

Université de Montréal

**Synthèse de couches optiques par co-dépôt pour les
miroirs de LIGO**

par

Émile Lalande

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

April 22, 2021

Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

Synthèse de couches optiques par co-dépôt pour les miroirs de LIGO

présenté par

Émile Lalande

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Richard Leonelli

(président-rapporteur)

François Schiettekatte

(directeur de recherche)

Normand Mousseau

(membre du jury)

Résumé

En 2015, le Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory (LIGO) a observé pour la première fois des ondes gravitationnelles générées par la fusion de deux trous noirs. Cette observation résulte de 40 ans d'efforts afin de réduire au minimum les sources de bruit qui affectent l'interféromètre. À ce jour, la sensibilité de LIGO, dans son domaine de fréquence le plus sensible, est limitée par la granularité de la lumière d'une part et, d'autre part, par un phénomène de fluctuations thermiques résultat de la dissipation mécanique dans les couches minces qui constituent ses miroirs, en particulier dans le matériau ayant un haut indice de réfraction : l'oxyde de tantale. Une amélioration de la sensibilité permettrait d'observer davantage d'événement, d'autres phénomènes gravitationnels, ainsi que des détails importants permettant de mieux les comprendre.

Ce mémoire présente les résultats de nos recherches afin de diminuer le bruit causé par la dissipation mécanique interne dans les couches à haut indice de réfraction. Pour ce faire, des couches d'oxyde de tantale ont été dopées soit au zirconium ou à la fois au zirconium et au titane, par co-dépôt. Des couches avec différentes quantités de dopant ont été synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de silice semblables à ceux de LIGO. Par la suite, la dissipation mécanique, l'épaisseur, la rugosité, la composition, la densité surfacique, et la microstructure ont été caractérisées par suspension nodale, ellipsométrie résolue spectralement, spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford et la spectroscopie Raman. Il appert que le zirconium permet d'augmenter la température de recuit avant la cristallisation, ce qui permet de diminuer plus amplement la dissipation mécanique interne, mais ne change pas la dissipation à une température de recuit donnée. Il a aussi été déterminé que la concentration de titane permettait de diminuer l'angle de perte, peu importe la concentration de zirconium. Une combinaison des deux dopages et un recuit à haute température permet ainsi de recuire par un facteur d'environ 1.5 la dissipation mécanique interne. La différence de coefficient d'expansion thermique durant les recuits à haute température induit cependant des problèmes de craquement des couches, partiellement résolus par l'application d'une couche de recouvrement en silice.

mots clés: pentoxyde de tantale, dioxyde de zirconium, dioxyde de titane, dissipation mécanique interne, angle de perte, pulvérisation cathodique magnétron, pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance, température de recuit

Abstract

In 2015, the Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory (LIGO) observed for the first time gravitational waves generated by the merger of two black holes. This observation was the result of 40 years of efforts to minimize the noise source which affect the the interferometer. To this date, the sensitivity of LIGO, in its most sensitive frequency domain, is limited by the granularity of the light on one hand, on the other, by a phenomenon of thermal fluctuations resulting from the mechanical dissipation in the thin film of the mirror, in particular in the high refractive index material: tantala. An improvement of the sensitivity would allow the measurement of more events, other gravitational phenomena and some details that would result in a better understanding.

This master's thesis presents results of our research to reduce the noise caused by internal mechanical dissipation in high refractive index layers. To do so, tantala layers were doped with either zirconium and titanium by co-deposition. Layers with different amounts of dopant were synthesized by magnetron sputtering on fused silica substrate similar to those of LIGO. Subsequently, mechanical dissipation, thickness, roughness, composition, areal density and microstructure were characterized by gentle nodal suspension, spectrally resolved ellipsometry, Rutherford backscattering spectroscopy, and Raman spectroscopy. It appears that zirconium allows the annealing temperature to be increased before crystallization which further decreases internal mechanical dissipation, but does not change dissipation at a given annealing temperature. It was also determined that the concentration of titanium reduced the loss angle regardless of the zirconium concentration. A combination of the two dopant and high annealing temperatures thus enables the internal mechanical dissipation to be lower by a factor of 1.5. The difference in thermal expansion coefficient during high temperature annealing, however, induces layer cracking problems, partially resolved by the application of a silica cap.

key words: tantala, zirconia, titania, internal mechanical dissipation, loss angle, magnetron sputtering, high power impulse magnetron sputtering, annealing temperature

Table des matières

Résumé	5
Abstract	7
Liste des tableaux	11
Liste des figures	13
Liste des sigles et des abréviations	17
Remerciements	19
Chapitre 1. Introduction	21
Chapitre 2. Concept théorique	25
2.1. Théorème de fluctuation-dissipation	25
2.2. Mesure de la dissipation mécanique interne	27
2.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford	28
2.4. Ellipsométrie résolue spectralement	31
2.5. Spectrométrie Raman	33
2.6. Méthodes de dépôt	34
2.7. Conclusion	37
Chapitre 3. Article 1 : Pentoxyde de tantale dopé au dioxyde zirconium ..	39
.....	39
Premier article. Exploration of zirconia-doped-tantala films for gravitational wave detectors	41
3.1. Introduction	41
3.2. Deposition methods and film composition	41

3.2.1. HiPIMS/RF-MS	41
3.3. Optical properties	43
3.3.1. HiPIMS/RF-MS	44
3.3.2. Comparative summary	44
3.4. Mechanical properties	46
3.4.1. HiPIMS/RF-MS	46
3.4.2. Comparative summary	46
3.5. Effects of annealing	47
3.6. Raman Spectroscopy	50
3.7. Conclusion	53
Chapitre 4. Article 2 : Pentoxyde de Tantale dopé au dioxyde zirconium et au dioxyde titane	55
.....	55
Deuxième article. Zirconia-titania-doped tantala optical coatings for low mechanical loss Bragg mirrors	57
4.1. Introduction	58
4.2. Experimental methodology	60
4.2.1. Magnetron sputtering	60
4.2.2. RBS and ellipsometry	60
4.2.3. Internal mechanical dissipation	61
4.3. Results and discussion	62
4.3.1. Mass density	62
4.3.2. Loss angle	64
4.3.3. Cracking	68
4.4. Conclusion	70
4.5. Acknowledgments	71
Conclusion	73
Références bibliographiques	77

Liste des tableaux

3.1	Measured composition and optical properties of co-sputtered Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ coatings: cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$, Young modulus Y , density ρ and refractive index n at 1064 and 1550 nm. UMP samples for which the process indicates RF-MS had the Ta deposited by RF-MS and the Zr deposited by DC-MS; similarly, samples for which the process indicates HiPIMS had the Ta deposited by HiPIMS and the Zr deposited by RF-MS.	43
4.1	Crystallization temperature and index of refraction for different cation fractions of zirconium and titanium. Some samples ("-") were not annealed and were kept for future reference. Refractive indices, obtained prior to annealing, are compared to the value obtained assuming the rule of mixture and considering the refractive index from Ref. [1] for HiPIMS-deposited tantala (2.20 and 2.13 at 550 and 1064 nm, respectively), Ref. [2] for bulk yttria-stabilized zirconia (2.17 and 2.12), and Ref. [3] for titania deposited by IBS (2.44 and 2.32). The first three lines are data for non-ternary samples for references.	66

Liste des figures

1.1	Principales sources de bruit en fonction de la fréquence dans Advanced LIGO. En mauve : bruit quantique, c'est-à-dire engendré par la granularité de la lumière du laser; En rouge : fluctuations résultats de la dissipation mécanique interne dans les couches constituant le miroir de Bragg; En tirets jaunes : fluctuations résultats de la dissipation mécanique interne dans le substrat de silice des miroirs; En bleu : bruit lié au système de suspension des miroirs; En brun : bruit d'origine sismique; En noir : total. Tirée de [4].	23
2.1	Le disque de silice fondue d'épaisseur t touche la sphère de diamètre D en formant un seul noeud au point de contact qui est au centre de l'échantillon. Les deux croix montrent le déplacement du centre de masse lorsque le point de contact se déplace (sans glisser) d'un angle θ par rapport à la verticale, cet angle correspondant également à l'inclinaison de l'échantillon. Tiré de [5]	29
2.2	Spectre RBS obtenu avec des ions de He à 2MeV. L'échantillon est fait d'une couche de Ta-Zr-O déposé sur Si. Les concentrations relatives de chaque composante peuvent être déterminées avec la hauteur des pics et la largeur permet de déterminer la densité surfacique de la couche en atome par cm^2	31
2.3	Schéma de mesure d'ellipsométrie. On envoie de la lumière avec une polarisation et un angle d'incidence connus sur un échantillon dont on veut connaître l'indice de réfraction complexe décrit par n et k . Par la suite, on mesure la nouvelle polarisation. Tiré de [6].	32
2.4	Schéma de l'interaction des différentes polarisations et réflexions avec une couche mince sur un substrat. Tiré de [6]	33
2.5	a) Schéma du montage de la chambre utilisée pour les co-dépôts. Lors des dépôts ternaires, une troisième cible est placée. b) Coupe transversale des cibles. En bleu les lignes de champs électriques, en rouge les lignes de champs magnétiques et en rose le plasma.	36

2.6	Énergie de pulvérisation des atomes de tantale en bleu et en orange l'énergie des mêmes atomes à l'arrivé sur le substrat après avoir traversé 30cm d'Ar à 7 mTorr. Simulation faite par SRIM.	37
3.1	Areal mass density of Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ thin films grown via MS: values measured by sample weighing are presented as a function of those measured by RBS, for comparison. The black line shows the 1:1 relationship.	43
3.2	Correlation between oxygen concentration, density and refractive index of co-sputtered Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ thin films, as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$: (a) refractive index at 1064 nm (filled markers) and 1550 nm (empty markers), the black solid line is the value expected from the rule of mixtures at 1064 nm when considering the refractive index found in Ref. [7] for bulk zirconia and Ref. [8] for that of bulk tantala; (b) oxygen concentration; (c) density. The solid lines in (b) and (c) are the expected oxygen content and density, respectively, according to the rule of mixture and assuming stoichiometric tantala and zirconia for the oxygen content, and density values for Ta ₂ O ₅ and ZrO ₂ taken from the literature [9, 10]. Red pentagons and blue triangles denote HiPIMS and RF-MS samples, respectively, while yellow circle, orange squares and green diamonds denote ECR-IBD, IBS (LMA) and RBTD samples, respectively.	45
3.3	Coating loss of HiPIMS (red markers) and RF-MS (blue markers) Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ thin films as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$, as measured on suspended fused-silica disks after annealing at 650 °C. The dashed black line represents the loss angle value of the annealed Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ layers of Advanced LIGO and Advanced Virgo [11].	47
3.4	Frequency-averaged coating loss angle $\bar{\varphi}$ of all the Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ coating samples considered in this work, as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$. Each panel corresponds to a different annealing temperature T_a	48
3.5	Frequency-averaged coating loss angle $\bar{\varphi}$ of all the Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ coating samples considered in this work, as a function of the annealing temperature T_a (as-deposited samples are denoted by $T_a = 0$ °C). The four panels group together different samples with similar cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$	49
3.6	State of IBS, RBTD and HiPIMS/RF-MS Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ thin films after annealing at temperature T_a , as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$. The blue markers denote amorphous samples, while red ones indicate that the transition to	

	a poly-crystalline phase was observed. The dashed curve shows the approximate limit of the phase transition as a function of η	49
3.7	Measured Raman spectra of HiPIMS/RF-MS Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ thin films and their analysis: a) example of a spectrum obtained for an amorphous sample (red line), with superimposed a model (black) resulting from different contributions summed together (blue, green, dashed grey, see text for details); b) derivative of the raw Raman spectrum, smoothed using bi-cubic splines; c) raw, normalized spectrum of the same sample, as-deposited (blue) and annealed (green). The slopes extracted using the derivative method shown in b) are represented by straight lines. The vertical red line across all panels is the position of the minimum of the first derivative of the Zr contribution (purple curve) shown in a).	52
3.8	Absolute value of the minimum of the derivative of the Raman spectrum near 705 cm ⁻¹ as a function of the loss angle, for HiPIMS/RF-MS Ta ₂ O ₅ -ZrO ₂ thin films. The color scale corresponds to the cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$, circles denote spectra acquired on the as-deposited samples and triangles denote those acquired on the annealed samples, the same sample being linked by a black arrow. Red markers represent samples showing signs of crystallization.	53
4.1	a) Mass density as a function of Zr and Ti contents. The blue plane is the expected density assuming a linear interpolation between the bulk densities of pure Ta ₂ O ₅ [9], pure ZrO ₂ [10] and pure TiO ₂ [12]. b) Same figure but oriented parallel to the plane.	63
4.2	Atomic concentration of oxygen, found by RBS, as a function of dopant cation fraction. The black line is the expected value relating Ta ₂ O ₅ (5/7) and ZrO ₂ +TiO ₂ (2/3).	64
4.3	a) Loss angle as a function of annealing temperature for a sub-set of the deposited samples, representative of the different levels of doping achieved, as listed in the legend. Red symbols indicate samples that have likely crystallized. Data slightly shifted horizontally for clarity. b) Loss angle after annealing at 650°C as a function of doping concentration. The green triangles are binary (without Ti) sample for previous studies [13] and the red circles are the ternary sample. The blue plane is a bi-linear regression of the data.	67
4.4	Crystallization temperature, T_C , as a function of Zr and Ti concentration. To broaden the values, samples non-doped, Ti only doped and Zr only doped were	

also considered to determine the contribution of Zr and Ti to the crystallization temperature. The weight on the Zr concentration (4.4) is also fitted in order to minimize the squared deviation (black line). The red points are the samples which did not show signs of crystallization at 800°C, and are not included in the fit. . . . 68

4.5 Loss angle as a function of annealing temperature. The red squares are the bilayer sample. The green triangles and blue circles are, respectively, the ternary and the silica monolayer samples. The cyan diamonds are the weighted average of the two monolayers weighted by their thickness in the bilayer. The perpendicular black lines represent the temperature of cracking at 525°C for the ternary monolayer and at 625°C for the bilayer. 70

Liste des sigles et des abréviations

GeNS	Gentle nodal suspension
RBS	Rutherford backscattering spectroscopy
ERD	Elastic recoil detection
LIGO	Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory
aLIGO	advanced Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory
MS	Magnetron sputtering
HiPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering
CTE	Coefficient of thermal expansion

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier mon directeur de recherche, François Schiettekatte, pour m'avoir guidé tout au long de ce projet en plus de m'avoir offert cette opportunité de travailler au sein d'une collaboration reconnue internationalement.

J'aimerais aussi remercier Ludvik Martinu pour la chance de travailler dans son laboratoire et l'aide de son équipe incluant Étienne Bousser, Simon Loquai et Oleg Zaboida. Un merci particulier à Bill Baloukas pour toute l'aide avec les différents appareils.

De plus, je voudrais remercier Sjoerd Roorda pour les conseils, Martin Chicoine pour l'aide avec l'analyse des spectres RBS et Louis Godbout pour le soutien technique des accélérateurs.

Je voudrais aussi remercier les stagiaires pour avoir aidé l'avancement du projet : Carl Lévesque, Alexandre Lussier et Marianne Ward.

Merci à ceux avec qui j'ai partagé un bureau, Rosalie, Samuel et Gabriel, pour le bon temps passé avec vous. Patrick avec qui j'ai partagé les mêmes embûches.

Un merci spécial à mes sœurs, Arianne, Rachelle et Laurie ainsi qu'à Rosalie et Alexis pour le temps échangé lors de la crise sanitaire. Je remercie également Justine et Sarah, pour les bons moments ainsi que les heures de corrections gentiment offertes.

Merci à mes parents, Louise et André, de m'avoir soutenu dans mes études.

Merci Alexandra, pour tout.

Chapitre 1

Introduction

Les ondes gravitationnelles sont une prédiction de la théorie de la relativité générale proposée par Einstein en 1916. Ce concept a pourtant été contesté pendant plusieurs années. C'est uniquement 20 ans après la publication originale qu'Einstein a annoncé qu'il y avait une solution rigoureuse démontrant la présence de celle-ci [14]. S'agissant d'onde quadripolaire, les ondes gravitationnelles ont pour effet d'étirer une orientation de l'espace et d'en comprimer une autre de façon perpendiculaire. La première méthode inventée afin de mesurer de façon directe ces ondes consistait en l'utilisation de matériaux piézoélectriques placé autour d'un cylindre afin de recevoir des pulsations électriques lorsqu'une onde gravitationnelle vient déformer le cylindre. Cette méthode montrant plusieurs difficultés et des résultats non concluants, une autre méthode de mesure développée a été l'interféromètre avec des masses libres aux extrémités. Ce qui nous mène au projet LIGO, qui consiste en deux interféromètres possédant des bras longs de 4 km, et qui sont basés aux deux extrémités des États-Unis d'Amérique. Les masses libres sont des miroirs de Bragg, afin de réfléchir la lumière incidente avec une absorbance minimale. Ce type de miroirs est constitué d'une alternance de couches de haut et bas indices de réfraction. Afin d'augmenter la longueur effective des bras, des cavités Fabry-Perot sont placées à l'intérieur de ceux-ci, permettant de détecter des déformations de 10^{-18} m ou, en termes relatifs, des déformations de l'espace de $< 10^{-23}$.

