses et l'ambiance agréable qui règne au Laboratoire. En particulier, je veux remercier :

- Aram, avec qui je partage bien plus qu'un réacteur plasma, j'espère que la collaboration étroite que nous avons t'apporte autant qu'à moi ;
- Bill, Jean-Michel, parce que répondre à vos questions est aussi enrichissant pour moi ;
- Hirek, Jean-Philippe, Jorg, Marc-André, Subhash pour l'aide que vous m'avez apportée dans votre domaine d'expertise ;
- Marie-Maude pour avoir corrigé les versions préliminaires de ce mémoire et tes suggestions, mais surtout pour ton amitié ;
- Mohammed et Vasek pour m'avoir montré comment utiliser un réacteur plasma ;
- Oleg, pour m'avoir aidé à *debugger* bien des problèmes avec le réacteur plasma et parce que tu n'hésites pas à partager ton expérience.

Merci aussi à Daniel. Tes souliers sont difficiles à chausser, mais tu as su me transmettre les connaissances nécessaires pour bien partir ce projet. J'espère que nous aurons encore l'occasion de collaborer dans le futur.

Un merci particulier à Gilles. C'est grâce à toi que le réacteur plasma est fonctionnel. Merci de toujours avoir trouvé le temps de me venir en aide malgré ton immense charge de travail.

Je tiens aussi à remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG) qui a financé une bonne partie de mes travaux.

Merci Jolanta, votre enthousiasme constant envers mes travaux m'a aidé à passer au travers des moments où je ne voyais plus comment avancer.

Et, selon la formule consacrée, le dernier mais non le moindre, un très gros merci à Ludvik. Merci de me faire confiance. Vous avez su m'apporter le soutien et l'encadrement nécessaires tout en me laissant la liberté d'explorer plusieurs voies de recherche parallèles.

RÉSUMÉ

Les filtres interférentiels à gradient d'indice possèdent certaines propriétés très difficiles à obtenir avec des filtres multicouches, comme l'élimination des harmoniques et des épaulements. De plus, les filtres à gradient d'indice diffusent moins la lumière et ont habituellement de meilleures propriétés mécaniques.

Malgré ces avantages, l'utilisation des filtres à gradient d'indice est beaucoup moins répandue que celle des filtres multicouches. Ce faible intérêt provient de deux problèmes importants qui limitent l'utilisation des filtres à gradient d'indice :

- la méthode de la transformée de Fourier, utilisée pour concevoir les filtres à gradient d'indice, est une méthode approximative et qui ne tient compte ni de la dispersion des propriétés optiques ni de l'absorption ;
- le monitoring des filtres à gradient d'indice est beaucoup plus compliqué que celui des filtres multicouches.

Je présente, dans ce mémoire, des solutions permettant de surmonter ces deux problèmes pour certains types de filtres à gradient d'indice.

La dispersion peut être considérée lors du design des filtres *rugates* multibandes en concevant tout d'abord séparément un filtre pour chacune de ces bandes, puis en utilisant les courbes de dispersion des matériaux pour ramener les différentes bandes à une longueur d'onde commune et en multipliant ensuite les profils d'indice. Un filtre à trois bandes conçu selon cette méthode a été fabriqué.

Je propose aussi, pour effectuer le monitoring des filtres *rugates*, d'utiliser les franges d'interférence situées hors de la bande de réflexion. Ces franges peuvent être modélisées comme s'il s'agissait d'une seule couche homogène et permettent d'obtenir, en temps réel, l'épaisseur optique du filtre en train de croître. Un filtre avec une bande centrée à 550 nm a été fabriqué avec cette technique.

Pour fabriquer les filtres à gradient d'indice, il faut aussi déposer des matériaux avec des profils d'indice bien contrôlés. Dans ce mémoire, je présente une étude des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fabriqués par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir du SiCl_4 et du TiCl_4 . Ces mélanges sont intéressants puisqu'ils possèdent une large gamme d'indice de réfraction. En effet, en utilisant un mélange approprié des précurseurs, il est possible d'obtenir des revêtements avec n'importe

quel indice de réfraction se situant entre 1.50, pour le SiO_2 , et 2.35, pour le TiO_2 , tout en conservant une faible absorption ($k < 10^{-4}$).

À l'aide d'une approche multitechnique impliquant la détection du recul élastique, la spectroscopie des photoélectrons stimulés par rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la diffraction des rayons X, je montre qu'un mélange de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ est une solution solide constituée d'une seule phase. Cette conclusion est supportée par les propriétés optiques des mélanges qui ne peuvent être expliquées par le modèle de milieu effectif de Bruggeman.

ABSTRACT

Graded-index optical interference filters offer some characteristics difficult to obtain with multilayer filters; this includes, in particular, elimination of harmonics and sidelobes. Furthermore, graded-index filters are less prone to scatter light and usually exhibit better mechanical performance.

In spite of these advantages, graded-index filters are less frequently used than multilayer filters. This is caused by two major problems that limit their application:

- the Fourier transform method, that is used to design graded-index filters, is only an approximative method and it accounts neither for the dispersion of the optical properties nor for the absorption;
- the monitoring of graded-index filters is much more complicated than that of multilayer filters.

In the present thesis, I suggest different solutions to overcome these two problems in particular situations.

We propose a method to include the dispersion in the design of multiband rugate filters. This approach is based on the design of a separate filter for each band. Then, material dispersion is used to express the design of all filters at a common wavelength. Finally, the index profiles are multiplied. As an example, two- and three-band filters designed with this method have been fabricated.

For monitoring the deposition of rugate filters, I propose to use the interference fringes outside of the rejection band to determine, in real-time, the optical thickness of the growing filter. An example is shown for a single-band rugate filter with a rejection band centered at 550 nm.

Fabrication of graded-index filters requires materials with a well controlled refractive index profile. In this thesis, I present a study of the properties of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition from SiCl_4 and TiCl_4 . These mixtures are interesting since they offer a wide range of refractive index values. Using an appropriate mixture of precursors, we can obtain materials with any index between 1.50, for SiO_2 , and 2.35, for TiO_2 , while the absorption remains low ($k < 10^{-4}$).

Using a multitechnique approach including elastic recoil detection, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction, I show that $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures are a single-phase solid-state solution. This conclusion is supported by the optical properties of the mixtures that cannot be explained by using the Bruggeman effective medium approximation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SYMBOLES	xvi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Définitions	2
1.2 Historique	2
1.3 Les revêtements optiques à l'École polytechnique	4
1.4 Objectifs	5
1.5 Plan du mémoire	5
CHAPITRE 2 : BASES THÉORIQUES	7
2.1 Bases	7
2.2 Réflexion et transmission par une interface	10
2.3 Réflexion et transmission par une couche mince	13
2.4 Réflexion par un filtre optique : équation de Riccati	14
2.5 Réflexion et transmission par un filtre optique : méthode matricielle	15
2.6 Irradiance	18
2.7 Problème inverse et approche par la transformée de Fourier	20
2.8 Filtres <i>rugates</i>	23
2.9 Considérations particulières relatives au calcul des propriétés optiques des filtres à gradient d'indice	26

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	29
3.1 Réacteur plasma	29
3.2 Méthodes de caractérisation optique et de monitoring	31
3.2.1 Spectrophotométrie	31
3.2.2 Ellipsométrie	32
3.2.3 Ellipsométrie <i>in situ</i>	33
3.3 Autres méthodes de caractérisation	37
CHAPITRE 4 : MÉLANGES DE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	38
4.1 Article soumis au <i>Journal of Vacuum Science and Technology A</i> : Microstructure of plasma-deposited $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ optical films	38
4.1.1 Abstract	40
4.1.2 Introduction	40
4.1.3 Experimental methodology	42
4.1.4 Results and discussion	44
4.1.5 Conclusions	57
4.1.6 Acknowledgments	57
4.2 Dispersion des propriétés optiques des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	58
CHAPITRE 5 : FABRICATION DE FILTRES	60
5.1 Fabrication de filtres à gradient d'indice et comparaison avec des filtres multicouches	60
5.2 Article publié dans <i>Applied Optics</i> : Design and plasma deposition of dispersion-corrected multiband rugate filters	67
5.2.1 Abstract	69
5.2.2 Introduction	69
5.2.3 Experimental methodology	70
5.2.4 Rugate filter design	71
5.2.5 Experimental results and discussion	78
5.2.6 Conclusion	82
5.2.7 Acknowledgments	82
5.3 Monitoring	83
5.3.1 Fabrication d'un filtre Fabry-Pérot	83

5.3.2	Interface virtuelle généralisée (GVI)	86
5.3.3	Monitoring de certains filtres <i>rugates</i>	88

CHAPITRE 6 :SYNTHÈSE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 91

6.1	Synthèse des principaux résultats	91
6.2	Perspectives	92

BIBLIOGRAPHIE 94

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Composition of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures determined from XPS spectra.	49
4.2	FWHM of peaks from the XPS spectra of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures. . .	50
5.1	Design d'un filtre Fabry-Pérot et résultats expérimentaux obtenus par ellipsométrie <i>in situ</i>	84

LISTE DES FIGURES

2.1	Réfraction et réflexion d'une onde lumineuse.	10
2.2	Réfraction et réflexion d'une onde lumineuse à incidence oblique. . .	12
2.3	Réflexions multiples dans une couche mince.	13
2.4	Profil d'indice et spectre de transmission d'un empilement de quarts d'onde et de <i>rugates</i>	24
2.5	Transformation d'un profil d'indice en une série de couches minces .	27
3.1	Schéma du réacteur plasma.	30
3.2	Profil d'indice d'un filtre <i>rugate</i> apodisé.	35
3.3	Comparaison du spectre de transmission et ellipsométrique d'un filtre <i>rugate</i> et d'une couche homogène du même indice moyen. . . .	36
4.1	Effect of the relative gas phase partial pressures of SiCl_4 and TiCl_4 on the relative stoichiometric ratio in the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ materials. . . .	45
4.2	Effect of the composition on the index of refraction at 550 nm	45
4.3	Index profile of a sample graded-index coating, and its ERD compo- sitional depth profile.	48
4.4	High resolution XPS spectra of SiO_2 , TiO_2 , and selected $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures.	49
4.5	Normalized FTIR spectra of SiO_2 , TiO_2 and selected $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures.	52
4.6	Example of an IR absorption spectrum for a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture with $n = 1.56$, fitted with four peaks.	54
4.7	Effect of the Ti concentration ratio on the area of the Si-O-Si asym- metric stretching peaks and the Si-O-Ti stretching peak.	54
4.8	XRD spectra of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures after annealing for 4 hours at 400 °C.	56
4.9	FTIR spectra of a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture with $n = 2.08$ as deposited and after annealing for 4 hours at 400 °C.	56
4.10	Dispersion de l'indice de réfraction des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. . .	58

4.11	Largeur de la bande interdite de certains mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.	59
5.1	Profil d'indice de filtres <i>rugates</i> et d'empilements de quarts d'onde équivalents.	61
5.2	Profil de composition d'un filtre <i>rugate</i> de 2 périodes.	62
5.3	Spectre de transmission d'un filtre <i>rugate</i> montrant deux petites harmoniques.	63
5.4	Spectre de transmission de filtres <i>rugates</i> et d'empilements de quarts d'onde équivalents.	64
5.5	Réflexion diffuse de filtres <i>rugates</i> et d'empilements de quarts d'onde équivalents.	66
5.6	Variation of the refractive index dispersion as a function of working gas composition during the plasma-deposition of SiO_xN_y and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.	72
5.7	Deposition rate as a function of working gas composition during the plasma-deposition of SiO_xN_y and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.	73
5.8	Calculated reflectance spectra of an inhomogeneous optical filter designed with the inverse-Fourier transform method.	75
5.9	Schematic representation of the design $n(x)$ of a two-band rugate filter.	76
5.10	Example of the application of the design approach described in Fig. 5.9 applied to a triple-band rugate filter, using a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture.	79
5.11	Example of plasma-deposited dispersion-corrected double-band rugate filters using SiO_xN_y .	80
5.12	Example of plasma-deposited dispersion-corrected triple-band rugate filter fabricated on glass using $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures.	81
5.13	Transmission d'un filtre Fabry-Pérot.	85
5.14	Design d'un filtre <i>rugate</i> apodisé et profil d'indice obtenu par GVI.	87
5.15	Spectre de réflexion d'un filtre <i>rugate</i> apodisé et prédiction à partir le profil déterminé par GVI.	88

5.16 Spectre de transmission de trois filtres fabriqués à l'aide de la méthode de monitoring pour les filtres <i>rugates</i>	89
5.17 Facteur de correction lors du monitoring d'un filtre rugate.	90

LISTE DES SYMBOLES

A	coefficient d'absorption en irradiance
A	aire d'une bande d'absorption infrarouge
$\vec{B}$	densité de flux magnétique
B, C	champs électrique et magnétique normalisés
c	vitesse de la lumière dans le vide
$\vec{D}$	densité de flux électrique
d	épaisseur d'une couche
$\vec{E}, E$	champ électrique, son amplitude
E_G	largeur de la bande interdite
f	fraction volumique d'un mélange
$\vec{H}, H$	champ magnétique, son amplitude
$I_0()$	fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro
$\vec{I}, I$	irradiance, son amplitude
$\vec{j}$	densité de courant électrique
k	partie imaginaire de l'indice de réfraction
N	indice de réfraction
n	partie réelle de l'indice de réfraction
n_m	indice de réfraction moyen d'un filtre à gradient d'indice
n_m	indice de réfraction du milieu d'incidence
$n_{\min}, n_{\max}$	indices de réfraction minimum et maximum d'un filtre à gradient d'indice
P	probabilité de trouver un lien chimique dans un matériau
Q	fonction d'amplitude utilisée lors du design par la méthode de la transformée de Fourier
R	coefficient de réflexion en irradiance
$\text{Re}()$	partie réelle
r	coefficient de réflexion en amplitude
r_D	taux de dépôt
r_s, r_p	coefficient de réflexion en amplitude pour les polarisations s et p

$\vec{S}$	vecteur de Poynting
$\hat{s}$	direction de propagation de l'onde électromagnétique
T	coefficient de transmission en irradiance
T_s	température du substrat
t	coefficient de transmission en amplitude
$W(0)$	composant continu de la transformée de Fourier de la fonction d'apodisation
$w()$	fonction d'apodisation
V_B	potentiel d'autopolarisation
v	vitesse de propagation de l'onde électromagnétique
x	double distance optique
x	rapport de concentration de deux matériaux
Y	admittance du vide
y	admittance
z	distance géométrique dans la direction perpendiculaire au filtre optique
β	paramètre contrôlant l'apodisation
Δ	variable ellipsométrique représentant le changement du déphasage entre les polarisations s et p lors de la réflexion
ε	permittivité
ε_0	permittivité du vide
ε_r	permittivité relative
η	pseudo-indice de réfraction à incidence oblique
θ	angle de propagation par rapport à la normale au filtre
λ	longueur d'onde
μ	perméabilité
ρ	densité de charge électrique
ρ	rapport des coefficient de réflexion
σ	nombre d'onde
σ	conductivité
σ_r	conductivité relative
σ_0	conductivité du vide

ϕ	déphasage
Ψ	fonction de déphasage utilisée lors du design par la méthode de la transformée de Fourier
Ψ	variable ellipsométrique représentant le changement du rapport des amplitudes des polarisations s et p lors de la réflexion
ω	pulsation d'une onde

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le domaine des télécommunications ayant causée l'euphorie, puis la désolation sur le marché boursier mondial, les filtres optiques interférentiels ont été sous les feux de la rampe durant les années 1990. Bien que la bulle technologique des années 1990 soit maintenant éclatée et que nous ne reverrons probablement plus jamais un tel boum dans l'utilisation des filtres optiques interférentiels, ce champ d'activité n'est pas mort, loin de là.

Le domaine des télécommunications continue d'être un moteur important du domaine des filtres interférentiels. La recherche continue d'y être active pour produire à moindre coût des produits pour des clients qui connaissent maintenant leurs besoins et leurs moyens réels. Les spécifications extrêmement exigeantes des télécommunications ont aussi permis le perfectionnement des techniques de fabrication, ce qui se répercute dans tous le domaine des filtres interférentiels.

Ces développements récents encouragent les chercheurs à revisiter des domaines traditionnels et à développer des designs de plus en plus perfectionnés. On peut, par exemple, penser aux travaux récents de Dobrowolski et ses collaborateurs sur les filtres antireflets [1].

Les filtres interférentiels trouvent aussi plusieurs nouvelles applications. Par exemple, ils sont essentiels à l'implantation des systèmes de lithographie dans l'ultraviolet lointain qui sont actuellement développés pour les prochaines générations de dispositifs à semi-conducteurs. Cette application s'est développée très rapidement, à preuve : elle était totalement absente de la conférence Optical Interference Coatings de 1998 alors qu'à la conférence suivante, en 2001, il y avait 16 présentations sur ce sujet. On peut s'attendre à voir encore plus de présentations sur ce sujet lors de la prochaine conférence en 2004.

Enfin, les filtres optiques interférentiels occupent aussi une place de plus en plus importante dans la vie quotidienne. On n'a qu'à penser aux filtres antireflets présents sur les lunettes et autres appareils optiques et aux dispositifs anti-falsification qui ornent maintenant les billets de banque d'un grand nombre de pays.

1.1 Définitions

Avant de continuer, il est nécessaire de mettre en place quelques définitions pour m'assurer que nous sommes sur la même longueur d'onde. Les filtres optiques interférentiels sont des dispositifs optiques dans lesquels des couches d'épaisseurs comparables à la longueur d'onde de la lumière entraînent des effets d'interférence permettant de contrôler la transmission et la réflexion de la lumière.

Les filtres interférentiels sont habituellement fabriqués par l'empilement de plusieurs couches à l'intérieur desquelles l'indice de réfraction est constant. On parle alors de filtre multicouche et de couche homogène.

Lorsque l'indice n'est pas constant à l'intérieur des couches, on dit qu'elles sont inhomogènes. Si les couches sont intentionnellement inhomogènes et que cette inhomogénéité est à la base des propriétés du filtre, on parle de filtre inhomogène ou de filtre à gradient d'indice. Je préfère le second terme qui permet de bien faire la distinction entre les inhomogénéités intentionnelles et celles qui ne le sont pas, c'est donc celui que j'utilise dans ce mémoire.

Les filtres *rugates*¹ sont des filtres à gradient d'indice dans lesquels le profil d'indice est une fonction sinusoïdale modulée. Plusieurs auteurs utilisent le terme *rugate* pour n'importe quelle type de filtre à gradient d'indice, ce que j'évite dans ce mémoire.

1.2 Historique

L'intérêt pour les filtres à gradient d'indice remonte presque au même moment que celui pour les filtres interférentiels. Cet intérêt fut d'abord motivé par la présence de propriétés optiques difficiles à expliquer par des couches homogènes. Lorenz proposa, en 1860, la présence d'une très mince couche de transition à la surface des matériaux dans laquelle l'indice varie linéairement de l'indice du matériau à celui de l'air pour expliquer une diminution de la réflexion [2]. Bauer alla plus loin en suggérant, en 1934, la présence d'inhomogénéités à l'intérieur de certaines couches pour expliquer des déviations dans leur spectre de réflexion [3].

¹Il n'y a pas de traduction généralement acceptée pour *rugate*, j'ai donc décidé d'utiliser le terme anglais.

Rapidement, certains ont vu que l'utilisation intentionnelle de couches inhomogènes permet d'obtenir des propriétés optiques intéressantes, bien qu'il n'existait pas à cette époque de façon de les fabriquer. C'est ainsi que, en 1880, Rayleigh étudia la possibilité d'éliminer la réflexion entre deux matériaux d'indices de réfraction différent en utilisant une couche avec un profil d'indice continu allant de l'indice du premier matériau à celui du second [4]. En 1912, il proposa même un développement mathématique permettant de trouver le profil optimal pour cette couche de transition en éliminant les réflexions internes dans la couche [5], reproduisant un développement mathématique de Liouville [6] habituellement appelé méthode de Wentzel-Kramers-Brillouin-Jeffries (WKBJ).

Dans les années 1960, il y eut une vague d'intérêt pour les filtres à gradient d'indice avec le développement de techniques de contrôle permettant la coévaporation de deux ou plusieurs matériaux et la fabrication de couches à profils d'indice déterminés. Cette période est bien résumée par Jacobsson dans deux excellents articles de revue [7, 8].

Cet intérêt fut renouvelé dans les années 1980 et le début des années 1990 avec le développement d'ordinateurs de plus en plus puissants et abordables permettant d'effectuer le design de filtres à gradient d'indice à partir de la méthode de la transformée de Fourier développée par Delano [9] et Sossi [10–12], puis popularisée par Dobrowolski et son équipe [13–15]. C'est à la même époque que sont apparus les filtres antireflets quintiques (très similaires au design suggéré un siècle plus tôt par Rayleigh) et les filtres *rugates*, tous deux présentés par Southwell [16, 17].

L'intérêt pour les filtres à gradient d'indice s'est essouffé au cours des dernières années. À mon avis, ce manque d'intérêt est principalement dû à la difficulté de fabriquer les filtres à gradient d'indice. En effet, les filtres possèdent des propriétés très difficiles à obtenir avec des filtres multicouches dont l'élimination des harmoniques et des épaulements (*sidelobes*) [18, 19] et permettent aussi de diminuer la diffusion de la lumière et d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [20, 21]. Cependant, les filtres à gradient d'indice sont plus difficiles à fabriquer que les filtres multicouches. Les problèmes liés au contrôle précis du mélange de deux matériaux, qui bloquaient le développement de ce domaine jusque dans les années 1960, ont été résolus, mais nous sommes aujourd'hui confrontés à d'autres problèmes importants.

Premièrement, les outils de design des filtres à gradient d'indice, basés sur la méthode de la transformée de Fourier, comportent des limitations importantes liées au caractère approximatif de cette méthode et au fait qu'elle ne permet pas de considérer la dispersion des propriétés optiques des matériaux et l'absorption. La méthode de la transformée de Fourier ne peut donc compétitionner avec les méthodes très puissantes, comme la méthode *needle* développée par Tikhonravov [22], qui sont aujourd'hui utilisées pour faire le design des filtres multicouches.

Deuxièmement, les techniques de monitoring, qui sont bien développées pour les filtres multicouches, font grandement défaut pour les filtres à gradient d'indice. Ainsi, même lorsqu'un design approprié est trouvé, il n'est pas possible de le réaliser de façon reproductible.

1.3 Les revêtements optiques à l'École polytechnique

Notre laboratoire a une grande expérience de l'utilisation du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD²) pour la fabrication de plusieurs type de revêtements, dont les filtres interférentiels [23]. Des filtres à gradient d'indice ont été fabriqués à partir de plusieurs mélanges de matériaux. Daniel Poitras a utilisé des mélanges d'oxyde de silicium (SiO_2) et de nitrure de silicium ($\text{SiN}_{1.3}$) [24, 25]. Richard Vernhes travaille actuellement sur la fabrication de filtres à gradient d'indice avec du nitrure de silicium (SiN_x) de densité variable [26].

Dans le premier cas, il est possible d'obtenir des matériaux d'indice de réfraction à 550 nm entre 1.50 pour le SiO_2 et 1.90 pour le $\text{SiN}_{1.3}$. Il s'agit d'une gamme d'indice assez restreinte et, par conséquent, il est nécessaire de déposer des filtres avec un grand nombre de périodes pour obtenir les propriétés spectrales désirées.

Dans le deuxième cas, la gamme d'indice va de 1.6 à 2.9, une plage très grande. Cependant, les matériaux d'indice plus élevé que 2.0 sont riches en silicium et absorbent donc dans le visible, ce qui limite leur utilisation. Ces matériaux pourraient, par contre, être intéressants pour des applications dans l'infrarouge. De plus,

²Les acronymes anglais sont utilisés pour éviter de dérouter les lecteurs (et l'auteur) qui y sont habitués.

puisque ces matériaux sont basés sur une variation de la compacité, ils sont très sensibles à l'humidité ambiante qui peut remplir les pores d'eau et changer leur indice de réfraction et également en affecter les propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques des revêtements optiques constituent d'ailleurs une activité importante du laboratoire. Les travaux de Marc-André Raymond sont axés sur la méthodologie de la mesure des propriétés mécaniques et tribologiques [27]. Un travail important a aussi été effectué pour évaluer systématiquement les propriétés mécaniques des matériaux fabriqués par différentes techniques [28].

Depuis quelques années, nous développons aussi de nouveaux matériaux d'indice élevé dont le TiO_2 , qui possède un indice de réfraction d'environ 2.35 à 550 nm [29], le Ta_2O_5 et le Nb_2O_5 .

1.4 Objectifs

Notre laboratoire possédant déjà une expérience dans le dépôt du SiO_2 et du TiO_2 , l'étape logique suivante était de mélanger les deux matériaux pour obtenir des mélanges possédant une large gamme d'indices de réfraction. Le premier objectif que j'ai poursuivi, au cours de ma maîtrise, était donc de déposer des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et d'étudier leurs propriétés.

De plus, j'ai cherché à résoudre certains des problèmes liés à l'utilisation des filtres à gradient d'indice identifiés dans la section 1.2. En particulier, j'ai tenté de :

- développer une ou des méthodes permettant de tenir compte de la dispersion des propriétés optiques des matériaux lors du design de filtres à gradient d'indice ;
- développer une ou des méthodes de monitoring pour les filtres à gradient d'indice.

1.5 Plan du mémoire

Après cette introduction, je présente, au chapitre 2, quelques éléments théoriques relatifs aux filtres interférentiels. Cette présentation a pour but de m'assurer que les lecteurs comprennent bien les propriétés des filtres à gradient d'indice ainsi que les difficultés relatives à leur design. Je présente aussi, dans le même chapitre,

les filtres *rugates* qui sont les filtres à gradient d'indice les plus connus.

Le système expérimental que j'ai utilisé pour la fabrication des filtres est présenté au chapitre 3. Dans le même chapitre, je présente les techniques de caractérisation qui ont servi à étudier les échantillons et les méthodes de monitoring utilisées lors de la fabrication des filtres, dont une méthode que j'ai développée pour le monitoring de certains filtres *rugates*.

Les propriétés optiques et la microstructure des mélanges $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sont présentées au chapitre 4.

Dans le chapitre 5, je présente tout d'abord quelques filtres multicouches et à gradient d'indice fabriqués avec des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et je compare leurs propriétés. Je présente ensuite un article publié dans *Applied Optics* montrant une technique que Daniel Poitras et moi avons développée pour faire le design de filtres *rugates* multibandes tout en tenant compte de la dispersion. Cet article montre aussi un exemple d'un tel filtre que j'ai fabriqué avec des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Je présente enfin quelques résultats que j'ai obtenus avec le monitoring de la fabrication de filtres interférentiels. En particulier, je montre les résultats obtenus avec la nouvelle méthode de monitoring que j'ai développée.

Finalement, dans le chapitre de conclusions, je fais une synthèse des principaux résultats que j'ai obtenus et je présente le travail qu'il reste à accomplir et des suggestions d'avenues à explorer.

CHAPITRE 2

BASES THÉORIQUES

Dans ce chapitre, je présente différentes méthodes permettant de calculer la réponse optique d'un système de couches minces et j'établis l'équivalence entre elles. Je présente aussi la méthode de la transformée de Fourier, permettant de faire le design des filtres à gradient d'indice et d'en comprendre plusieurs propriétés. Pour bien saisir les subtilités de ces méthodes, il est intéressant de les développer à partir de la base de l'électromagnétisme, c'est-à-dire des équations de Maxwell. Cependant, puisque ce développement est bien connu et ne constitue pas le point central de mon travail, de nombreuses étapes seront éludées; j'invite les lecteurs intéressés à approfondir le sujet à consulter les ouvrages de Macleod [30] ou de Born et Wolf [31].

2.1 Bases

La lumière voyageant dans un matériau est une onde électromagnétique constituée d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{H}$. Ces champs sont gouvernés par les équations de Maxwell,

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.4)$$

où $\vec{D}$ et $\vec{B}$ sont les densités de flux électrique et magnétique, $\vec{j}$ est la densité de courant électrique et ρ est la densité de charge électrique; t est le temps.

Dans un matériau isotrope et linéaire,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (2.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad (2.6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (2.7)$$

où σ , ε et μ sont, respectivement, la conductivité, la permittivité et la perméabilité du matériau. On utilise habituellement la permittivité et la perméabilité relatives, $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ et $\mu_r = \mu/\mu_0$, où ε_0 et μ_0 sont la permittivité et la perméabilité du vide.

En combinant ces équations, il est possible d'obtenir une équation dépendant uniquement d'un des champs. Pour le champ électrique,

$$\nabla^2 \vec{E} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (2.8)$$

Cette équation accepte une solution harmonique de la forme

$$\vec{E} = E e^{i\omega(t-z/v)}, \quad (2.9)$$

si

$$\frac{c^2}{v^2} = \varepsilon_r \mu_r - i \frac{\mu_r \sigma}{\omega \varepsilon_0},$$

où E est l'amplitude du champ électrique, ω est la pulsation de l'onde, v sa vitesse de propagation dans la direction z et $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ est la vitesse de la lumière dans le vide.