L'objectif du Groupe de travail sur les couches optiques de LIGO est de diminuer encore davantage les sources de bruit afin d'augmenter la sensibilité des détecteurs actuels. La figure 1.1 représente le bruit dans les détecteurs actuels de LIGO [4]. Il est possible de voir que les sources de bruit qui ont le plus de contribution dans le domaine de fréquence le plus sensibles du détecteur sont le bruit quantique, ayant pour origine la granularité de la lumière du laser, et le bruit dû aux fluctuations dans les revêtements. Ces fluctuations, dont l'origine n'est pas entièrement comprise, sont causées par la dissipation mécanique interne, un phénomène caractéristique des matériaux amorphes possiblement lié aux excitations à basse énergie. On constate que ce bruit domine les autres entre environ 50 Hz et 100 Hz, est

non négligeable pour le domaine de fréquence le plus sensible du détecteur, dans les centaines de Hz. On caractérise la dissipation mécanique interne par une mesure d'angle de perte, dont la définition et la méthode de mesure seront expliquées en détails au chapitre suivant, mais qui, en gros, correspond à l'inverse du facteur de qualité d'un résonateur. Si l'on compare l'angle de perte des différentes couches minces qui forment le réflecteur de Bragg, on obtient 4×10^{-5} pour le SiO_2 et 3.66×10^{-4} pour le Ta_2O_5 dopé au titane. Le substrat de silice, lui, possède un angle de perte dans les 10^{-7} . On constate donc que l'oxyde de tantale dopé au titane affecte beaucoup plus le bruit due à la dissipation mécanique interne comparé à la silice.

Afin de réaliser l'objectif de réduire l'angle de perte dans l'alliage d'oxyde de tantale, dans le cadre de ce travail, on tente de diminuer cet angle de perte en dopant ces couches d'oxyde de tantale avec d'autres substances. On explore d'une part la synthèse de couches d'oxyde de tantale dopé au zirconium à différentes concentrations. En effet, l'oxyde de zirconium frustre la cristallisation de l'oxyde de tantale [15]. Il est démontré par ailleurs qu'une température de recuit plus élevée permet de relaxer davantage les matériaux, ce qui diminue l'angle de perte. De plus, le titane, lorsque dopé à l'oxyde de tantale, permet de diminuer l'angle de perte [16], raison pour laquelle les miroirs actuels de LIGO en contiennent. Dans ce travail, nous vérifions entre autres la possibilité que des dépôts ternaires, d'oxyde de tantale dopé au zirconium et au titane, combinent les qualités offertes par ces deux dopants, ce qui pourraient permettre une diminution accrue de l'angle de perte.

L'objectif du Groupe de travail sur les couches optiques de LIGO est de réduire la contribution de la dissipation mécanique interne par un facteur 3 ou 4 pour les prochains miroirs qui seront installés en 2022. On montrera que nous avons pu atteindre dans le cadre de ce travail un facteur d'environ 1.5.

Ce mémoire introduit donc au chapitre 2 les concepts théoriques utiles pour comprendre pourquoi la dissipation mécanique interne est responsable d'un bruit. Il traite également des méthodes d'analyse et de dépôt utilisées dans ce mémoire. Les troisième et quatrième chapitres présentent deux articles en cours de rédaction. Le premier traite de l'effet du zirconium lorsque dopé à l'oxyde de tantale, en particulier son effet sur l'augmentation de la température de cristallisation. Le second observe l'influence combinée du zirconium et du titane à différentes concentrations, encore une fois, lorsque dopés à l'oxyde de tantale. On savait déjà que le dopage au Ti diminuait sa dissipation mécanique interne. On montre que le Zr n'influence pas de manière significative l'angle de perte à une température de recuit donnée, mais permet, mieux que le Ti, d'augmenter la température de recuit avant que ne survienne la cristallisation. Un problème récurrent, résultant de la différence de coefficient de dilatation thermique, est que les couches déposées craquent à haute température. On montre dans cet article que ce phénomène peut être réduit en contraignant la couche d'alliage

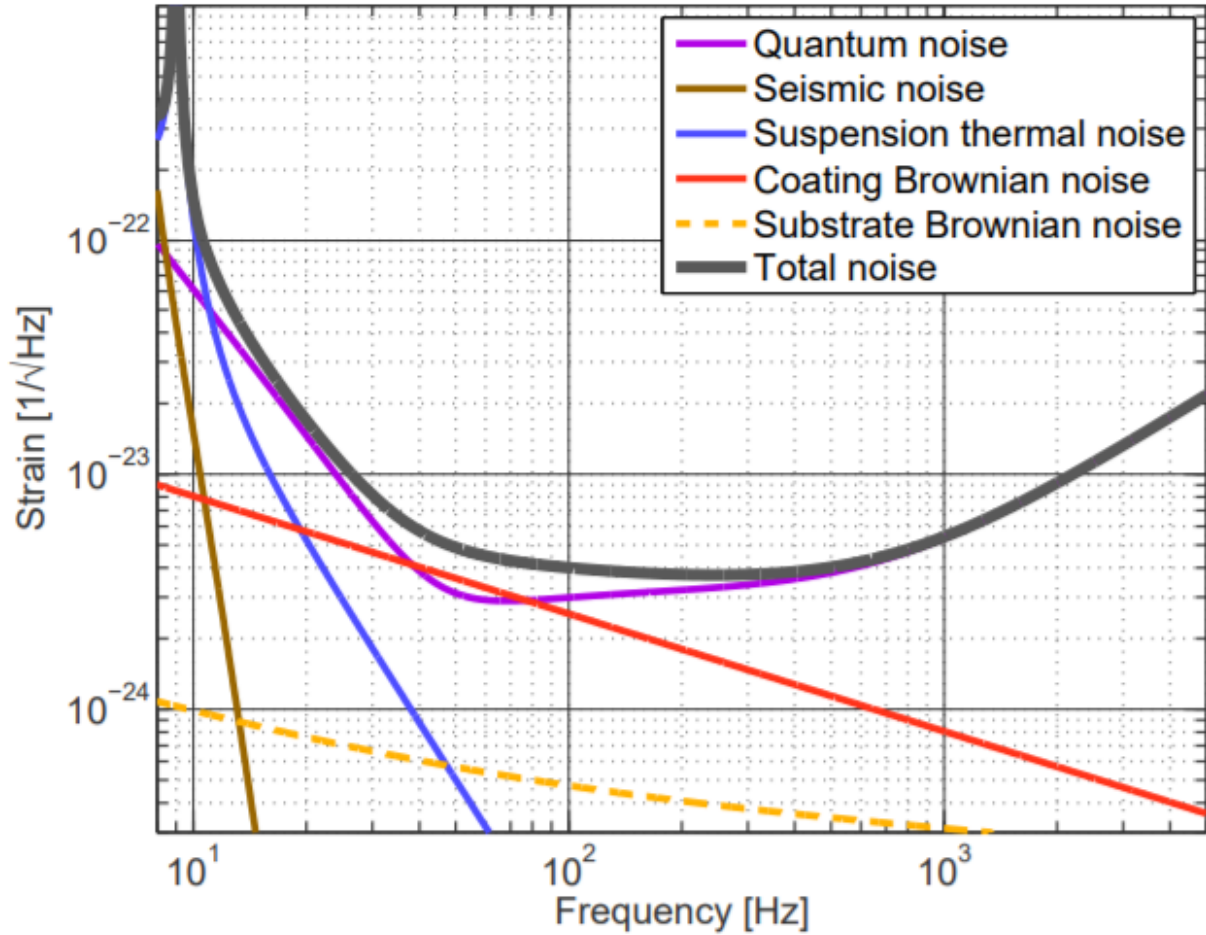


Fig. 1.1. Principales sources de bruit en fonction de la fréquence dans Advanced LIGO. En mauve : bruit quantique, c'est-à-dire engendré par la granularité de la lumière du laser; En rouge : fluctuations résultats de la dissipation mécanique interne dans les couches constituant le miroir de Bragg; En tirets jaunes : fluctuations résultats de la dissipation mécanique interne dans le substrat de silice des miroirs; En bleu : bruit lié au système de suspension des miroirs; En brun : bruit d'origine sismique; En noir : total. Tirée de [4].

ternaire entre deux couches de silice. Pour finir, nous présenterons une conclusion résumant les résultats et présentant les perspectives futures de recherche.

Chapitre 2

Concept théorique

Dans ce chapitre, on traite des bases théoriques du bruit résultant de la dissipation mécanique interne, et des méthodes expérimentales utilisées pour ce mémoire. On discute ainsi dans un premier temps du théorème de fluctuation-dissipation. On introduit le concept d'angle de perte, une mesure de la dissipation mécanique interne, ainsi que la méthode de mesure de cette dissipation nommée suspension nodale. Dans un second temps, on présente les différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser sur les échantillons: l'analyse par faisceau d'ions, soit la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford et l'analyse par détection de recul élastique, l'ellipsométrie résolue spectralement et la spectroscopie Raman. Nous terminerons avec la méthode de dépôt utilisée pour la synthèse de couches minces, soit la pulvérisation cathodique magnétron.

2.1. Théorème de fluctuation-dissipation

Le théorème de fluctuation-dissipation fait le lien entre les fluctuations d'une quantité thermodynamique et leur dissipation et inversement, c'est-à-dire que la dissipation mène à des fluctuations. Par exemple, le mouvement aléatoire des particules dans le mouvement Brownien et la décélération de ces mêmes particules ont la même origine : le bombardement par les molécules environnantes; celles-ci sont à la fois responsables du mouvement incessant (fluctuations) et de la traînée qui transforme éventuellement l'énergie cinétique d'une particule en chaleur. Une autre illustration de ce théorème est le bruit de Johnson dans un circuit électrique, lié aux fluctuations causées par la résistance (i.e. la dissipation) du circuit. Dans leur article pionnier démontrant ce théorème, Callen et Welton [17] montrent que, de manière générale, les fluctuations V d'un potentiel généralisé sont liées à la partie réelle R de l'impédance généralisée Z (donc à la composante de dissipation de l'impédance) de la manière suivante:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty R(\omega) E(\omega) d\omega, \quad (2.1.1)$$

où $E(\omega)$ est l'énergie moyenne. Si $k_b T \gg \hbar \omega$, $E(\omega) \approx k_b T$ en vertu du principe d'équipartition et

$$\langle V^2 \rangle = \frac{2}{\pi} k_b T \int_0^\infty R(\omega) d\omega, \quad (2.1.2)$$

où on reconnaît la relation de Johnson-Nyquist quand V est un voltage et R , une résistance concernant les fluctuations de voltage aux bornes d'une résistance, résultat dans ce cas des fluctuations de courant causées par les collisions des électrons dans la résistance. De manière générale, l'expression 2.1.2 relie les fluctuations d'un potentiel généralisé d'un système à l'équilibre à la dissipation interne: la dissipation mène à des fluctuations.

Dans notre cas, cette théorie met en lien la dissipation d'énergie mécanique et les fluctuations qui causent le bruit thermique dans les miroirs de LIGO. La démarche qui suit est tirée de l'article de Levin [18]. En correspondance avec l'Éq. 2.1.2 ci-dessus, le théorème de Fluctuation-Dissipation décrit la relation entre la densité spectrale de puissance des fluctuations ($S_x(f)$) et de la dissipation comme suit:

$$S_x(f) = \frac{k_b T}{\pi^2 f^2} |Re[Y(f)]|^2, \quad (2.1.3)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température, f la fréquence et Y est l'admittance complexe associée soit l'inverse de l'impédance, et résulte en un déphasage aléatoire de la réflexion du miroir. La valeur de $Re[Y(f)]$ est associée à l'énergie dissipée et la force appliquée par l'équation suivante:

$$|Re[Y(f)]| = \frac{2W_{diss}}{F_0^2}, \quad (2.1.4)$$

où W_{diss} serait l'énergie dissipée si une force d'amplitude F_0 était appliquée à ce système mécanique. On veut maintenant définir l'énergie dissipée en fonction de paramètres mesurable expérimentalement. Puisque le module de Young agit comme la constante de ressort qui définit la fréquence de résonance d'un système mécanique, la dissipation peut être caractérisée par une partie imaginaire du module de Young, lorsque défini comme suit:

$$E = E_0(1 + i\phi(f)), \quad (2.1.5)$$

où E_0 est l'amplitude du module de Young et $\phi(f)$ est un paramètre qui peut être dépendant de la fréquence et que nous identifierons plus loin à l'angle de perte. On trouve alors que la puissance dissipée est :

$$W_{diss} = 2\pi f \phi(f) U_{max}, \quad (2.1.6)$$

où U_{max} est l'énergie élastique de déformation maximale. Autrement dit, W_{diss} est l'énergie dissipée à chaque cycle, comme nous le verrons à la prochaine section. Toujours selon Levin

[18], en considérant un profil gaussien d'intensité laser de largeur égale à r_0 (r_0 est la valeur du rayon lorsque l'intensité est égale à e^{-1} de l'intensité maximale) beaucoup plus petit que R , la taille des masses-test de LIGO, la forme de U_{max} est décrite par l'équation suivante:

$$U_{max} = \frac{F_0^2}{\pi^2 r_0 E_0} I(1 - \sigma^2)(1 + O(\frac{r_0}{R})), \quad (2.1.7)$$

où F_0 est l'amplitude de la force (ayant le même profil gaussien que le laser) qu'il faudrait appliquer pour obtenir l'énergie potentielle U_{max} , σ est le coefficient de Poisson et I est une constante reliée à l'intégrale sur le profil gaussien et qui vaut environ 1.87. Les corrections sont d'ordre $O(\frac{r_0}{R})$. En combinant ces équations, on obtient ainsi que la densité spectrale de fluctuation vaut:

$$S_x(f) = \frac{4k_b T}{f} \frac{(1 - \sigma^2)}{\pi^3 r_0 E_0} I \phi(f) (1 + O(\frac{r_0}{R})). \quad (2.1.8)$$

Donc, selon cette équation le bruit thermique généré par les miroirs est directement proportionnel à la température ainsi qu'à l'angle de perte, $\phi(f)$, qui caractérise la dissipation interne. Si ϕ ne dépend pas de la fréquence, le bruit thermique, $S_x(f)$, diminue en $1/f$, raison pour laquelle il se comporte comme une droite de pente négative à la Fig 1.1. On constate au passage qu'il pourrait être réduit en augmentant le diamètre du faisceau laser ou en utilisant des matériaux ayant un plus grand module de Young en se fiant à l'équation 2.1.8. Il est alors possible de calculer cette valeur grâce à la valeur de l'angle de perte dont la méthode de mesure sera expliquée la prochaine section. Pour plus d'information sur le théorème de fluctuation-dissipation dans le cadre du projet LIGO, le lecteur est invité à consulter les références [18] et [19].

2.2. Mesure de la dissipation mécanique interne

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1, le bruit thermique des miroirs de LIGO est linéairement dépendant de la dissipation mécanique interne, caractérisée par l'angle de perte ϕ . Celle-ci provient principalement des revêtements de quelque dizaines de μm qui possèdent un $\phi \sim 10^{-4}$ alors que celui du substrat, un cylindre de silice fondue de 40 cm d'épaisseur, n'a qu'un $\phi \sim 10^{-7}$. De l'Éq. 2.1.6, on déduit que

$$\phi(f) = \frac{U_{perte}(f)}{2\pi U_{max}} \quad (2.2.1)$$

où $U_{perte}(f) = W_{diss}/f$ est l'énergie perdue par cycle de fréquence f et U_{max} est l'énergie emmagasinée dans le système. La méthode permettant de mesurer $\phi(f)$ que nous utilisons dans ce mémoire s'appelle en anglais «gentle nodal suspension (GeNS)» [5]. Le principe est de placer en équilibre l'échantillon de silice fondue (un disque portant le dépôt) sur une demi-sphère comme le montre la figure 2.1. Pour un échantillon d'épaisseur t déposé sur un

hémisphère de diamètre D , on déduit de la figure que la hauteur du centre de masse (donc l'énergie potentielle) varie comme suit:

$$\frac{D\theta}{2} \sin \theta - \frac{D+t}{2}(1 - \cos \theta) \approx (D-t)\frac{\theta^2}{4} \quad (2.2.2)$$

proche de $\theta = 0$ et que $\theta = 0$ correspond à un point d'équilibre, stable si $t < D$. Par la suite, il est possible d'exciter les modes de résonance de l'échantillon par effet piézoélectrique au moyen d'une antenne placée à proximité de la surface et de mesurer leur dissipation par interférométrie grâce à un laser. Cette méthode mesure l'angle de perte total, soit celui du dépôt et du substrat, en ajustant à la courbe de décroissance de l'amplitude d'un mode l'équation suivante:

$$A(t) = A(0) * e^{-\phi(f)_{total}t\pi f} \quad (2.2.3)$$

où $A(0)$ est l'amplitude à $t = 0$, t est le temps et f est la fréquence d'un des modes propres du disque. Il faut ensuite déconvoluer l'angle de perte du dépôt et celui de la silice fondue avec l'équation suivante:

$$\phi(f)_{rev} \approx \frac{E_{sub}}{E_{rev}}(\phi(f)_{total} - \phi(f)_{sub}) \quad (2.2.4)$$

où E_{sub} et E_{rev} sont respectivement les énergies potentielles emmagasinées dans le substrat et le revêtement, le ratio de ces deux valeurs étant calculé par un modèle d'éléments finis. Il est alors possible de calculer l'angle de perte du revêtement, connaissant l'angle de perte du substrat seul obtenu lors d'une mesure avant dépôt. Il est utile de noter d'une part que l'énergie potentielle emmagasinée est proportionnelle à l'épaisseur des couches, et est donc typiquement 10^3 fois plus grande pour le substrat que pour le revêtement. D'autre part, la valeur de ϕ_{total} est généralement relativement proche de celle de ϕ_{sub} , et leur soustraction donne un résultat du même ordre de grandeur que l'incertitude. L'angle de perte du revêtement ainsi mesuré comporte donc généralement une relativement grande incertitude et il peut parfois être difficile de tirer des conclusions, car les changements de ϕ_{rev} en fonction des paramètres de dépôt ou de post-traitement sont souvent petits. Pour plus d'information sur cette méthode de mesure et l'angle de perte, on peut consulter les références [19] et [5].