Cette équation nous amène à définir l'indice de réfraction d'un matériau,

$$N = \frac{c}{v} = n - ik, \quad (2.10)$$

où n et k sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction. En utilisant N au lieu de v l'équation 2.9 devient

$$\vec{E} = E e^{i[\omega t - (2\pi N/\lambda)z]} = E e^{-(2\pi k/\lambda)z} e^{i[\omega t - (2\pi n/\lambda)z]}, \quad (2.11)$$

où $\lambda = 2\pi c/\omega$ est la longueur d'onde dans le vide. En observant cette équation, on remarque que le changement de phase que subit l'onde lorsqu'elle traverse une épaisseur z du matériau est égal à celui subi lorsque l'onde traverse une distance

nz dans le vide, on appelle donc nz la distance optique. On voit aussi que, si $k > 0$, l'amplitude de $\vec{E}$ diminue; k exprime donc l'absorption dans le matériau.

Par abus, on dit souvent que n est l'indice de réfraction du matériau puisqu'en optique on s'intéresse surtout aux matériaux transparents pour lesquels k est pratiquement nul. De plus, aux fréquences optiques, les phénomènes magnétiques sont négligeables et $\mu_r = 1$. Dans ce cas, $n = \sqrt{\epsilon_r}$.

Considérons maintenant une onde constituée d'un champ électrique

$$\vec{E} = E e^{i[\omega t - (2\pi N/\lambda)(\alpha x + \beta y + \gamma z)]}$$

et d'un champ magnétique de forme similaire se propageant dans la direction

$$\hat{s} = \alpha \hat{i} + \beta \hat{j} + \gamma \hat{k}.$$

Lorsqu'on insère cette solution dans l'équation

$$\nabla \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t},$$

obtenue des équations 2.1, 2.5 et 2.6, on trouve, après quelques manipulations algébriques,

$$\hat{s} \times \vec{H} = -\frac{N}{c\mu} \vec{E}.$$

De manière similaire, on trouve que

$$\frac{N}{c\mu} \hat{s} \times \vec{E} = \vec{H}.$$

Ces deux équations montrent clairement que $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont mutuellement perpendiculaires, et tous deux dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Ces relations nous amènent aussi à définir l'admittance caractéristique d'un matériau,

$$y = \frac{H}{E} = \frac{N}{c\mu}. \quad (2.12)$$

Dans le vide, l'admittance est donnée par

$$Y = \sqrt{\epsilon_0/\mu_0}. \quad (2.13)$$

Dans un matériau, si $\mu_r = 1$,

$$y = NY. \quad (2.14)$$

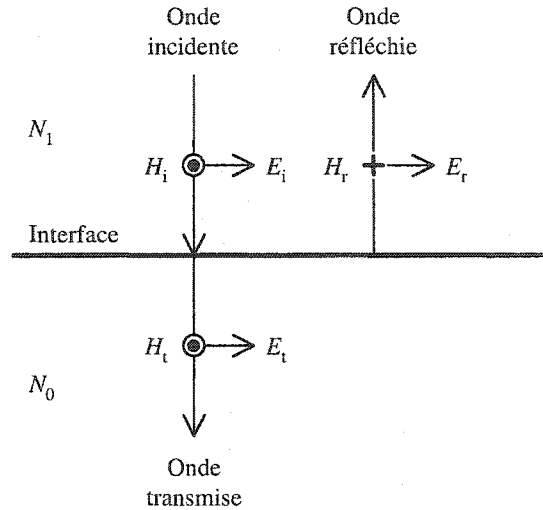


Figure 2.1 – Réfraction et réflexion d'une onde lumineuse.

2.2 Réflexion et transmission par une interface

Attardons nous maintenant à l'interface entre deux matériaux. L'utilisation des équations 2.3 et 2.4 ainsi que du théorème de Gauss sur un petit volume incluant une section de l'interface permet de montrer que, en l'absence de charges à l'interface, les composantes normales à l'interface de $\vec{D}$ et $\vec{B}$ sont continues. De plus, l'utilisation des équations 2.1 et 2.2 sur un contour entourant un segment de l'interface permet de montrer que, en l'absence de courant de surface, les composantes tangentielles à l'interface de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont continues.

Pour des raisons de simplicité, voyons, tout d'abord, le cas d'une onde arrivant sur l'interface entre un matériau d'indice N_1 et un matériau d'indice N_0 à incidence normale, tel qu'illustré à la figure 2.1. Il est bien connu (et démontrable) qu'une partie de l'onde sera transmise et une partie sera réfléchie. Puisque les champs électrique et magnétique sont tous deux tangentiels à l'interface et donc continus à cette interface,

$$E_i + E_r = E_t \quad (2.15)$$

et

$$H_i - H_r = H_t. \quad (2.16)$$

Le signe $-$ dans l'équation des champs magnétiques provient de la convention de direction des champs montré à la figure 2.1 permettant de conserver un système d'axe direct avant et après la réflexion. En utilisant l'admittance, on peut exprimer l'équation des champs magnétiques par

$$y_1 E_i - y_1 E_r = y_0 E_t. \quad (2.17)$$

où y_0 et y_1 sont, respectivement, l'impédance du milieu d'incidence et celle du milieu de sortie. On peut simplifier ces équations pour éliminer E_r ou E_t et utiliser l'équation 2.14 pour obtenir le coefficient de réflexion

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{y_1 - y_0}{y_1 + y_0} = \frac{N_1 - N_0}{N_1 + N_0} \quad (2.18)$$

et le coefficient de transmission

$$t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2y_1}{y_1 + y_0} = \frac{2N_1}{N_1 + N_0} \quad (2.19)$$

qui sont appelés les coefficients de Fresnel.

Voyons maintenant comment adapter ces résultats aux ondes à incidence obliques. Dans ce cas, comme le montre la figure 2.2, les trois faisceaux et la normale à l'interface sont tous dans un même plan appelé plan d'incidence. Rappelons aussi, sans le démontrer, que l'angle d'incidence, θ_i , et l'angle de réflexion, θ_r , sont égaux, et que l'angle d'incidence et l'angle de transmission, θ_t , sont reliés par l'équation de Snell-Descartes,

$$N_1 \sin \theta_i = N_0 \sin \theta_t. \quad (2.20)$$

À incidence oblique, il faut tenir compte de l'état de polarisation de la lumière. Pour simplifier le formalisme mathématique, on peut diviser l'onde en deux composantes, la composante s pour laquelle $\vec{E}$ est perpendiculaire au plan d'incidence et la composante p pour laquelle $\vec{E}$ est dans le plan d'incidence. Toutes les polarisations peuvent s'exprimer comme une somme de ces deux polarisations.

$\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont projetés sur l'interface pour ne retenir que la composante tangentielle à l'interface. Dans le cas de la polarisation s, $\vec{E}$ est, par définition, tangentiel

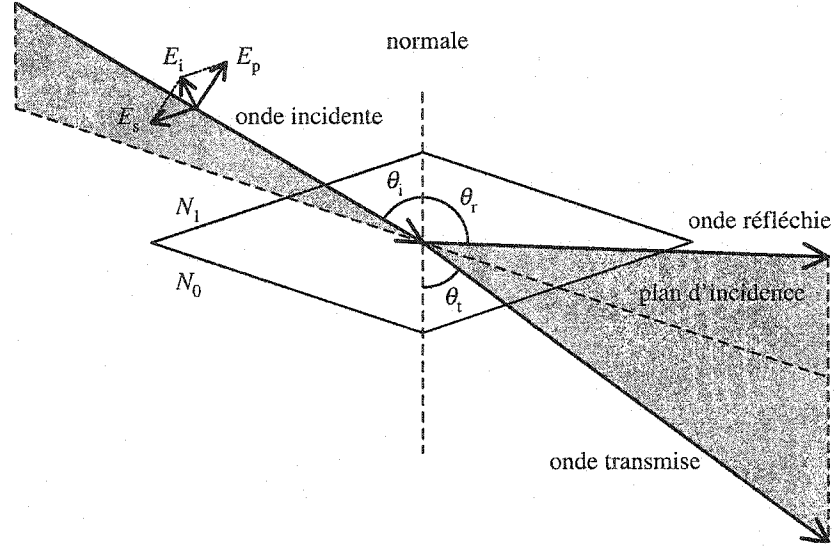


Figure 2.2 – Réfraction et réflexion d'une onde lumineuse à incidence oblique.

à l'interface et la composante tangentielle de $\vec{H}$ est $\vec{H} \cos \theta_j$, où θ_j est l'angle que fait le faisceau dans le matériau j . Dans le cas de la polarisation p, la composante tangentielle de $\vec{E}$ est $\vec{E} \cos \theta_j$ alors que $\vec{H}$ est tangentiel à l'interface par définition.

Comme la composante tangentielle de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ est continue à l'interface, on peut procéder similairement au cas à incidence normale et on obtient

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{y_1 \cos \theta_1 - y_0 \cos \theta_0}{y_1 \cos \theta_1 + y_0 \cos \theta_0}, \\ r_p &= \frac{y_1 / \cos \theta_1 - y_0 / \cos \theta_0}{y_1 / \cos \theta_1 + y_0 / \cos \theta_0}, \\ t_s &= \frac{2y_1 \cos \theta_1}{y_1 \cos \theta_1 + y_0 \cos \theta_0} \quad \text{et} \\ t_p &= \frac{2y_1 / \cos \theta_1}{y_1 / \cos \theta_1 + y_0 / \cos \theta_0}. \end{aligned}$$

Ces coefficients peuvent être exprimés par des équations identiques à celles pour l'incidence normale,

$$r = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_1 + \eta_0} \quad \text{et} \quad t = \frac{2\eta_1}{\eta_1 + \eta_0}, \quad (2.21)$$

en faisant intervenir les pseudo-indices,

$$\eta_j = N_j \cos \theta_j \quad (2.22)$$

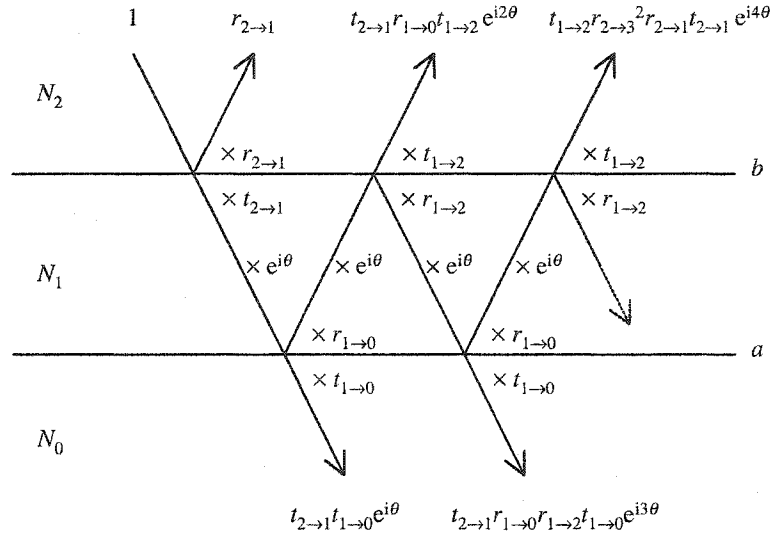


Figure 2.3 – Réflexions multiples dans une couche mince.

pour la polarisation s et

$$\eta_j = N_j / \cos \theta_j \quad (2.23)$$

pour la polarisation p.

2.3 Réflexion et transmission par une couche mince

Voyons maintenant ce qui se produit dans le cas d'un filtre optique dans lequel il y a plus d'une interface. On peut commencer par le cas illustré à la figure 2.3 d'une seule couche d'indice N_1 et d'épaisseur d , sur un substrat semi-infini d'indice N_0 et avec un milieu d'incidence d'indice N_2 . Il faut alors tenir compte des réflexions multiples aux deux interfaces. La réflexion et la transmission à chaque interface et dans les deux directions, si nécessaire, sont

$$\begin{aligned} r_{2 \rightarrow 1} &= \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + \eta_1}, & t_{2 \rightarrow 1} &= \frac{2\eta_2}{\eta_2 + \eta_1}, \\ r_{1 \rightarrow 2} &= \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} = -r_{2 \rightarrow 1}, & t_{1 \rightarrow 2} &= \frac{2\eta_1}{\eta_1 + \eta_2}, \\ r_{1 \rightarrow 0} &= \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_1 + \eta_0} & \text{et} & \quad t_{1 \rightarrow 0} = \frac{2\eta_1}{\eta_1 + \eta_0}. \end{aligned}$$

De plus, à chaque passage dans la couche, le faisceau subit un déphasage. En définissant comme 2ϕ le déphasage entre deux faisceaux réfléchis ou transmis successifs, on trouve que

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} N_1 d \cos \theta_1. \quad (2.24)$$

La somme des réflexions,

$$r = r_{2 \rightarrow 1} + t_{2 \rightarrow 1} r_{1 \rightarrow 0} t_{1 \rightarrow 2} e^{i2\phi} + t_{2 \rightarrow 1} r_{1 \rightarrow 0}^2 r_{1 \rightarrow 2} t_{1 \rightarrow 2} e^{i4\phi} + t_{2 \rightarrow 1} r_{1 \rightarrow 0}^3 r_{1 \rightarrow 2}^2 t_{1 \rightarrow 2} e^{i6\phi} + \dots,$$

est, à l'exception du premier terme, une série géométrique et peut se simplifier par

$$r = \frac{r_{2 \rightarrow 1} + r_{1 \rightarrow 0} e^{i2\phi}}{1 + r_{2 \rightarrow 1} r_{1 \rightarrow 0} e^{i2\phi}}. \quad (2.25)$$

De la même manière, on trouve que

$$t = \frac{t_{2 \rightarrow 1} t_{1 \rightarrow 0} e^{i\phi}}{1 + r_{2 \rightarrow 1} r_{1 \rightarrow 0} e^{i2\phi}}. \quad (2.26)$$

2.4 Réflexion par un filtre optique : équation de Riccati

Allons une étape plus loin en déterminant la réflexion et la transmission par un ensemble de q couches minces superposées d'indices N_j et d'épaisseurs d_j , composant un filtre optique. Pour ce faire, on peut appliquer récursivement l'équation 2.25 à partir du substrat, d'indice N_0 , jusqu'au milieu d'incidence, d'indice N_{q+1} .

Pour chaque couche, on remplace le coefficient de réflexion de l'interface substrat/couche par celui de l'ensemble des couches sous-jacentes et on considère la couche suivante comme le milieu d'incidence. On obtient ainsi l'équation de Riccati [32],

$$r_j = \frac{r_{j+1 \rightarrow j} + r_{j-1} e^{2i\phi_j}}{1 + r_{j+1 \rightarrow j} r_{j-1} e^{2i\phi_j}}, \quad (2.27)$$

où r_j est le coefficient de réflexion de l'ensemble des couches du substrat à la couche j , r_{j-1} est le coefficient de réflexion de l'ensemble des couches du substrat jusqu'à la couche précédente, $r_{j+1 \rightarrow j}$ est le coefficient de réflexion de Fresnel à l'interface entre la couche j et la couche $j+1$ et $\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j$ est le déphasage dans la couche j . Les θ_j peuvent être obtenus en appliquant l'équation de Snell-Descartes à chaque interface ; on remarque que $N_j \sin \theta_j$ est constant.

Voyons maintenant comment adapter cette équation à un profil d'indice continu $N(z)$. Pour ce faire, considérons tout d'abord un petit segment du profil d'indice comme s'il s'agissait d'une couche homogène d'épaisseur Δz , l'équation de Riccati devient

$$r(z) = \frac{\tilde{r}(z) + r(z - \Delta z) \exp \left[2i \frac{2\pi}{\lambda} N(z) \Delta z \cos \theta(z) \right]}{1 + \tilde{r}(z) r(z - \Delta z) \exp \left[2i \frac{2\pi}{\lambda} N(z) \Delta z \cos \theta(z) \right]},$$

où

$$\tilde{r}(z) = \frac{\eta(z) - \eta(z - \Delta z)}{\eta(z) + \eta(z - \Delta z)}$$

est le coefficient de réflexion de Fresnel. Lorsque Δz tend vers 0,

$$\begin{aligned} \tilde{r}(z) &\approx \frac{1}{2\eta(z)} \frac{d\eta(z)}{dz} \Delta z, \\ \exp \left[2i \frac{2\pi}{\lambda} N(z) \Delta z \cos \theta(z) \right] &\approx 1 + i \frac{4\pi}{\lambda} N(z) \cos \theta(z) \Delta z \quad \text{et} \\ r(z) &\approx r(z - \Delta z) + \frac{dr(z)}{dz} \Delta z. \end{aligned}$$

En ne conservant que les termes de premier ordre en Δz , on peut écrire l'équation de Riccati sous la forme

$$\frac{dr(z)}{dz} = i \frac{4\pi}{\lambda} N(z) \cos \theta(z) r(z) + \frac{1}{2\eta(z)} [1 - r^2(z)] \frac{d\eta(z)}{dz}. \quad (2.28)$$

L'équation de Riccati est très efficace pour calculer r ; elle est plus rapide que la méthode matricielle, habituellement utilisée, que je présente à la section suivante. Cependant, elle ne permet pas de calculer t . Bien qu'il soit possible de développer une équation similaire pour t , il est plus rapide d'utiliser la méthode matricielle pour calculer à la fois r et t , ce qui explique qu'on préfère habituellement cette dernière. L'intérêt de l'équation de Riccati réside plutôt dans le développement de la méthode de la transformée de Fourier qui je présente plus loin.

2.5 Réflexion et transmission par un filtre optique : méthode matricielle

Je présente maintenant une approche dans laquelle chaque couche est représentée par une matrice 2×2 . Cette approche a été inventée par Abelès [33], mais je suis plutôt le développement présenté par Macleod [30].

Nous avons déjà vu que la partie tangentielle à l'interface de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ est continue aux interfaces. Cherchons maintenant à établir une relation entre la partie tangentielle de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ aux interfaces a et b, illustrées à la figure 2.3. Revenons aux équations 2.15 et 2.17 en faisant intervenir les pseudo-indices pour considérer l'incidence oblique. À l'interface a,

$$E_{a\parallel} = E_{1a\parallel}^+ + E_{1a\parallel}^- \quad \text{et} \\ H_{a\parallel} = \eta_1 Y E_{1a\parallel}^+ - \eta_1 Y E_{1a\parallel}^-,$$

où $E_{a\parallel}$ et $H_{a\parallel}$ sont les champs tangentiels totaux à l'interface alors que, dans la couche 1, le champ électrique et le champ magnétique sont divisés entre l'onde se dirigeant vers le substrat, $E_{1a\parallel}^+$ et $H_{1a\parallel}^+$, et l'onde se dirigeant en direction inverse, $E_{1a\parallel}^-$ et $H_{1a\parallel}^-$. À partir des équations précédentes, on trouve

$$E_{1a\parallel}^+ = \frac{1}{2}(H_{a\parallel}/\eta_1 Y + E_{a\parallel}), \\ E_{1a\parallel}^- = \frac{1}{2}(-H_{a\parallel}/\eta_1 Y + E_{a\parallel}), \\ H_{1a\parallel}^+ = \eta_1 Y E_{1a\parallel}^+ = \frac{1}{2}(H_{a\parallel} + \eta_1 Y E_{a\parallel}) \quad \text{et} \\ H_{1a\parallel}^- = -\eta_1 Y E_{1a\parallel}^- = \frac{1}{2}(H_{a\parallel} - \eta_1 Y E_{a\parallel}).$$

À l'interface b, les ondes se dirigeant dans la direction positive ont subi un déphasage de ϕ_1 et celles se dirigeant dans la direction négative, un déphasage de $-\phi_1$, donc

$$E_{1b\parallel}^+ = E_{1a\parallel}^+ e^{i\phi_1} = \frac{1}{2}(H_{a\parallel}/\eta_1 Y + E_{a\parallel}) e^{i\phi_1}, \\ E_{1b\parallel}^- = E_{1a\parallel}^- e^{-i\phi_1} = \frac{1}{2}(-H_{a\parallel}/\eta_1 Y + E_{a\parallel}) e^{-i\phi_1}, \\ H_{1b\parallel}^+ = H_{1a\parallel}^+ e^{i\phi_1} = \frac{1}{2}(H_{a\parallel} + \eta_1 Y E_{a\parallel}) e^{i\phi_1} \quad \text{et} \\ H_{1b\parallel}^- = H_{1a\parallel}^- e^{-i\phi_1} = \frac{1}{2}(H_{a\parallel} - \eta_1 Y E_{a\parallel}) e^{-i\phi_1}.$$

Les champs tangentiels totaux à l'interface b sont donc

$$\begin{aligned}
 E_{b\parallel} &= E_{1b\parallel}^+ + E_{1b\parallel}^- \\
 &= E_{a\parallel} \left(\frac{e^{i\phi_1} + e^{-i\phi_1}}{2} \right) + H_{a\parallel} \frac{1}{\eta_1 Y} \left(\frac{e^{i\phi_1} - e^{-i\phi_1}}{2} \right) \\
 &= E_{a\parallel} \cos \phi_1 + H_{a\parallel} \frac{i \sin \phi_1}{\eta_1 Y} \quad \text{et} \\
 H_{b\parallel} &= H_{1b\parallel}^+ + H_{1b\parallel}^- \\
 &= E_{a\parallel} \eta_1 Y \left(\frac{e^{i\phi_1} - e^{-i\phi_1}}{2} \right) + H_{a\parallel} \left(\frac{e^{i\phi_1} + e^{-i\phi_1}}{2} \right) \\
 &= E_{a\parallel} i \eta_1 Y \sin \phi_1 + H_{a\parallel} \cos \phi_1,
 \end{aligned}$$

ou encore, sous forme matricielle,

$$\begin{bmatrix} E_{b\parallel} \\ H_{b\parallel} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi_1 & (i/\eta_1 Y) \sin \phi_1 \\ i \eta_1 Y \sin \phi_1 & \cos \phi_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{a\parallel} \\ H_{a\parallel} \end{bmatrix}.$$

On peut définir, par analogie avec l'équation 2.12, l'admittance du système par

$$y = H_{b\parallel} / E_{b\parallel}.$$

Puisque nous sommes habituellement intéressés au rapport entre les différentes ondes plutôt qu'à leurs valeurs absolues, nous pouvons normaliser par $E_{a\parallel}$. On sait que

$$\frac{1}{E_{a\parallel}} \begin{bmatrix} E_{a\parallel} \\ H_{a\parallel} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_0 Y \end{bmatrix}.$$

De plus, on peut définir, par analogie, l'indice de réfraction du système par

$$\eta = y/Y,$$

ce qui revient à éliminer tous les Y de l'équation 2.5 pour enfin obtenir

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi_1 & (i/\eta_1) \sin \phi_1 \\ i \eta_1 \sin \phi_1 & \cos \phi_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_0 \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

et

$$\eta = C/B. \quad (2.30)$$

On peut répéter la même opération pour plusieurs couches et obtenir, pour un système de q couches,

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left(\prod_{j=q}^1 \begin{bmatrix} \cos \phi_j & (i/\eta_j) \sin \phi_j \\ i\eta_j \sin \phi_j & \cos \phi_j \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_0 \end{bmatrix}, \quad (2.31)$$

où le produit est pris en ordre décroissant puisqu'il faut multiplier les matrices des couches supérieures par la gauche.

Enfin, la réflexion et la transmission de l'ensemble de couches sont obtenues, comme dans le cas d'une simple interface, par

$$r = \frac{\eta_{q+1} - \eta}{\eta_{q+1} + \eta} \quad \text{et} \quad t = \frac{2\eta_{q+1}}{\eta_{q+1} + \eta} \quad (2.32)$$

où η_{q+1} est le pseudo-indice de réfraction du milieu d'incidence.

Pour calculer les propriétés d'un filtre optique sur une gamme de longueur d'onde, il suffit d'effectuer le calcul par la méthode matricielle à chaque longueur d'onde en considérant la dispersion de l'indice de réfraction des couches.

Il est intéressant de noter que la méthode matricielle n'est pas directement basée sur la réflexion ayant lieu à chaque interface, mais bien sur la continuité des champs électrique et magnétique dans le plan du filtre alors que l'admittance et l'angle de propagation changent. Il apparaît donc que cette méthode est tout à fait appropriée pour le calcul des propriétés optiques des filtres à gradient d'indice dans la mesure où ceux-ci sont modélisés par une série de couches suffisamment minces pour qu'on puisse supposer que l'indice y est constant.

2.6 Irradiance

J'ai présenté deux méthodes pour calculer les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude par un filtre optique. Voyons comment ces coefficients permettent d'obtenir la quantité d'énergie transportée par l'onde, qui est la quantité que l'on peut mesurer.

La quantité d'énergie traversant une surface unitaire à un moment quelconque est donnée par le vecteur de Poynting

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}. \quad (2.33)$$

Puisque le cycle lumineux est beaucoup plus court que les phénomènes que l'on observe, ce qui nous intéresse vraiment est la quantité moyenne d'énergie traversant cette surface unitaire,

$$\vec{I} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E} \times \vec{H}^* \}, \quad (2.34)$$

que l'on nomme irradiance¹. De plus, puisque $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont perpendiculaires,

$$I = \frac{1}{2} \text{Re} \{ E H^* \}.$$

Pour une onde se propageant dans un milieu d'indice N , $H = NYE$ et

$$I = \frac{1}{2} \text{Re} \{ NYEE^* \} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ N \} Y |E|^2.$$

Les coefficients de réflexion et de transmission en irradiance sont donc reliés aux coefficients en amplitude par

$$R = \frac{\frac{1}{2} \text{Re} \{ N_m \} Y |E_r|^2}{\frac{1}{2} \text{Re} \{ N_m \} Y |E_i|^2} = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)^2 = r^2 \quad \text{et} \quad (2.35)$$

$$T = \frac{\frac{1}{2} \text{Re} \{ N_s \} Y |E_t|^2}{\frac{1}{2} \text{Re} \{ N_m \} Y |E_i|^2} = \frac{\text{Re} \{ N_s \}}{\text{Re} \{ N_m \}} \left(\frac{E_t}{E_i} \right)^2 = \frac{\text{Re} \{ N_s \}}{\text{Re} \{ N_m \}} t^2, \quad (2.36)$$

où N_s et N_m sont, respectivement, l'indice de réfraction du substrat et du milieu. Dans le cas de l'incidence oblique, on ne considère que la composante de l'onde tangentielle aux interfaces. Il faut donc utiliser les pseudo-indices et

$$T = \frac{\text{Re} \{ \eta_s \}}{\text{Re} \{ \eta_m \}} t^2. \quad (2.37)$$

En l'absence d'absorption,

$$T + R = 1, \quad (2.38)$$

alors que si une fraction A de la puissance lumineuse est absorbée,

$$T + R + A = 1. \quad (2.39)$$

¹L'irradiance est l'unité du système international (SI). Dans d'autres systèmes d'unités, cette quantité est nommée intensité; on retrouve les deux termes utilisés indifféremment dans plusieurs textes.

2.7 Problème inverse et approche par la transformée de Fourier

Jusqu'ici, j'ai présenté la façon de déterminer la réflexion et la transmission à partir d'un profil d'indice. Or, lors de la conception des filtres optiques, il faut résoudre le problème inverse, c'est-à-dire trouver un profil d'indice qui permet d'obtenir un spectre de réflexion ou de transmission donné. Il s'agit d'un problème complexe qui ne possède pas de solution analytique, mais pour lequel plusieurs méthodes de résolution ont été développées.

Dans le cas des filtres à gradient d'indice, toutes les méthodes sont basées sur la relation approximative de transformée de Fourier (TdeF) qui existe entre le profil d'indice et le spectre de réflexion. Cette approche a été inventée par Delano [9] et Sossi [10–12] qui l'ont obtenue en tronquant le développement en série du coefficient de réflexion, ce qui suggère que la méthode de la TdeF n'est valide que si les réflexions multiples à l'intérieur du filtre sont négligeables. Voyons plutôt comment on peut obtenir cette relation à partir de l'équation de Riccati [34], ce qui n'implique pas la même limitation, bien que le résultat obtenu soit le même.