2.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

Suite à nos dépôts, nous avons besoin de connaître la composition de nos échantillons afin de déterminer la concentration de dopant, de vérifier si l'oxygénation des couches est telle qu'attendue pour une couche stœchiométrique, et vérifier la présence d'impuretés. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) consiste à envoyer des particules de haute énergie cinétique, typiquement de l' He^+ de quelques MeV, sur l'échantillon à analyser. On

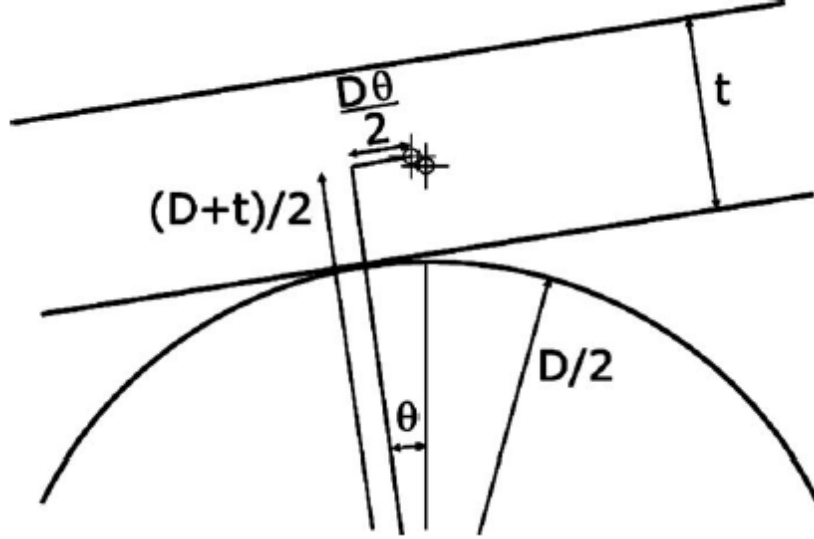


Fig. 2.1. Le disque de silice fondue d'épaisseur t touche la sphère de diamètre D en formant un seul noeud au point de contact qui est au centre de l'échantillon. Les deux croix montrent le déplacement du centre de masse lorsque le point de contact se déplace (sans glisser) d'un angle θ par rapport à la verticale, cet angle correspondant également à l'inclinaison de l'échantillon. Tiré de[5]

considère le moment où ces ions sont être rétrodiffusés de façon élastique. Cette méthode permet de déterminer la masse de la particule collisionnée et sa densité surfacique en at/cm^2 . L'équation suivante permet de déterminer la masse de l'atome ayant subi la collision:

$$E_1 = \frac{E_0}{(M_1 + M_2)^2} [M_1 \cos(\theta) + [M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)]^{1/2}]^2 \quad (2.3.1)$$

où E_1 est l'énergie de l'ion incident mesurée après la collision, E_0 son énergie avant la collision, θ l'angle de diffusion, et M_1 et M_2 respectivement la masse de la particule incidente et cible. Donc, si l'angle de diffusion, l'énergie incidente et la masse de la particule incidente sont connus, il est alors possible en mesurant l'énergie diffusée de déterminer la masse des atomes cibles. La section efficace différentielle, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ donne la probabilité d'observer un évènement et ainsi déterminer la concentration relative de chaque élément. Cette équation prend la forme suivante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \frac{([1 - ((M_1/M_2) \sin(\theta))^2]^{1/2} + \cos(\theta))^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin(\theta))^2]^{1/2}} \quad (2.3.2)$$

où Z_1 et Z_2 sont respectivement les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible, et e la charge électronique. Comme il s'agit d'une expression qui ne dépend que de constantes ou de paramètres connus expérimentalement, il est possible de déterminer de façon quantitative la densité surfacique, Nt , d'une espèce atomique sachant que le nombre de particules détectées est donné par:

$$n = qNt \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (2.3.3)$$

où q est le nombre d'ions incidents et $\Delta\Omega$ est l'angle solide du détecteur. Il peut être ardu de déterminer ces deux derniers paramètres avec précision alors on déduit généralement le produit $q\Delta\Omega$ du nombre de particules rétrodiffusées sur le substrat, habituellement constitué d'une substance pure ou de composition bien établie.

La méthode RBS possède certaines limites. Entre autres, il n'est pas possible de mesurer la concentration d'hydrogène, car cet atome, ayant une masse plus petite que celle des atomes incidents, ne permet pas la rétrodiffusion si l'on considère la conservation d'énergie et de quantité de mouvement. Pour déterminer la concentration d'hydrogène dans l'échantillon, on peut avoir recours à l'analyse par la détection de reculs élastiques (ERDA). Cette méthode consiste à détecter les particules éjectées de l'échantillon suite à la collision, ce qui ne peut se produire que vers l'avant de l'axe du faisceau. Ainsi, pour y arriver, il faut que le faisceau arrive à angle rasant et que le détecteur soit situé de l'autre côté par rapport à la normale de l'échantillon. Cependant le nombre de particules du faisceau diffusées vers l'avant est typiquement 1000 fois plus grand que le nombre de reculs. Il faut placer un filtre devant le détecteur soit pour arrêter les ions incidents (e.g. feuillard d'arrêt, «stopping foil » en anglais), les sélectionner (e.g. avec un filtre électrostatique), ou les identifier (e.g. par mesure de temps de vol).

Parmi d'autres limites des techniques d'analyse par faisceau d'ions qui nous ont affecté dans ce travail, il y a des collisions impliquant des forces nucléaires ou de l'écrantage électronique qui rendent invalide l'Éq. 2.3.2; il faut alors se référer à des valeurs tabulées qui comportent leur propre incertitude. Il y a aussi la situation où d'autres collisions défléchissent de manière importante la trajectoire d'une fraction importante des ions, ce qu'on appelle des collisions multiples, qui affectent en particulier les mesures de cibles relativement épaisses constituées d'atomes lourds comme le Ta. Dans notre cas, ces dernières produisent des comptes constituant un bruit. Les symboles de la figure 2.2 nous montrent une mesure RBS typique d'une couche d'oxyde de tantale et zirconium sur un substrat de silicium. Les contributions des éléments apparaissent de gauche à droite pour les éléments les plus légers aux plus lourds. Les pics ont une certaine largeur qui dépend de l'épaisseur de la couche. Pour le substrat (Si), l'épaisseur est beaucoup plus grande que la portée maximale de la mesure, typiquement quelques m. On observe l'absence de pic d'hydrogène et un signal d'argon difficile à distinguer du bruit engendré par les collisions multiples. Ce bruit, qui constitue l'ensemble du signal par exemple entre les canaux 220 et 260, introduit donc une plus grande incertitude sur la concentration de cet élément.

On pourrait déduire la composition de l'échantillon à partir de l'aire de chaque pic et de la formule 2.3.3. Mais pour faciliter l'analyse, on a généralement recours à un logiciel qui

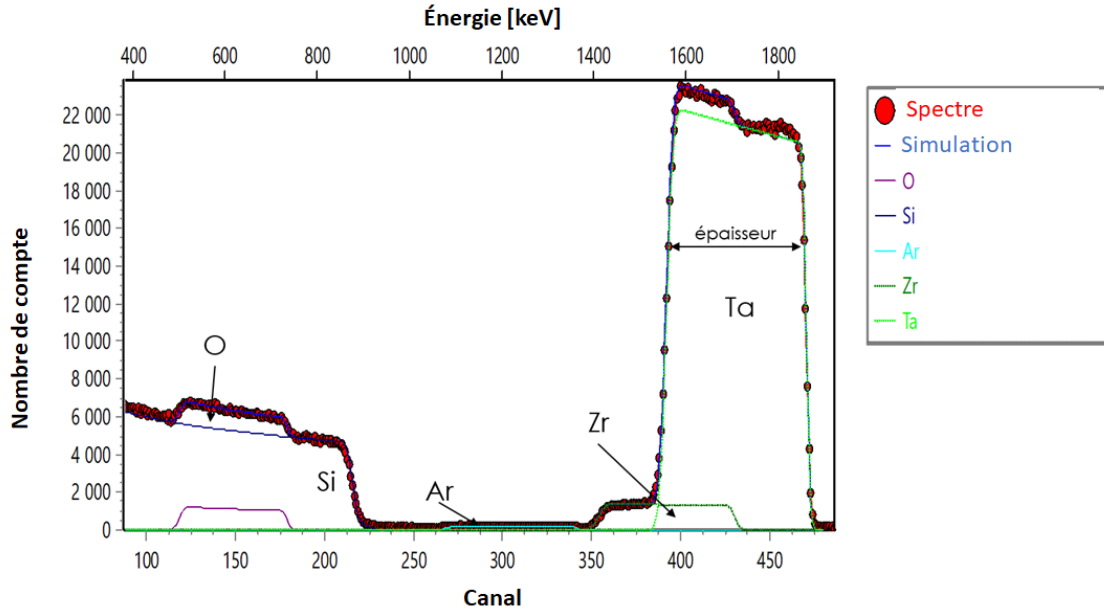


Fig. 2.2. Spectre RBS obtenu avec des ions de He à 2MeV. L'échantillon est fait d'une couche de Ta-Zr-O déposé sur Si. Les concentrations relatives de chaque composante peuvent être déterminées avec la hauteur des pics et la largeur permet de déterminer la densité surfacique de la couche en atome par cm^2 .

permet de simuler les différents effets et contributions au spectre, dont les effets que nous venons d'aborder. Le profil en profondeur de concentration des différentes espèces présentes dans l'échantillon est alors déduit en comparant cette simulation à la mesure expérimentale. Les courbes de la figure 2.2 présentent une simulation du spectre grâce au logiciel SIMNRA [20], permettant d'identifier les différents éléments.

Pour plus d'information sur l'analyse par faisceau d'ions, il est suggéré de consulter les références suivantes : [21], [22] et [23].

2.4. Ellipsométrie résolue spectralement

Le principe d'ellipsométrie est d'envoyer de la lumière polarisée sur un échantillon et mesurer le changement de polarisation. Ce changement est décrit par Δ et Ψ qui sont respectivement la différence de phase et l'angle de rotation de la polarisation. Si on connaît Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde λ , on parle d'ellipsométrie résolue spectralement. Il est alors possible de déterminer l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon analysé. La figure 2.3 représente la méthode de mesure d'ellipsométrie décrite ci-dessus.

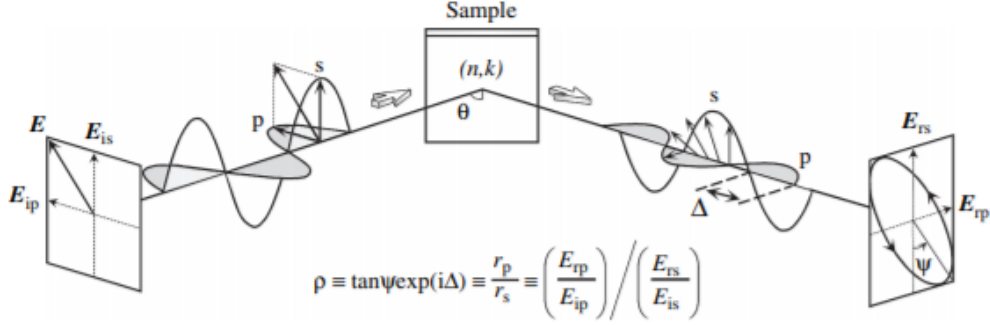


Fig. 2.3. Schéma de mesure d'ellipsométrie. On envoie de la lumière avec une polarisation et un angle d'incidence connus sur un échantillon dont on veut connaître l'indice de réfraction complexe décrit par n et k . Par la suite, on mesure la nouvelle polarisation. Tiré de [6]

Les valeurs de Δ et Ψ sont reliées aux propriétés optiques de la façon suivante:

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.4.1)$$

où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion de l'échantillon pour la polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Pour en déduire les propriétés optiques de la couche, on commence avec les équations de Fresnel qui décrivent les coefficients de réflexion des différentes polarisations de la lumière lorsque celle-ci interagit avec la matière:

$$r_{jk,p} = \frac{N_k(\lambda) \cos(\theta_j) - N_j(\lambda) \cos(\theta_k)}{N_k(\lambda) \cos(\theta_j) + N_j(\lambda) \cos(\theta_k)} \quad (2.4.2)$$

$$r_{jk,s} = \frac{N_j(\lambda) \cos(\theta_j) - N_k(\lambda) \cos(\theta_k)}{N_j(\lambda) \cos(\theta_j) + N_k(\lambda) \cos(\theta_k)} \quad (2.4.3)$$

où θ_i et $N_i(\lambda)$ sont respectivement l'angle du faisceau et l'indice de réfraction complexe dans le milieu i . Il est possible de relier les angles des différentes couches selon l'équation de Snell-Descartes, $N_i(\lambda) \sin(\theta_i) = N_j(\lambda) \sin(\theta_j)$.

Dans notre cas, on considère comme à la figure 2.4 un faisceau lumineux traversant dans l'air ambiant, une couche mince et le substrat. L'équation de ρ en fonction des différents r_s et r_p devient:

$$\rho = \left[\frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \right] / \left[\frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}} \right] \quad (2.4.4)$$

où $\beta = 2\pi i \lambda d N_1(\lambda) \cos(\theta_1)$ avec d , l'épaisseur de la couche mince. Il est alors possible de déterminer l'indice de réfraction complexe et l'épaisseur de la couche mince grâce à la mesure de ρ si l'on connaît l'indice de réfraction complexe du substrat, qui est mesurable séparément. Des modèles plus élaborés peuvent être développés afin de tenir compte par exemple de la rugosité à la surface ou à l'interface. Afin d'avoir plus d'information sur cette méthode de mesures, le lecteur est invité à consulter la référence [24].

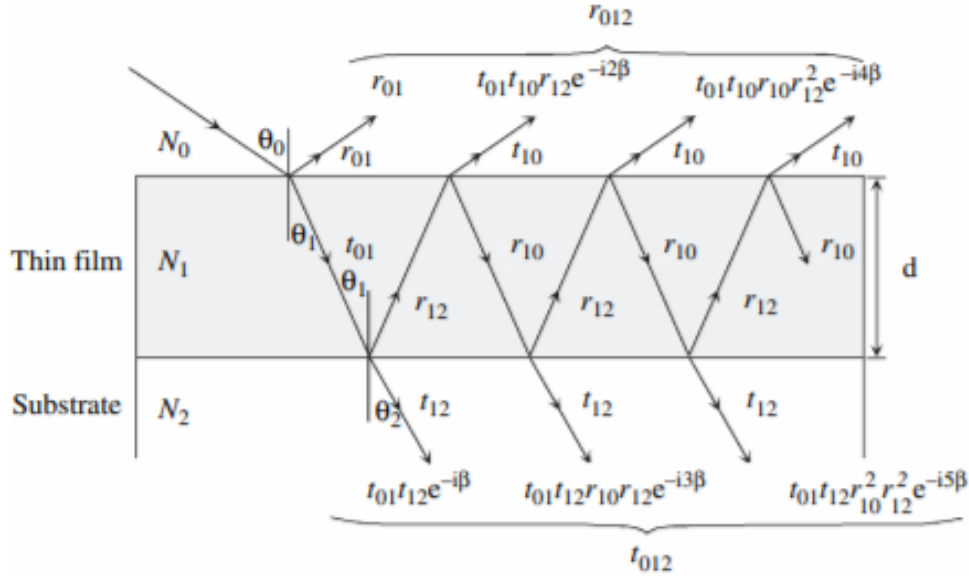


Fig. 2.4. Schéma de l'interaction des différentes polarisations et réflexions avec une couche mince sur un substrat. Tiré de [6]

2.5. Spectrométrie Raman

La diffusion Raman se produit lorsqu'un photon diffuse de façon inélastique sur un matériau. Le photon induit un changement de polarisation électrique dans les atomes qui peuvent alors être excités d'un quantum de mouvement collectif. Le phonon est réémis avec un changement d'énergie, donc un changement de fréquence, qui est par la suite mesurée. De façon classique, considérons une paire de particules en mouvement harmonique à fréquence de ν_v décrite par l'équation suivante:

$$q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.5.1)$$

où q_v est distance entre les particules, t le temps et q_0 l'amplitude. Un quantum d'onde électromagnétique, un photon, décrit par l'équation:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos(2\pi t \nu_0) \quad (2.5.2)$$

où ϵ est le champ électrique, ϵ_0 l'amplitude du champ, vient interagir avec cette paire d'atomes. Il y aura apparition d'un moment dipolaire proportionnel au champ électrique et influencé par le mouvement des particules avec la forme suivante:

$$\mu = (\alpha_0 + \alpha_1 q_v) \epsilon \quad (2.5.3)$$

où α_0 et α_1 sont des constantes de polarisabilité. Après quelques développements mathématiques, la forme de la polarisation résultante sera la suivante:

$$\mu = \alpha_0 \epsilon_0 \cos(2\pi t \nu_0) + \frac{1}{2} \alpha_1 q_0 (\cos((2\pi t) \nu_0 + \nu_v)) + \cos((2\pi t)(\nu_0 - \nu_v)) \quad (2.5.4)$$

Ce qui est étudié est le changement de fréquence avec l'onde initiale. Dans le cas considéré, les options de $\pm \nu_v$ et 0 représentent respectivement une diffusion Raman et Rayleigh. Il est à noter que l'effet Raman est beaucoup plus rare que l'effet Rayleigh, car il s'agit d'un effet de second ordre, comme l'exprime l'équation 2.5.3.