Pour simplifier le développement, considérons le cas de l'incidence normale et supposons que $k = 0$. Effectuons tout d'abord le changement de variable

$$x = 2 \int_0^z n(u) du, \quad (2.40)$$

de telle façon que $dx = 2n(x) dz$, utilisons le nombre d'onde $\sigma = 2\pi/\lambda$ et considérons que le profil d'indice est défini entre $-x_L$ et x_L . L'équation 2.28 devient

$$\frac{dr(x)}{dx} = i\sigma r(x) + [1 - r^2(x)] \frac{1}{2n(x)} \frac{dn(x)}{dx}.$$

Avec

$$\frac{1}{n(x)} \frac{dn(x)}{dx} = \frac{d \ln n(x)}{dx} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln n(x)}{dx} = \frac{d \ln n(x)/n_m}{dx},$$

où n_m peut être choisi arbitrairement, on trouve

$$\frac{dr(x)}{dx} = i\sigma r(x) + [1 - r^2(x)] \frac{1}{2} \frac{d \ln n(x)/n_m}{dx}$$

puis

$$\frac{1}{1 - r^2(x)} \left(\frac{dr(x)}{dx} - i\sigma r(x) \right) = \frac{1}{2} \frac{d \ln n(x)/n_m}{dx}.$$

En multipliant chacun des deux côtés par $e^{-i\sigma x}$ et en intégrant par partie le côté gauche, on obtient

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \ln \frac{1+r(x)}{1-r(x)} e^{-i\sigma x} \Big|_{-x_L}^{x_L} + i\sigma \int_{-x_L}^{x_L} \left(\ln \frac{1+r(x)}{1-r(x)} - \frac{r(x)}{1-r(x)^2} \right) e^{-i\sigma x} dx \\ = \int_{-x_L}^{x_L} \frac{1}{2} \frac{d \ln n(x)/n_m}{dx} e^{i\sigma x} dx. \end{aligned}$$

Les bornes du terme de droite peuvent être étendues à $\pm\infty$ puisque l'intérieur de l'intégrale est non-nul seulement entre $-x_L$ et x_L . Les conditions aux frontières sont $r(-x_L) = 0$ et $r(x_L) = r(\sigma)$ (jusqu'ici, la dépendance en σ était implicite). Puisque nous ne savons pas comment intégrer le second terme de gauche, appelons le $g(\sigma)$, nous obtenons

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+r(\sigma)}{1-r(\sigma)} e^{-i\sigma x_L} + g(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{d \ln n(x)/n_m}{dx} e^{i\sigma x} dx.$$

L'équation précédente a la forme d'une TdeF ; prenons donc la transformée de Fourier inverse

$$\frac{1}{2} \frac{d \ln n(x)/n_m}{dx} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+r(\sigma)}{1-r(\sigma)} e^{-i\sigma x_L} + g(\sigma) \right) e^{i\sigma x} d\sigma.$$

Intégrons maintenant par rapport à x :

$$\int_{-\infty}^x \frac{1}{2} \frac{d \ln n(x')/n_m}{dx'} dx' = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+r(\sigma)}{1-r(\sigma)} e^{-i\sigma x_L} + g(\sigma) \right) e^{i\sigma x'} d\sigma dx',$$

donc

$$\frac{1}{2} \ln \frac{n(x)}{n_m} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i\sigma} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+r(\sigma)}{1-r(\sigma)} e^{-i\sigma x_L} + g(\sigma) \right) e^{i\sigma x} d\sigma.$$

Puisqu'on ne sait comment l'intégrer, posons $\int_{-\infty}^{\infty} g(\sigma)/i\sigma d\sigma = f(x)$ et éliminons le terme $e^{-i\sigma x_L}$ qui ne correspond qu'à une translation du profil d'indice ; nous obtenons

$$\frac{1}{2} \ln \frac{n(x)}{n_m} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i\sigma} \frac{1}{2} \ln \frac{1+r(\sigma)}{1-r(\sigma)} e^{i\sigma x} d\sigma + f(x).$$

Utilisons maintenant la forme polaire du coefficient de réflexion,

$$r(\sigma) = |r(\sigma)| e^{-i\phi(\sigma)} = \sqrt{R(\sigma)} e^{-i\phi(\sigma)}$$

où $R(\sigma)$ est le coefficient de réflexion en irradiance et $\phi(\sigma)$ la phase du faisceau réfléchi. Le terme logarithmique peut aussi s'exprimer sous forme polaire par

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+r(\sigma)}{1-r(\sigma)} = Q(\sigma) e^{-i\Psi(\sigma)}.$$

où

$$Q(\sigma) = \frac{1}{2} \left[\left(\ln \frac{\sqrt{(1-R(\sigma))^2 + 4R(\sigma) \sin^2 \phi(\sigma)}}{1 - 2\sqrt{R(\sigma) \cos \phi(\sigma) + R(\sigma)}} \right)^2 + \left(\arctan \frac{2\sqrt{R(\sigma) \sin \phi(\sigma)}}{1 - R(\sigma)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.41)$$

et

$$\Psi(\sigma) = \arctan \frac{\arctan \frac{2\sqrt{R(\sigma) \sin \phi(\sigma)}}{1 - R(\sigma)}}{\ln \frac{\sqrt{(1-R(\sigma))^2 + 4R(\sigma) \sin^2 \phi(\sigma)}}{1 - 2\sqrt{R(\sigma) \cos \phi(\sigma) + R(\sigma)}}}. \quad (2.42)$$

Pour obtenir un profil d'indice réel, il faut que $Q(\sigma)$ soit pair et que $\Psi(\sigma)$ soit impair, ce qui permet d'écrire

$$\frac{1}{2} \ln \frac{n(x)}{n_m} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{Q(\sigma)}{\sigma} \sin(\Psi(\sigma) - \sigma x) d\sigma + f(x).$$

Enfin, si nous assumons que $f(x)$ peut être exprimé par une série de Taylor, on peut ne garder que les deux premiers termes et obtenir

$$\frac{1}{2} \ln \frac{n(x)}{n_m} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{Q(\sigma)}{\sigma} \sin(\Psi(\sigma) - \sigma x) d\sigma + ax + b, \quad (2.43)$$

où a et b peuvent être choisis pour assurer la continuité de l'indice avec les couches précédant et suivant la couche conçue par cette méthode.

La méthode de la TdeF peut être utilisée pour concevoir des filtres avec un spectre de réflexion quelconque. Étant donné le caractère approximatif de cette méthode, le spectre obtenu possède habituellement des différences avec le spectre désiré. Pour résoudre ce problème, on peut utiliser une méthode récursive pour corriger la fonction Q [14]. Un autre problème majeur de la méthode de la TdeF est qu'elle ne considère pas la dispersion de l'indice de réfraction. Il faut donc

choisir une longueur d'onde à laquelle le profil d'indice est défini et on observe un déplacement des propriétés spectrales qui ne sont pas situées à cette longueur d'onde. Ce déplacement est plus important dans des régions du spectre situées loin de la longueur d'onde à laquelle le filtre est défini. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de solution générale satisfaisante à ce problème.

2.8 Filtres *rugates*

Utilisons la méthode de la TdeF pour obtenir un filtre avec une bande de réflexion à λ_A . Dans ce cas, on peut modéliser la fonction Q par un delta de Dirac à $\sigma_A = 2\pi/\lambda_A$ et supposer que la phase est nulle. Nous savons tous que la TdeF d'un delta de Dirac est une fonction sinusoïdale de période σ_A , il est donc facile de démontrer que le profil d'indice d'un tel filtre, appelé filtre *rugate*, est [18]

$$n(x) = n_m \exp \frac{2Q_A}{\pi} \sin \sigma_A x, \quad (2.44)$$

où

$$Q_A = \frac{\pi}{4} \ln \frac{n_{\max}}{n_{\min}},$$

$$n_m = \sqrt{n_{\max} n_{\min}},$$

et $n_{\min}$ et $n_{\max}$ sont les indices minimum et maximum. La largeur de la bande de réflexion peut être contrôlée par le rapport $n_{\max}/n_{\min}$ [35].

Ce profil d'indice est de longueur infinie, il faut donc le tronquer et n'utiliser qu'un certain nombre de périodes. Un tel filtre, avec huit périodes, et son spectre de transmission, sont montrés à la figure 2.4(b).

Il est intéressant de comparer les performances des filtres *rugates* avec celles de filtres multicouches similaires. Pour obtenir une bande de réflexion centrée à λ_A , on utilise habituellement un empilement de quarts d'onde (*quarter-wave stack*) montré à la figure 2.4(a). Dans le spectre de transmission de l'empilement de quarts d'onde on observe, en plus de la bande de réflexion principale, une bande de réflexion à toutes les harmoniques impaires. La présence de ces harmoniques peut facilement être expliquée puisque le profil d'indice de l'empilement de quarts d'onde peut être

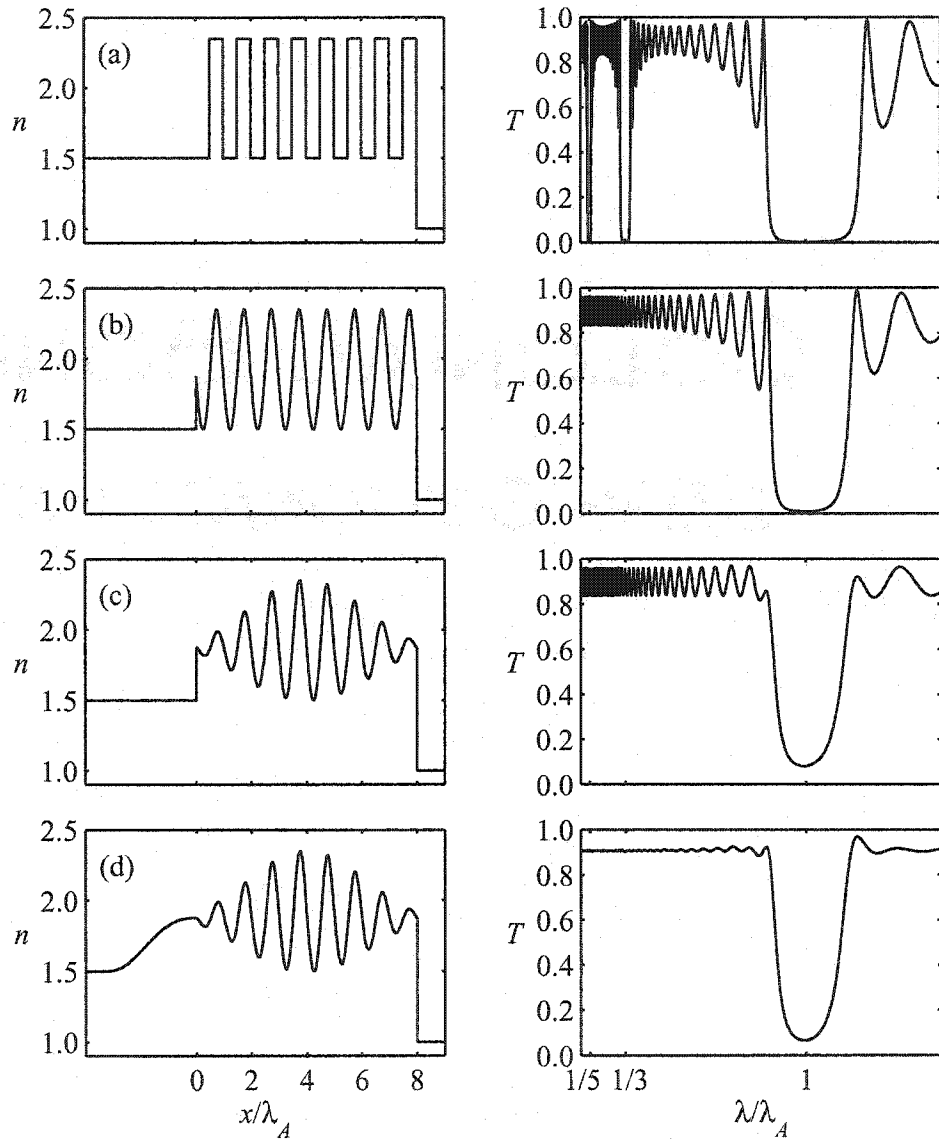


Figure 2.4 – Comparaison du profil d'indice et du spectre de transmission de (a) un empilement de quarts d'onde, (b) un filtre *rugate*, (c) un filtre *rugate* apodisé et (d) un filtre *rugate* apodisé avec une couche antireflet quintique.

développé en série de Fourier,

$$n(x) = n_m \frac{n_{\max} - n_{\min}}{2} \frac{4}{\pi} \left(\sin \sigma_A x + \frac{1}{3} \sin 3\sigma_A x + \frac{1}{5} \sin 5\sigma_A x + \dots \right), \quad (2.45)$$

où $n_m = (n_{\max} + n_{\min})/2$.

On observe aussi que, pour une même gamme d'indice et le même nombre de périodes, l'empilement de quarts d'onde possède une plus grande réflexion. Ce phénomène peut être, lui aussi, compris par la TdeF puisqu'un facteur $\frac{4}{\pi}$ multiplie le premier terme de la série de Fourier, équivalant ainsi à une plus grande gamme d'indices.

Autour de la bande de réflexion, dans le cas des filtres *rugates* comme pour les empilements de quarts d'onde, on observe des épaulements (*sidelobes*). Ces épaulements proviennent de l'utilisation d'un nombre fini de périodes. On peut représenter le profil d'indice fini comme la multiplication du profil d'indice infini par une fonction rectangulaire. Puisque la TdeF d'une multiplication de fonctions est la convolution des TdeF, il faut convoluer la bande de réflexion avec la TdeF de la fonction rectangulaire. Puisque la transformée de Fourier d'une fonction rectangulaire est un sinus cardinal, on retrouve les épaulements.

Le spectre peut être apodisé, en multipliant le profil d'indice par une fonction dont la TdeF ne comporte qu'une seule bande. Plusieurs enveloppes ont été proposées; la plus couramment utilisée, à cause de son efficacité, est la fenêtre de Kaiser [18],

$$w(x/x_L) = \frac{I_0(\beta \sqrt{1 - 4(x/x_L)^2})}{I_0(\beta)} \Pi(x/x_L), \quad (2.46)$$

où I_0 est la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro, β est un paramètre contrôlant la forme de l'enveloppe et $\Pi(x)$ est une fonction rectangulaire. La figure 2.4(c) montre le profil d'indice et le spectre de transmission d'un filtre pour lequel $\beta = 4$, ce qui permet d'éliminer pratiquement totalement les épaulements.

Les ondulations qui persistent hors de la bande de réflexion dans un filtre *rugate* apodisé ne sont dues qu'aux réflexions aux interfaces substrat/filtre et filtre/air, non prévues dans la méthode de la TdeF. Ces ondulations peuvent être éliminées en appliquant un filtre antireflet approprié à ces interfaces.

Un profil d'indice quintique, dans lequel l'indice de réfraction varie de façon

continue entre l'indice de deux matériaux constitue une excellente couche antireflet [16].

La figure 2.4(d) montre un filtre dans lequel une couche antireflet quintique est présente à l'interface substrat/couche. Le spectre de transmission de ce filtre ne compte pratiquement plus d'ondulations. Une couche quintique pourrait aussi être ajoutée à l'interface filtre/air. Cependant, elle ne permettrait pas d'éliminer totalement la réflexion puisqu'il est impossible d'obtenir un matériau possédant un indice aussi bas que celui de l'air. Un autre type de filtre antireflet pourrait aussi être utilisé pour éliminer complètement la réflexion à cet interface.

Il est possible de concevoir des filtres *rugates* multibandes en multipliant les profils d'indice de filtres *rugates* à une bande [18]. Il est aussi possible d'apporter une correction pour tenir compte de la dispersion de l'indice de réfraction avec une méthode présentée en détails à la section 5.2 où un article publié dans *Applied Optics* est reproduit.

2.9 Considérations particulières relatives au calcul des propriétés optiques des filtres à gradient d'indice

Puisque les différents logiciels commerciaux disponibles ne possèdent pas les outils nécessaires pour faire le design des filtres à gradient d'indice, j'ai dû développer mon propre logiciel de design. Pour calculer les propriétés d'un filtre à gradient d'indice, il faut le diviser en une série de couches suffisamment minces. Le filtre se retrouve alors souvent représenté par plusieurs milliers de couches. Pour que le temps de calcul soit raisonnable, il faut diviser le filtre à gradient d'indice en plusieurs couches de manière intelligente.

On pourrait être tenté (et je l'ai été!) de tout simplement diviser le filtre en un série de couches de même épaisseur optique, comme le montre la figure 2.5(a). Pour diviser un filtre conçu à partir de la méthode de la transformée de Fourier ou un filtre *rugate*, il suffirait d'appliquer l'équation 2.43 ou l'équation 2.44 à chaque incrément d'épaisseur optique pour obtenir le profil d'indice à la longueur d'onde choisie. Les difficultés surviennent lorsqu'il faut calculer les propriétés optiques du filtre. Il faut alors, pour chaque couche, déterminer l'indice de réfraction sur l'en-

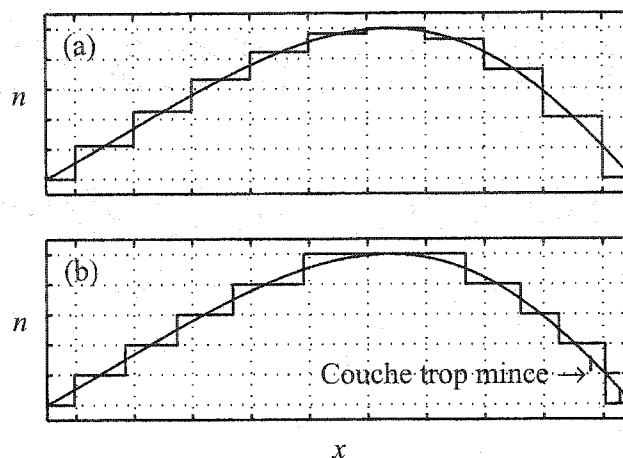


Figure 2.5 – Transformation d'un profil d'indice en (a) une série de couches de même épaisseur optique ou (b) une série de couche avec un incrément d'indice constant. Dans le deuxième cas, les couches trop mince peuvent être enlevées.

semble du spectre qui nous intéresse selon sa dispersion. Cette opération s'effectue par interpolation à partir de courbes de calibration telles que celles présentées à la section 4.2. Cette interpolation est très exigeante en terme de ressources informatiques puisqu'elle nécessite un grand nombre d'opérations et qu'il faut beaucoup d'espace mémoire pour conserver la courbe de dispersion pour chaque couche.

Il est préférable de limiter le nombre de courbes de dispersion qu'on doit calculer. Pour ce faire, on divise la gamme d'indice disponible en une série de marches. Ces marches peuvent être choisies pour que l'incrément d'indice soit constant à la longueur d'onde où le profil d'indice est défini. On calcule, pour chacune de ces marches, la courbe de dispersion. Typiquement, l'incrément d'indice est 0.01 et il y a environ 100 marches, il faut donc seulement calculer environ 100 courbes de dispersion, contrairement aux plusieurs milliers avec la méthode décrite au paragraphe précédent. Cette étape préliminaire ayant été effectuée, il n'est plus jamais nécessaire de calculer les courbes de dispersion.

Par la suite, lors de la définition d'un profil d'indice, il faut l'exprimer en fonction

de ces marches, comme le montre la figure 2.5(b). Puisqu'il n'est pas directement possible de déterminer un profil d'indice avec des incréments d'indice constant à partir des équations 2.43 ou 2.44, il faut effectuer une opération supplémentaire pour déterminer l'épaisseur des marches. Cependant, cette opération est effectuée à une seule longueur d'onde et en vaut largement la peine.

Cette méthode peut donner lieu à des couches très minces dans les régions où l'indice change rapidement. Pour diminuer encore davantage le temps de calcul, on peut éliminer les couches trop minces en distribuant leur épaisseur optique aux couches précédente et suivante. Mon expérience me montre que cette méthode permet de réduire le temps de calcul d'environ un ordre de grandeur.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Réacteur plasma

Les couches minces et les filtres optiques présentés dans ce mémoire ont été fabriqués par PECVD dans le réacteur plasma illustré à la figure 3.1. Les différents mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sont obtenus en variant la proportion des précurseurs, SiCl_4 et TiCl_4 . Ces précurseurs sont mélangés avant d'être insérés dans le système pour assurer une uniformité latérale de l'indice de réfraction. De l'argon est aussi utilisé pour favoriser le plasma et augmenter le bombardement ionique. Quant à l'oxygène, il est inséré séparément pour éviter qu'il ne réagisse avec les précurseurs avant d'arriver dans le réacteur.

Les gaz sont introduits dans le réacteur par des distributeurs dont la forme a souvent été modifiée durant mon projet pour améliorer l'uniformité du dépôt. Différents modèles de douches et d'anneaux ont été utilisés; au moment où ce mémoire est écrit, le design retenu est une fourche à quatre dents.

Le vide est réalisé avec une pompe turbomoléculaire. La pression dans le réacteur est mesurée par une jauge baratron et contrôlée par une valve papillon. Avant chaque dépôt, le réacteur est pompé jusqu'à un vide primaire d'environ 10^{-5} Torr. Le dépôt est réalisé à une pression se situant entre 20 mTorr et 80 mTorr.

Le plasma est obtenu en appliquant une tension radio-fréquence sur l'électrode, qui sert aussi de porte-substrat. Le système d'alimentation est équipé d'une unité d'ajustement d'impédance qui permet de minimiser la puissance réfléchie par le système. Un potentiel d'autopolarisation négatif se développe sur l'électrode, ce qui permet de créer un bombardement ionique. Les dépôts sont réalisés avec un potentiel d'autopolarisation se situant entre 300 V et 450 V.

Le substrat peut être chauffé à l'aide d'un élément situé à l'extérieur du vide, mais en contact thermique avec le porte substrat. La majorité des dépôts ont été réalisés sans chauffage.

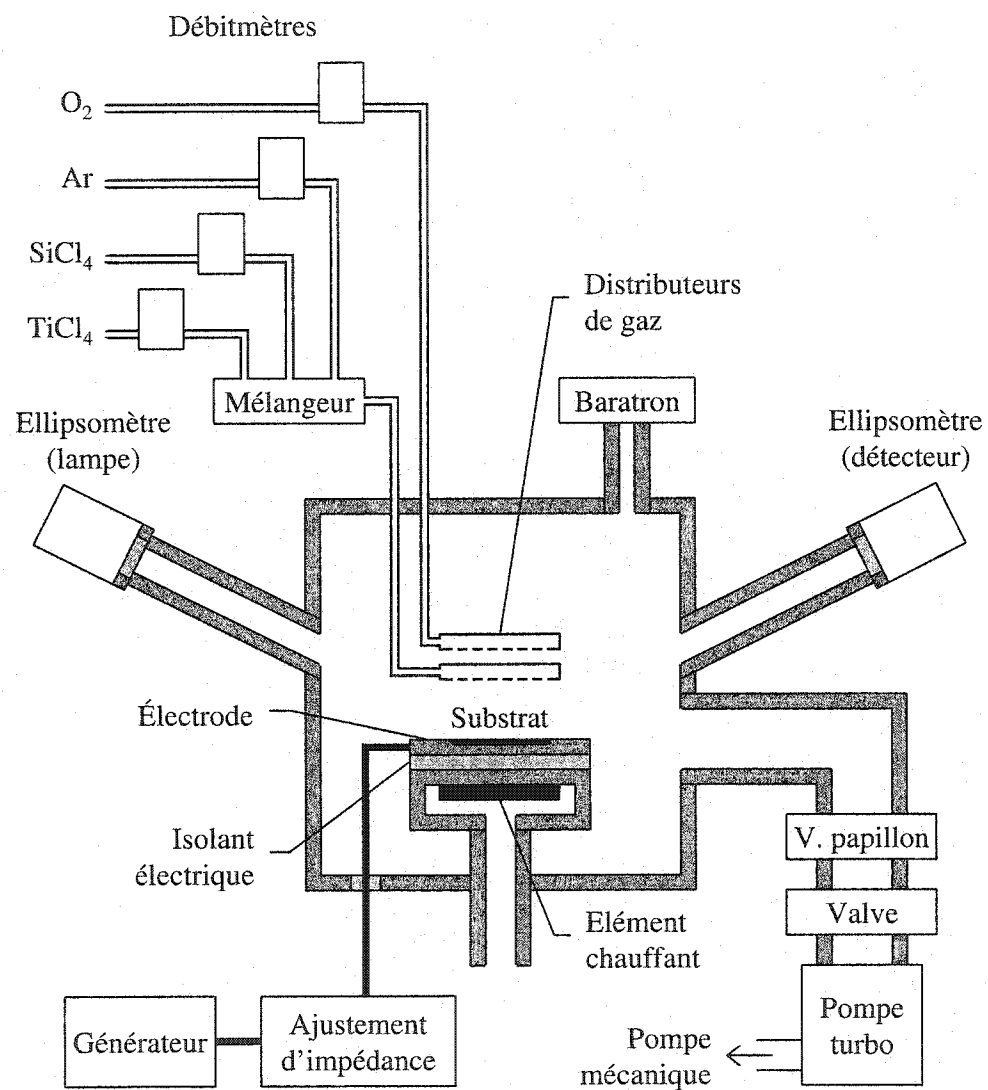


Figure 3.1 – Schéma du réacteur plasma.

Le réacteur est équipé de fenêtres permettant d'installer un ellipsomètre pour faire des mesures *in situ*. L'utilisation de l'ellipsomètre est décrit plus loin.

Les échantillons ont été nettoyés avec du savon puis rincés à l'eau. De plus, avant chaque dépôt, un prétraitement est réalisé avec un mélange d'argon et d'oxygène dans des conditions similaires à celles utilisées durant le dépôt.

La fabrication des filtres à gradient d'indice exige une séquence d'opérations chronométrées de manière très précise. Les débitmètres et le générateur RF sont donc contrôlés au moyen d'un ordinateur équipé d'un logiciel de dépôt que j'ai conçu. Ce logiciel peut aussi traiter les données provenant de l'ellipsomètre ou de la réflexion d'un laser pour effectuer un monitoring.

3.2 Méthodes de caractérisation optique et de monitoring

3.2.1 Spectrophotométrie

Les échantillons ont été caractérisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19. Le spectrophotomètre permet de mesurer le spectre de transmission à angle normal, ou le spectre de réflexion à 7.5° dans une gamme de longueurs d'onde allant de 280 nm à 3200 nm. Le spectrophotomètre peut aussi être équipé d'une sphère d'intégration qui permet de mesurer la transmission et la réflexion totale ou diffuse.

Les données spectrophotométriques permettent de vérifier si un filtre respecte les spécifications qui sont pratiquement toujours définies par un spectre de transmission et/ou de réflexion. Les données spectrophotométriques peuvent aussi être utilisées pour obtenir des informations sur l'épaisseur et les propriétés optiques d'une couche mince.

Déterminer les paramètres d'un système de couches minces à partir de son spectre de transmission ou de réflexion est un problème très similaire à celui de conception d'un filtre optique. Les principales différences étant que, lors de la caractérisation, on a habituellement une connaissance préliminaire de la valeur approximative des paramètres à déterminer et qu'il faut pouvoir différencier deux solutions donnant approximativement le même spectre. Comme je le disais au chapitre précédent, ce problème est complexe et il n'existe pas, généralement, de so-

lution analytique pour le résoudre. Il faut donc modéliser le filtre et optimiser les paramètres pour minimiser la différence entre le modèle et les données expérimentales.

Les données spectrophotométriques ont été modélisées avec le logiciel WVASE32 de J. A. Woollam Co., Inc. Ce logiciel minimise l'erreur quadratique moyenne (*mean square error*) à l'aide d'un algorithme de Levenberg-Marquardt [36]. À moins d'indications contraires, les propriétés optiques des couches ont été modélisées par le modèle de dispersion de Cauchy avec une queue d'absorption de Urbach et les couches ont été considérées uniformes et sans rugosité de surface ou d'interface.

La modélisation des données spectrophotométriques est une méthode efficace pour déterminer d , n et k d'une couche mince. Si il y a plus de couches, ou que celles-ci sont inhomogènes ou possèdent une rugosité de surface, il est difficile de déterminer sans ambiguïté l'ensemble des paramètres. En effet, la spectrophotométrie ne permet d'obtenir qu'une seule donnée par longueur d'onde, et donc de déterminer un seul paramètre par longueur d'onde. Comme on effectue la modélisation des données spectrales, il est possible de déterminer plus d'un paramètre. Cependant, il arrive que plusieurs paramètres aient un effet similaire sur le spectre de transmission et de réflexion rendant difficile, voire impossible, de les déterminer sans ambiguïté. Il faut donc utiliser d'autres techniques de caractérisation, comme l'ellipsométrie.

3.2.2 Ellipsométrie

Les échantillons ont aussi été caractérisés avec un ellipsomètre à angle variable (*variable angle spectroscopic ellipsometer*, VASE) de J. A. Woollam Co., Inc.

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation qui mesure le changement d'état de polarisation de la lumière lors d'une réflexion sur l'échantillon à incidence non-normale. Les coefficients de réflexion pour la polarisation s et pour la polarisation p sont différents, ce qui entraîne un changement du rapport de leurs amplitudes, qui donne la variable ellipsométrique Ψ , et un déphasage entre les deux composantes, qui donne la variable ellipsométrique Δ . Plus précisément, les

variables ellipsométriques sont définies par

$$\frac{-r_p}{r_s} = \rho = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (3.1)$$

où r_s et r_p sont, respectivement, le coefficient de réflexion pour les polarisations s et p, et ρ le rapport complexe des réflexions. Le signe $-$, habituellement oublié, provient d'une convention ellipsométrique permettant de conserver un système de coordonnées direct avant et après la réflexion [37].

Les données ellipsométriques ont été modélisées de la même façon que les données spectrophotométriques avec le logiciel WVASE32 pour pouvoir extraire les propriétés du système de couches minces.

Deux variables ellipsométriques sont déterminées à chaque longueur d'onde et pour plusieurs angles. En augmentant ainsi la quantité de données, il est possible de déterminer sans ambiguïté un plus grand nombre de paramètres d'un système de couches minces. On peut ainsi déterminer avec certitude si une couche est inhomogène ou possède une rugosité de surface, ou encore les épaisseurs et les propriétés optiques d'un système comportant jusqu'à environ 5 couches si on possède une connaissance approximative préalable de ces valeurs.

3.2.3 Ellipsométrie *in situ*

Pour pouvoir évaluer avec précision les propriétés d'un système constitué d'un grand nombre de couches, il faut effectuer une mesure entre le dépôt de chaque couche, ce que permet l'ellipsométrie *in situ*. Le réacteur que j'ai utilisé est équipé d'un ellipsomètre M-2000 de J. A. Woollam Co., Inc., qui permet d'acquérir des mesures en temps réel. On peut ainsi obtenir le spectre ellipsométrique entre chaque couche.

L'ellipsomètre M-2000 est contrôlé par le logiciel EASE, qui peut analyser les données ellipsométriques en temps réel. Ce logiciel est aussi équipé d'une interface de communication réseau TCP/IP par laquelle il est possible d'obtenir les propriétés de la couche durant la croissance. Cette interface de communication est exploitée par le logiciel que j'ai écrit pour contrôler le système plasma, ce qui permet de créer une boucle de rétroaction et d'arrêter le dépôt au bon moment ou d'ajuster le dépôt pour correspondre au design.

Pour les filtres multicouches, des paramètres comme l'épaisseur ou l'épaisseur optique peuvent être obtenus et une extrapolation linéaire est effectuée pour déterminer le moment approprié pour arrêter le dépôt.

Le cas des filtres à gradient d'indice est plus complexe. En effet, pour respecter le profil d'indice désiré, on souhaite connaître en tout temps l'indice de réfraction du matériau en train de croître et son taux de dépôt qui changent constamment.

3.2.3.1 Interface virtuelle généralisée

Le logiciel EASE possède une méthode d'analyse des données appelée interface virtuelle généralisée (*generalized virtual interface*, GVI) [38]. Cette technique permet de déterminer l'indice de réfraction et le taux de dépôt des derniers nanomètres déposés sans devoir modéliser la structure sous-jacente.

Pour ce faire, une interface virtuelle est considérée quelques secondes plus tôt dans le dépôt (qui correspondent à quelques nanomètres). Toutes les propriétés optiques de la structure sous-jacente à cette interface peuvent se résumer par l'indice de réfraction de la structure tel que défini par l'équation 2.30. Déterminer l'indice de réfraction de la structure pour les polarisations s et p revient à déterminer deux valeurs complexes, soit quatre valeurs réelles. De plus, on veut déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche déposée durant les dernières secondes. Si on considère que cette couche est non absorbante, il faut déterminer deux valeurs réelles. Au total, il faut donc déterminer six valeurs réelles ; pour le faire sans ambiguïté, il faut six mesures. Dans le cas de la méthode GVI, ces six mesures sont les parties réelles et imaginaires de ρ , $d\rho/dt$ et $d^2\rho/dt^2$. Puisque les dérivées de ρ ne peuvent pas être déterminées directement, elles le sont par une régression polynomiale de degré 2 sur les valeur de ρ au cours des dernières secondes. La détermination des dérivées de cette manière sur un petit nombre de points n'est pas très stable, surtout si il y a beaucoup de bruit, ce qui peut entraîner certaines difficultés.

3.2.3.2 Monitoring de certains filtres *rugates*

Le paramètre le plus important à contrôler lors de la fabrication d'un filtre optique est habituellement l'épaisseur optique. Dans le cas des filtres *rugates*, une

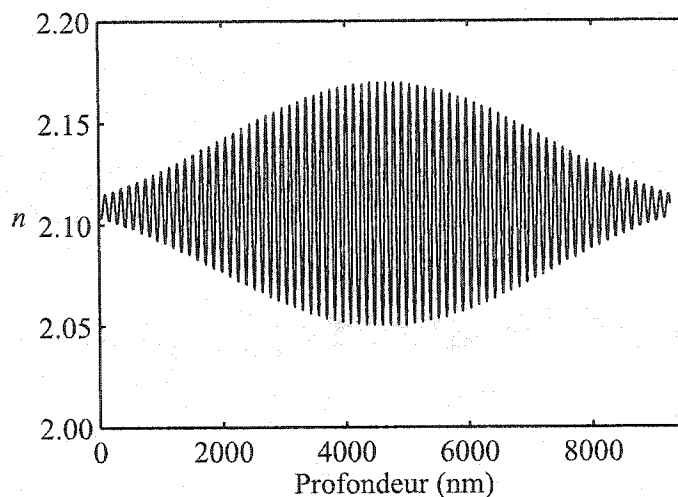


Figure 3.2 – Profil d'indice d'un filtre *rugate* apodisé.

erreur sur l'épaisseur optique entraîne un déplacement de la bande de réflexion alors que si on commet une erreur sur l'indice de réfraction, mais que l'épaisseur optique est bonne, seules la réflexion maximale et la largeur de la bande de réflexion changent, ce qui est habituellement moins grave.

La méthode GVI ne fournit que les propriétés du matériau déposé durant les dernières secondes et ne permet donc pas de déterminer l'épaisseur optique du filtre. Il faut donc développer d'autres méthodes. Pour les filtres *rugates*, j'ai développé une méthode simple dans laquelle le profil d'indice n'intervient pas directement.

Je vous rappelle que, à l'extérieur de la bande de réflexion, le profil de transmission d'un filtre *rugate* apodisé est composé de franges d'interférence causées uniquement par les réflexions aux interfaces substrat/couche et couche/air. Pour vous en convaincre, prenons le filtre dont le profil d'indice est présenté à la figure 3.2. Le spectre de transmission à angle normal de ce filtre, présenté à la figure 3.3(a), possède une bande de réflexion à la longueur d'onde $\lambda_0 = 550$ nm et aucun épaulement. Les ondulations à l'extérieur de la bande de réflexion peuvent être modélisées par une couche homogène unique, d'indice n_m et de la même épaisseur que le filtre *rugate*.

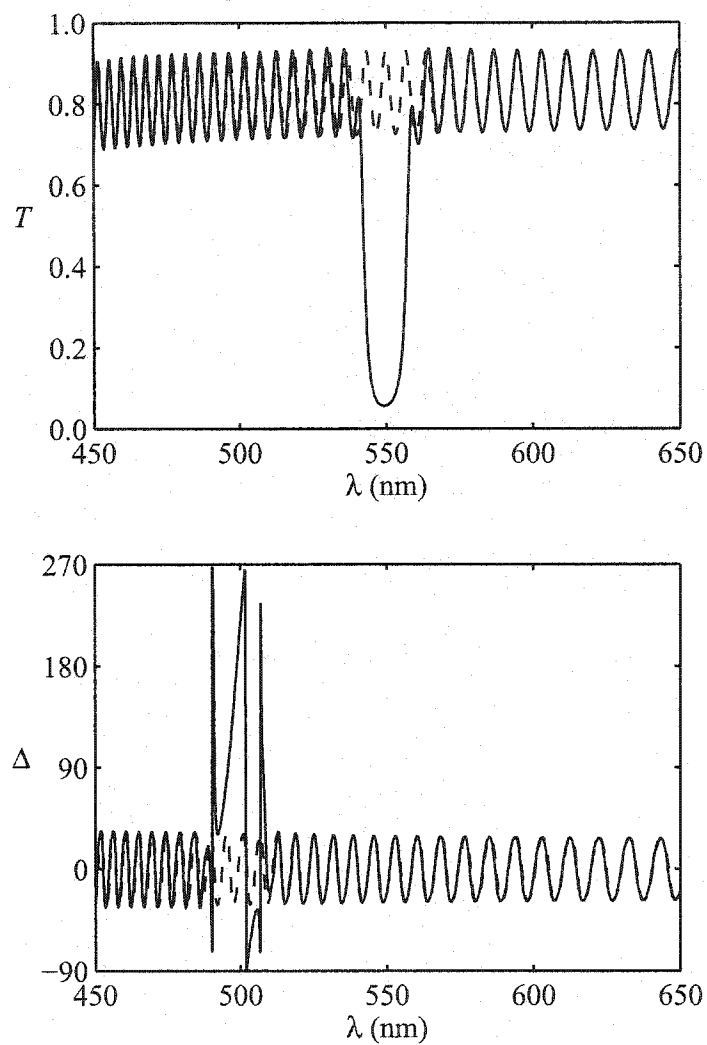


Figure 3.3 – (a) Spectre de transmission à angle normal et (b) variable ellipsométrique Δ à un angle d'incidence de 75° pour un filtre *rugate* (—) et pour une couche homogène de même épaisseur et d'indice n_m (- - -).

Un spectre ellipsométrique du filtre *rugate* est montré à la figure 3.3(b). À l'extérieur de la bande de réflexion, on peut aussi le modéliser par la même couche unique et homogène. Puisque le spectre ellipsométrique est mesuré à incidence non-normale, la bande de réflexion est déplacée à une longueur d'onde plus faible. Autour de λ_0 , l'amplitude et la période des oscillations peuvent être utilisées pour déterminer n_m à cette longueur d'onde et l'épaisseur du filtre.

Au cours du dépôt, le filtre est donc représenté par une couche unique et seulement les oscillations autour de λ_0 sont modélisées. Au début du dépôt, une couche homogène de plusieurs centaines de nanomètres d'indice n_m est déposée pour déterminer le taux de dépôt avant de commencer le filtre lui-même. Par la suite, sans arrêter le plasma, le filtre *rugate* est déposé. À ce moment, pour éviter que la procédure d'optimisation ne soit instable, seule l'épaisseur est optimisée. Puisque la période des oscillations est gouvernée par l'épaisseur optique, c'est ce qu'on détermine en réalité en fixant l'indice et c'est donc cette information que mon logiciel obtient de EASE.

À tout moment, mon logiciel compare l'épaisseur optique attendue à ce moment dans la séquence de fabrication avec celle obtenue de EASE. Un facteur de correction multiplicatif est appliqué au taux de dépôt en supposant que le taux de dépôt des différents mélanges varie de façon uniforme. Ce facteur de correction permet aussi de corriger les erreurs commises précédemment dans le dépôt en augmentant ou diminuant la vitesse d'exécution jusqu'à ce que l'épaisseur soit revenue à la valeur attendue.

3.3 Autres méthodes de caractérisation

Certains échantillons ont aussi été caractérisés par détection du recul élastique (*elastic recoil detection*), spectroscopie des photoélectrons stimulés par rayons X (*X-ray photoelectron spectroscopy*), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*) et diffraction des rayons X. Les détails sur ces techniques sont donnés dans l'article présenté à la section 4.1.

CHAPITRE 4

MÉLANGES DE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Dans les prochaines pages, les propriétés des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sont présentées au moyen d'un article soumis au *Journal of Vacuum Science and Technology A*. À la suite de l'article, je présente la dispersion des propriétés optiques des mélanges, une propriété qui n'est pas traitée dans l'article.

4.1 Article soumis au *Journal of Vacuum Science and Technology A* : Microstructure of plasma-deposited $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ optical films

Microstructure of plasma-deposited $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ optical films

Stéphane Larouche, Hieronim Szymanowski*, Jolanta E. Klemberg-Sapieha,
and Ludvik Martinu

*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) and
Department of Engineering Physics, École polytechnique de Montréal, P. O. Box
6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada*

Subhash C. Gujrathi

*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) and
Department of Engineering Physics, École polytechnique de Montréal, P. O. Box
6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada*

*Present address: Technical University of Lodz, 90-924, Lodz, Poland

Soumis à

Journal of Vacuum Science and Technology A

le 17 novembre 2003.

4.1.1 Abstract

SiO_2 and TiO_2 , with their high refractive index contrast, are interesting candidates for the fabrication of graded-index optical filters. In this work, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures were prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from SiCl_4 and TiCl_4 . By controlling the gas flow ratio, it is possible to obtain coatings with refractive index values between 1.50, for SiO_2 , and 2.35, for TiO_2 , and with an extinction coefficient below 10^{-4} in the visible and near-infrared regions. The optical properties of the mixtures do not respect the Bruggeman effective medium approximation that supposes two separate phases. Using a combination of X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectrometry, and elastic recoil detection, we demonstrate that $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ is a single-phase material. Two separate phases can develop at certain compositions by annealing-induced precipitation.

4.1.2 Introduction

Optical interference filters typically consist of multiple homogeneous layers of two materials with low and high refractive indices, n_L and n_H . The performance of some type of filters, such as antireflection coatings, can be improved when layers with intermediate refractive indices are used [30]. If the filter must perform at oblique incidence or at multiple angles of incidence, it might even be necessary to use intermediate indices to obtain acceptable results [1]. Synthesis techniques have also been developed that refine both the thickness and the refractive index of the layers to obtain an optimal design [39, 40].

In the special case of graded-index filters, the refractive index varies continuously throughout the layer. Such filters offer a range of properties difficult to obtain using traditional multilayer designs. For example, rugate filters, where the refractive index depth profile follows a modulated sinus function, allow one to eliminate harmonics and sidelobes [18]. Multiband rejection filters can also be simply designed by the multiplication of individual rugate index profiles [18, 41]. Furthermore, the absence of interfaces in graded-index filters leads to better mechanical properties [21] and lower light scattering [42].

Fabrication of multilayer filters with intermediate indices or graded-index filters requires an appropriate choice of materials with well controlled refractive index values and profile. In the case of multilayer filters, this can be accomplished by using multiple intrinsic materials. However, this approach is limited by the material availability, and the deposition system may become more complex. An attractive solution is co-deposition of two materials with n_L and n_H values. When an appropriate control is used, any index between n_L and n_H can be obtained. In fact, this appears to be the only approach to fabricate graded-index layers [8].

For both multilayer and graded-index filter designs, it is advantageous to use materials combinations that possess a high index contrast in order to minimize the total filter thickness. In this respect, SiO_2 and TiO_2 appear very interesting [41, 43]. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures are also attractive candidates for the fabrication of electronic devices with controlled permittivity [44].

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures have been fabricated using a variety of vacuum techniques including co-evaporation [45, 46], co-sputtering [47, 48], metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [49], and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [44, 50]. It has been shown that a small addition of SiO_2 to TiO_2 can transform a columnar or crystalline structure into a homogeneous phase [45, 46]. In such case, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) have not been able to distinguish two separate phases of SiO_2 and TiO_2 [45, 48], while the existence of a partial solid-state solution has been proven using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [44]. However, there are still unanswered questions related to a detailed analysis of the microstructure of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures and to the way how Si and Ti atoms are distributed in the solid-phase solution.

In the present work, we fabricated $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures by PECVD [23] using SiCl_4 and TiCl_4 for their implementation in graded-index filters. In the first set of experiments, we study the effect of the precursors ratio on the composition and the optical properties of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ films, and demonstrate a possibility to control the refractive index in every moment of the film growth. In the second set of experiments, we ascertain in detail the microstructure of the materials.

4.1.3 Experimental methodology

4.1.3.1 Coatings fabrication

The coatings were deposited in a radio frequency (RF) plasma system similar to the one described earlier [51]. The substrates were placed on the RF powered electrode where a negative self-bias voltage, V_B , develops. Prior to deposition, the system was pumped down below 10^{-5} Torr using a turbomolecular pump. The flow of precursors and other working gases, namely TiCl_4 , SiCl_4 , O_2 and Ar was adjusted using computer-controlled MKS mass-flow controllers. The working pressure, typically between 25 mTorr and 50 mTorr, was measured using a MKS baratron gauge and controlled using a throttling valve.

The coatings were deposited onto glass microscope slides and Si(100) substrates. The substrates were cleaned using regular dish soap followed by thorough rinsing in distilled water. Before deposition, the substrates were submitted to a 10 min plasma pretreatment using Ar and O_2 . While the substrate holder was not externally heated, the pretreatment process increased the surface temperature, T_S , to about 100 °C that was then maintained during subsequent deposition.

Coatings with various compositions were deposited by varying the flow of SiCl_4 and TiCl_4 , while their total flow as well as other deposition parameters were kept constant.

4.1.3.2 Characterization techniques

Optical properties of the coatings were measured by spectrophotometry and variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) using a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrophotometer and a J. A. Woollam Co. ellipsometer, respectively. The refractive index, n , the extinction coefficient, k , and the thickness of the coatings were determined by fitting the measurements using the J. A. Woollam Co. WVASE32 software; n and k were modeled using a Cauchy dispersion model and an Urbach absorption tail, respectively.

The compositional depth profile of the films was determined by elastic recoil detection in time-of-flight regime (ERD-TOF). The composition of a sample is determined using atoms ejected in the forward direction by heavy accelerated ions.

In the present experimental setup [52, 53], modified to enable simultaneous depth profiling of H [54], the recoiled atoms first pass through a thin carbon foil, generating a first timing signal, and then travel a short distance before being stopped on a cooled silicon surface barrier detector, where their energy is determined and a second timing signal is generated. Combination of the atoms energy and the time of flight allows one to unambiguously determine the mass of the ejected particle. A second silicon surface barrier detector, covered with a foil blocking all other atoms, is used to determine the H content. In the present investigation, the samples were probed using $^{63}\text{Cu}^{8+}$ ions accelerated to 40 MeV with equal incidence and recoil angles leading to a scattering angle of 30° . The mass-separated energy spectra were converted to a depth profile using a well-tested analysis software [55], and the required energy loss parameters were obtained from a TRIM95 simulation.

Chemical structure of the samples was evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a VG Escalab 3 MK II spectrometer. Spectra were obtained using the Mg K_α radiation at 1253.6 eV with an experimentally determined spectral resolution of 0.8 eV and a standard measurement error smaller than 0.1 eV. A take-off angle of 0° (normal to the surface) was used allowing one to probe a depth of approximately 10 nm. To account for surface charging, the energy scale was corrected using the adventitious hydrocarbon peak at 285.0 eV as reference. The atomic percentage of elements was determined from the integrated intensity values corrected for the photoemission cross-section, the mean free path of the photoelectrons and the transmission function of the spectrometer. The high resolution spectra were not smoothed prior to deconvolution. The background was subtracted using Shirley's method [56] and the peaks were deconvoluted using the Surfsoft software. The peak position, full width at half-maximum (FWHM) and the gaussian-lorentzian ratio were fitted.

Complementary information about the chemical structure of the coatings was obtained by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) using a Bio-Rad Excalibur system with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectra were deconvoluted using the Bomem Grams/32 software. The peak position, FWHM and gaussian-lorentzian ratio were fitted.

The crystallinity of the samples was evaluated by X-ray diffraction (XRD) using

a Philips X'Pert diffractometer. The measurements were performed in grazing incidence mode with an angle of 2° using the Cu K_α radiation at 0.1541 nm.

4.1.4 Results and discussion

4.1.4.1 Composition and optical properties

Figure 4.1 shows the effect of partial pressure of the precursors, SiCl_4 and TiCl_4 , on the relative concentrations of Si and Ti in the deposited material, as determined by ERD. The TiO_2 content rapidly increases for small partial pressures of TiCl_4 , while its increase slows down for larger partial pressures. This non-linear behaviour is related to a faster oxidation of TiCl_4 than SiCl_4 in the set of experimental conditions used in this work. Such effect can be caused, in part, by a larger total ionization cross section of TiCl_4 than SiCl_4 for low-energy electrons present in the plasma [57]. A detailed explanation of the kinetics of the gas-phase and surface reactions, gas diffusion, the effect of the electric field, and thermal and ion bombardment energies is not available yet and should be the subject of future investigations.

Figure 4.2 shows the relation between n and the composition of the mixtures. The index of refraction at 550 nm, n_{550} , varies between 1.50¹ for SiO_2 and 2.35 for TiO_2 , while k is below 10^{-4} in the visible and near-infrared regions for all mixtures.

The optical properties of heterogeneous materials can usually be described using an effective dielectric function [59]. This approach is based on the Clausius-Mossotti equation that is obtained assuming point-like inclusions in a continuous host medium. This model provides appropriate results for materials consisting of particles with small dimensions compared to the wavelength of the probing light. The shape and the distribution of the particles must also be isotropic. When two or more materials are mixed in similar concentrations, which is the case in the present situation, it is impossible to identify which one is the host medium and which one forms the inclusions. The Bruggeman effective medium approximation (BEMA) accounts for this fact by considering the effective medium to be the host. In such

¹L'indice de réfraction de la silice est de 1.46 à 550 nm [58]. La différence entre la valeur que j'ai obtenue et celle de la littérature provient probablement du procédé de fabrication et peut-être de la présence d'impuretés dans le matériau (comme le chlore).

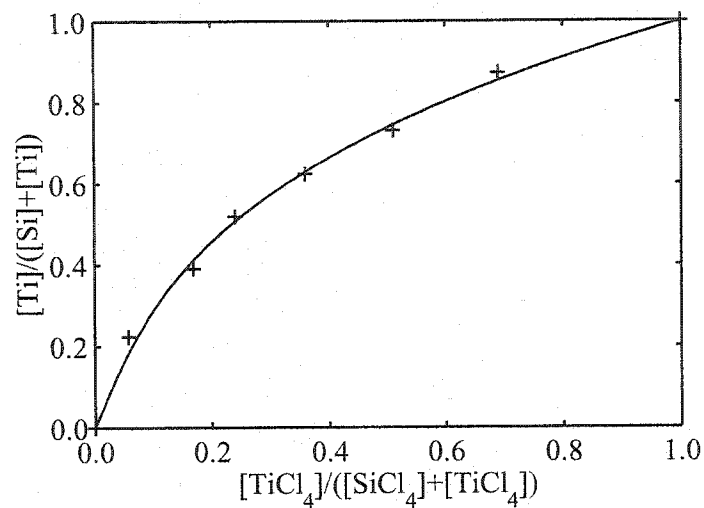


Figure 4.1: Effect of the relative gas phase partial pressures of $SiCl_4$ and $TiCl_4$ on the relative stoichiometric ratio in the SiO_2/TiO_2 materials.

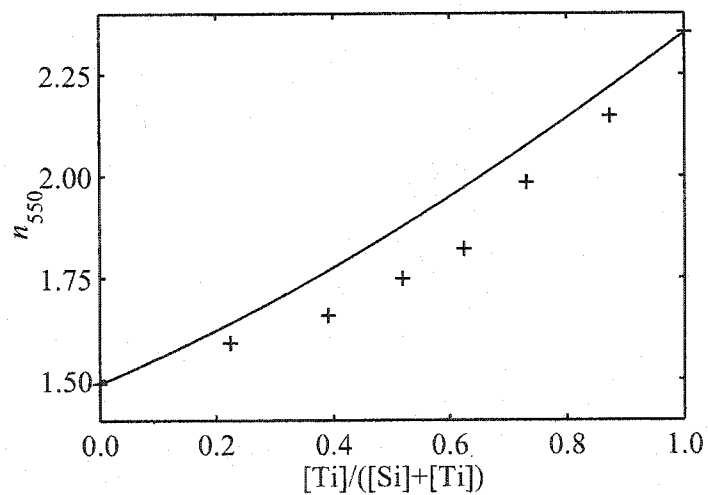


Figure 4.2: Effect of the composition on the index of refraction at 550 nm: experimental points (+) and Bruggeman EMA (—).

case, the refractive index of a mixture with f_{SiO_2} and f_{TiO_2} volume concentrations of SiO_2 and TiO_2 , respectively, can be obtained from [59]:

$$0 = f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_{\text{SiO}_2/\text{TiO}_2}^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n_{\text{SiO}_2/\text{TiO}_2}^2} + f_{\text{TiO}_2} \frac{n_{\text{TiO}_2}^2 - n_{\text{SiO}_2/\text{TiO}_2}^2}{n_{\text{TiO}_2}^2 + 2n_{\text{SiO}_2/\text{TiO}_2}^2}, \quad (4.1)$$

where n_{SiO_2} , n_{TiO_2} , and $n_{\text{SiO}_2/\text{TiO}_2}$ are, respectively, the refractive index of SiO_2 , TiO_2 , and the mixture.

In Figure 4.2, we compare the experimental n_{550} data with the prediction of the BEMA. Volume fractions used in the BEMA are calculated using density values determined from ERD measurements, specifically 2.2 g/cm^3 for SiO_2 and 3.5 g/cm^3 for TiO_2 , in agreement with the values reported in the literature [60, 61]. The results indicate that the optical properties of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures cannot be explained using the BEMA, implying that the coatings do not respect the assumptions of this model. Therefore, the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures cannot be described as a heterogeneous mixture of SiO_2 and TiO_2 phases, but rather as a single-phase material. The BEMA would fit well the experimental data if the density values differed by 50 %, that is highly improbable.

Using the relationship between the precursor gas phase ratio and the coating composition, and their effect on the optical properties and the deposition rate (not shown here), it is possible to fabricate films with any desired index profile $n(z)$. As an example, the coating shown in Figure 4.3(a) consists of low index and high index regions, both 350 nm thick, that are separated by a transition region, 300 nm thick, over which n varies linearly. Ellipsometric measurements taken on this sample were fitted: Allowing the graded-index region to adopt a non-linear index profile did not significantly improve the fit; this indicates that $n(z)$ is indeed linear. The linear profile giving the best fit is also shown in Figure 4.3(a).

For comparison, ERD compositional depth profile of the same sample is shown in Figure 4.3(b). The atomic concentrations of Si and Ti vary between 5 at. % and 25 at. %, and their total concentration is close to 30 at. % for all mixtures. It is interesting to note that the concentration depth profile for the linearly varying index region follows the dependence from Figure 4.2. The oxygen concentration is few percent below stoichiometry and its profile qualitatively follows a trend opposite to that of Cl. This suggests that the missing oxygen is compensated by chlorine.

In fact, the concentration of Cl is about 3 at. % in the SiO₂-rich low index region, about 6 at. % in the TiO₂-rich high index region, and it reaches as much as 12 at. % in the transition layer.

A small concentration of hydrogen (several at. %, maximum 10 at. %) was also detected. It is mainly located near the surface and it probably arises from adsorbed water. Traces of Ar (less than 1 at. %) were detected as well. The presence of trapped gases can be related to a compressive mechanical stress σ [62]. Our earlier studies showed that SiO₂/TiO₂ mixtures exhibit low σ values between 20 MPa and 200 MPa [21].

4.1.4.2 Chemical structure

Chemical structure of the SiO₂/TiO₂ films is assessed using a detailed analysis of the XPS and FTIR data. The composition of SiO₂, TiO₂ and of selected mixtures determined by XPS is presented in Table 4.1 in terms of the key elements by normalizing to $[\text{Si}] + [\text{Ti}] + [\text{O}] + [\text{Cl}] = 1$. Adventitious carbon detected by XPS is not shown in Table 4.1 since it arises from surface contamination, and ERD measurements revealed no carbon in the film bulk. The concentration of Cl is smaller than that found by ERD, probably due to oxidation; however, it follows a similar trend. Also, the samples tested by ERD and XPS have been deposited in two separate batches with slightly different experimental conditions. The small concentration of silicon detected in the TiO₂ sample (0.8 at. %) probably comes from resputtering of SiO₂ present in the reactor.

Figure 4.4 shows high resolution XPS spectra for SiO₂, TiO₂ and relevant SiO₂/TiO₂ mixtures with different n values. The FWHM of the peaks, obtained from the fitting of the peaks, is given in Table 4.2.