L'interaction se produit à des fréquences où la relation de dispersion de la lumière dans le matériau (en général une droite de pente c/n , où c est la vitesse de la lumière, une grande valeur) croise celle des modes vibrationnels du matériau (relation de dispersion des phonons), donc tout près du point $k=0$. Dans un cristal, les angles des liaisons et positions des atomes sont bien définis, ce qui résulte en des règles de sélection strictes, une relation de dispersion bien définie, et des pics Raman très étroits. Dans un matériau amorphe, si la distance interatomique et les angles restent semblable à ceux du cristal, il y a une absence d'ordre à longue portée, ce qui relaxe les règles de sélection et résulte en une relation de dispersion beaucoup moins bien définie, consistant en général de modes vibrationnels localisés, et par conséquent on observe des pics Raman relativement larges.

Sondant les modes de vibration des atomes, cette méthode nous permet alors d'en apprendre plus sur la structure atomique des échantillons analysés. Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse particulièrement à la spectroscopie Raman comme sonde pour en savoir davantage sur l'état de relaxation du matériau, ou du moins sur son évolution. En effet, des expériences effectuées sur le silicium amorphe montrent que la largeur du pic Raman est liée à la largeur de la distribution des angles que forment les liaisons chimiques [25, 26]. Ainsi, en suivant l'évolution de la largeur des pics Raman, on espère pouvoir identifier un lien entre la relaxation et la dissipation mécanique interne et éventuellement l'interpréter quantitativement avec l'aide de collaborateurs qui effectuent des simulations numériques. Pour plus d'information sur la méthode Raman, on suggère de consulter la source [6].

2.6. Méthodes de dépôt

La méthode de dépôt utilisée dans le cadre de ce mémoire est le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron (MS). Cette méthode consiste à appliquer un potentiel sur une cible afin d'obtenir un plasma. La présence d'un champ magnétique devant la cible confine les charges et augmente le taux de collision dans le plasma, produisant ainsi un plasma plus densément chargé. Les ions du plasma entrent en collision avec la cible, pulvérisant ainsi des atomes qui viendront se déposer sur un substrat situé en face. La figure 2.5 a) montre une représentation schématique du système utilisé. Le substrat est placé sur un porte-échantillon soutenu par une bordure de 1 mm, qui est en rotation afin de minimiser les variations

angulaires d'épaisseur. On observe toutefois un gradient radial de quelques pourcents. Lors des dépôts, une tension est appliquée sur les cibles, celles-ci servant de cathode et les murs de la chambre d'anode au plasma. Il y a des obturateurs devant le substrat et chaque cible, ceux-ci pouvant être déplacés latéralement afin de pouvoir mesurer le flux d'ions sans commencer les dépôts. La chambre possède quatre cibles permettant de faire des co-dépôts.

Mentionnons qu'il avait été prévu au début du projet d'utiliser un système de pulvérisation par faisceau d'ions, soit la technique de synthèse des couches des miroirs actuelles de LIGO. Cependant, le système à notre disposition souffre d'une panne majeure de son système de contrôle, et le prix de son remplacement est supérieur au montant disponible. Ceci-dit, certaines versions de la pulvérisation magnétron offrent des caractéristiques semblables à la pulvérisation par faisceau d'ions, notamment des ions de plus haute énergie, comme nous l'expliqueront ci-dessous, et elles sont plus facilement adaptable au dépôt sur de grandes surfaces, si la collaboration décidait par exemple d'utiliser des miroirs de plus grand diamètre afin de réduire le bruit lié à la dissipation mécanique interne, comme nous l'expliquions à la fin de la section 2.1.

La procédure de nos dépôts prévoit les étapes suivantes: on obtient un ultra haut vide dans la chambre ($< 10^{-7}$ torr) permettant de minimiser les impuretés. Par la suite, on injecte un flux de gaz d'argon et d'oxygène déterminé et il se bâtit une pression de 6 à 7 mtorr. Une tension supérieure à la tension de claquage est alors appliquée aux cibles, permettant d'ioniser le gaz dans la chambre. Le plasma est densifié et confiné grâce au champ magnétique engendré par des aimants permanents. À la figure 2.5 b), on voit la position des aimants permanents, placés de façon à avoir un champ magnétique le plus possible parallèle à la cible. Il est possible de voir que le plasma est confiné en forme annulaire, car l'image est une coupe transversale. Les atomes pulvérisés de la cible réagissent alors chimiquement avec les atomes d'oxygène dans la chambre et se déposent sur le substrat sous forme d'oxyde.

Il y a plusieurs options de source de courant. La première est une tension continue (DC) qui forme un champ électrique continu autour de la cible et fonctionne à condition que la cible soit métallique. En présence d'un plasma contenant de l'oxygène comme c'est notre cas, il peut cependant se former un oxyde isolant à la surface de la cible qui décroît ou anéantit le processus de pulvérisation. Pour cette raison, bien que nos cibles soient métalliques, nous y avons rarement recours, seulement si d'autres sources n'étaient pas disponibles. La seconde option est d'appliquer une tension de radiofréquence (RF) de quelques centaines de volts qui produit un champ électrique alternatif autour de la cible, dans notre cas à une fréquence de 50 MHz. Le fait que le champ soit alternatif empêche un chargement de la surface. Pour les deux méthodes précédentes, les ions se neutralisent rapidement, perdent presque toutes leur énergie cinétique en traversant le plasma, et arrivent pour la plus par thermalisés sur le substrat.

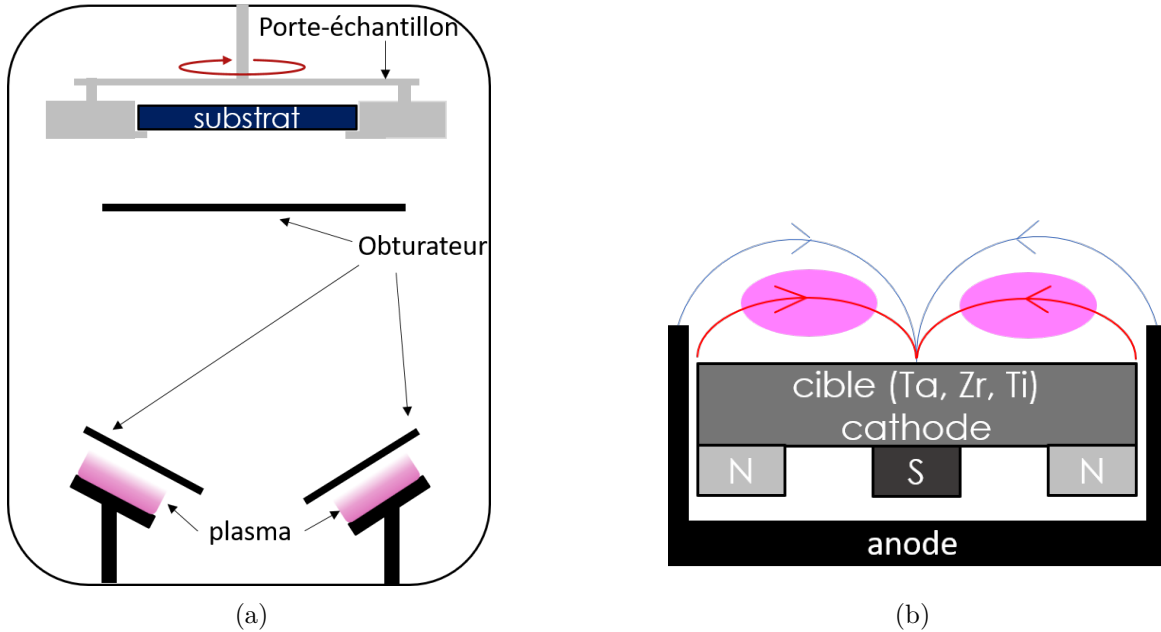


Fig. 2.5. a) Schéma du montage de la chambre utilisée pour les co-dépôts. Lors des dépôts ternaires, une troisième cible est placée. b) Coupe transversale des cibles. En bleu les lignes de champs électriques, en rouge les lignes de champs magnétiques et en rose le plasma.

Troisièmement, nous avons eu recours à une source de tension pulsée de haute puissance (HiPIMS): des impulsions de l'ordre de 1000 V sont appliquées pendant quelques dizaines de microsecondes sur la cible, espacées de quelques centaines de microsecondes. Du point de vue thermique, une telle puissance endommagerait la cible si appliquée en continu, mais représente la même puissance en moyenne que les deux autres options mentionnées puisqu'appliquée de façon discontinue. Ceci permet, à chaque impulsion, d'avoir un plus grand flux de particules pulvérisées avec une plus grande énergie cinétique.

Une simulation SRIM [27] montre que de l'Ar de 1 keV produit des atomes de Ta pulvérisés jusqu'à des énergies de 550 eV (Fig. 2.6, en bleu). Environ 5% de ces atomes ont une énergie supérieure à 200 eV. En utilisant cette simulation comme fichier d'entrée de SRIM, on peut calculer la distribution en énergie des atomes de Ta atteignant le substrat après être passé à travers 30 cm d'Ar à 7mTorr (Fig. 2.6, en orange). On constate que certains de ceux-ci peuvent atteindre la cible avec près de 300 eV, et 12% de la distribution est au-dessus de 50 eV, soit 2000 fois l'énergie cinétique thermique, et beaucoup plus que l'énergie typique d'une liaison chimique. Notons cependant que la distribution n'inclut pas les atomes qui se sont thermalisés et font partie de la phase vapeur, mais seulement ceux qui, selon SRIM, ont traversé le gaz. Ainsi, le flux d'atomes de Ta qui arrive avec une énergie cinétique significative est beaucoup plus petit que le flux de vapeur. Il reste que HiPIMS permet, grâce au bombardement, d'obtenir un dépôt plus dense, plus proche de ce qui est obtenu par pulvérisation par faisceau d'ions. Cette méthode nécessite des cibles plus propres, car lorsque

des débris viennent se déposer sur celle-ci, le champ électrique n'est alors pas uniformément distribué, ce qui peut causer des arcs électriques à partir de la cible. Pour plus d'information sur ces techniques, il est conseillé de consulter les références [28] et [29].

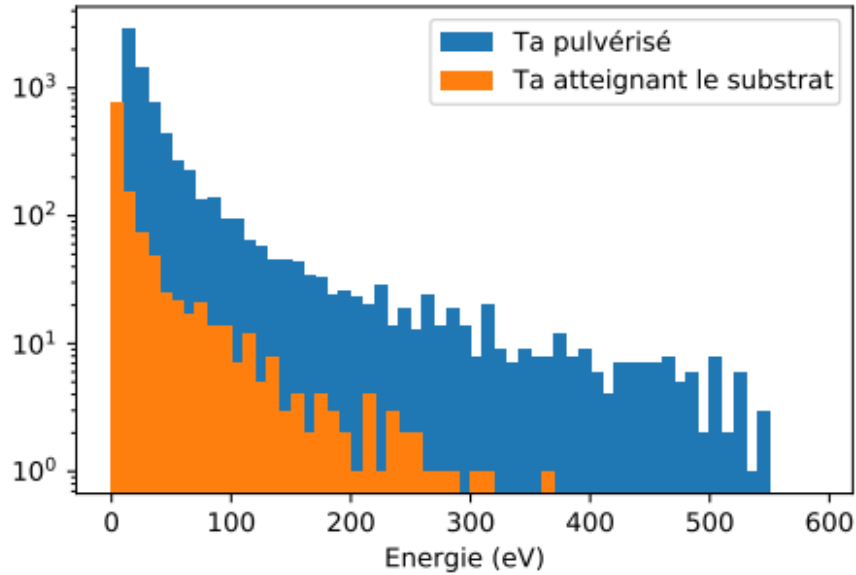


Fig. 2.6. Énergie de pulvérisation des atomes de tantale en bleu et en orange l'énergie des mêmes atomes à l'arrivée sur le substrat après avoir traversé 30cm d'Ar à 7 mTorr. Simulation faite par SRIM.

2.7. Conclusion

Grâce à ces différentes théories, il est possible de comprendre l'applicabilité des méthodes de dépôt et des analyses faites sur les échantillons déposés dans ce mémoire. Il est donc possible de mesurer l'angle de perte qui est la variable liée à la dissipation mécanique interne. Ainsi, il est possible de relier cette valeur à d'autres paramètres, telles les concentrations des différents dopants, mesurées par l'analyse par faisceau d'ions, et le spectre Raman. De plus, la mesure d'angle de perte nécessite l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche mince déposée, cette mesure étant faite grâce à l'ellipsométrie résolue spectralement.

Chapitre 3

Article 1 : Pentoxyde de tantale dopé au dioxyde zirconium

La section suivante inclut les participations de l'Université de Montréal à un article concernant l'influence du dioxyde de zirconium dans le pentoxyde de tantale. Afin de mettre l'emphase sur mes propres contributions, je présente seulement les sections qui contiennent des résultats obtenues par le groupe de l'Udem/ Poly. Pour cette raison, une version de l'introduction et de la conclusion a été écrite en français traitant uniquement de notre contribution. L'objectif de l'article est de déterminer la concentration de zirconium optimale permettant d'augmenter la température de cristallisation lorsque dopé à l'oxyde de tantale, ce qui en principe permettrait de diminuer l'angle de perte. Ce faisant, on tente de comprendre ce qui influence, au niveau de la microstructure, la dissipation mécanique interne.

L'article, dans son ensemble, présente les résultats obtenus par une douzaine de groupes collaborant au sein du Groupe de travail sur les couches optiques de la Collaboration scientifique LIGO [13]. Les différentes couches de Ta_2O_5 dopé au ZrO_2 ont été déposées par MS (UdeM/Poly), par pulvérisation et par faisceau d'ions (IBS, groupes de U. Colorado et Lyon) sur des disques de silice fondue et par dépôt réactif avec cible polarisée (reactive biased target deposition, RBTD, groupe de Glasgow) sur des cantilevier de silice fondue. Les concentrations en zirconium (proportion de cations $Zr/(Zr+Ta)$) varient de 5% jusqu'à 50%. Par la suite, nos échantillons ont subi une série des recuits à différentes températures allant jusqu'à 850°C. L'angle de perte a été mesuré par le groupe de Caltech après chaque recuit, mais son évolution n'est pas présenté ici, car nous n'étions pas responsables de la rédaction de cette partie de l'article. Certains résultats d'angle de perte en fonction des paramètres que nous avons mesuré sont toutefois présentés. La composition et la densité surfacique atomiques de nos échantillons, déposés par MS, ont été déterminées par RBS tandis que l'épaisseur et

l'indice de réfraction complexe ont été déterminés par ellipsométrie. Nous avons déterminé que la concentration de zirconium n'affectait pas l'angle de perte à une température donnée, mais que celle-ci permettait d'augmenter la température de cristallisation permettant de relaxer les échantillons, ce qui diminue l'angle de perte.

Ce chapitre contient certaines répétition d'information. En effet chaque section est intercalée dans un article beaucoup plus long, et on souhaite donc rappeler certains éléments de contexte et informations-clé au lecteur.

Mes contributions à cet article sont les suivantes : co-dépôts par MS, analyse par ellipsométrie, mesure et analyse des spectres RBS avec la collaboration de Carl Lévesque pour les échantillons déposés par MS permettant de déterminer la composition et la densité surfacique. J'ai également analysé les spectres d'ellipsométrie résolue spectralement permettant de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction. J'ai participé au calcul de la densité des échantillons avec l'aide d'Alexandre Lussier. C'est ce dernier qui a obtenu la densité des échantillons par une mesure de masse. De plus, j'ai collecté et fait l'analyse et la modélisation des données Raman.

J'ai également écrit la première version de toutes les sections de l'article qui portent sur les échantillons déposés par MS, incluant entre autres les sections qui discutent de la densité, de la spectroscopie Raman, de la température de cristallisation en fonction de la concentration de Zr et de l'évolution de l'angle de perte en fonction du dopage.

3.1. Introduction

La première détection d’ondes gravitationnelles faite en 2015 résultant de la fusion de trous noirs [30] a permis d’ouvrir une nouvelle fenêtre sur des phénomènes parmi les plus extrêmes de la nature. Afin d’augmenter la fréquence de détection et d’avoir plus de détails sur les phénomènes semblables à ceux déjà observés, notre objectif est d’augmenter la sensibilité des instruments qui permettent de les détecter en diminuant le bruit.

Les contributions les plus importantes au bruit dans les fréquences les plus sensibles de ces instruments, soit entre 50-300Hz, ont d’une part pour origine la dissipation mécanique interne à travers le théorème de fluctuation-dissipation, et d’autre part le bruit quantique, c’est-à-dire qu’il est lié au fait que la lumière est constituée d’un nombre fini de particules. Dans le cadre de cet article, nous nous attaquons au premier de ces deux phénomènes.