The O(1s) spectra can be fitted using a single peak for all materials except for pure TiO₂ where a second peak appears at 532.2 eV. This second peak, often reported in the literature [63–65], can be assigned to water molecules adsorbed on the surface. The main O(1s) peak shifts from 532.5 eV, for SiO₂, to 529.8 eV, for TiO₂, within the range of published values [66–68]. The increase of the FWHM for mixtures implies that the peak is made of several contributions that are difficult to resolve. For mixtures, the main O(1s) peak consists of three contributions

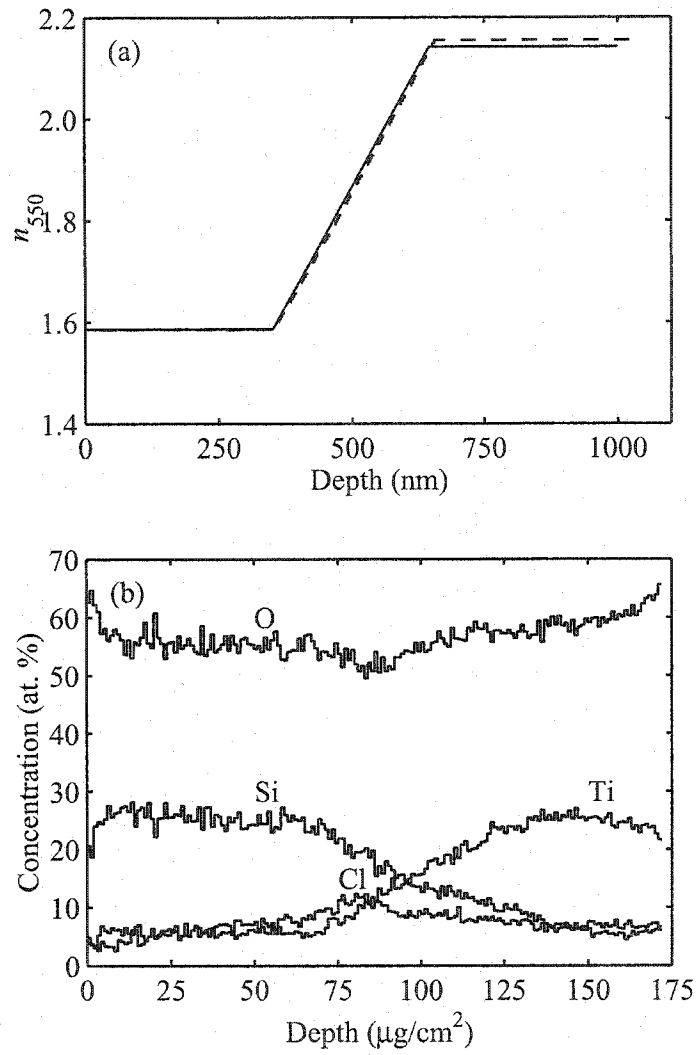


Figure 4.3: (a) Design (—) and experimentally determined (---) index profile of a sample graded-index coating, and (b) its ERD compositional depth profile.

n	Concentration (at. %)			
	Si	Ti	O	Cl
1.48	33.3		66.3	0.4
1.58	29.1	3.1	66.6	1.2
1.82	13.3	15.7	70.0	1.1
2.18	5.8	22.8	70.3	1.1
2.39	0.8	30.4	68.1	0.7

Table 4.1: Composition of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures determined from XPS spectra.

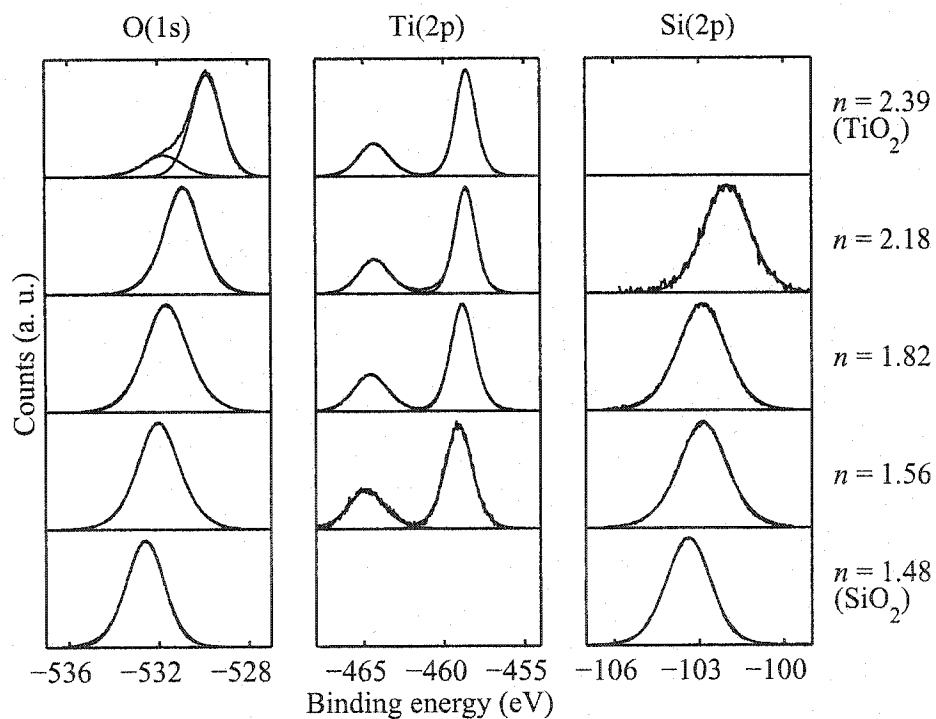


Figure 4.4: High resolution XPS spectra of SiO_2 , TiO_2 , and selected $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures.

n	FWHM (eV)		
	Si	Ti	O
1.48	1.8		2.0
1.58	2.0	1.9	2.2
1.82	2.0	1.7	2.2
2.18	2.1	1.6	1.9
2.39		1.5	1.6

Table 4.2: FWHM of peaks from the XPS spectra of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures.

corresponding to O atoms bonded to two Si atoms, to two Ti atoms, or to one Si and one Ti atoms. The shift indicates that the chemical environment of the O atoms progressively varies from predominantly covalent bonds in SiO_2 to mainly ionic bonds in TiO_2 [67, 69].

The Si(2p) spectra can also be fitted with a single peak for all materials. The peak position shifts from 103.4 eV for pure SiO_2 [66], to 102.0 eV for the highest index mixture ($n = 2.18$), while the FWHM increases from 1.8 eV to 2.1 eV. As for the O(1s) peak, the Si(2p) peak of mixtures consists of several contributions. Si atoms are bonded to four O atoms. In pure SiO_2 , all four O atoms are also bonded to other Si atoms. In mixtures, one or several of those four Si atoms can be replaced by Ti atoms, leading to up to four additional contributions. These contributions are shifted due to the ionic nature of the Ti-O bonds in which the Ti atom transfers a charge to the O atom. The latter one then has more charge to share with the Si atom, thus creating a stronger covalent bond and decreasing the binding energy of the core electrons of Si [69].

High resolution XPS spectrum of pure TiO_2 exhibits a characteristic Ti(2p) doublet. As n decreases the Ti(2p_{3/2}) peak shifts from 458.6 eV, for TiO_2 , to 459.1 eV, for the lowest index mixture, while the FWHM increases from 1.5 eV to 1.9 eV.

Sayers and Armstrong [68] have demonstrated that the energy difference between the Ti(2p_{3/2}) and O(1s) peaks is a reliable measure of the Ti oxidation state for titanates. In the present case, a difference of 71.2 eV was observed, in agree-

ment with the published values for Ti^{+4} , characteristic of TiO_2 . The absence of other peaks in the TiO_2 spectra implies that there is no suboxide present in the TiO_2 films studied in this work.

As for Si atoms, Ti atoms are bonded to four O atoms that form a second bond with either Ti or Si, leading to up to five contributions to the $\text{Ti}(2p_{3/2})$ peak. Inversely to the shift of the $\text{Si}(2p)$ peak, the displacement of the $\text{Ti}(2p)$ peak for mixtures is caused by the covalent bond between O and Si. When an O atom shares electrons with Si, it is able to accept more charge from the Ti atom, creating thus a more ionic bond and increasing the binding energy of the core electrons of Ti.

We have not detected any evidence of Si-Ti bonds in the XPS spectra. These two elements are therefore bonded through O atoms.

Further insight into the chemical structure is gained by FTIR spectroscopy. Figure 4.5 shows IR absorbance spectra of SiO_2 , TiO_2 and mixtures normalized with respect to the film thickness. Assignment of the peaks in the spectra of pure SiO_2 is based on the well established literature data [70–72]. In the TiO_2 spectra, only one broad peak is observed, and it can be assigned to Ti-O stretching [63]. For the mixtures, one additional peak appears, usually assigned to Si-O-Ti stretching [73], confirming the presence of a phase containing both Si and Ti. In the following we show evidence that, in the case of mixtures, there exist only one phase containing Ti, Si and O, and there are no separate SiO_2 and TiO_2 phases.

Information about the distribution of atoms in binary oxides can be obtained from the relation between the area of the IR peaks and the relative concentrations of the atoms [72]. In order to do so, we must first establish the probabilities of the occurrence of the Si-O-Si, Si-O-Ti and Ti-O-Ti bonds. We define

$$x = \frac{[\text{Ti}]}{[\text{Si}] + [\text{Ti}]} \quad (4.2)$$

If the Si and Ti atoms are randomly distributed in a single network, the probability that an O atom is bonded to two Si atoms is

$$P_{\text{Si-O-Si}} = (1 - x)^2, \quad (4.3)$$

the probability that an O atom is bonded to two Ti atoms is

$$P_{\text{Ti-O-Ti}} = x^2, \quad (4.4)$$

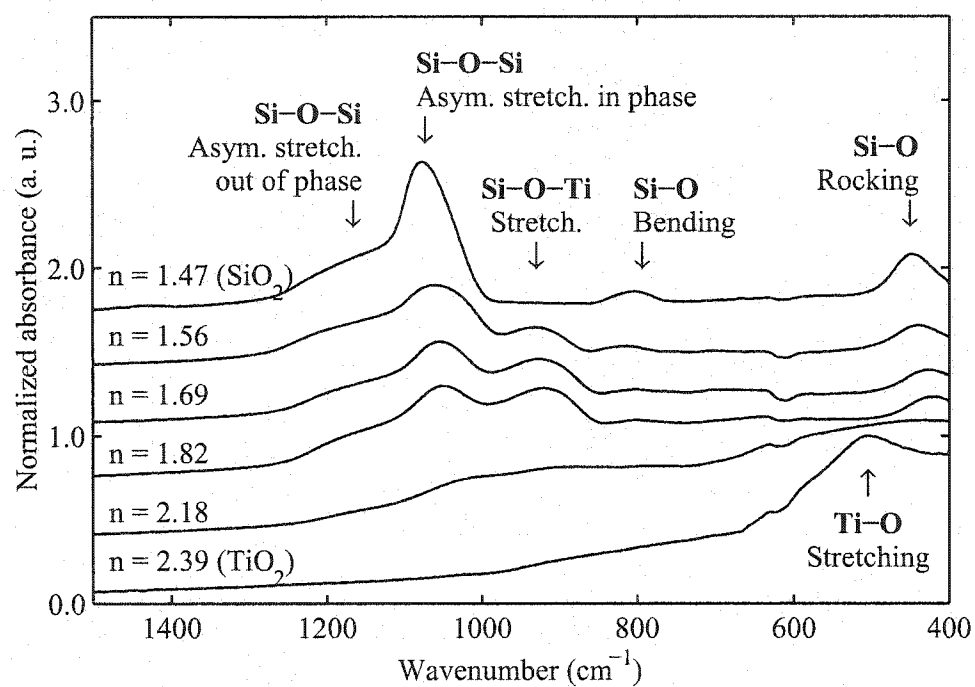


Figure 4.5: Normalized FTIR spectra of SiO₂, TiO₂ and selected SiO₂/TiO₂ mixtures.

and the probability that an O is bonded to one Si atom and one Ti atom is

$$P_{\text{Si-O-Ti}} = 2(1 - x)x. \quad (4.5)$$

It is easy to verify that $P_{\text{Si-O-Si}} + P_{\text{Ti-O-Ti}} + P_{\text{Si-O-Ti}} = 1$.

In the totally opposite case, when there is no phase containing both Si and Ti and two separate phases are present,

$$P_{\text{Si-O-Si}} = 1 - x, P_{\text{Ti-O-Ti}} = x \text{ and } P_{\text{Si-O-Ti}} = 0. \quad (4.6)$$

We now analyze the Si-O-Si asymmetric stretching and the Si-O-Ti stretching peaks since their areas can be determined for most of the samples from the deconvolution of the peaks as outlined in Figure 4.6. The area under each peak is directly proportional to the concentration of the associated bonds. Therefore, the areas of the Si-O-Si asymmetric stretching and of the Si-O-Ti stretching peaks are

$$A_{\text{Si-O-Si}} = CP_{\text{Si-O-Si}} \quad (4.7)$$

and

$$A_{\text{Si-O-Ti}} = DP_{\text{Si-O-Ti}}, \quad (4.8)$$

respectively, where C and D depend on the infrared absorption cross sections that we assume to be constant for the mixture materials.

Figure 4.7 shows the relation between the normalized area of the peaks and the concentration of Si and Ti, determined by XPS. The straight line represents the case of two separate phases, while the parabolic lines, calculated from equations 4.3 and 4.5, represent a single-phase mixture with a random distribution of Si and Ti atoms. C was chosen according to the area of the Si-O-Si peak for SiO_2 , and D was fitted with the experimental data.

Comparing the position of the experimental points with respect to the predicted lines in Figure 4.7, we can affirm that the area of the peaks follows the form predicted theoretically for a single phase mixture with randomly distributed Si and Ti atoms. Several data points for the Si-O-Si peak for high Ti concentrations deviate from this rule. We believe that such discrepancy is most probably caused by a difficulty to fit the Si-O-Si peaks for low Si concentrations.

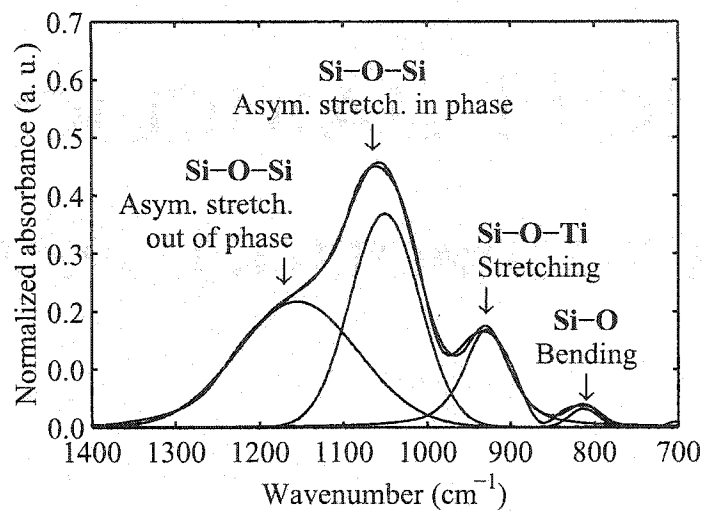


Figure 4.6: Example of an IR absorption spectrum for a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture with $n = 1.56$, fitted with four peaks.

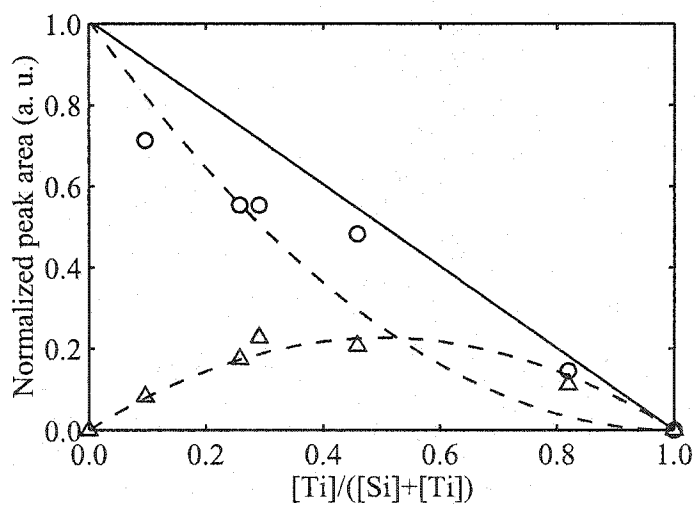


Figure 4.7: Effect of the Ti concentration ratio on the area of the Si-O-Si asymmetric stretching peaks ($\circ$) and the Si-O-Ti stretching peak (Δ), and theoretical prediction for two separate phases (—) and a single phase (---).

4.1.4.3 Effect of annealing

The annealing study of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ films is meant to probe the possible process of phase separation. XRD analysis indicates that all as deposited coatings are amorphous. The samples were annealed at 400 °C for 4 hours, i. e. under conditions sufficient to crystallize TiO_2 but not SiO_2 . The level of crystallization depends on the deposition conditions and on the substrate. In the range of our deposition parameters, the coatings prepared at higher T_S or V_B show less tendency to crystallize. Higher energetic conditions during the deposition process allow incoming species to find more energetically favorable sites, leading to a more stable material. Therefore, the activation energy for the crystallization in such coatings is expected to be higher. The coatings deposited on crystalline silicon exhibit a higher propensity to crystallize than those deposited on amorphous glass substrates. The crystalline nature of silicon probably enhances nucleation of TiO_2 crystals.

Figure 4.8 shows the XRD spectra of annealed $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures, all deposited onto crystalline silicon under the same conditions. In the case of pure TiO_2 and for the high index mixtures, TiO_2 forms anatase and rutile phases. Size of the anatase particles, calculated from the broadening of the XRD peaks using the Debye–Sherrer equation [74], is about 39 nm for pure TiO_2 , 37 nm for the highest index mixture, and 13 nm for the mixture with $n = 2.08$.

Crystallization occurs if there exist regions with a sufficient concentration of TiO_2 to create germs of critical size. No crystallization occurs in low index mixtures, confirming that such TiO_2 -rich regions are not present. In high index mixtures, such germs occur and, as they grow, they leave behind a TiO_2 -depleted region. Insufficient supply of TiO_2 eventually stops their growth. This TiO_2 -depleted region forms faster when the Si concentration is higher, explaining the decrease of the crystal size. This interpretation is confirmed by FTIR measurements performed before and after annealing, as shown in Figure 4.9 for a mixture with $n = 2.08$. After annealing, the Si-O-Ti peak intensity decreases, while that due to Si-O-Si bonds increases.

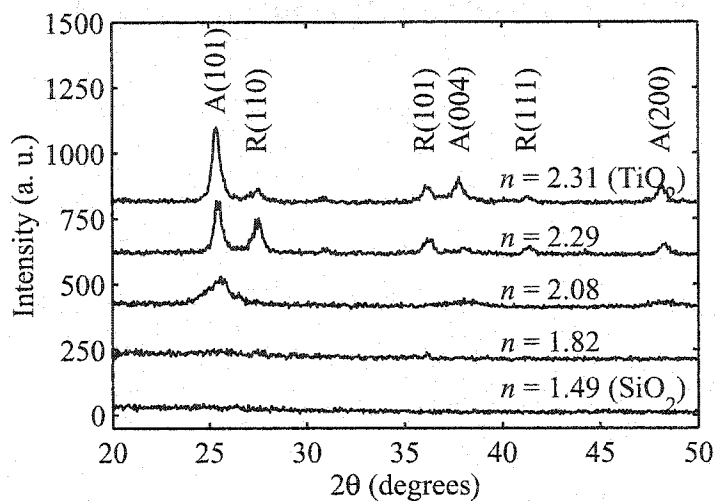


Figure 4.8: XRD spectra of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures after annealing for 4 hours at $400\text{ }^\circ\text{C}$. Anatase (A) and rutile (R) peaks are identified.

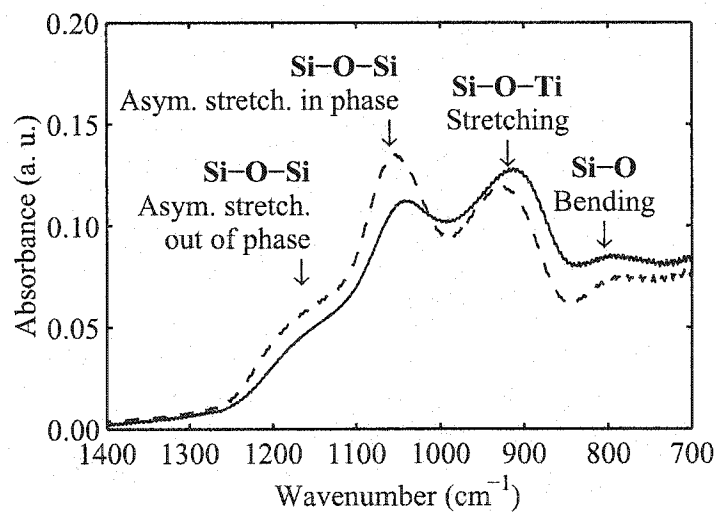


Figure 4.9: FTIR spectra of a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture with $n = 2.08$ as deposited (—) and after annealing for 4 hours at $400\text{ }^\circ\text{C}$ (---).

4.1.5 Conclusions

PECVD was used to fabricate $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures using SiCl_4 and TiCl_4 precursors. Films with refractive indices ranging from 1.50 to 2.35 at 550 nm were successfully prepared as well as films with well controlled simple refractive index depth profiles.

Using XPS and FTIR, we have demonstrated that $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures form a single-phase material, a conclusion also supported by their optical properties and by their behavior upon annealing. Structural analysis indicates that Si and Ti are randomly distributed in the material, while no suboxides are present.

The characteristics of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures prepared by PECVD appear to be suitable for the fabrication of complex graded-index optical filters for which uniform and isotropic properties are necessary. Such work has already been undertaken and published [41, 42].

4.1.6 Acknowledgments

We wish to acknowledge the technical assistance of Mr. Gilles Jalbert and Mr. Jiří Černý. Mr. Aram Amassian and Mr. Jean-Philippe Masse are thanked for the fit of ellipsometric data and FTIR spectra, respectively. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and, in part, by JDS-Uniphase.

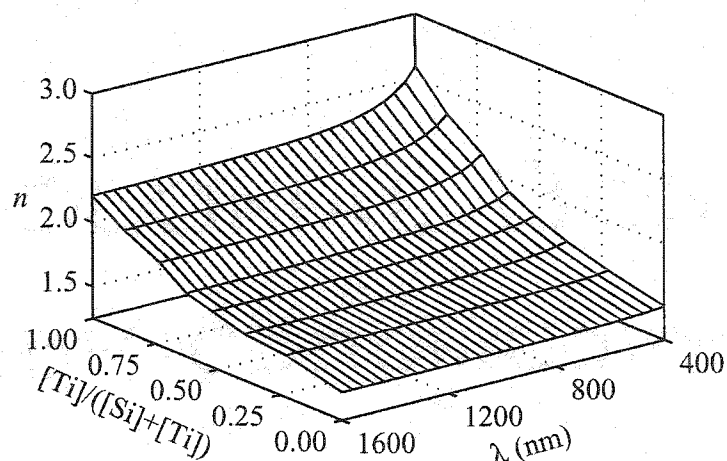


Figure 4.10 – Dispersion de l'indice de réfraction des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

4.2 Dispersion des propriétés optiques des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

L'indice de réfraction des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ varie en fonction de la longueur d'onde. Dans le visible et le proche infrarouge, il peut être représenté par un modèle de Cauchy, tel que le montre la figure 4.10.

La dispersion des propriétés optiques est plus importante pour les matériaux d'indice élevé que pour ceux d'indice faible. La dispersion provient de la présence de bandes d'absorption et est plus importante si elles sont fortes et dans les régions du spectre près de celles-ci. Dans le cas présent, la dispersion est causée par la bande d'absorption correspondant à la bande interdite, située dans l'ultraviolet. Pour vérifier que la bande interdite est plus près du visible pour les mélanges d'indice élevé, il faut déterminer les propriétés optiques des mélanges dans l'ultraviolet. Pour ce faire, j'ai utilisé le modèle de Tauc-Lorentz [75], qui reproduit bien les propriétés optiques autour de la bande interdite, pour modéliser les données obtenues avec l'ellipsomètre M-2000, dont la gamme de longueur d'onde va jusqu'à 246 nm (5.04 eV).

La figure 4.11 montre la largeur de la bande interdite pour différents mélanges de

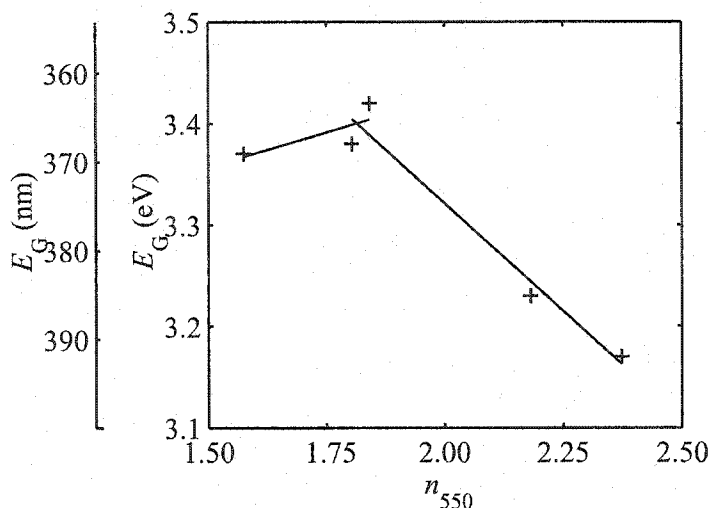


Figure 4.11 – Largeur de la bande interdite de certains mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Elle a été déterminée en assumant qu'elle correspond à l'énergie à partir de laquelle $k > 10^{-4}$. Je n'ai pu déterminer la largeur de la bande interdite pour le SiO_2 puisqu'aucune absorption n'est observable sur le spectre ellipsométrique ; elle est donc plus grande que 5.04 eV. On observe bien, sur la figure 4.11, que la bande interdite est plus près du visible pour les mélanges d'indice élevé. De plus, l'amplitude de la bande est plus grande pour ces matériaux. Il apparaît donc que la dispersion dans les mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ peut bien être expliquée par cette bande.

La largeur de la bande interdite semble être une fonction complexe de la composition du mélange. En effet, elle est plus grande que 5.0 eV pour le SiO_2 , elle est environ constante à 3.4 eV pour les mélanges avec $n < 1.8$ et diminue pour les mélanges d'indice plus élevé. La structure de bande des matériaux composites est une science complexe et je ne peux donc, en ce moment, fournir d'explication satisfaisante pour expliquer ce phénomène.

CHAPITRE 5

FABRICATION DE FILTRES

5.1 Fabrication de filtres à gradient d'indice et comparaison avec des filtres multicouches

Les filtres *rugates* sont des filtres à gradient d'indice simples possédant un équivalent multicouche, les empilements de quarts d'onde. J'ai donc choisi d'utiliser ce type de filtres pour démontrer la possibilité de fabriquer des filtres à gradient d'indice à partir des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et pour comparer leurs propriétés avec celles des filtres multicouches.

J'ai fabriqué des filtres *rugates* avec 2 périodes, 4 périodes et 8 périodes, et des empilements de quarts d'onde avec le même nombre de périodes (soit 4 couches, 8 couches et 16 couches). Les profils d'indice de ces filtres, tous conçus pour que la bande de réflexion soit centrée à 550 nm, sont présentés à la figure 5.1.

Les profils d'indice ont été convertis en séquence de débits de gaz en interpolant les relations entre les débits de gaz, la composition, l'indice de réfraction et le taux de dépôt. Cette séquence a ensuite été réalisée grâce à un logiciel de dépôt écrit par Konstantinos Piyakis puisque, à ce moment, je n'avais pas encore écrit mon logiciel de dépôt.

Pour confirmer que le profil d'indice obtenu est bien un profil *rugate*, le profil de composition du filtre *rugate* de 2 périodes a été évalué par ERD-TOF. Ce profil, montré à la figure 5.2, indique que les concentrations de silicium et de titane suivent approximativement la forme désirée. L'amplitude des variations de concentration semble plus faible pour la période la plus proche du substrat. Cette diminution n'est probablement pas réelle, mais plutôt causée par la diminution de la résolution en profondeur de l'ERD-TOF à plus grande profondeur, ce qui a pour effet d'aplatir le profil de composition. On observe d'ailleurs que l'interface entre le substrat de SiO_2 et le filtre est mal définie dans le spectre ERD, alors que cette interface est abrupte en réalité.

Bien que l'ERD-TOF confirme que le profil de concentration suit approxima-

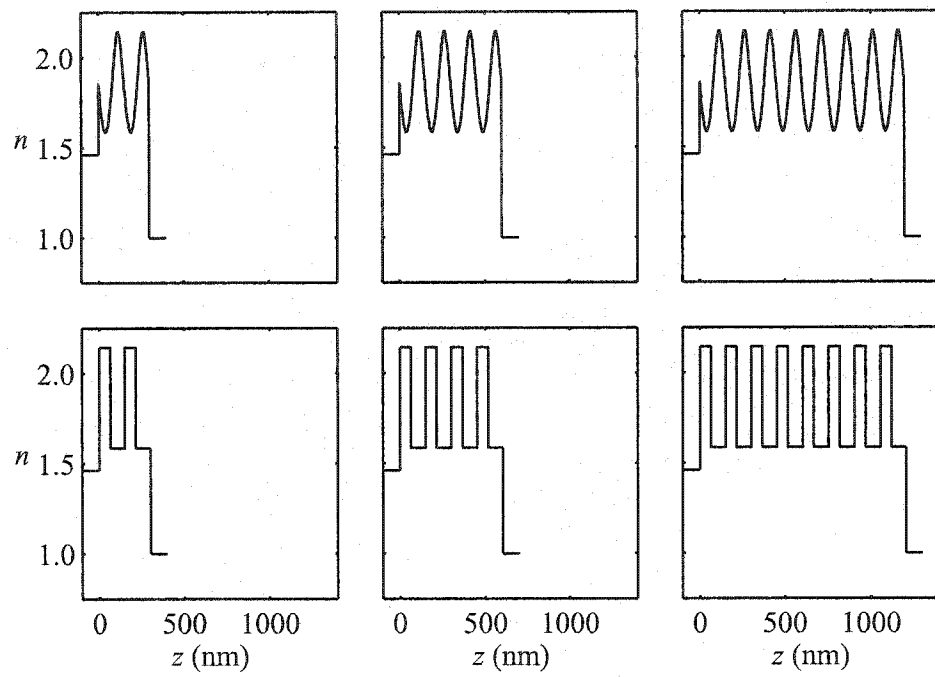


Figure 5.1 – Profil d'indice de (a) filtres *rugates* à 2 périodes, 4 périodes et 8 périodes, et (b) d'empilements de quarts d'onde équivalents.