Les miroirs de aLIGO sont présentement constitués d’un réflecteur de Bragg, soit une alternance de matériaux avec un bas indice et haut indice de réfraction, respectivement composés de silice et d’oxyde de tantale dopé au titane. Le bruit mécanique interne est beaucoup plus important dans les couches d’oxyde de tantale dopé au titane avec un angle de perte de 3.6×10^{-4} en comparaison à la silice avec 2×10^{-5} . L’objectif est ainsi de diminuer le bruit thermique d’un facteur 3 à 4 dans les couches à haut indice de réfraction. Plusieurs directions sont proposées, parmi celles-ci l’utilisation de différents matériaux amorphes ou dopants à différentes concentrations, et l’utilisation de couches monocristallines au lieu d’amorphe.

Ici, nous nous intéressons à l’oxyde de tantale dopé à différentes concentrations de zirconium. Le zirconium lorsque dopé au tantale frustre la cristallisation et permet d’augmenter la température de recuit avant l’apparition de cristallisation [15]. On sait aussi que plus la température de recuit peut être élevée, plus les matériaux sont relaxés ce qui diminue l’angle de perte.

Dans cet article, nous montrons que qu’une concentration élevée de zirconium permet d’augmenter la température de recuit avant cristallisation d’environ $650^\circ C$ jusqu’à une température de $825 \pm 25^\circ C$, sans toutefois permettre de réduire significativement l’angle de perte en comparaison des valeurs actuelles des miroirs de aLIGO.

3.2. Deposition methods and film composition

3.2.1. HiPIMS/RF-MS

Layers of approximately 700 nm in thickness were synthesized in a Kurt J. Lesker CMS-18 system, equipped with two 76-mm diameter metallic targets of Zr and Ta of 99.95% purity located ~ 25 cm beneath the substrate holder. Prior to deposition, the base pressure in the system was less than 10^{-7} mbar. Depositions were carried out on different samples: (i) the 75-mm diameter fused-silica disks were placed face down, one at the time, on a rotating

substrate holder featuring a wedged hole in the middle, such that they were supported by a 1 mm ledge; (ii) silica and (iii) silicon substrates were placed next to the disks as witness samples. During deposition, the pressure was 9 mbar with a 20% O₂:Ar gas ratio.

For six samples, Ta was sputtered by HiPIMS [31, 32] using a Huttinger power supply, while the Zr was sputtered using a power supply (13.56 MHz) [33]. Two additional samples had their Ta deposited by RF-MS while the Zr was deposited by DC-MS, for comparison. The nominal duty cycle of the HiPIMS process was set at a voltage of 700 V, with a pulse duration of 80 Hz. The nominal RF voltage applied to the Zr target varied between 200 V and 400 V, in order to achieve different doping levels. Both magnetrons were pre-sputtered for 12 minutes prior to deposition, in order to reach steady-state conditions before opening the main shutter. Depositions typically lasted 2 to 6 hours.

Rutherford back scattering (RBS) measurements [21] were performed on the Si witness samples to measure the composition and areal atomic density of the films. Two ion beam configurations were implemented: a 2 MeV He ion beam to obtain the classical Rutherford cross section of O, and a 3.9 MeV He ion beam in order to separate the different peaks of Ta, Zr and Ar. The latter allowed for a higher precision of the concentration of these elements but with less precision on the O content, given the non-Rutherford cross-section and charging effects. The incidence angle was set at 7° and the scattering angle at 170° to maximize mass resolution. SIMNRA simulations [34] were compared to the experimental spectra in order to extract the composition and the areal atomic density of the deposited layers. Uncertainties were estimated by varying the concentrations until the simulation no longer fit the data. The resulting cation ratios $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$ are reported in Table 3.1, while the O content is discussed below. The coatings contain ~1.5% Ar, as expected for samples deposited in Ar ambient. Elastic recoil detection analysis in other coatings usually also reveals the presence of 1.5 to 3.0% of hydrogen. We expect this to be the case in these films as well. No concentration gradients were identified within the sensitivity of our measurements.

The mass density of the films was calculated by the following two methods. The first one relies on the areal atomic density (at./cm²) and composition found by RBS. Knowing the atomic mass, it was possible to compute the areal mass density (g/cm²). The second method consisted in measuring the substrate mass before and after deposition using a micro-balance, and dividing it by the coated area. The latter was measured from a photograph, in order to account for the area of the uncoated region near the edges of the sample. For both methods, the areal density was divided by the thickness found by ellipsometry (see Section 3.3.1). We note that for the density calculation based on RBS, due to the presence of thickness gradients, both measurements needed to be carried out at the same location to avoid discrepancies. Likewise, in the case of the weighing method, it was important to consider an average thickness deduced from the thickness mapping obtained by ellipsometry.

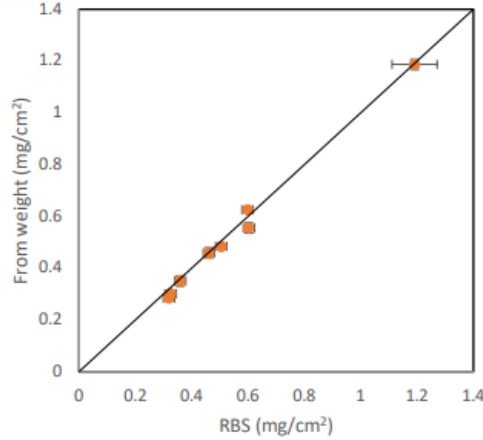


Fig. 3.1. Areal mass density of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ thin films grown via MS: values measured by sample weighing are presented as a function of those measured by RBS, for comparison. The black line shows the 1:1 relationship.

Figure 3.1 compares the areal mass density deduced from RBS measurements and by weighing the samples, that is, without considering the thickness. We can observe that both data sets closely follow a 1:1 relationship. Given the independence of both methods, we can assume that the measured values are accurate. Densities reported in Table 3.1 are average values between the two methods.

3.3. Optical properties

The information of the most relevant samples are in table 3.1. In this table, the refractive index n is given at the wavelengths of 1064nm and 1550nm, η is the cation ratio ($\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$) and density ρ .

Sample	Process	Annealing	η [%]	Y [GPa]	ρ [g/cm ³]	n_{1064}	n_{1550}
UMP 551	RF-MS	10h 400-800°C	41 ± 3	125 ± 2	6.1 ± 0.2	2.01 ± 0.01	1.99 ± 0.01
UMP 554	RF-MS	10h 400-800°C	43 ± 3	114 ± 2	5.9 ± 0.2	1.99 ± 0.01	1.97 ± 0.01
UMP 658	HiPIMS	10h 400-700°C	24 ± 3	110.6 ± 1.2	7.0 ± 0.2	2.13 ± 0.01	2.11 ± 0.01
UMP 659	HiPIMS	10h 400-700°C	24 ± 2	108 ± 5	7.1 ± 0.2	2.11 ± 0.01	2.10 ± 0.01
UMP 542	HiPIMS	10h 400-700°C	7 ± 2	100.6 ± 1.1	7.3 ± 0.2	2.12 ± 0.01	2.11 ± 0.01
UMP 664	HiPIMS	10h 400-700°C	7 ± 2	116.5 ± 1.3	7.1 ± 0.2	2.11 ± 0.01	2.10 ± 0.01
UMP 678	HiPIMS	10h 400-800°C	47 ± 2	111 ± 4	6.6 ± 0.2	2.11 ± 0.01	2.10 ± 0.01
UMP 680	HiPIMS	10h 400-800°C	47 ± 2	110 ± 4	6.5 ± 0.2	2.11 ± 0.01	2.10 ± 0.01

Table 3.1. Measured composition and optical properties of co-sputtered $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ coatings: cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$, Young modulus Y, density ρ and refractive index n at 1064 and 1550 nm. UMP samples for which the process indicates RF-MS had the Ta deposited by RF-MS and the Zr deposited by DC-MS; similarly, samples for which the process indicates HiPIMS had the Ta deposited by HiPIMS and the Zr deposited by RF-MS.

3.3.1. HiPIMS/RF-MS

Spectroscopic ellipsometry was carried out between wavelengths of 210 nm and 2500 nm with a J. A. Woollam Co., Inc. RC2-XI ellipsometer. Data analysis to obtain the complex refractive index and thickness mappings were carried out using the J. A. Woollam CompleteEASE software, with the optical properties being represented by a general oscillator model consisting of a Tauc-Lorentz and Gaussian oscillators for the UV absorption. The model parameters were first fit for each sample from a series of measurements at four different incidence angles, 45°, 55°, 65° and 75°, carried out at the center of the sample. The average thickness of the samples was then established through a mapping of 48 points, measured at 70° where only the thickness and surface roughness (Bruggeman effective medium approximation) were fit while keeping the optical model constant. The measured refractive index at 1064 and 1550 nm of all HiPIMS/RF-MS samples is presented in Table 3.1.

3.3.2. Comparative summary

Figure 3.2a shows the refractive index values at 1064 nm and 1550 nm reported in Table 3.1 as a function of the cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$. The solid line corresponds to the rule of mixtures, assuming bulk values for pure oxides. The low dependence on η is expected, since tantalum and zirconia have a similar refractive index at these wavelengths. Samples deposited by HiPIMS, IBS and RBTD feature values close to the rule of mixture. For samples where tantalum is deposited by RF-MS or when the coating is deposited by ECR-IBD, the refractive index is significantly lower.

In Figure 3.2b, we find that the oxygen content in the layers where tantalum is deposited by HiPIMS follows the rule of mixture between stoichiometric tantalum and zirconia, while there is an excess of oxygen in the films where tantalum was deposited by RF-MS. Accordingly, as shown by Figure 3.2c, the density of films where tantalum is deposited by HiPIMS or IBS follow the rule of mixture considering bulk densities of tantalum and zirconia [9, 10], while those where tantalum was deposited by RF-MS show a significantly lower density. Hence, the excess of oxygen leads to films with lower density and correspondingly lower refractive index. The explanation partly lies in the fact that atoms, when deposited by HiPIMS, have a higher kinetic energy than in RF-MS, which produces more compact films with less chances to have, for example, two oxygen atoms on the same bond. It is worth noting that we did not attempt to grow stoichiometric RF-MS layers, for example by changing the O₂:Ar ratio during deposition, as we wanted to compare HiPIMS and RF-MS under the same conditions.

Our results show the correlation between the oxygen concentration, the density, and the refractive index. Techniques such as HiPIMS and IBS feature atomic fluxes with higher kinetic energy, leading to higher dissociation rates of oxygen. This means that less oxygen may be used in the Ar/O₂ mixture to obtain stoichiometry. Also, the higher energy of species

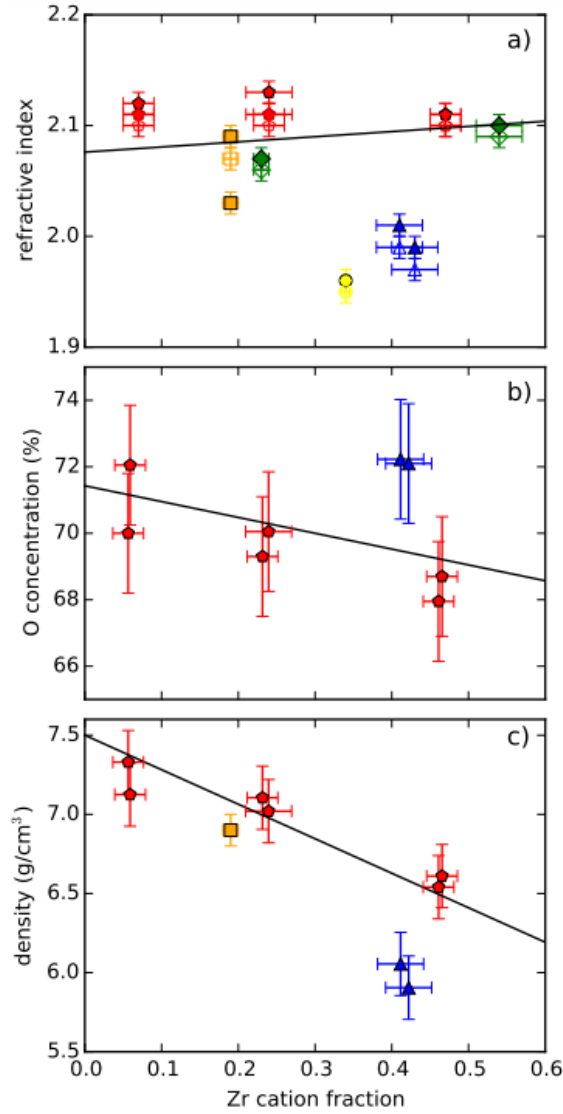


Fig. 3.2. Correlation between oxygen concentration, density and refractive index of co-sputtered $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ thin films, as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$: (a) refractive index at 1064 nm (filled markers) and 1550 nm (empty markers), the black solid line is the value expected from the rule of mixtures at 1064 nm when considering the refractive index found in Ref. [7] for bulk zirconia and Ref. [8] for that of bulk tantala; (b) oxygen concentration; (c) density. The solid lines in (b) and (c) are the expected oxygen content and density, respectively, according to the rule of mixture and assuming stoichiometric tantala and zirconia for the oxygen content, and density values for Ta_2O_5 and ZrO_2 taken from the literature [9, 10]. Red pentagons and blue triangles denote HiPIMS and RF-MS samples, respectively, while yellow circle, orange squares and green diamonds denote ECR-IBD, IBS (LMA) and RBTD samples, respectively.

impinging on the growing film surface leads to coatings of higher density. Conversely, RF-MS films are generally less dense and have a lower refractive index. However, pores are frequently filled with water vapour that adds oxygen and hydrogen, leading to apparent

oxygen over-stoichiometry. The former may therefore have more desirable properties for optical components. We will see in Section 3.4 how that affects the loss angle.

3.4. Mechanical properties

3.4.1. HiPIMS/RF-MS

Coating mechanical loss, Young modulus Y and Poisson ratio ν were measured on suspended coated fused-silica disks by the LIGO Laboratory group at the California Institute of Technology.

HiPIMS coating samples with different cation ratios $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$ were produced, in order to determine how ZrO_2 content affects the loss angle. Also, as mentioned in Section 3.3.2, RF-MS coating samples were grown with the same Ar: O_2 gas ratio, which had higher oxygen content and hence lower densities and refractive index. Samples were then annealed at increasing peak temperature T_a by steps of 50 and 100 °C, starting from 400 °C, until they showed signs of crystallization. The annealing time for each soaking temperature T_a was 10 hours. Depending on the cation ratio, the onset of crystallization was observed at temperatures which ranged from $T_a = 700$ °C to $T_a = 850$ °C.

Figure 3.3 presents the coating loss angle as a function of the cation ratio η at 650 °C, where it can be seen that most values are overlapping. This means that, within the uncertainties of the measurements, η does not considerably affect the coating loss angle. Although still within measurement uncertainty, however, RF-MS samples feature a slightly lower coating loss angle. Therefore, even if HiPIMS samples were shown to be denser and closer to stoichiometry than RF-MS samples, this did not translate into a decrease of the coating loss angle.

3.4.2. Comparative summary

We discuss here the effects of different cation ratios $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$ and annealing peak temperatures T_a on the mechanical loss of our coating samples, limiting our analysis to the results obtained at ambient temperature so that we can compare samples from all the growth techniques presented in this work. To ease comparison, an average coating loss $\bar{\varphi}$ can be taken from every set of measured resonant modes of each sample.

Figure 3.4 shows the resulting $\bar{\varphi}$ as a function of cation ratio η , where it can be seen that η does not affect significantly the coating mechanical loss. Furthermore, coating loss seems to be fairly independent of the technique used to grow the samples.

The samples were progressively annealed through steps of increasingly high peak temperature T_a to test the effect of annealing on coating loss. For these experiments, the fused silica substrate is typically annealed to temperatures higher than 900 °C before being coated.

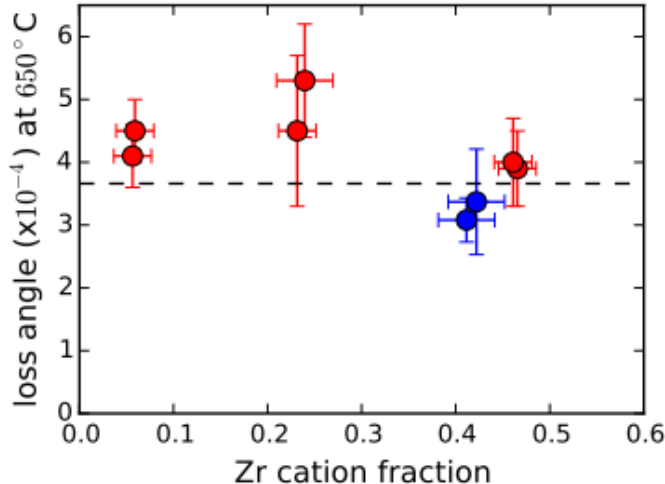


Fig. 3.3. Coating loss of HiPIMS (red markers) and RF-MS (blue markers) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ thin films as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$, as measured on suspended fused-silica disks after annealing at 650 °C. The dashed black line represents the loss angle value of the annealed $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ layers of Advanced LIGO and Advanced Virgo [11].

The high temperature annealing of the bare substrate lowers its mechanical loss ($\varphi_s < 10^{-7}$) such that it is negligible compared to the coating loss. In addition, the substrate loss will not change with lower temperature annealing cycles, so that any change in the coated sample loss may be attributed solely to the coating.

Figure 3.5 shows that annealing significantly reduced the coating mechanical loss, from about 10^{-3} for as-deposited samples down to $(2 - 4) \times 10^{-4}$ for samples treated at 800 °C.

3.5. Effects of annealing

As expected, co-sputtering zirconia proved to be an efficient way to frustrate crystallization in tantala thin films, allowing for a substantial increase of the maximum annealing temperature T_a . Figure 3.6 shows that higher cation ratios $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$ allowed to increase T_a up to 800 °C, without crystallization occurring. More specifically, IBS samples have been tested up to 800 °C and no sign of crystallization was observed. RBTD sample CSU II ($\eta = 0.23$) was amorphous after treatment at 800 °C. HiPIMS/RF-MS samples showed signs of crystallization for temperatures ranging from 700 to 850 °C, depending on the cation ratio η .

Figures 3.4 and 3.5 show that annealing significantly reduced the coating mechanical loss, from about $\bar{\varphi} \sim 10^{-3}$ for the as-deposited samples down to $\bar{\varphi} \sim (2 - 4) \times 10^{-4}$ for the samples treated at 800 °C, whereas, within the measurement uncertainties, the doping does not affect the loss angle for a given T_a .

However, cracks appeared on IBS (MLD), RBTD and HiPIMS/RF-MS samples after annealing at 500 °C, and on IBS (LMA) samples after annealing at 700 °C. Likely, this

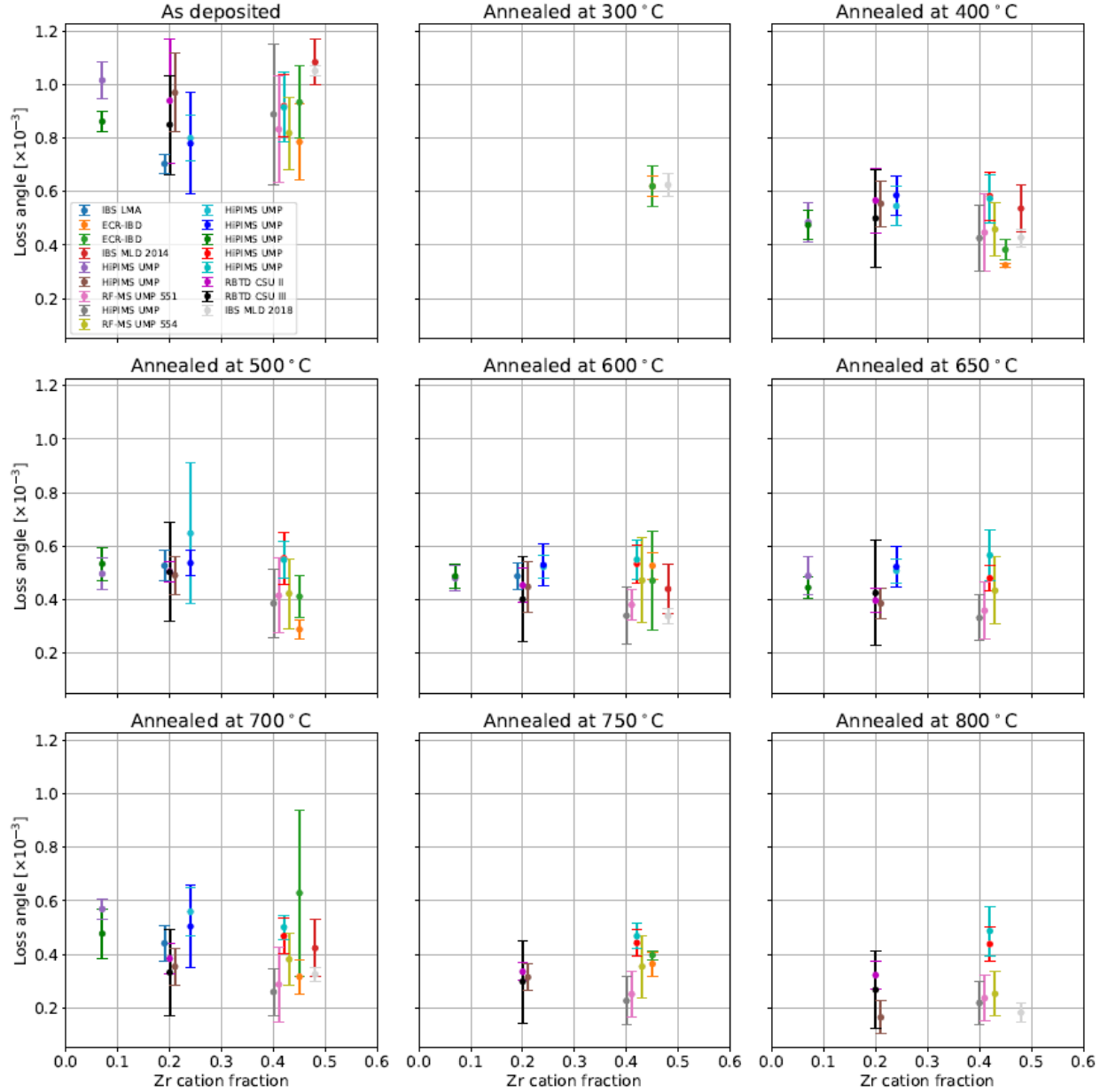


Fig. 3.4. Frequency-averaged coating loss angle $\bar{\varphi}$ of all the $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ coating samples considered in this work, as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$. Each panel corresponds to a different annealing temperature T_a .

happened because of a mismatch between the thermal expansion coefficients of the thin films and substrates, causing high thermal stress. Although in principle our mechanical loss measurements are sensitive to such defects, we found no evidence that our results were affected. At least for some IBS samples (LMA), we found that the formation of cracks could be avoided by decreasing the annealing heating and cooling rates down to 7 °C/h.

Nevertheless, starting from $T_a = 500$ °C, bubble-like defects of different number and size, detected with an optical microscope, appeared at variable depth in the IBS HR coating

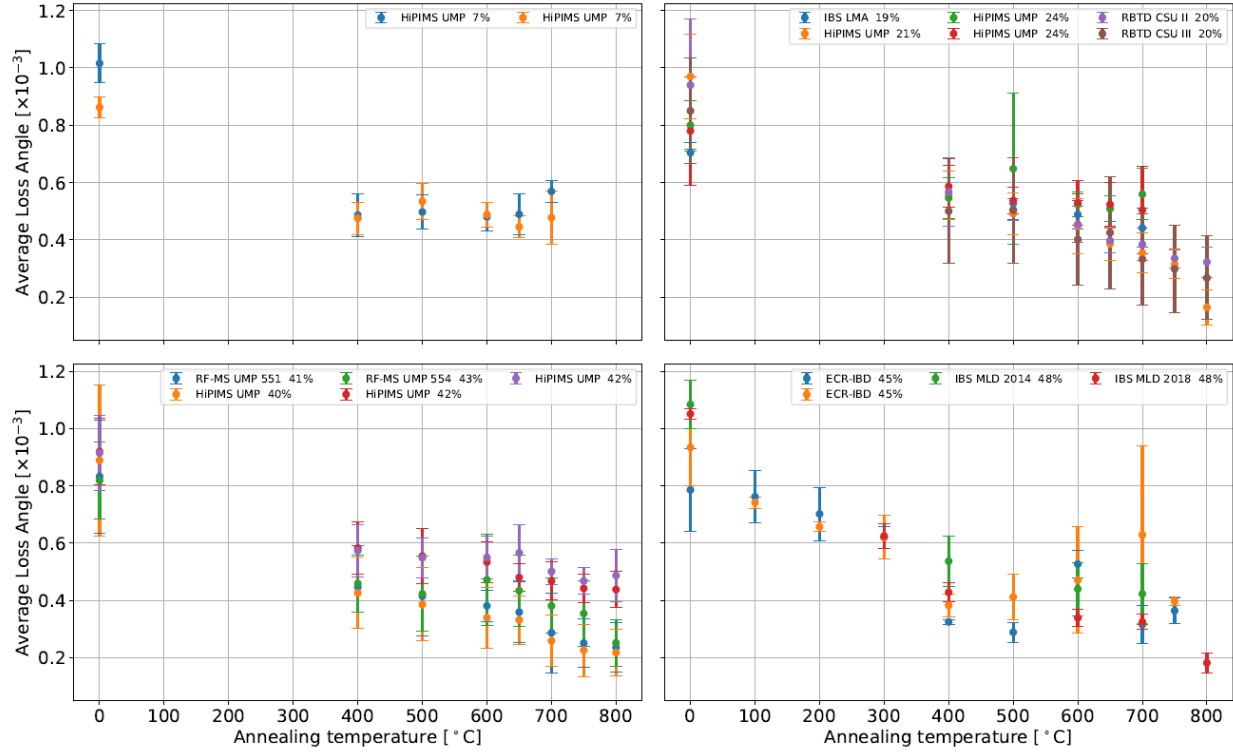


Fig. 3.5. Frequency-averaged coating loss angle $\bar{\varphi}$ of all the $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ coating samples considered in this work, as a function of the annealing temperature T_a (as-deposited samples are denoted by $T_a = 0$ °C). The four panels group together different samples with similar cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$.

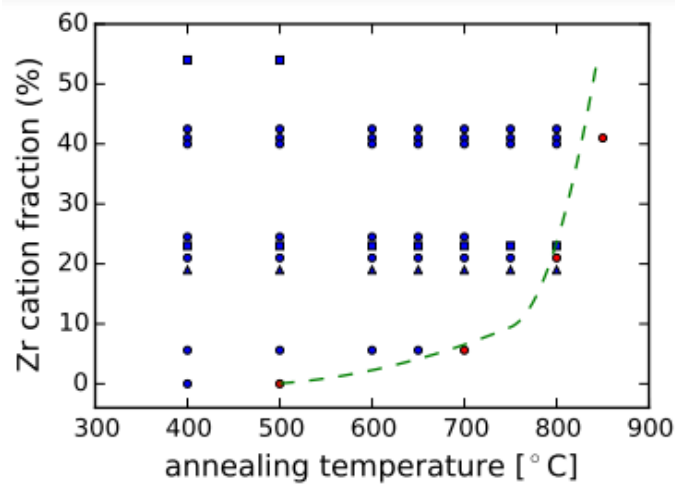


Fig. 3.6. State of IBS, RBTDCS and HiPIMS/RF-MS $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ thin films after annealing at temperature T_a , as a function of cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Ta}+\text{Zr})$. The blue markers denote amorphous samples, while red ones indicate that the transition to a poly-crystalline phase was observed. The dashed curve shows the approximate limit of the phase transition as a function of η .

samples, likely due to the presence of incorporated argon within the layers [35, 36, 37]. We observed no trace of such defects in the annealed IBS single-layer annealed samples deposited under strictly identical conditions, indicating that this phenomenon only occurs when layers are stacked. It is not clear how to avoid this issue yet, and we are currently working to solve this problem.

At the same time, annealing at $T_a = 500$ °C decreased the optical absorption of the IBS HR samples down to 0.5 ppm.

3.6. Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy probes the vibrational modes of a material constituents. In previous studies on amorphous silicon (a-Si), Roorda et al. found a correlation between structural relaxation and the width of a peak in its Raman spectrum [25]. A sharpening of the peak was interpreted as the results of a decrease in the bond angle distribution upon annealing. Granata et al. also found a correlation between the mechanical loss and the normalized area of a Raman line in IBS and bulk silica [38]. Thus, it is of interest to see if there is a correlation between the Raman spectra of Ta₂O₅-ZrO₂ thin films and their loss angle, via structural relaxation.

Raman spectroscopy was performed on the coated silica disks with a Renishaw Invia Reflex microscope, with an Ar laser at a wavelength of 514 nm. The measurement was performed three times at different locations on each sample, then the spectra of each sample were averaged. It was carried out on all the MS as-deposited samples and on seven MS samples after annealing at 800 °C. Note that two of these annealed samples showed signs of crystallization, with significant change in the coating Young modulus and loss angle measurements. Figure 3.7a presents an example of the Raman spectrum measured on a crystallized sample, where the arrows identify peaks associated with the crystal phase [39].

Tantala-zirconia has a complex structure, which translates into several peaks in the Raman spectrum, some of them overlapping, and makes the data analysis non-trivial. In addition, Ta₂O₅-ZrO₂ thin films are transparent at 514 nm, so that peaks from the underlying silica substrate also contribute to the measured spectra. Therefore, the initial step of the analysis was to decorrelate the contribution of the thin film from that of the substrate. Figure 3.7a shows a Raman spectrum of an amorphous sample (red curve), with superimposed a model (black) resulting from different contributions summed together: (i) the spectrum of a bare silica substrate (blue), (ii) the spectrum of a pure tantala thin film (green) obtained from a previous study [9], (iii) a background contribution represented by an exponential (dashed grey), (iv) additional contributions required so that the model correctly fit the data (purple), which are then assumed to be due to the addition of zirconia and which were modeled using four Lorentzian functions. Thanks to this model, we can identify where the

thin film is the main contributor to the measured spectrum: referring to the purple curve of Figure 3.7a, this can be seen to happen in the interval from 600 to 750 cm^{-1} . An additional contribution from the thin film is observed near 900 cm^{-1} , but is less clearly separated from the substrate signal and was disregarded in the following analysis.

Next, we wanted to estimate the width of the Raman peak attributed to the thin film. However, trying to subtract substrate contributions or using a fit model would likely influence the shape of the peak, hence its width. To avoid this, we rather relied directly on the experimental data: we calculated the maximum slope of the raw signal on one side of the peak, at a location where the coating contribution to the spectrum is dominant. Indeed, the slope of a peak edge is a proxy for the peak width: for both Lorentzian and Gaussian functions, the maximum slope is proportional to the inverse squared width. Thus narrower peaks, which might be attributed to a more relaxed material, should feature a steeper slope on each side. To this end, the raw spectra were smoothed with a bi-cubic spline and normalized so that their maximum, in the 550 cm^{-1} to 750 cm^{-1} spectral region, where the contribution of the thin film is at the highest, is at unity. We then computed the derivative, an example of the result is found in Figure 3.7b.

In all panels of Figure 3.7, the position of interest, i.e. the point where the slope of the signal related to the Zr contribution is the steepest, is represented by a vertical red line. In Figure 3.7c, we can see two raw spectra of the same sample, acquired before and after annealing. The slope computed using the spline fit at the Raman shift of interest is also plotted as a straight line, for each spectrum. We can observe from the raw data that the slope around 705 cm^{-1} changes upon annealing and are well represented by the first derivative deduced from the method illustrated in Figure 3.7b. If Raman peaks sharpen with relaxation, and relaxation decreases the loss angle, we expect a higher value of the derivative with decreasing loss angle.

Figure 3.8 shows the absolute value of the first derivative around 705 cm^{-1} as a function of the loss angle, where the color scale represent the cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$. The red markers correspond to the two crystallized samples which show characteristic peaks in their Raman spectrum, and most probably some delamination, making their loss angle measurements unreliable. The circles are for measurements carried out on as-deposited samples while the triangles are for the annealed ones, and the same samples are linked by an arrow pointing toward the annealed one.

Figure 3.8 clearly shows that, upon annealing, each individual sample sees its peak slope increase and its loss angle decrease at the same time. Hence, the Raman peak sharpens upon relaxation, similar to what is observed in a-Si [25]. However, if one considers only the subset of the as-deposited samples (circles), it appears that the lower the loss angle, the lower the slope, which means the Raman peaks are wider. Also, samples having the lowest loss angle are the ones with the highest cation ratio η (greener data points). Hence, the shape of the

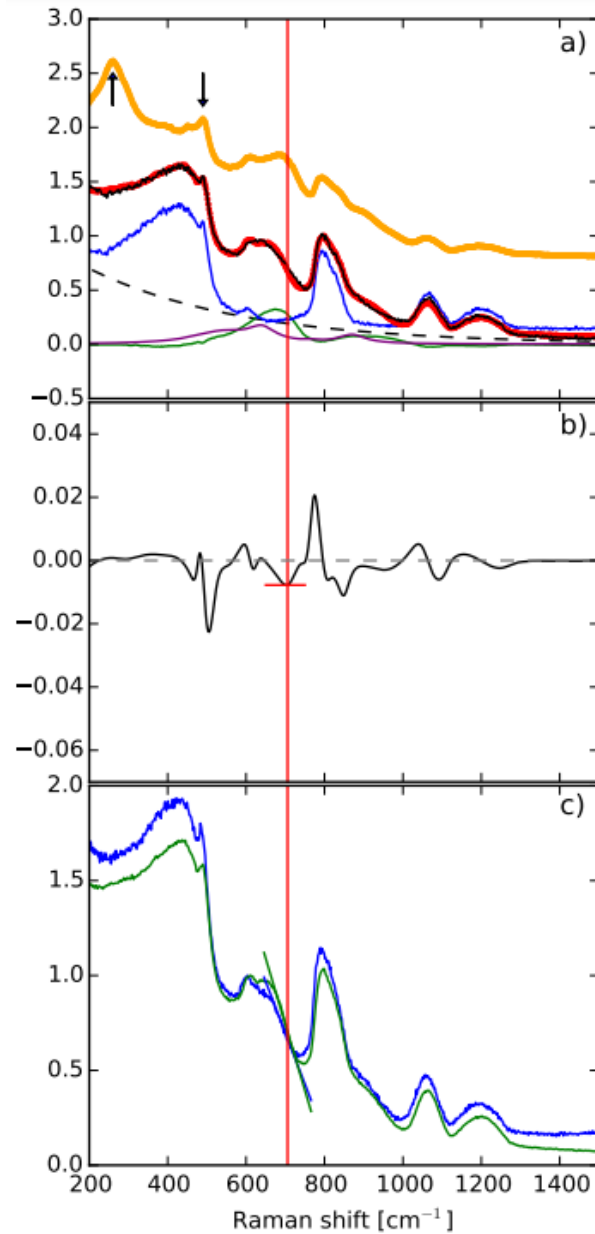


Fig. 3.7. Measured Raman spectra of HiPIMS/RF-MS $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ thin films and their analysis: a) example of a spectrum obtained for an amorphous sample (red line), with superimposed a model (black) resulting from different contributions summed together (blue, green, dashed grey, see text for details); b) derivative of the raw Raman spectrum, smoothed using bi-cubic splines; c) raw, normalized spectrum of the same sample, as-deposited (blue) and annealed (green). The slopes extracted using the derivative method shown in b) are represented by straight lines. The vertical red line across all panels is the position of the minimum of the first derivative of the Zr contribution (purple curve) shown in a).