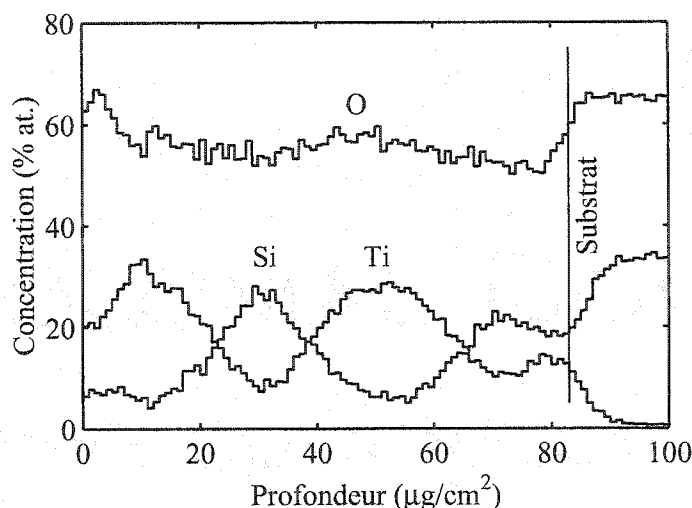


Figure 5.2 – Profil de composition d'un filtre *rugate* de 2 périodes.

tivement la forme désirée, sa résolution en profondeur n'est pas suffisante pour affirmer que le profil est exactement celui d'un filtre *rugate*. Pour ce faire, on peut vérifier l'absence d'harmoniques sur les spectres de transmission des filtres *rugates* fabriqués. En effet, si le profil n'est pas exactement un profil *rugate*, la transformée de Fourier du profil d'indice ne comprend plus qu'une seule fréquence et les harmoniques apparaissent.

Puisque les filtres montrés plus haut ont leur bande de réflexion principale à 550 nm, les harmoniques se trouvent sous le seuil d'absorption des matériaux utilisés pour fabriquer les filtres et ne peuvent être observées. J'ai donc fabriqué un filtre *rugate* de 8 périodes dont la bande de réflexion principale est centrée à 1550 nm. Le spectre de transmission de ce filtre, présenté à la figure 5.3, montre deux harmoniques de faibles amplitudes.

Deux facteurs peuvent expliquer la présence d'harmoniques dans le spectre de transmission. D'abord, des variations du taux de dépôt ou de l'indice de réfraction lors de la fabrication du filtre ont pu affecter le profil d'indice qui n'est pas exactement le profil désiré. Ces variations sont assez importantes pour entraîner un déplacement de la bande de réflexion. De plus, même le spectre obtenu à partir

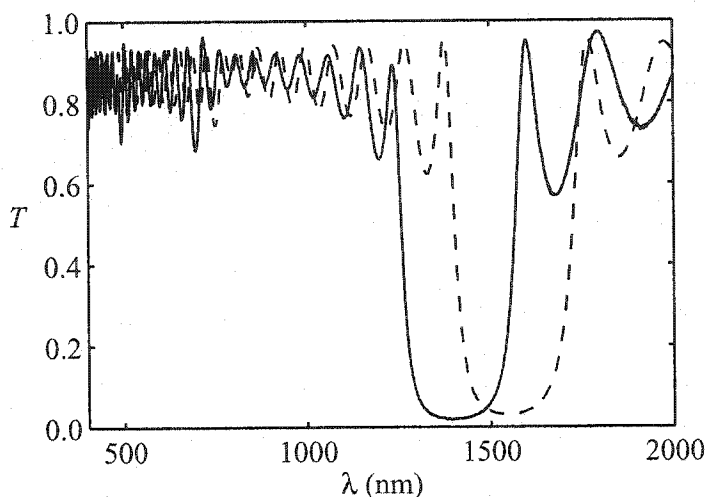


Figure 5.3 – Spectre de transmission d'un filtre *rugate* dont la bande de réflexion principale est située à 1550 nm, montrant deux petites harmoniques : design (---) et résultats expérimentaux (—).

du design possède de petites harmoniques. Ces harmoniques s'expliquent par la dispersion des propriétés optiques des matériaux montrée à la section 4.2. Puisque la dispersion est différente pour les différents mélanges, le profil d'indice est un profil *rugate* à 1550 nm, mais ne l'est pas exactement à la longueur d'onde des harmoniques.

Il serait possible d'éliminer complètement au moins l'une des harmoniques en réalisant un profil d'indice *rugate* à la longueur d'onde de l'harmonique. Dans ce cas, le profil ne serait pas exactement *rugate* à la longueur d'onde de la bande de réflexion principale. La différence serait toutefois petite et n'aurait qu'un effet minime sur la forme de la bande de réflexion.

Revenons aux six filtres présentés plus haut. Leurs spectres de transmission sont montrés à la figure 5.4. Tel que prévu, l'amplitude de la bande de réflexion augmente avec le nombre de périodes. On observe cependant que la position centrale de la bande de réflexion varie de façon importante, ce qui implique que l'épaisseur optique des filtres fabriqués est différente de celle du design. De plus, la forme de

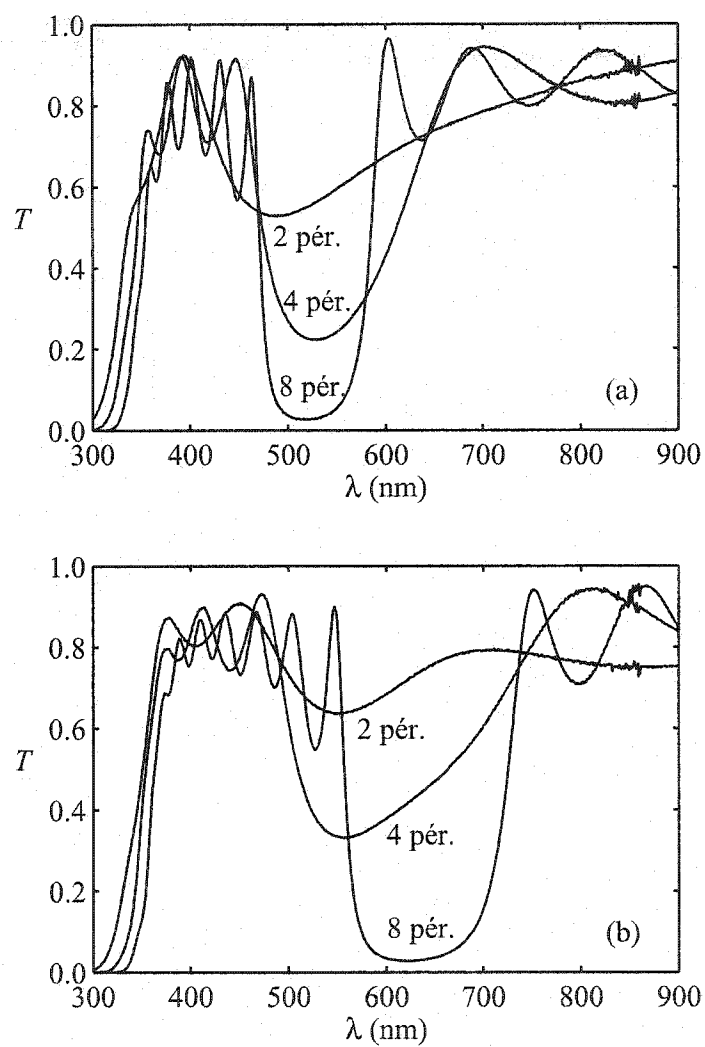


Figure 5.4 – Spectre de transmission (a) des filtres *rugates* à 2 périodes, 4 périodes et 8 périodes, et (b) des empilements de quarts d'onde équivalents.

la bande de réflexion n'est pas toujours symétrique, contrairement aux résultats attendus, ce qui implique que, à l'intérieur du filtre, l'épaisseur des couches ou des périodes varie. On peut donc affirmer que le taux de dépôt varie entre la calibration et la fabrication des filtres et durant la fabrication des filtres.

Ceci peut être expliqué par la variation de certains paramètres hors de mon contrôle, bien que je garde constantes toutes les conditions expérimentales que je peux contrôler. Par exemple, la température du substrat, qui est difficile à contrôler, affecte le taux de dépôt. Lorsqu'elle augmente, la probabilité de désorption des molécules qui viennent de se déposer augmente, et le taux de dépôt diminue. Même lorsqu'aucun chauffage extérieur n'est appliqué, le substrat chauffe sous l'effet du bombardement ionique. On observe d'ailleurs une diminution du taux de dépôt de l'ordre de 20 % durant les premières minutes des dépôts faits à température ambiante. Cette diminution peut s'accompagner, dans le cas du TiO_2 , d'un changement de l'indice de réfraction de la couche [76, 77]. Pour diminuer ces inconvénients, on peut effectuer un prétraitement dans des conditions similaires à celles du dépôt. Cette mesure minimise la variation de la température durant la fabrication d'un filtre, mais s'avère insuffisante pour assurer un taux de dépôt constant d'un dépôt à un autre.

La figure 5.5 compare la réflexion diffuse de la lumière par les filtres *rugates* et les empilements de quarts d'onde. La diffusion est beaucoup plus importante pour les empilements de quarts d'onde, et augmente de façon régulière avec le nombre de périodes. Il est donc clair que la diffusion se produit principalement aux interfaces, où elle est causée par la rugosité d'interface. Ce problème est aggravé dans le cas des empilements de quarts d'onde puisque la concentration du champ électrique est maximale aux interfaces pour les longueurs d'onde réfléchies par le filtre. La diffusion augmente très peu avec le nombre de périodes dans le cas des filtres *rugates*, indiquant que la diffusion volumique est peu importante.

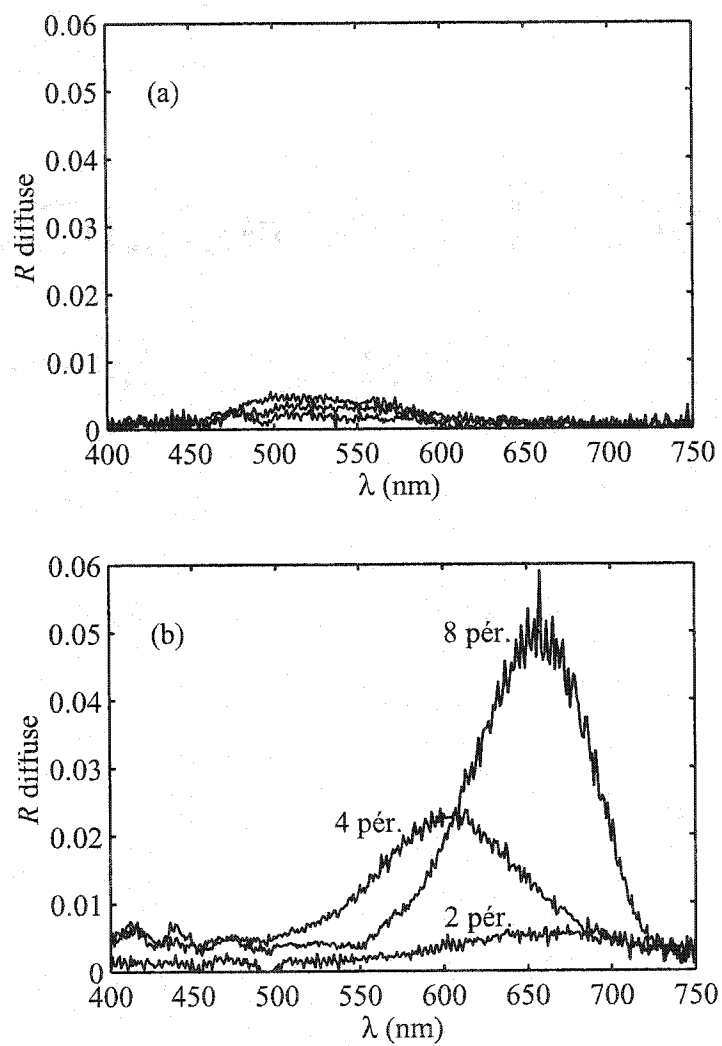


Figure 5.5 – Réflexion diffuse (a) des filtres *rugates* à 2 périodes, 4 périodes et 8 périodes, et (b) des empilements de quarts d'onde équivalents.

5.2 Article publié dans *Applied Optics* : Design and plasma deposition of dispersion-corrected multiband rugate filters

Dans les prochaines pages, un article publié dans *Applied Optics* est reproduit présentant le travail fait par Daniel Poitras et moi sur le design des filtres *rugates* multibandes.

Design and plasma-deposition of dispersion-corrected multiband rugate filters

Daniel Poitras, Stéphane Larouche, and Ludvik Martinu

When this research was performed, the authors were with the Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces (GCM) and Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada. D. Poitras (daniel.poitras@nrc.ca) is now with the Institute for Microstructural Sciences, National Research Council of Canada, 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario, K1A 0R6, Canada. The electronic address of L. Martinu is lmartinu@mail.polymtl.ca.

Applied Optics, vol. 41 # 25, p. 5249–5255.

© Optical Society of America, 2002

5.2.1 Abstract

Inverse Fourier transform method has been commonly used for designing complex inhomogeneous optical coatings. Since it assumes dispersion-free optical constants, introducing “real” optical materials will induce shifts in the position of reflectance bands in multiband inhomogeneous minus (rugate) filters. In the present work, we propose a simple method for considering optical dispersion in the synthesis of multiband rugate filter designs. Model filters designed using this method were fabricated on glass and polycarbonate substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon oxynitrides and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures with precisely controlled composition gradients.

5.2.2 Introduction

Inhomogeneous coatings have found a niche among the traditional optical coatings in specific applications requiring the isolation of narrow wavelength bands; this includes, for example, laser protective eye-wear, Raman and fluorescence spectroscopy, visor displays, and others, frequently using rugate filters. The attractive features of inhomogeneous optical coatings are their improved optical performance (efficient suppression of harmonics [78] and sidelobes [79] in the case of rugate filters, reduction of scattering), and enhanced mechanical properties [20, 21] (low stress, higher scratch- and wear-resistance).

Most often, the design of rugate filters is based on the inverse Fourier transform relation between a spectral function $Q(\lambda)$ and the refractive index profile $n(z)$ (z being the geometric thickness) [9, 10, 13]. This method has also been applied to the design of “homogeneous” multilayer filters [13, 15, 80]. However, there are still problems inherent to the method itself, namely those related to the approximate representation of the Fourier relation [18, 81]:

- only approximated Q -functions have been found;
- no absorption nor dispersion can be considered in the Fourier transform;
- finite substrate and abrupt interfaces, which can be introduced in the Fourier transform, cannot easily be considered in the reverse transform, i.e. when

designing coatings.

Some of these issues can be addressed by choosing a more convenient $Q(\lambda)$ function [18, 81], or by using an iterative approach [14, 34]. The problem of dispersion can be addressed by iterations, or corrected when the inhomogeneous $n(z)$ is transformed into an equivalent two-material multilayer [82].

In the present work, we use the inverse Fourier transform approach and propose a simple way of designing multiband rugate filters while considering the dispersive optical constants of the materials used for their fabrication. This approach is then tested experimentally by fabricating the designed filters on glass and on polycarbonate (PC) substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD, for a review, see Ref. 23). Two types of materials were used, namely amorphous hydrogenated silicon oxynitride (SiO_xN_y) [25] and amorphous silicon dioxide/titanium dioxide ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) mixtures [42] with graded compositions.

5.2.3 Experimental methodology

5.2.3.1 Plasma deposition

The coatings and filters considered in this work were fabricated in a capacitively-coupled radiofrequency (RF, 13.56 MHz) PECVD system, described in more detail in previous articles from our laboratory [25, 42]. A mixture of silane (SiH_4), nitrous oxide (N_2O), and ammonia (NH_3) was used for the deposition of SiO_xN_y on both glass and polycarbonate substrates, using a working pressure of 80 mTorr and an RF power of 100 W. The gas composition was adjusted by using computer-controlled flowmeters for N_2O and NH_3 , while the flow rate of SiH_4 was kept constant. A similar approach was applied for the deposition of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixtures using basically the same plasma conditions as above, a constant flow of O_2 , and computer-controlled flows of TiCl_4 and SiCl_4 .

Ex situ transmission and spectroellipsometric measurements were performed using a Lambda 19 spectrophotometer (Perkin-Elmer) and a variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE, J.A. Woollam Co.), respectively. The optical properties were determined with the WVASE32 software (J.A. Woollam Co.) using the Cauchy dispersion formula and the Urbach absorption tail.

Prior to the fabrication of the inhomogeneous optical filters, it was necessary to characterize precisely the materials deposited in our PECVD system in order to predict and control the refractive index and the deposition rate r_D at every moment of the film growth. The calibration curves shown in Fig. 5.6 were obtained from optical characterization of single-layer homogeneous films with different compositions. The ranges of the refractive index at a wavelength of 550 nm were [1.46, 1.86] and [1.46, 2.35] for SiO_xN_y and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures, respectively. The calibration curves were used for generating fabrication recipes from optical designs represented by $n(z)$ profiles, as shown in Sec. 5.2.5.

We found that r_D varies with the gas mixture composition (see Fig. 5.7) used to generate the results shown in Fig. 5.6. This means that at every moment of the film growth, the near-surface layer (or “sublayer”) is deposited at a different instantaneous r_D value. Therefore, in order to prevent distortions in $n(z)$, we applied two approaches: (i) adjust the deposition time of individual sublayers to maintain a constant thickness value for all sublayers; or (ii) maintain constant index variations $|\delta n|$ for all sublayers, and change the gas flows at every $|\delta n|$ -step in the design profile $n(z)$, at time intervals determined by the $r_D(z)$ value.

5.2.4 Rugate filter design

5.2.4.1 Design of single-band rugate filters

The index profile of a single-band rugate filter with a band of reflection R_A at a wavelength λ_A , obtained from the inverse Fourier transform of an even function with a single-peak spectrum, is given by [18]

$$n_A(x) = n_A(0) \exp \left\{ \frac{\bar{Q}_A}{\pi x_A \sigma_A |W(0)|} [\sin(2\pi \sigma_A x + \phi_A) - \sin(\phi_A)] w(x) \right\}, \quad (5.1)$$

where x is the double centered optical thickness, which is 0 at the center of the filter and varies as $dx = 2n(z) dz$, $\sigma_A = \lambda_A^{-1}$ is the wavenumber, $n_A(0) = (n_{\min} + n_{\max})/2$ is the mean index, $n_{\min}$ and $n_{\max}$ are the minimum and maximum index values for the material used,

$$\bar{Q}_A = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{R_A}}{1 - \sqrt{R_A}} \quad (5.2)$$

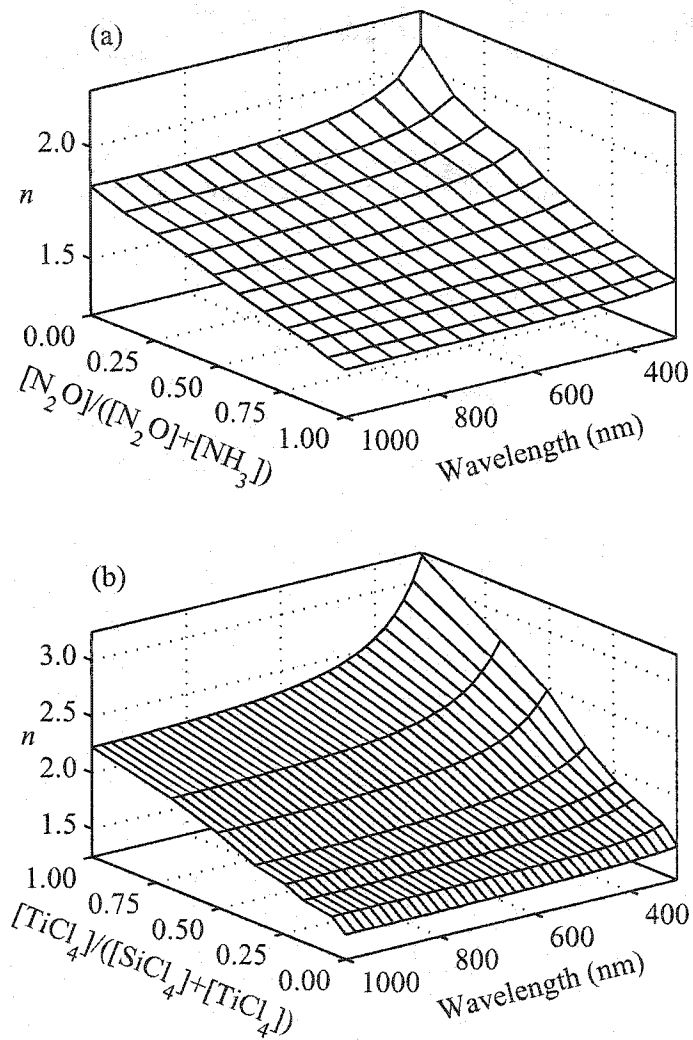


Figure 5.6: Variation of the refractive index dispersion as a function of working gas composition during the plasma-deposition of (a) SiO_xN_y and (b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

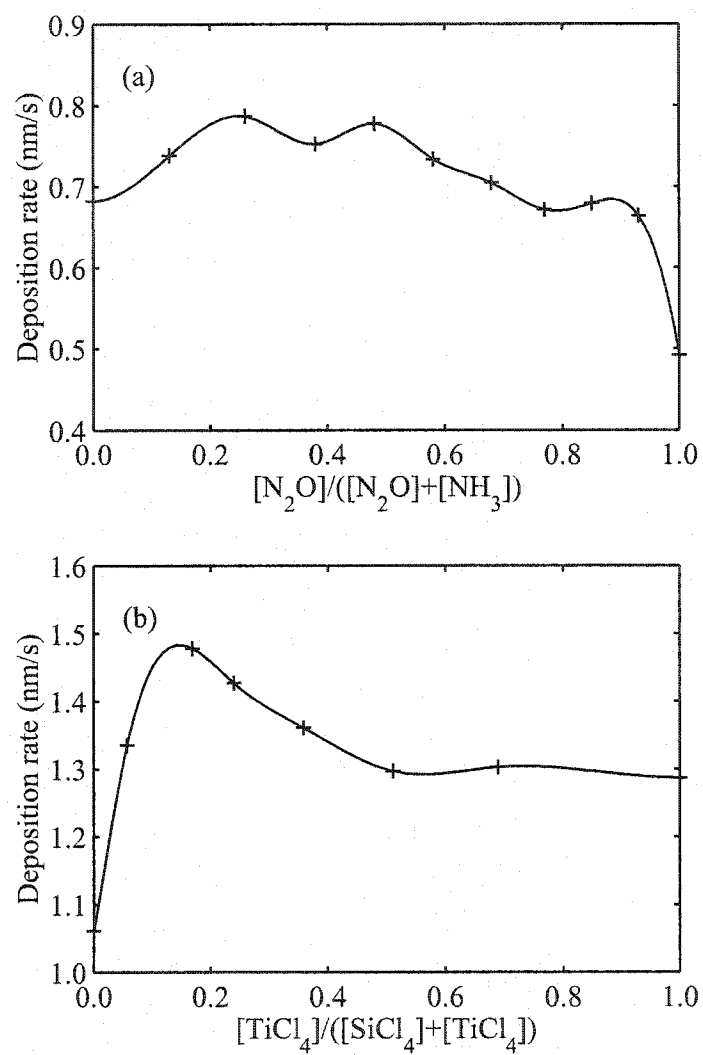


Figure 5.7: Deposition rate as a function of working gas composition during the plasma-deposition of (a) SiO_xN_y and (b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

is the truncated Q function,[35]

$$x_A = \frac{2\bar{Q}_A}{\pi\sigma_A \ln(n_{\max}/n_{\min})|W(0)|} \quad (5.3)$$

is the total optical thickness, ϕ_A is a phase factor, $w(x)$ is an apodization function, and $W(0)$ is the continuous component of the Fourier transform of $w(x)$. An effective apodization function is the Kaiser function

$$w_K(x) = \frac{I_0[\beta(1-4x^2)^{1/2}]}{I_0(\beta)}\Pi(x), \quad (5.4)$$

where I_0 is the modified Bessel function of the first kind and zero order, β is a parameter controlling the shape of the apodization envelope, and $\Pi(x)$ is a Heaviside-type function, unity in the layer and null outside the layer. The continuous component of the Fourier transform of $w_K(x)$, is given by

$$W_K(0) = \frac{\sinh \beta}{\beta I_0(\beta)}. \quad (5.5)$$

Equation 5.2, which represents one of many possible Q -functions, has been shown to be very accurate in the case of quarterwave stacks [35]. As stated above, the $n(z)$ profile given by Eq. 5.1 is assumed to be dispersion-free. The non-respect of this assumption for real materials will affect the efficiency of the harmonics and sidelobes suppression, but not the position and the amplitude of the principal reflectance band if $n(z)$ is defined at its position λ_A .

5.2.4.2 Design of multiband rugate filters

Using dispersion-free materials would significantly simplify the design of multiband rugate filters; a general equation similar to Eq. 5.1 can be easily developed for this purpose [18]. The index profile of a m -band rugate filter with bands of intensities R_i at wavelengths λ_i is

$$n(x) = \prod_{i=1}^m n_i(0) \exp \left\{ \frac{\bar{Q}_i}{\pi x_{\lambda_i} \sigma_i |W_i(0)|} [\sin(2\pi\sigma_i x + \phi_i) - \sin(\phi_i)] w_i(x) \right\}. \quad (5.6)$$

The optimal design is obtained when all the individual band designs have the same optical thickness,

$$x_{\lambda_i} = x_0 = \frac{2}{\pi \ln(n_{\max}/n_{\min})} \sum_{i=1}^m \frac{\bar{Q}_i}{\sigma_i |W_i(0)|}. \quad (5.7)$$

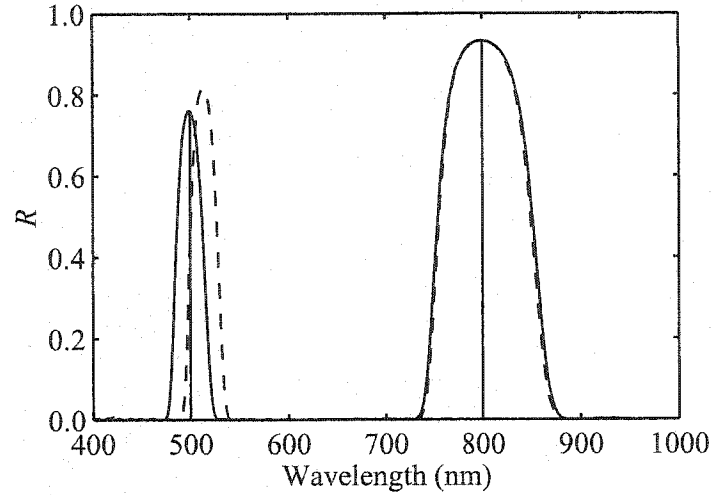


Figure 5.8: Calculated reflectance spectra of an inhomogeneous optical filter designed with the inverse-Fourier transform method, using non-dispersive (full line) and dispersive (dashed line) optical constants; the index profile is defined at 800 nm.

and $\prod_{i=1}^m n_i(0) = n(0)$.

When using Eq. 5.6, it is assumed that $n(x)$ is independent of λ ; this restricts its use to cases where the materials are approximately dispersion-free in the region of the rejection bands. However, in practical situations where dispersion is a concern, designs based on Eq. 5.6 will result in distortions of the spectra. As illustrated in Fig. 5.8, the dispersion changes the band positions, the bandwidths, and the R_i values. The filter will meet the requirements only at the wavelength where the index profile is defined.