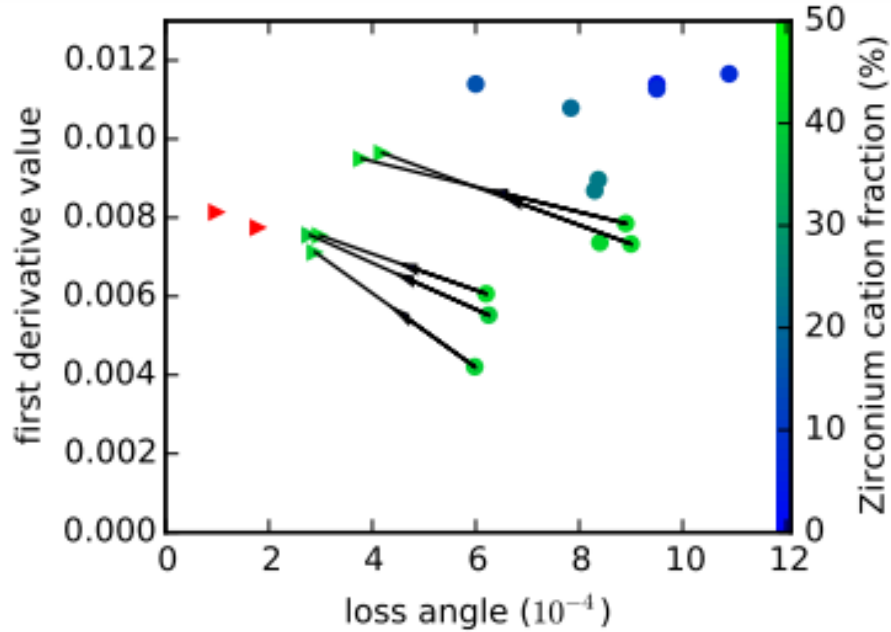


Fig. 3.8. Absolute value of the minimum of the derivative of the Raman spectrum near 705 cm^{-1} as a function of the loss angle, for HiPIMS/RF-MS $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ thin films. The color scale corresponds to the cation ratio $\eta = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ta})$, circles denote spectra acquired on the as-deposited samples and triangles denote those acquired on the annealed samples, the same sample being linked by a black arrow. Red markers represent samples showing signs of crystallization.

Raman peak near 705 cm^{-1} cannot be attributed solely to relaxation, as it is also clearly influenced by the micro-structural modifications that large amounts of Zr induce into the thin films, which in turn have an impact on the vibrational states distribution and hence on the shape of the Raman spectrum.

Therefore, these results show that Raman spectroscopy could be used as a probe to monitor the relaxation state of tantalum-based alloys, and that relaxation is linked to the loss angle. Similar conclusions were reached using X-ray diffraction on tantalum [9], where the X-ray peak of tantalum sharpened with decreasing loss angle. However, the Raman peak shape is also influenced by the amount of doping, so that while it can be used to monitor the evolution of a specific sample, it would be difficult to use it more generally as a probe of the state of relaxation in a material or a predictor of the loss angle.

3.7. Conclusion

Cet article s'inscrit dans l'objectif de trouver un candidat afin de remplacer les couches minces à haut indice de réfraction des miroirs de LIGO, qui ont un angle de perte de 3.66×10^{-4} . Il a été démontré que l'oxyde de zirconium lorsque dopé en grande quantité à l'oxyde de tantalum permet d'augmenter la température de recuit jusqu'à $825 \pm 25^\circ\text{C}$ alors que l'oxyde de

tantale sans dopant peut uniquement se rendre à 500°C. Cette augmentation de température de recuit permet de diminuer plus amplement l'angle de perte jusqu'à des valeurs d'environ 3×10^{-4} pour un échantillon dont le dopage à l'oxyde de zirconium était de 40% en termes de cations. Il a été démontré que les dépôts lorsque la cible de Ta était pulvérisée par HiPIMS donnait des couches qui suivait l'oxygénation attendue et la densité prévue selon la littérature pour ces substances en volume (bulk), contrairement aux dépôts pour lesquels la cible de Ta était pulvérisée par RF-MS, qui sont suroxygénés pour le même ratio de Ar:O₂ dans la chambre lors de la dépôt, donc moins dense. Donc les couches minces déposées par HiPIMS sont de meilleure qualité en termes de caractéristiques similaires au "bulk". Une étude faite sur les spectres Raman a démontré qu'il y avait un rétrécissement des pics après recuit qui indique que la diminution de l'angle de perte est liée à la relaxation. Malheureusement, il n'est pas possible de faire une corrélation directe entre l'angle de perte et la largeur des pics entre les différentes couches minces puisque la concentration de zirconium affecte la distribution des atomes donc la largeur des pics Raman. Pour finir, même si la concentration de zirconium permet d'augmenter la température de recuit et ainsi diminuer l'angle de perte, ce dernier reste supérieure ou égale à celui des couches minces actuelles de LIGO faite d'oxyde de tantale dopé au titane. La prochaine étape pourrait être de dopé l'oxyde de tantale à l'oxyde de zirconium afin d'augmenter la température de recuit et à l'oxyde de titane puisque celui-ci permet de diminuer l'angle de perte. Il serait donc possible d'avoir les avantages des deux dopants, ce sur quoi porte le prochain chapitre.

Chapitre 4

Article 2 : Pentoxyde de Tantale dopé au dioxyde zirconium et au dioxyde titane

L'article suivant présente les résultats de nos investigations concernant le co-dopage à la fois avec du zirconium et du titane dans l'oxyde de tantale déposé par MS, ce que nous appellerons un alliage ternaire. L'objectif est de déterminer le mélange de concentration optimal tel que l'angle de perte soit minimal à la plus haute température de recuit possible avant cristallisation. Le titane, lorsque substitué au tantale, diminue l'angle de perte, tandis que le zirconium frustre la cristallisation, ce qui permet un recuit à une plus haute température, diminuant ainsi plus amplement l'angle de perte.

L'article présente nos résultats dans le contexte de la Collaboration scientifique LIGO. Les différentes concentrations de dopant étudiées vont de 7% à 20% pour le zirconium et de 13% à 38% pour le titane. Les différents échantillons ont par la suite subi différents recuits allant jusqu'à 800°C. De plus, un échantillon a été déposé avec une couche de silice afin d'empêcher le craquement, qui était un problème récurrent suite aux recuits à haute température. La composition et la densité surfacique ont été déterminées par RBS tandis que l'épaisseur et l'indice de réfraction ont été déterminés par ellipsométrie spectralement résolue. Il a été trouvé comme dans l'article précédent, que le zirconium n'affecte pas l'angle de perte à une température donnée, mais augmente la température de recuit avant cristallisation, alors que le titane diminue l'angle de perte de façon intrinsèque, mais augmente moins la température de cristallisation que le zirconium. De plus, la couche de silice déposée sur l'échantillon permet d'augmenter la température de recuit avant craquement d'environ 100°C. Grâce à cette différence de température de craquement, on a également pu montrer que la présence de craques n'affectait pas la mesure d'angle de perte.

Mes contributions à cet article sont les suivantes: co-dépôt des échantillons de tous les échantillons, analyse ellipsométrique avec l'aide de Marianne Ward, mesure et analyse des

spectres RBS avec la collaboration de Alexandre Lussier. Ce dernier a également obtenu les densités. J'ai en outre déposé et fait l'analyse de l'échantillon avec une couche supplémentaire de silice afin d'empêcher le craquement. J'ai également écrit la première version de cet article.

Deuxième article.

Zirconia-titania-doped tantala optical coatings for low mechanical loss Bragg mirrors

par

É. Lalande¹, G. Vajente², A. Ananyeva², B. Baloukas⁴, L. Martinu⁴, R. Bassiri³,
G. Billingsley³, M. M. Fejer³, A. Lussier¹,
Marianne Ward¹, C. Lévesque¹, F. Schiettekatte*¹

(¹) Université de Montréal, Montréal, Quebec, Canada

(²) LIGO Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena (CA) USA

(³) Stanford University, Stanford (CA) USA

(⁴) École Polytechnique de Montréal, Montréal, Quebec, Canada

Cet article a été soumis dans JVSTA.

RÉSUMÉ.

Le bruit causé par la dissipation mécanique interne des couches minces à haut indice de réfraction est une limite importante dans la détection d'ondes gravitationnelles. L'objectif de cette recherche est de diminuer ce bruit, qui est linéairement dépendant de ces pertes, caractérisées par un angle de perte, en ajoutant du zirconium à l'oxyde de tantale dopé au titane, les couches minces actuelles de LIGO. La fonction du Zr est d'augmenter la température de cristallisation, ce qui permet de relaxer davantage le matériau. Le Ta, Ti et Zr sont-codéposés par pulvérisation magnétron dans une atmosphère d'Ar:O₂, en mode d'impulsions à haute puissance dans le cas du Ta. Nous montrons que grâce à ce dopant, la température de cristallisation a augmenté de plus de 150°C, ce qui a permis d'obtenir un angle de perte de 2.5×10^{-4} soit une diminution d'un facteur 1.5 en comparaison aux miroirs actuels de LIGO. En raison de la différence du coefficient d'expansion thermique entre la couche mince et le substrat de silice, la couche mince craque à haute température de recuit. Une couche supplémentaire de silice déposée sur la couche ternaire permet d'augmenter la température, avant de voir apparaître des craques de 100°C.

Mots clés : oxyde de tantale, oxyde de zirconium, oxyde de titane, dissipation mécanique interne, angle de perte, pulvérisation cathodique magnétron, pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance, température de recuit, température de cristallisation

ABSTRACT.

The noise caused by internal mechanical dissipation in the high refractive index amorphous thin films in dielectric mirrors is an important limitation for gravitational wave detection. The objective of this study is to decrease this noise spectral density, which is linearly dependent on such dissipation and characterized by the loss angle of the Young's modulus, by adding zirconia to titania-doped tantala, from which the current mirrors for gravitational wave detection are made. The purpose of adding zirconia is to raise the crystallization temperature, which allows the material to be more relaxed by raising the practical annealing temperature. The Ta, Ti and Zr oxides are deposited by reactive magnetron sputtering in an Ar:O₂ atmosphere using radio-frequency and high power impulse plasma excitation. We show that thanks to zirconia, the crystallization temperature rises by more than 150°C, which allows one to obtain a loss angle of 2.5×10^{-4} , that is, a decrease by a factor of 1.5 compared to the current mirror high-index layers. However, due to a difference in the coefficient of thermal expansion between the thin film and the silica substrate, cracks appear at high annealing temperature. In response, a silica capping layer is applied to increase the temperature of crack formation by 100°C.

Keywords: tantala, zirconia, titania, internal mechanical dissipation, loss angle, magnetron sputtering, high power impulse magnetron sputtering, annealing temperature, temperature of crystallization

4.1. Introduction

Gravitational wave detection opens a new window on extreme phenomena such as merging of black holes [30] and neutron stars [40]. Improvement of the detector's sensitivity would

allow not only more frequent and detailed detection, but also observation of new types of stellar events.

The dominant source of noise in the most sensitive frequency range (50-300Hz) of the detection experiments is a combination of the quantum noise [41] and the thermal noise; the latter finds its origin in the internal mechanical dissipation in the interferometer's mirrors through the fluctuation-dissipation theorem [18]. The dissipation is characterized by a loss angle, which is proportional to the fraction of elastic energy dissipated at each cycle of oscillation. The current mirrors of the Advanced Laser Interferometer Gravitational Wave Observatory (a-LIGO) are made of Bragg reflectors with alternating layers of SiO₂ (silica), which has a low refractive index, and amorphous Ta₂O₅ (tantala) doped with TiO₂ (titania), which has a high refractive index. These state-of-the-art materials for interferometric filters were the subject of intense research [42] and their optical properties have been shown to be linked, for example, to their mechanical properties [43, 44]. In addition, titania was shown to reduce the loss angle when added to tantala [16]. Still, titania-doped tantala is the material that contributes most to the thermal noise, with a loss angle of approximately 3.7×10^{-4} compared to silica, whose loss angle is in the order of 5×10^{-5} [11].

These values are above the design specifications of the planned upgrade to A+ LIGO for which the target is to reduce the thermal noise by a factor of 2 (hence the loss angle by a factor of 4) for the observation runs starting in the next few years. In order to reach this objective, the following paths are being examined: using different layer compositions, deposition tools and methods (including nanolayers) post-treatment strategies, or using mono-crystalline layers instead of amorphous ones [45]. Recently, Fazio et al. [36] were able to reach a loss angle of 2.8×10^{-4} in 27% Ti-doped tantala deposited by ion beam sputtering (IBS) by annealing the sample at 600°C. Yang et al. [46] achieved a loss angle of 2.6×10^{-4} in titania-tantala nanolaminates annealed at 650°C, the titania nanolayer however becoming discontinuous.

In the present work, we investigate the effect of adding zirconia (ZrO₂) to the titanium-tantalum oxide. Zirconia, when alloyed with tantala, increases the maximum annealing temperature by frustrating the crystallization [15]. A higher annealing temperature is important as it allows for further material relaxation, thus leading to lower internal mechanical dissipation. Here, we show that co-depositing several percent of zirconia and titania in tantala by magnetron sputtering produces dense and stoichiometric layers, that allows for a decrease in the loss angle down to 2.5×10^{-4} upon annealing up to 800°C, most importantly without inducing crystallization. However, the large difference in the coefficient of thermal expansion between the silica substrate and the thin film results in crack formation at high temperature that can be mitigated to some extent by capping the layers with silica.

4.2. Experimental methodology

4.2.1. Magnetron sputtering

Ternary alloys of zirconia-titania-tantala with a thickness of approximately 900 nm were co-deposited by reactive magnetron sputtering (MS) using a CMS-18 system from Kurt J. Lesker Co. Ltd. at École Polytechnique de Montréal. The substrates, 76-mm diameter, 1-mm-thick fused silica disks, were placed on a rotating stainless-steel substrate holder above three different metallic targets of Zr, Ta and Ti, at a distance of approximately 25 cm. According to the supplier, the targets have a 99.95% purity. Prior to deposition, the pressure in the system was below 1×10^{-7} Torr. In order to pre-clean the samples, we applied a radio-frequency (RF) bias of 100V to the substrate in a O₂:Ar gas flow of 1:2 at a pressure of 8 mTorr for 10 minutes. During deposition, the O₂:Ar was injected at a ratio of 6:10, using a total flow of 30 sccm to maintain a pressure of 5 mTorr. The substrate holder was rotating to minimize thickness variations amounting to a radial non-uniformity of a few percent. Pieces of silica and crystalline silicon were placed next to the disk during deposition as witness samples.

Tantala films were prepared by reactive high power impulse magnetron sputtering (HiP-IMS). Hala *et al.* [1] showed that this technique produces tantala layers with a higher refractive index than the more standard RF-MS. These layers also featured a lower residual stress than those deposited by RF-MS and ion beam sputtering techniques. For the two other components of the alloy, half of the Ta₂O₅ samples were doped with ZrO₂ and TiO₂ co-deposited using RF magnetron sputtering (RF-MS) and direct current magnetron sputtering (DC-MS), respectively. For the other half, the power supplies powering the Ti and Zr targets were interchanged. The HiPIMS process was performed using a voltage of 700 V applied during 80 μ s at a frequency of 80 Hz. The RF and DC voltages applied to the Zr and Ti targets varied between 200 V and 400 V in order to achieve different dopant concentrations. Depositions lasted 2 to 6 hours.

4.2.2. RBS and ellipsometry

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) was carried out on a 1.7 MV Tandatron accelerator at Université de Montréal using a He beam to determine the composition and areal atomic density of the thin films deposited on the Si witness samples. The measurements were done at two energies: 2 MeV so the spectrum analysis can be based on the Rutherford cross-section of oxygen, and 3.9 MeV to better resolve the Ta, Zr, Ti and Ar contributions. The incidence angle was 7° to decrease the chances of channeling in the Si substrate, and the scattering angle was 170° to maximize the mass resolution. In order to determine the areal atomic density and the composition, simulations were carried out using SIMNRA [20].

The uncertainties were estimated by varying composition and areal density in the simulation until it no longer fitted the experimental data. For a given sample, the solution fitted the spectra acquired at both beam energies.