To avoid the problems related to dispersion we propose a new approach illustrated in Fig. 5.9. The first step consists in isolating the individual reflectance bands of the target and generating separate design profiles $n_i(x_{\lambda_i}, \lambda_i)$ for each of them using Eq. 5.1. The individual $n_i(x_{\lambda_i}, \lambda_i)$ are defined at the center of the bands λ_i , with $n_i(0) = [n_{\min}(\lambda_i) + n_{\max}(\lambda_i)]/2$, and thickness values calculated from Eq. 5.7.

The next step consists in combining the different $n_i(x_{\lambda_i}, \lambda_i)$ profiles in a single

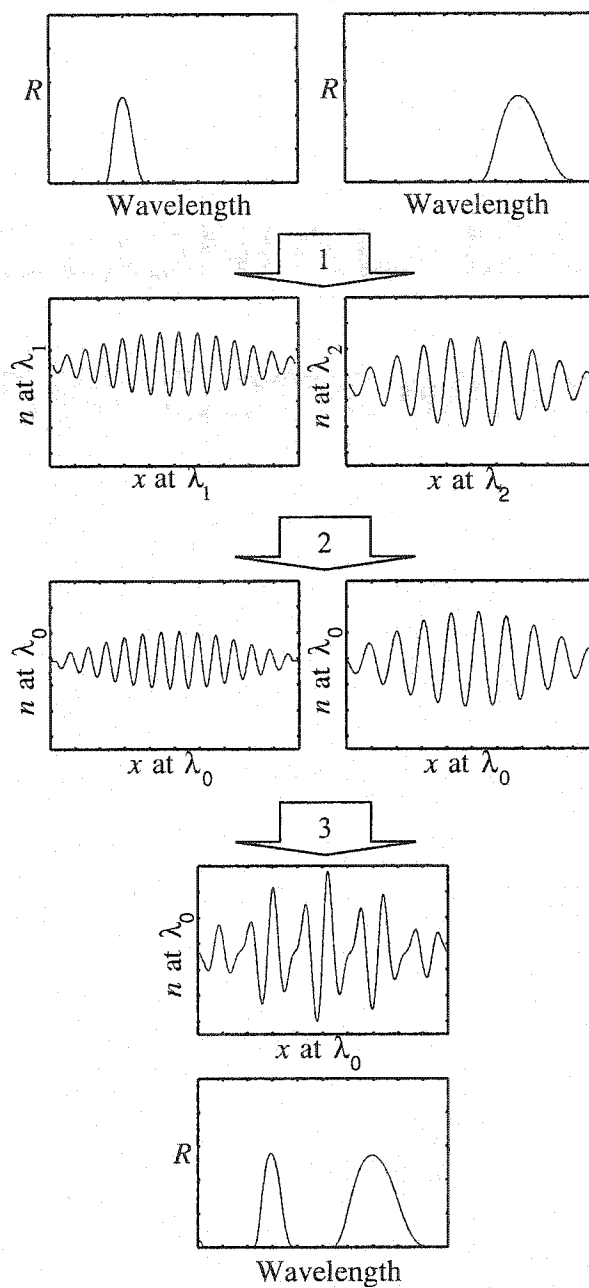


Figure 5.9: Schematic representation of the design $n(x)$ of a two-band rugate filter: (1) separate designs are generated for every band, (2) designs are all expressed at a common wavelength λ_0 and (3) designs are multiplied and normalized.

design. Since the index profiles are defined at different wavelengths, they cannot be simply multiplied as in Eq. 5.6, and it is therefore necessary to redefine them at a common wavelength λ_0 . In order to maintain the optical properties of the individual profiles, we need to express the $n_i(x_{\lambda_i}, \lambda_i)$ in terms of their geometric thickness values z . The transformations $n_i(z, \lambda_i) \rightarrow n_i(z, \lambda_0)$ are then performed using calibration data, such as those in Fig. 5.6. We found convenient to choose λ_0 as the wavelength of one of the bands for reducing the number of operations. Our experience showed that the closer λ_0 is to a band wavelength, the better is the filter performance.

After being all redefined according to λ_0 , the profiles are re-expressed as functions of x , $n_i(x_{\lambda_0}, \lambda_0)$, and multiplied to obtain the m -band rugate filter

$$n(x) = K \prod_{i=1}^m n_i(x_{\lambda_0}, \lambda_0), \quad (5.8)$$

where K is a constant. This equation is based on the linearity of the Fourier transform relation between the natural logarithm of the index profile and the $Q(\lambda)$ -function, and it leads to

$$Q(\lambda) \exp[i\phi(\lambda)] = \sum_{i=1}^m Q_i(\lambda) \exp[i\phi_i(\lambda)]. \quad (5.9)$$

Since the $Q(\lambda)$ -functions of single-band rugate filters are essentially null outside the rejection band [35], one can write

$$R(\lambda) \approx \sum_{i=1}^m R_i(\lambda). \quad (5.10)$$

The method described here can also be used to design broadband reflectors, but its accuracy will depend on the validity of the Fourier-transform approach, which means that high-order internal reflections must be negligible.

To prevent the profile obtained from Eq. 5.8 from exceeding the available maximum index value, one can apply a correction factor to $n(x)$ to center the profile onto the range of indices available [13], with only minor effects on the spectrum [83]. However, this method does not take full advantage of the entire range of indices available. This can be done by modifying the $[n_{min}, n_{max}]$ values prior to the design,

or by performing on $n(x)$ a transformation of the form

$$n_{\text{corrected}}(x) = a[n(x)]^b, \quad (5.11)$$

where

$$b = \frac{\ln\{\max[n(x)]/\min[n(x)]\}}{\ln(n_{\max}/n_{\min})}, \quad (5.12)$$

and

$$a = \frac{\max[n(x)]}{(n_{\max})^b}. \quad (5.13)$$

This operation centers and scales the profile to cover the entire range of indices available. The exponent b corresponds to a change of the Q values of the bands and, accordingly, to a change of their peak values [18]. In many cases, $b \approx 1$ and this correction does not significantly alter the spectrum. Otherwise, a simple correction factor can be introduced in the Q -functions to overcome such effect.

As a final step, the index profile is expressed as a function of z . Figure 5.10 shows an example of a three-band filter designed with this method, and a comparison with the results obtained from Eq. 5.6. Quintic layers [16] can be added at the substrate/filter and filter/air interfaces to reduce unwanted ripples due to interference of light reflected at those interfaces, and at the back of the substrate.

5.2.5 Experimental results and discussion

Based on the calculated designs and taking into consideration the calibration curves in Figs. 5.6 and 5.7, we determined the time sequence of flows for the different gases used for the plasma deposition of the filters. Examples of double-band rugate filters fabricated on glass and PC using SiO_xN_y are shown in Fig. 5.11. The range of indices available for the design was restricted [Fig. 5.11(a)] to account for the fact that it was impossible at that time to completely close the flowmeters. One can see that the band positions were not affected by dispersion. Some discrepancy between theoretical and experimental results for the filter deposited on polycarbonate can be attributed to the variation of r_D during the fabrication process. A triple-band rugate filter deposited on glass using $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ is shown in Fig. 5.12.

The index gradient in our filters was due to changes in gas flow rate ratios, which were controlled by gas diffusion in the chamber. We therefore believe that the inhomogeneous profile in the fabricated coatings represents a “real” continuous change

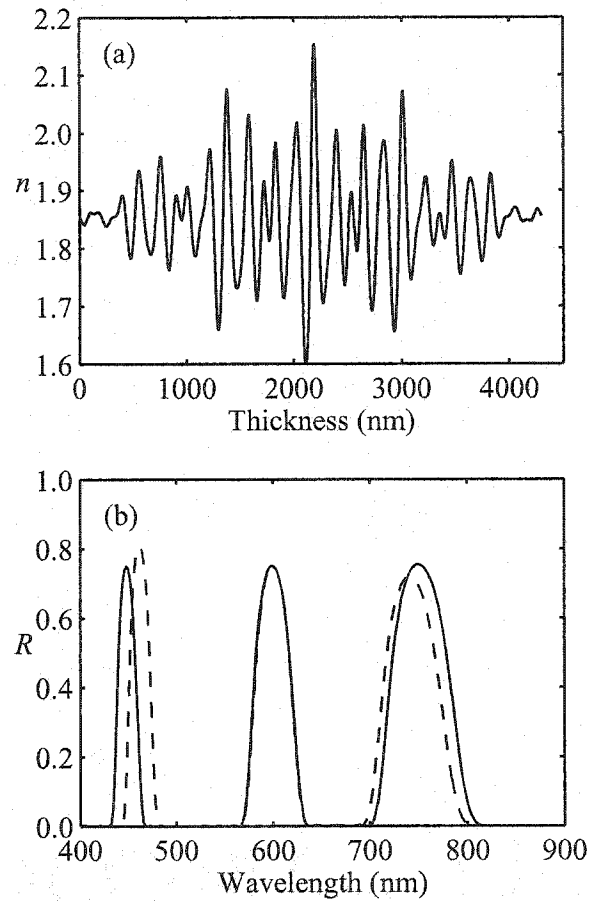


Figure 5.10: Example of the application of the design approach described in Fig. 5.9 applied to a triple-band rugate filter, using a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture, with bands at 450 nm, 600 nm and 750 nm: (a) refractive index depth profile $n(z)$ at $\lambda_0 = 600$ nm, and (b) reflection data (full line) compared with the results of Eq. 5.6 (dashed line).

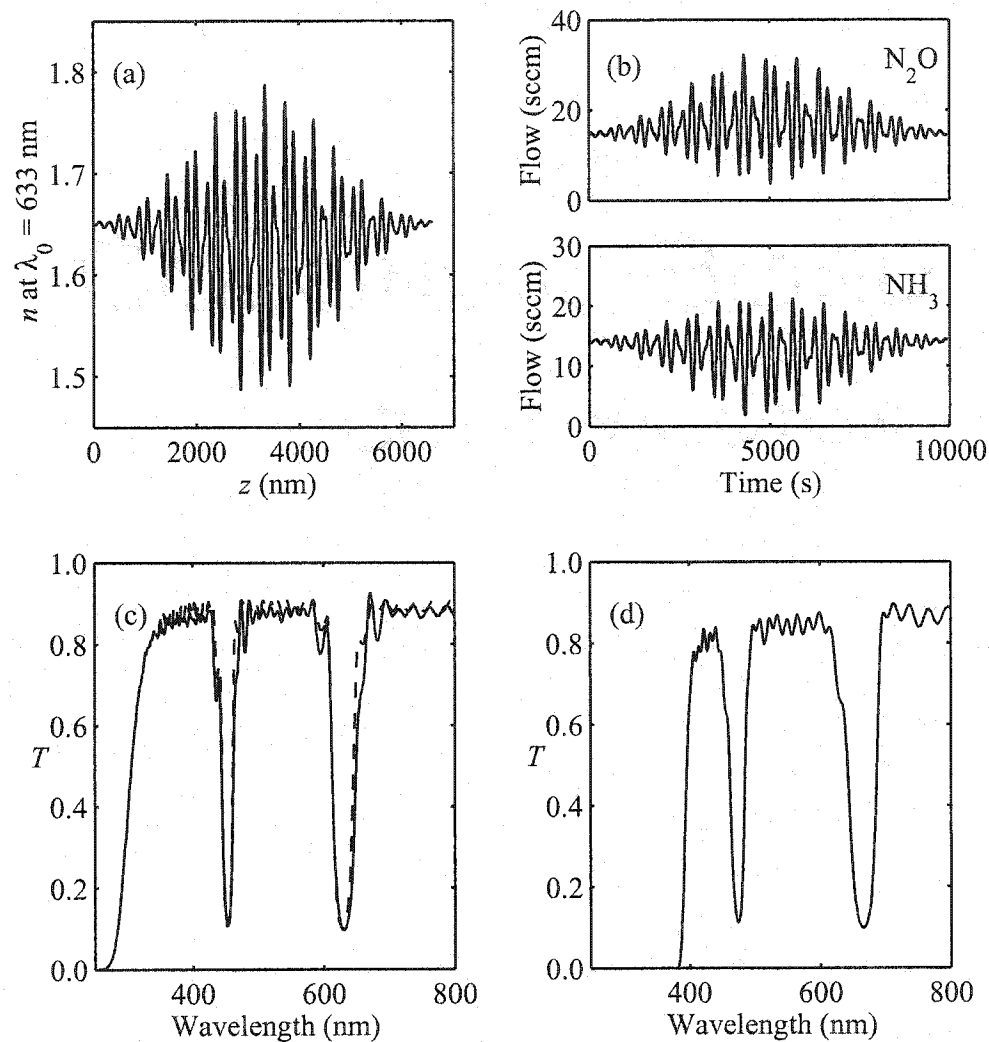


Figure 5.11: Example of plasma-deposited dispersion-corrected double-band rugate filters using SiO_xN_y with bands at 450 nm and 633 nm: (a) design index profile, (b) design variation of the gas flows during the fabrication, (c) measured transmission spectra of the filter deposited on glass (full line) compared with calculated spectra (dashed line), and (d) measured transmission spectra of the filter deposited on polycarbonate.

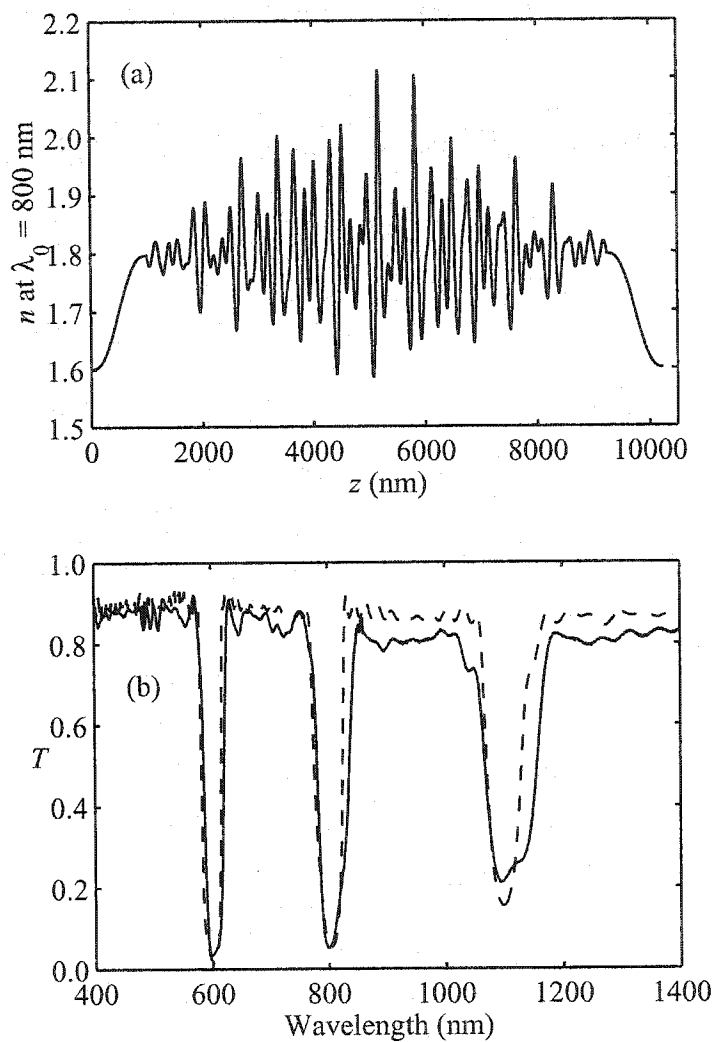


Figure 5.12: Example of plasma-deposited dispersion-corrected triple-band rugate filter fabricated on glass using $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures with bands at 600 nm, 800 nm and 1100 nm: (a) design index profile, and (b) measured transmission spectra (full line) compared with calculated spectra (dashed line).

of the material properties, and not a succession of very thin homogeneous layers (quasi-inhomogeneous coatings). Recent studies have shown improved mechanical properties (better scratch- and wear-resistance, lower stress, better adhesion) in inhomogeneous films due to absence of interfaces, in comparison to multilayer systems [20, 21].

5.2.6 Conclusion

We have proposed a method for considering the materials optical dispersion in the design of multiband rugate filters. This method is based on splitting a m -band filter to m single-band filters and combining them with reference to a common wavelength. We have demonstrated successful fabrication of such filters by PECVD using SiO_xN_y and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Further improvement of the inhomogeneous optical coatings performance is expected when implementing *in situ* real-time process control, the work presently under way in our laboratory.

5.2.7 Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the technical assistance of Mr. Gilles Jalbert and Mr. Jiří Černý. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

This work was first presented at the Optical Society of America's 8th Topical Meeting on Optical Interference Coatings held in Banff, Canada, July 15–20, 2001 [84].

5.3 Monitoring

J'ai montré au début du présent chapitre que l'utilisation du taux de dépôt pour calculer la durée du dépôt de chaque couche ou la vitesse de la séquence d'opération pour déposer des filtres à gradient d'indice ne permet pas d'obtenir des filtres avec des propriétés fiables et reproductibles. Pour contrer ce problème, il est nécessaire de contrôler le procédé à l'aide d'un monitoring. Il faut déterminer en temps réel l'épaisseur des couches ou le profil d'indice et créer une boucle de rétroaction pour contrôler l'arrêt du dépôt dans le cas des filtres multicouche, ou la vitesse d'exécution de la séquence d'opérations dans le cas des filtres à gradient d'indice.

Dans cette section, je présente trois cas où un monitoring par ellipsométrie a été réalisé. Dans le premier cas, je montre comment on peut réussir la fabrication d'un filtre multicouche Fabry-Pérot. Dans le deuxième cas, je montre comment la technique GVI peut être utilisée pour déterminer en temps réel le profil d'indice d'un filtre rugate, et j'explique pourquoi cette technique ne peut être utilisée seule pour faire une boucle de rétroaction. Enfin, dans le troisième cas, je montre des résultats obtenus avec la technique de monitoring que j'ai développée et qui est présentée à la section 3.2.3.2.

5.3.1 Fabrication d'un filtre Fabry-Pérot

Les filtres Fabry-Pérot sont des filtres à bande étroite qui peuvent être constitués de deux empilements de quarts d'onde séparés par une cavité dont l'épaisseur est multiple d'une demi-onde. La fabrication d'un filtre Fabry-Pérot est un excellent exercice pour vérifier la capacité d'effectuer un monitoring. En effet, la position et l'amplitude de la bande de transmission sont très sensibles aux variations de l'épaisseur des couches.

En collaboration avec Aram Amassian, j'ai utilisé mon logiciel de contrôle du dépôt pour fabriquer un filtre Fabry-Pérot $(HL)^3HH(LH)^3$, où chaque L et H représentent, respectivement, une couche quart d'onde de SiO_2 et de TiO_2 .

Lors de la fabrication d'un filtre Fabry-Pérot, on peut corriger une erreur commise sur l'épaisseur d'une couche en modifiant l'épaisseur des couches subsé-

couche	matériaux	Design		Résultats expérimentaux			
		nd/λ	$\sum nd/\lambda$	n	d (nm)	nd/λ	$\sum nd/\lambda$
1	TiO ₂	0.250	0.250	2.33	58.5	0.248	0.248
2	SiO ₂	0.250	0.500	1.48	93.6	0.252	0.500
3	TiO ₂	0.250	0.750	2.34	58.0	0.247	0.748
4	SiO ₂	0.250	1.000	1.46	93.0	0.247	0.994
5	TiO ₂	0.250	1.250	2.36	58.2	0.249	1.243
6	SiO ₂	0.250	1.500	1.52	92.8	0.257	1.500
7	TiO ₂	0.500	2.000	2.36	115.9	0.496	1.996
8	SiO ₂	0.250	2.250	1.49	95.5	0.258	2.254
9	TiO ₂	0.250	2.500	2.36	59.7	0.256	2.511
10	SiO ₂	0.250	2.750	1.48	93.7	0.253	2.763
11	TiO ₂	0.250	3.000	2.34	61.4	0.261	3.024
12	SiO ₂	0.250	3.250	1.48	88.5	0.239	3.263
13	TiO ₂	0.250	3.500	2.34	59.8	0.254	3.517

Tableau 5.1 – Design d'un filtre Fabry-Pérot et résultats expérimentaux obtenus par ellipsométrie *in situ*.

quentes [85]. Pour effectuer cette correction, nous avons décidé d'utiliser l'épaisseur optique totale divisée par la longueur d'onde, $\sum n_m d_m / \lambda$ comme critère d'arrêt. Cette valeur est directement fournie par EASE, le logiciel qui contrôle l'ellipsomètre. Ainsi, si l'épaisseur d'une couche est trop grande, l'épaisseur de la couche suivante sera automatiquement diminuée pour compenser, et vice-versa. De plus, c'est l'épaisseur optique des couches qui gouverne la position de la bande de transmission et son utilisation permet de s'affranchir des variations de l'indice de réfraction.

Le tableau 5.1 montre le design du filtre, ainsi que les valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches obtenues par l'analyse des données ellipsométriques *in situ* effectuée une fois la fabrication du filtre terminée. Durant la déposition, l'indice de réfraction des couches avait été fixé pour éviter que la modélisation ne soit instable. On voit que l'épaisseur optique des couches ne varie jamais

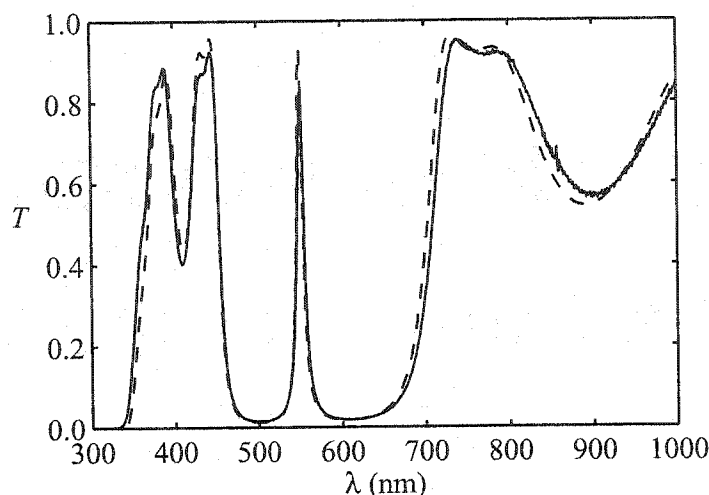


Figure 5.13 – Transmission d'un filtre Fabry-Pérot : design (---) et résultats expérimentaux (—).

de plus de quelques pour-cent par rapport à la valeur désirée. On observe aussi que l'épaisseur de certaines couches, comme la couche 12, permet de compenser pour les erreurs commises lors des étapes de fabrication précédentes.

Le spectre de transmission du filtre Fabry-Pérot est montré à la figure 5.13. On voit que le résultat expérimental est très près du design. La bande de transmission est légèrement décalée vers le rouge, comme le prévoit l'analyse des données ellipsométriques qui montre que l'épaisseur optique du filtre déposé est un peu trop grande. Ce décalage peut aussi être expliqué par la non-uniformité de l'échantillon puisque le monitoring et la mesure de transmission n'ont probablement pas été exécutés exactement au même endroit sur l'échantillon.

Bien que les résultats obtenus ne soient pas assez satisfaisants pour fabriquer des filtres Fabry-Pérot très exigeants comme ceux utilisés dans le domaine des télécommunications, on voit que le monitoring par ellipsométrie permet d'obtenir de très bons résultats. Il faut préciser que le monitoring des filtres Fabry-Pérot est habituellement exécuté à l'aide d'une source monochromatique à incidence normale de la même longueur d'onde que la bande de transmission, ce qui donne lieu à

un phénomène d'auto-correction [85] qui n'est pas présent lors du monitoring par ellipsométrie.

5.3.2 Interface virtuelle généralisée (GVI)

Avec Aram Amassian et Blaine Johs (de J. A. Woollam Co., inc.), j'ai réalisé le monitoring par ellipsométrie d'un filtre *rugate* apodisé avec la technique d'analyse GVI. À la figure 5.14, le profil d'indice du design est comparé à celui déterminé par GVI. La différence systématique entre l'amplitude des deux profils d'indice s'explique probablement par la piètre calibration qui a été faite très rapidement dans les heures précédant la visite de Blaine Johs à Polytechnique. La méthode GVI est fiable [38] et l'amplitude donnée par la celle-ci est, à mon avis, bonne. D'ailleurs, le profil d'indice déterminé par GVI prédit bien le spectre de réflexion de l'échantillon montré à la figure 5.15.

La méthode GVI arrive donc, globalement, à déterminer le profil d'indice. On remarque cependant à plusieurs moments, surtout lorsque l'indice de réfraction change rapidement, que le profil d'indice n'est pas lisse comme il devrait l'être. Il n'y a aucune raison de croire que ces cassures sont réelles ; je crois plutôt que, à ces moments, il n'est pas justifié d'approximer la couche déposée durant les dernières secondes par une couche d'indice constant et que la méthode GVI flanche. Pour éviter ce problème, il faut diminuer le temps sur lequel la méthode GVI est appliquée. Cependant, cette solution entraîne d'autres problèmes. En effet, diminuer le temps utilisé pour déterminer les dérivées première et seconde de ρ augmente le niveau de bruit, qui est déjà important. Il faudrait donc, pour implanter une boucle de rétroaction à partir de la méthode GVI trouver un compromis entre ces deux aspects. Il pourrait même s'avérer nécessaire de diminuer le taux de dépôt, ce qui n'est pas souhaitable puisqu'il faut déjà plusieurs heures pour déposer les filtres à gradient d'indice assez épais.

De plus, la méthode GVI ne détermine que l'indice de réfraction et le taux de dépôt des derniers nanomètres déposés. Il s'agit d'un grand avantage puisqu'il n'est pas nécessaire de modéliser le profil d'indice des filtres à gradient d'indice, ce qui demanderait un long temps de calcul difficilement compatible avec le monitoring. Il s'agit aussi d'un inconvénient majeur puisque la méthode GVI ne fournit aucune

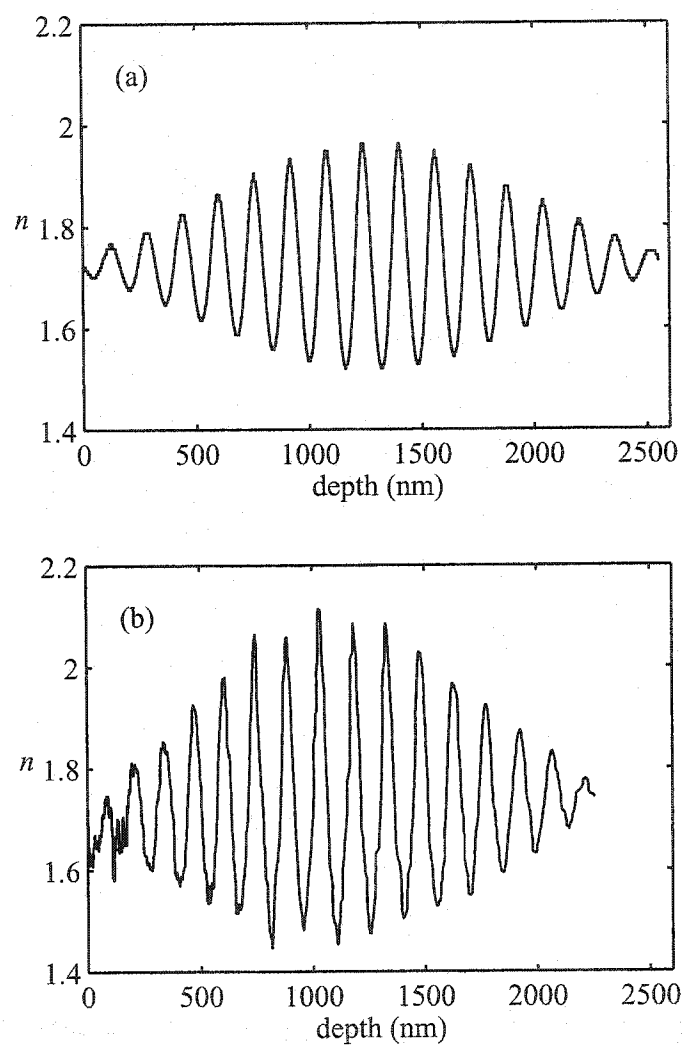


Figure 5.14 – (a) Design d'un filtre *rugate* apodisé et (b) profil d'indice obtenu par GVI.

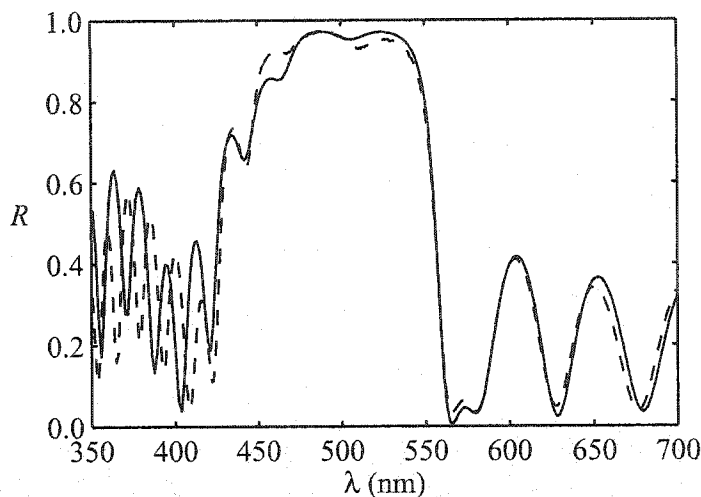


Figure 5.15 – Spectre de réflexion du filtre *rugate* apodisé (---) et prédiction à partir du profil déterminé par GVI (—).

information sur l'ensemble du filtre déposé. Elle ne permet donc pas de vérifier si on est arrivé à corriger les erreurs commises lors des étapes précédentes de la fabrication. Il m'apparaît donc difficile d'utiliser la méthode GVI seule pour contrôler la fabrication des filtres à gradient d'indice.

5.3.3 Monitoring de certains filtres *rugates*

Puisque l'utilisation de la méthode GVI pour créer une boucle de rétroaction est limitée, il faut créer d'autres méthodes permettant d'effectuer le monitoring des filtres à gradient d'indice. C'est pour cette raison que j'ai développée la méthode présentée à la section 3.2.3.2.

J'ai effectué trois tentatives d'utilisation de cette méthode pour fabriquer un filtre avec une bande de réflexion étroite centrée autour de 550 nm. Le spectre de transmission des trois filtres obtenus est montré à la figure 5.16. On voit que, dans les trois cas, le maximum de la bande de réflexion se situe à moins de 10 nm de la position espérée, ce qui correspond à une erreur maximale de 2 % sur l'épaisseur optique totale.

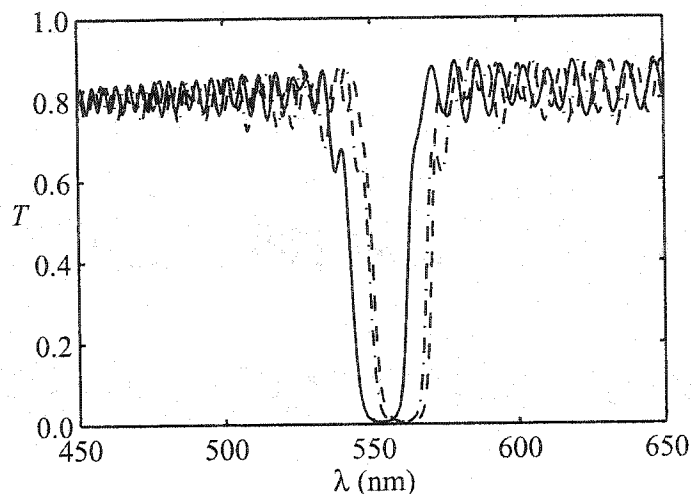


Figure 5.16 – Spectre de transmission de trois filtres fabriqués à l'aide de la méthode de monitoring pour les filtres *rugates*.

La position de la bande de réflexion est beaucoup plus près de la valeur désirée qu'en l'absence de monitoring, démontrant que cette technique de monitoring est efficace. Cependant, il persiste des sources d'erreurs que je n'ai pu éliminer. On peut regrouper les erreurs commises lors du monitoring selon que ce soient (1) des erreurs locales ou (2) des erreurs globales.

(1) Les erreurs locales causent une déviation du profil d'indice à un moment donné lors de la fabrication, mais sont compensées plus tard, elles n'affectent donc pas l'épaisseur optique totale du filtre et ne modifient pas la position de la bande de réflexion. Elles peuvent, par contre, changer sa forme.

Dans le cas présent, le monitoring surestimait l'épaisseur optique dans les régions d'indice élevé et la sous-estimait dans les régions d'indice bas. Ces erreurs se reflètent par des oscillations dans le facteur de correction, montré à la figure 5.17, mais se compensent entre-elles.

En plus des oscillations, on observe une tendance généralisée à la baisse qui correspond à une baisse réelle du taux de dépôt causée par l'augmentation de la température du substrat. On remarque que le facteur de correction est environ 1

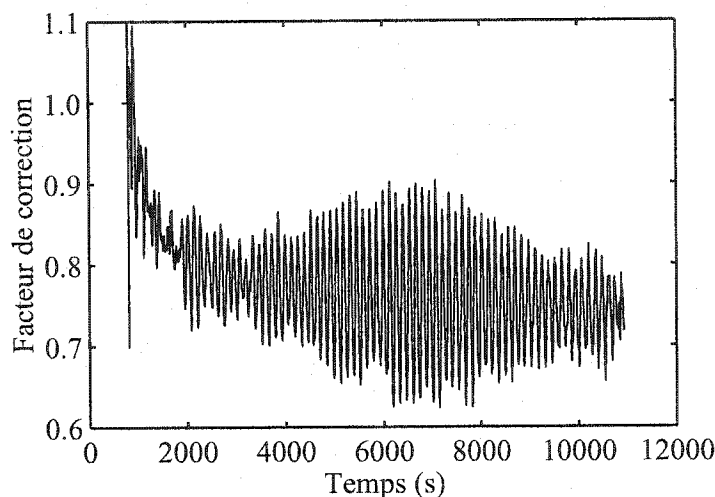


Figure 5.17 – Facteur de correction lors du monitoring d'un filtre rugate.

au début du dépôt, indiquant que la calibration a bien été effectuée. Par la suite, la température du substrat augmente et le taux de dépôt diminue à environ 75 % de sa valeur initiale, confirmant l'importance d'effectuer un monitoring.

(2) Les erreurs globales causent une évaluation systématiquement erronée de l'épaisseur du filtre. Elles modifient donc la position de la bande de réflexion. Deux sources d'erreurs globales sont faciles à identifier : la calibration de l'angle d'incidence et l'uniformité du dépôt. Une erreur de 1° sur l'angle d'incidence entraîne, à 75° , une erreur d'environ 0.2 % sur l'évaluation de l'épaisseur du filtre. De plus, si l'échantillon n'est pas uniforme, la bande de réflexion peut être déplacée entre l'endroit où le monitoring est effectué et l'endroit où la transmission est mesurée.

Dans le cas présent, l'uniformité des échantillons est meilleure que 1.5 % dans un rayon de 2.5 cm autour de la position où le monitoring a été effectué, ce qui ne permet pas d'expliquer le déplacement de la bande de réflexion. De plus, bien qu'il soit un peu plus difficile d'effectuer la calibration de l'angle d'incidence sur un substrat transparent, une précision meilleure que 0.5° peut facilement être obtenue.

En ce moment, je ne peux pas expliquer les erreurs commises avec cette nouvelle technique. Une étude théorique plus poussée apparaît donc nécessaire.

CHAPITRE 6

SYNTHÈSE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les résultats présentés dans ce mémoire montrent les quelques percées qui ont été effectuées et qui permettent d'espérer que nous posséderons bientôt les outils nécessaires pour profiter pleinement des avantages des filtres à gradient d'indice. Je vous rappelle que ceux-ci possèdent plusieurs avantages par rapport aux filtres multicouches, mais sont beaucoup moins utilisés que ces derniers étant donné certains problèmes au niveau du design et du monitoring. Voici donc un résumé des principaux résultats présentés dans ce mémoire et des suggestions sur les prochaines étapes à effectuer dans la voie menant à une utilisation plus fréquente des filtres à gradient d'indice.

6.1 Synthèse des principaux résultats

J'ai tout d'abord montré que les mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fabriqués par PECVD peuvent être utilisés pour fabriquer des filtres à gradient d'indice. Ces mélanges permettent d'obtenir des couches dont l'indice de réfraction à 550 nm se situe entre 1.50 et 2.35. Les propriétés de ces mélanges ont été étudiées en détail et indiquent qu'ils sont constitués d'une seule phase comprenant à la fois le SiO_2 et le TiO_2 plutôt que deux phases distinctes.

Les filtres fabriqués avec ces mélanges ont permis de mettre en évidence certains avantages des filtres à gradient d'indice : j'ai montré que les filtres *rugates* permettent bien d'éliminer les harmoniques et j'ai prouvé que les filtres à gradient d'indice fabriqués avec les mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ diffusent beaucoup moins la lumière que des filtres multicouches équivalents. Cette dernière constatation indique que la diffusion provient principalement des interfaces entre les couches.

Daniel Poitras et moi avons développé une méthode simple et efficace pour considérer la dispersion des propriétés optiques lors du design des filtres *rugates* multibandes. Un filtre à trois bandes conçu avec cette méthode a été fabriqué avec des mélanges de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Les résultats indiquent qu'il est essentiel d'effectuer un monitoring pour obtenir des filtres à gradient d'indice avec des propriétés spectrales reproductibles. En effet, les filtres fabriqués sans monitoring et en utilisant uniquement une calibration préliminaire du taux de dépôt ne respectent pas les spécifications.

La méthode GVI permet d'obtenir en temps réel le profil d'indice des filtres à gradient d'indice. Cependant, cette méthode ne fournit que des informations sur les derniers nanomètres déposés et il m'apparaît difficile de l'utiliser pour créer une boucle de rétroaction puisqu'il est impossible de vérifier si on a bien corrigé les erreurs commises lors des étapes précédentes de la fabrication.

J'ai développé une méthode simple permettant de faire le monitoring de certains filtres *rugates*. Cette méthode, basée sur les franges d'interférence à l'extérieur de la bande de réflexion, permet de modéliser le filtre par une couche unique d'épaisseur équivalente à celle du filtre *rugate*. J'ai montré que cette méthode permet d'obtenir des filtres meilleurs que sans monitoring, mais il demeure toujours une petite variation de la position de la bande de réflexion que je ne peux pas expliquer.

6.2 Perspectives

Je planifie continuer à travailler sur les filtres à gradient d'indice pour mon doctorat. En effet, malgré la somme de travail accompli, les défis qu'il reste à relever sont encore plus importants que les progrès accomplis jusqu'à maintenant.

Premièrement, il faudra trouver une solution générale pour incorporer la dispersion des propriétés optiques dans la méthode de design par transformée de Fourier. Dans une moindre mesure, si on veut utiliser cette méthode pour concevoir des filtres avec des matériaux absorbant il faudrait aussi trouver un moyen de tenir compte de l'absorption.

Deuxièmement, il faudra développer des méthodes permettant le monitoring de plusieurs types de filtres à gradient d'indice. Il s'avérera probablement impossible de développer une méthode unique. Par comparaison, il existe plusieurs techniques de monitoring pour les filtres multicouches permettant la fabrication de plusieurs types de filtres.

La nouvelle technique de monitoring que j'ai développée s'avère prometteuse et

une étude théorique en profondeur permettra probablement de comprendre d'où viennent les erreurs que je n'ai pu corriger jusqu'à maintenant et de les éliminer.

Cette technique pourra probablement être appliquée à d'autres types de filtres à gradient d'indice. En effet, je crois qu'elle pourra être appliquée, avec certaines modifications, à n'importe quel type de filtre conçu pour que la réflexion soit nulle dans au moins une région du spectre. On peut donc, en particulier, penser l'utiliser pour le monitoring des filtres *rugates* multibandes.

Il serait aussi intéressant de combiner cette méthode avec la méthode GVI. De cette manière, on pourrait obtenir à la fois des informations sur l'indice de la couche en train de croître et sur son épaisseur optique, et combiner les avantages des deux méthodes.

Le plus grand défi qu'il reste à relever est d'intéresser la communauté scientifique et l'industrie des filtres optiques aux filtres à gradient d'indice. Dans ce but, je planifie aussi démontrer la pertinence de leur utilisation dans certaines applications où leurs propriétés entraînent un avantage significatif sur les filtres multicouches. Dans ce sens, une collaboration se développe déjà avec le groupe d'astronomie de l'Université de Montréal.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. A. Dobrowolski, Daniel Poitras, Penghui Ma, Himanshy Vakil et Michael Acree, « Toward perfect antireflection coatings : numerical investigation », *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 16, 2002, p. 3075–3083.
- [2] L. Lorenz, « Ueber die reflexion des lichts an der gränzfläche zweier isotropen, durchsichtigen mittel », *Ann. Phys.*, vol. 111, 1860, p. 460–473.
- [3] Gerhard Bauer, « Absolutwerte der optischen absorptionskonstanten von alkalihalogenidkristallen im gebiet ihrer ultravioletten eigenfrequenzen », *Ann. Phys.*, vol. 19, no. 5, 1934, p. 434–464.
- [4] Lord Rayleigh, « On reflection of vibrations at the confines of two media between which the transition is gradual », *Proc. London Math. Soc.*, vol. 11, 1880, p. 51–56.
- [5] Lord Rayleigh, « On the propagation of waves through a stratified medium, with special reference to the question of reflection », *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 86, 1912, p. 207–226.
- [6] J. Liouville, « Troisième mémoire sur le développement des fonctions ou parties de fonctions en série dont les divers termes sont assujétis à satisfaire à une même équation différentielle du second ordre, contenant un paramètre variable », *J. de Math.*, vol. 16, no. 2, 1837, p. 418–436.
- [7] R. Jacobsson, « Light reflection from films of continuously varying index », dans *Progress in optics* (E. Wolf, éd.), vol. 5, New York : John Wiley and Sons, 1966, p. 247–287.
- [8] R. Jacobsson, « Inhomogeneous and coevaporated homogeneous films for optical applications », dans *Physics of Thin Films* (Georg Hass, Maurice H. Francombe et Richard W. Hoffman, éd.), vol. 8, New York : Academic Press, 1975, p. 51–98.

- [9] Erwin Delano, « Fourier synthesis of multilayer filters », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 57, no. 12, 1967, p. 1529–1533.
- [10] L. Sossi, « A method for the synthesis of multilayer dielectric interference coatings », *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised Füüsika, Matemaatika*, vol. 23, no. 3, 1974, p. 229–237. Traduction en anglais disponible auprès du Conseil national de recherches Canada (CNRC).
- [11] L. Sossi, « On the theory of the synthesis of multilayer dielectric light filters », *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised Füüsika, Matemaatika*, vol. 25, no. 2, 1976, p. 171–176. Traduction en anglais disponible auprès du Conseil national de recherches Canada (CNRC).
- [12] L. Sossi, « On the synthesis of interference coatings », *EESTI NSV Teaduste akadeemia Toimetised. Füüsika, Matemaatika*, vol. 26, no. 1, 1977, p. 28–48. Traduction en anglais disponible auprès du Conseil national de recherches Canada (CNRC).
- [13] J. A. Dobrowolski et D. Lowe, « Optical thin film synthesis program based on the use of Fourier transforms », *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 19, 1978, p. 3039–3050.
- [14] P. G. Verly et J. A. Dobrowolski, « Iterative correction process for optical thin film synthesis with the Fourier transform method », *Appl. Opt.*, vol. 29, no. 25, 1990, p. 3672–3684.
- [15] P. G. Verly, J. A. Dobrowolski, W. J. Wild et R. L. Burton, « Synthesis of high rejection filters with the Fourier transform method », *Appl. Opt.*, vol. 28, no. 14, 1989, p. 2864–2875.
- [16] W. H. Southwell, « Gradient-index antireflection coatings », *Opt. Lett.*, vol. 8, no. 11, 1983, p. 584–586.
- [17] W. H. Southwell, « Spectral response calculations of rugate filters using coupled-wave theory », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 5, no. 9, 1988, p. 1558–1564.
- [18] Bertrand G. Bovard, « Rugate filter theory : an overview », *Appl. Opt.*, vol. 32, no. 28, 1993, p. 5427–5442.

- [19] J. A. Dobrowolski, « Optical properties of films and coatings », dans *Handbook of Optics* (Michael Bass et Eric W. Van Stryland, éd.), vol. 1, McGraw Hill, deuxième éd., 1995, ch. 42.
- [20] D. Rats, D. Poitras, J. M. Soro, L. Martinu et J. von Stebut, « Mechanical properties of plasma-deposited silicon-based inhomogeneous optical coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, 1999, p. 220–228.
- [21] M.-A. Raymond, S. Larouche, O. Zabeida, L. Martinu et J. E. Klemberg-Sapieha, « Tribological properties of PECVD optical coatings », dans *SVC 44th Annual Technical Conference Proceedings*, p. 301–305, Society of Vacuum Coaters, 2001.
- [22] Alexander V. Tikhonravov, Michael K. Trubetskov et Gary W. DeBell, « Application of the needle optimization technique to the design of optical coatings », *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 28, 1996, p. 5493–5508.
- [23] Ludvik Martinu et Daniel Poitras, « Plasma deposition of optical films and coatings : A review », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, no. 6, 2000, p. 2619–2645.
- [24] Daniel Poitras, *Étude de couches optiques inhomogènes déposées par plasma*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 2000.
- [25] Daniel Poitras, Pierre Leroux, Jolanta E. Klemberg-Sapieha, Subhash C. Gujrathi et Ludvik Martinu, « Characterization of homogeneous and inhomogeneous Si-based optical coatings deposited in dual-frequency plasma », *Opt. Eng.*, vol. 35, no. 9, 1996, p. 2693–2699.
- [26] R. Vernhes, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, "Single material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma deposited silicon nitride." Soumis à *Appl. Opt.*
- [27] Marc-André Raymond, « Caractérisation des propriétés tribomécaniques de couches minces », Mémoire de maîtrise, École polytechnique de Montréal, 2004. Mémoire à être déposé.

- [28] J. E. Klemberg-Sapieha, J. Oberste-Berghaus, L. Martinu, R. Blacker, I. Stevenson, G. Sadkhin, D. Morton, S. McEldowney, B. Klinger, P. Martin, N. Court, S. Dligatch, M. Gross et R. P. Netterfield, "Mechanical characteristics of optical coatings prepared by different techniques : A round robin study." Soumis à *Applied Optics*.
- [29] L. Martinu, M. Latrèche, V. Hajek et J. E. Klemberg-Sapieha, « Search for high index PECVD optical coating materials : the case of titanium dioxide », dans *SVC 43th Annual Technical Conference Proceedings*, 2000.
- [30] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*. Bristol, UK : Institute of Physics Publishing, troisième éd., 2001.
- [31] Max Born et Emil Wolf, *Principles of optics*. Cambridge University Press, septième éd., 1999.
- [32] Weng Cho Chew, *Waves and fields in inhomogeneous media*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [33] Florin Abelès, « Recherches sur la propagation des onde électromagnétique sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces », *Annales de physique*, vol. 5, 1950, p. 596–640, 706–782.
- [34] Hosung Chang, Sang-Sun Lee, Myung-Ryul Chol et Sungkyoo Lim, « Inhomogeneous optical filter design with the use of a Riccati equation », *Microwave and optical technology letters*, vol. 22, no. 2, 1999, p. 140–144.
- [35] Bertrand G. Bovard, « Fourier transform technique applied to quarterwave optical coatings », *Appl. Opt.*, vol. 27, no. 15, 1988, p. 3062–3063.
- [36] J. A. Woollam Co., Inc., « Guide to using WVASE32 », Lincoln, NE, USA.
- [37] Rolf H. Muller, « Definitions and conventions in ellipsometry », *Surf. Sci.*, vol. 16, 1969, p. 14–33.

- [38] Blaine Johs, Jeff Hale, N. J. Ianno, Craig M. Herzinger, Tom Tiwald et John A. Woollam, « Recent developments in spectroscopic ellipsometry for *in situ* applications », dans *Optical Metrology Roadmap for the Semiconductor, Optical and Data Storage Industries II, Proc. SPIE*, vol. 4449, p. 41–57, 2001.
- [39] Pierre G. Verly, « Optical coating synthesis by simultaneous refractive-index and thickness refinement of inhomogeneous films », *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 31, 1998, p. 7327–7333.
- [40] Pierre G. Verly, « Modified needle method with simultaneous thickness and refractive-index refinement for the synthesis of inhomogeneous and multilayer optical thin films », *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 31, 2001, p. 5718–5725.
- [41] Daniel Poitras, Stéphane Larouche et Ludvik Martinu, « Design and plasma deposition of dispersion-corrected multiband rugate filters », *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 25, 2002, p. 5249–5255.
- [42] S. Larouche, A. Amassian, S. C. Gujrathi, J. E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, « Multilayer and inhomogeneous optical filters fabricated by PECVD using titanium dioxide and silicon dioxide », dans *SVC 44th Annual Technical Conference Proceedings*, p. 277–281, Society of Vacuum Coaters, 2001.
- [43] X. Wang, H. Masumoto, Y. Someno et T. Hirai, « Design and experimental approach of optical reflection filters with graded refractive index profiles », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, no. 1, 1999, p. 206–211.
- [44] Takeshi Kamada, Masatoshi Kitagawa, Munehiro Shibuya et Takashi Hirao, « Structure and properties of silicon titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 12B, 1991, p. 3594–3596.
- [45] Jyh-Shin Chen, Shiuh Chao, Jiann-Shiun Kao, Huan Niu et Chih-Hsin Chen, « Mixed films of TiO_2 – SiO_2 deposited by double electron-beam coevaporation », *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 1, 1996, p. 90–96.

- [46] William J. Gunning, Randolph L. Hall, Frank J. Woodberry, W. H. Southwell et Natalie S. Gluck, « Codeposition of continuous composition rugate filters », *Appl. Opt.*, vol. 28, no. 14, 1989, p. 2945–2948.
- [47] Hulya Demiryont, « Optical properties of SiO_2 - TiO_2 composite films », *Appl. Opt.*, vol. 24, no. 16, 1985, p. 2647–2650.
- [48] Xinrong Wang, Hiroshi Masumoto, Yoshihiro Someno et Toshio Hirai, « Microstructure and optical properties of amorphous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films synthesized by helicon plasma sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 338, 1999, p. 105–109.
- [49] Si-Moo Lee, Jeong-Hoon Park, Kug-Sun Hong, Woon-Jo Cho et Dong-Lae Kim, « The deposition behavior of SiO_2 - TiO_2 thin film by metalorganic chemical vapor deposition method », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, no. 5, 2000, p. 2384–2388.
- [50] Yizhou Song, Takeshi Sakurai, Koichi Kishimoto, Kazuhiko Maruta, Shigeharu Matsumoto et Kazuo Kikuchi, « Syntheses and optical properties of low-temperature SiO_2 and TiO_x thin films prepared by plasma enhanced CVD », *Vacuum*, vol. 51, no. 4, 1998, p. 525–530.
- [51] L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, O. M. Küttel, A. Raveh et M. R. Wertheimer, « Critical ion energy and ion flux in the growth of films by plasma-enhanced chemical-vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, no. 4, 1994, p. 1360–1364.
- [52] R. Groleau, S. C. Gujrathi et J. P. Martin, « Time-of-flight system for profiling recoiled light elements », *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 218, 1983, p. 11–15.
- [53] S. C. Gujrathi, « Depth profiles of thin films and interfaces by the elastic recoil detection technique », dans *Metallization of Polymers* (Edward Sacher, Jean-Jacques Pireaux et Steven P. Kowalczyk, éd.), vol. 440 of *ACS Symposium Series*, p. 88–109, American Chemical Society, 1990.
- [54] S. C. Gujrathi, D. Poitras, J. E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, « ERD-TOF characterization of silicon-compound multilayer and graded-index optical coatings », *Nucl. Instrum. Methods B*, vol. 118, 1996, p. 560–565.

- [55] K. Oxorn, S. C. Gujrathi, S. Bultena, L. Cliche et J. Miskin, « An iterative computer analysis package for elastic recoil detection (ERD) experiments », *Nucl. Instrum. Methods B*, vol. 45, 1990, p. 166–170.
- [56] D. A. Shirley, « High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold », *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 12, 1972, p. 4709–4714.
- [57] David L. Azevedo, Márcio H. F. Bettega, Luiz G. Ferreira et Marco A. P. Lima, « Scattering of low-energy electrons by TiCl_4 , GeCl_4 , SiCl_4 and CCl_4 : a comparison of elastic cross sections », *J. Phys. B*, vol. 33, 2000, p. 5467–5478.
- [58] H. R. Philipp, « Silicon dioxide (SiO_2) (glass) », dans *Handbook of optical constants of solids* (Edward D. Palik, éd.), Academic Press, 1985.
- [59] D. E. Aspnes, « Optical properties of thin films », *Thin Solid Films*, vol. 89, 1982, p. 249–262.
- [60] C. R. Ottermann et K. Bange, « Correlation between the density of TiO_2 films and their properties », *Thin Solid Films*, vol. 286, 1996, p. 32–34.
- [61] Kurt E. Pertersen, « Dynamic micromechanics on silicon : techniques and devices », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-25, no. 10, 1978, p. 1241–1250.
- [62] John A. Thornton et D. W. Hoffman, « Stress-related effects in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 171, 1989, p. 5–31.
- [63] Nilson C. da Cruz, Elidiane C. Rangel, Jianjun Wang, Benedito C. Trasferetti, Celso U. Davanzo, Sandra G. C. Castro et Mário A. B. de Boraes, « Properties of titanium oxide films obtained by PECVD », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 126, 2000, p. 123–130.
- [64] Li-Jian Meng, Carlos P. Moreira de Sá et M. P. dos Santos, « Study of porosity of titanium oxide films by X-ray photoelectron spectroscopy and IR transmittance », *Thin Solid Films*, vol. 239, 1994, p. 117–122.

- [65] D. V. Paranjape, Murali Sastry et P. Ganguly, « Deposition of thin films of TiO_2 from Langmuir-Blodgett film precursors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 1, 1993, p. 18–20.
- [66] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben et Jill Chastain, éd., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota, USA : Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [67] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin et Ya. V. Salyn, « Simple and coordination compounds », *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 20, no. 9, 1975, p. 1279–1283.
- [68] Curt. N. Sayers et Neal R. Armstrong, « X-ray photoelectron spectroscopy of TiO_2 and other titanate electrodes and various standard titanium oxide materials : surface compositional changes of the TiO_2 electrode during photoelectrolysis », *Surf. Sci.*, vol. 77, 1978, p. 301–320.
- [69] Terry L. Barr, « Recent advances in X-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, no. 3, 1991, p. 1793–1805.
- [70] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi et G. Lucovsky, « Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 14, no. 3, 1986, p. 689–694.
- [71] W. A. Pliskin, « Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 5, 1977, p. 1064–1081.
- [72] Joe Wong, « A review of infrared spectroscopic studies of vapor-deposited dielectric glass films on silicon », *J. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 2, 1976, p. 113–160.
- [73] Gabrielle Ricchiardi, Alessandro Damin, Silvia Bordiga, Carlo Lamberti, Guido Spanò, Franco Rivetti et Adriano Zecchina, « Vibrational structure of titanium silicate catalyst. A spectroscopic and theoretical study », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, 2001, p. 11409–11419.

- [74] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts : Addison-Wesley, deuxième éd., 1978.
- [75] G. E. Jellison Jr. et F. A. Modine, « Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, 1996, p. 371–373. Voir l'erratum dans le vol. 69, 1996, p. 2137.
- [76] A. Amassian, S. Larouche, J. E. Klemberg-Sapieha, P. Desjardins et L. Martinu, « *In situ* ellipsometric study of the initial growth stages of a-TiO₂ by PECVD », dans *SVC 44th Annual Technical Conference Proceedings*, p. 250–255, Society of Vacuum Coaters, 2001.
- [77] A. Amassian, P. Desjardins et L. Martinu, « Study of TiO₂ film growth mechanisms in low-pressure plasma by *in situ* real-time spectroscopic ellipsometry », *Thin Solid Films*, 2003. Sous presse.
- [78] Crawford H. Greenewalt, Werner Brandt et Daniel D. Friel, « Iridescent colors of hummingbird feathers », *Journal of the Optical Society of America*, vol. 50, no. 10, 1960, p. 1005–1013.
- [79] William H. Southwell, « Using apodization functions to reduce sidelobes in rugate filters », *Appl. Opt.*, vol. 28, no. 23, 1989, p. 5091–5094.
- [80] P. G. Verly, J. A. Dobrowolski et R. R. Willey, « Fourier-transform method for the design of wideband antireflection coatings », *Appl. Opt.*, vol. 31, no. 19, 1992, p. 3836–3846.
- [81] Bertrand G. Bovard, « Rugate filter design : the modified Fourier transform technique », *Appl. Opt.*, vol. 29, no. 1, 1990, p. 24–30.
- [82] Henrik Fabricius, « Gradient-index filters : conversion into a two-index solution by taking into account dispersion », *Appl. Opt.*, vol. 31, no. 25, 1992, p. 5216–5220.
- [83] Alfred Thelen, *Design of Optical Interference Coatings*. McGraw-Hill, 1989.

- [84] Daniel Poitras, Stéphane Larouche et Ludvik Martinu, « Design and plasma-deposition of dispersion-corrected multiband rugate filters », dans *Optical Interference Coatings, OSA Technical Digest*, p. MB7-1-3, Optical Society of America, 2001.
- [85] H. A. Macleod et E. Pelletier, « Error compensation mechanisms in some thin-film monitoring systems », *Optica Acta*, vol. 24, no. 9, 1977, p. 907-930.