Spectrally-resolved ellipsometry was carried out on the fused silica disks, using a RC2-XI system from J.A. Woollam Co., Inc. at École Polytechnique de Montréal. Measurements covered wavelengths from 210 nm to 2500 nm. The analysis was made by comparing the experimental Ψ and Δ spectra to models generated using the CompleteEASE software to determine the film thickness and the complex refractive index as a function of wavelength. The optical properties were modeled using a general oscillator consisting of a Tauc-Lorentz and two Gaussians for the UV absorption. An optical model for the substrate was determined using a virgin fused silica substrate. A single set of optical parameters was determined for each deposited film using the data acquired at three locations and four incidence angles: 45° , 55° , 65° and 75° . During the optimization, the parameters were bound to avoid non-physical results, but the solutions did not reach these limits. Then, in order to obtain the coating thickness distribution over the disk, measurements at 48 different positions using a mapping stage and at an incidence angle of 70° were performed by only fitting the thickness and surface roughness, while keeping the optical model constant.

4.2.3. Internal mechanical dissipation

The internal mechanical dissipation was measured under high vacuum by electrostatically driving resonance modes on a gentle nodal suspension (GeNS) setup at California Institute of Technology [47]. Here, each coated silica disk rests in stable equilibrium centered on a curved Si surface. This minimizes sample clamping losses for any modes featuring a node at the disk center. The decay in amplitude of the resonance modes, between 1 and 30 kHz, is monitored as a function of time t and is fitted with the following expression:

$$A(t) = A_0 e^{-\pi t f \phi_{\text{total}}}, \quad (4.2.1)$$

where ϕ_{total} is the measured loss angle for a given (coated) disk at frequency f . Prior to film deposition, the loss angle of the same silica disk, ϕ_0 , was measured, with typical values in the range of 10^{-7} . Knowing the films' density (see below), and their thickness from ellipsometry mapping, a finite element method (FEM) calculation allows one to compute the dilution factor D for each mode, which represents the ratio of elastic energy stored in the film compared to that of the substrate. We can then extract the coating loss angle as follows:

$$\phi_c = [\phi_{\text{total}} + (D - 1)\phi_0]/D. \quad (4.2.2)$$

Since the film's thickness is typically less than 1 μm while the substrate is 1 mm thick, $D \sim 10^{-3}$ and as ϕ_c is the subtraction of two similar numbers, divided by a small number, the resulting value bears a relatively large uncertainty.

It is usually found that the loss angle value has a mild dependency on frequency, which is a confirmation that the method provides a measurement of the internal mechanical dissipation, as other effects (e.g. edge-related dissipation) would be mode-dependent [48]. The loss angle values reported here are averages of all modes for frequencies ranging from 1 kHz to 30 kHz. The error bars represent the standard deviation. Thanks to the FEM modeling, the Young's modulus and Poisson's ratio of the film can also be estimated from the resonance mode frequency shift between measurements carried out on virgin and coated substrates.

Following the loss-angle measurement on the as-deposited disks, each disk was annealed in air for 10 h by steps of 50-100°C from 400°C to the point where it showed signs of crystallization. The loss angle was remeasured after each annealing step, also allowing one to observe changes in the Young's modulus. Crystallization manifests itself by a texture visible under the optical microscope and marked changes in the mechanical properties and loss angle determined by the simulations. In such samples, peaks related to the crystalline phase also showed up in the Raman spectrum [13].

4.3. Results and discussion

4.3.1. Mass density

The mass density is calculated by combining the RBS and ellipsometry measurements. Both measurements were carried out at the same location on the Si witness sample in order to avoid any influence of thickness gradient. Areal atomic density (at./cm^2) and composition found by RBS are used to determine the areal mass density (g/cm^2). This result is then divided by the thickness obtained by ellipsometry, which gives us the mass density of the sample (g/cm^3).

Figure 4.1a) presents the density of the samples as a function of the Ti and Zr cation fraction in the alloy. The blue plane shows the rule of mixture, i.e., a linear interpolation between the densities of pure Ta_2O_5 [9], pure ZrO_2 [10] and pure TiO_2 [12] according to their respective proportion in the alloy. Figure 4.1b) is the same figure tilted parallel to the blue plane. We see, within the uncertainties, that most films follow the calculated bulk density.

The oxygen content, determined by RBS measurements with a 2 MeV He beam, is plotted as a function of doping in Fig. 4.2. Within uncertainties, it follows the expected interpolation between the fraction of oxygen in Ta_2O_5 ($\sim 71.4\%$) and $(\text{Ti,Zr})\text{O}_2$ ($\sim 66.7\%$), shown as a black line in the figure.

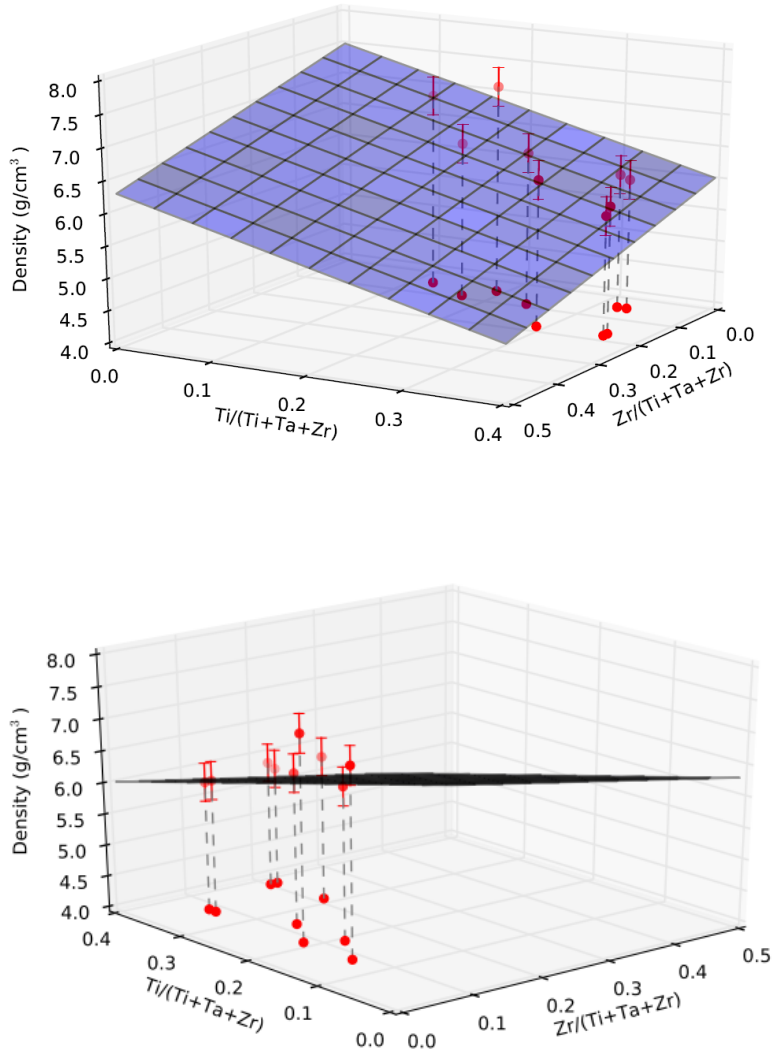


Fig. 4.1. a) Mass density as a function of Zr and Ti contents. The blue plane is the expected density assuming a linear interpolation between the bulk densities of pure Ta_2O_5 [9], pure ZrO_2 [10] and pure TiO_2 [12]. b) Same figure but oriented parallel to the plane.

These results confirm that sputter-deposition involving HiPIMS produces stoichiometric films with bulk-like density, hence good quality layers, which should also feature fewer defects. The above observation results from the fact that the HiPIMS process generates a highly ionized plasma leading to a high kinetic energy and high flux of species arriving at the substrate, giving rise to compact films with lower stress [1]. In addition, residual stress in the films can further be relieved upon annealing. In turn, we expect HiPIMS-deposited films to feature optical properties tending towards bulk-like values.

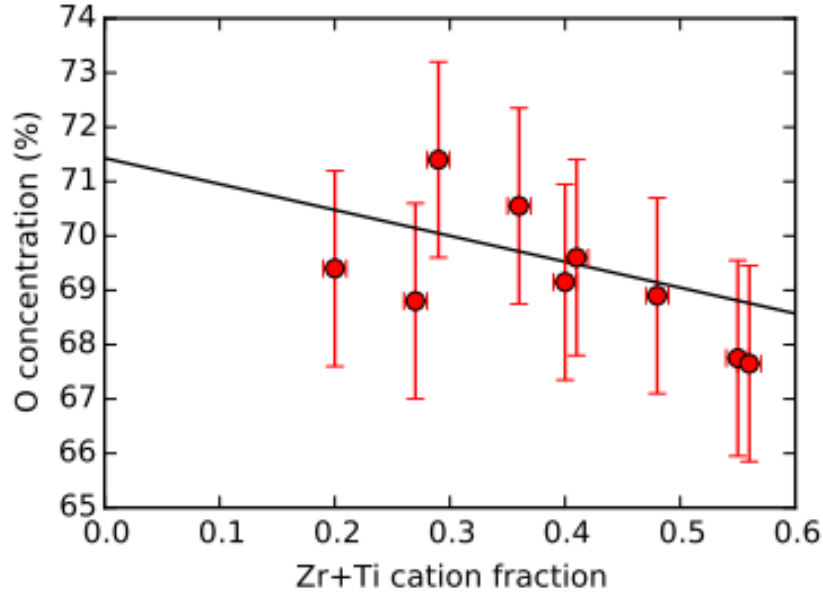


Fig. 4.2. Atomic concentration of oxygen, found by RBS, as a function of dopant cation fraction. The black line is the expected value relating Ta_2O_5 (5/7) and $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$ (2/3).

Indeed, in Table 4.1 we report the refractive index at 550 nm and 1064 nm (the wavelength of the laser in a-LIGO), retrieved from the optical model found for each sample during the ellipsometry spectra analysis. They are compared with the value expected assuming the rule of mixture computed using the refractive index found in Refs. [1], [7], and [3] for HiPIMS-deposited Ta_2O_5 , bulk yttria-stabilized ZrO_2 , and TiO_2 deposited by IBS, respectively. We see that our refractive index values match those deduced from the rule of mixture, although they are generally slightly lower, by 1.5% on average.

It is worth pointing out that, especially for titania, a wide range of values are reported in the literature for its refractive index, depending on the deposition method and post-treatment [3]. Klemberg-Sapieha *et al.* [43], carrying out deposition of tantala, titania and silica by various methods, point out that titania microstructural evolution and nucleation process is especially sensitive to the energetic conditions, resulting in films featuring anatase or rutile crystalline phases and their corresponding higher refractive index under high ion flux conditions. By interpolation using the values obtained by Magnozzi *et al.* for titania [3], we conclude that the results are comparable to a material that is still amorphous while being obtained by an energetic deposition method such as IBS that typically produces dense, high-quality films.

4.3.2. Loss angle

Figure 4.3 a) shows the evolution of the loss angle as a function of the annealing temperature for four representative samples of our set: low Ti and Zr doping (yellow squares),

intermediate Ti and Zr doping (orange diamonds), high Ti and Zr doping (blue circles), and high Ti doping with low Zr doping (green triangles). For comparison, the dashed line indicates the loss angle of the high-index layers in the current a-LIGO Bragg reflectors (25% TiO₂, 75% Ta₂O₅) [49]. The red symbols indicate films that have likely crystallized as their loss angle value and Young’s modulus, deduced from the frequency shift of the modes, show a significant departure from the general trend, in addition to the films presenting a surface texture under optical microscopy. This is the case of the films with the lowest doping (which crystallized between 700°C and 750°C), and the intermediate doping (between 750°C and 800°C).

It is seen that the different as-deposited samples feature a similar loss angle within uncertainty. The same also applies after an anneal at 400°C, however, above this temperature, a departure between the different data sets is observed. While not showing convincing signs of crystallization, the sample with high Ti and low Zr doping (green triangles) features an increase of its loss angle above 700°C. The sample that has the highest Zr+Ti doping shows the lowest loss angle, 2.5×10^{-4} , although only marginally lower than the sample with intermediate doping annealed at 750°C, before it crystallizes (yellow diamonds). Still the data shows a clear decrease in the loss angle both with increasing annealing temperature and increasing doping.

In order to assess the effect of doping at a given temperature, the value of the loss angle is plotted as a function of the Zr and Ti content in Fig. 4.3 b), after annealing the samples at 650°C, a temperature at which none of the ternary samples has shown signs of crystallization. The figure includes values from zirconia-doped tantala, binary sample from a separate study (green triangles) [13]. The blue plane is a bi-linear regression represented by the following equation :

$$\phi_c = [(4.2 \pm 0.7) + (1 \pm 2)x - (4 \pm 2)y] \times 10^{-4}, \quad (4.3.1)$$

where x and y are the cation fractions of Zr and Ti, respectively. The uncertainties are the standard error on the coefficients. Loss angles of zirconia-doped tantala samples (no Ti) from a separate study [13] were also considered for this analysis. According to the parameters of the plane equation, Ti reduces the loss angle, as previously observed [16], while the Zr concentration does not, since the x coefficient is compatible with 0, given the uncertainty. While Zr concentration does not directly reduce the loss angle at a given temperature, it still allows one to reach a higher annealing temperature without signs of crystallization, as we’ve seen in Fig. 4.3 a) for samples containing more Zr.

In Table 4.1, the crystallization temperature, T_C , is shown as a function of Zr and Ti content. We see that the combination of Zr and Ti increases T_C . While 28% of Ti increases that temperature to 675°C, a few additional percent of Zr allows it to reach as much as 800°C.

Sample	Zr [%]	Ti [%]	Cryst. temp. [$\pm 25^\circ\text{C}$]	Index of refraction			
				550 nm		1064 nm	
				Ellipso.	Rule Mix.	Ellipso.	Rule Mix.
657	0	0	625	2.18	2.20	2.12	2.13
660	0	28	675	2.23	2.26	2.15	2.18
546 [13]	7	0	675	2.17	2.20	2.11	2.13
662	20	30	-	2.25	2.28	2.27	2.19
697	19	37	> 800	2.25	2.28	2.17	2.20
698	20	37	> 800	2.25	2.28	2.18	2.20
699	7	33	> 800	2.21	2.28	2.14	2.19
700	7	34	> 800	2.20	2.28	2.13	2.19
701	7	20	-	2.17	2.25	2.11	2.17
702	7	13	725	2.18	2.23	2.12	2.15
703	11	18	775	2.18	2.24	2.12	2.17
704	11	25	775	2.18	2.26	2.11	2.18

Table 4.1. Crystallization temperature and index of refraction for different cation fractions of zirconium and titanium. Some samples ("-") were not annealed and were kept for future reference. Refractive indices, obtained prior to annealing, are compared to the value obtained assuming the rule of mixture and considering the refractive index from Ref. [1] for HiPIMS-deposited tantala (2.20 and 2.13 at 550 and 1064 nm, respectively), Ref. [2] for bulk yttria-stabilized zirconia (2.17 and 2.12), and Ref. [3] for titania deposited by IBS (2.44 and 2.32). The first three lines are data for non-ternary samples for references.

In order to clarify the respective role of Zr and Ti in increasing T_C , a linear minimization of the crystallization temperature as a function of the dopant concentration is presented in Fig. 4.4. A better correlation between T_C and the dopant content is found if a larger weight is given to the Zr content. A χ^2 minimization that includes a multiplying factor for the Zr fraction indicates that it affects T_C 4.4 times more than Ti. Indeed, the reason for incorporating Zr was to frustrate crystallization [15], and hence to allow annealing at higher temperatures. Our results show that, indeed, zirconia doping is much more effective than titania doping with regards to the frustration of tantala crystallization.

Added as red symbols to Fig. 4.4 are the samples that did not show signs of crystallization even at 800°C , and thus were ignored from the fit; in agreement with what we discussed, these are the samples with the highest dopant concentration. Hence, more doping allows, in general, for higher annealing temperatures, which in turn helps decrease the loss angle.

However, the improvement obtained by annealing at temperatures above 750° in terms of loss angle appears to be marginal in comparison to the loss angle of current a-LIGO mirrors and recent results from the literature for titania-doped tantala [?, 46], and involves annealing the eventual mirrors at extremely high temperatures, $> 800^\circ\text{C}$, with potential problems such as cracking.

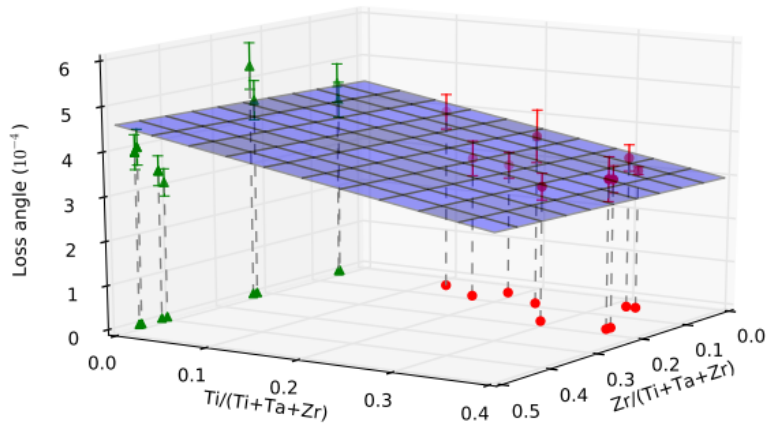
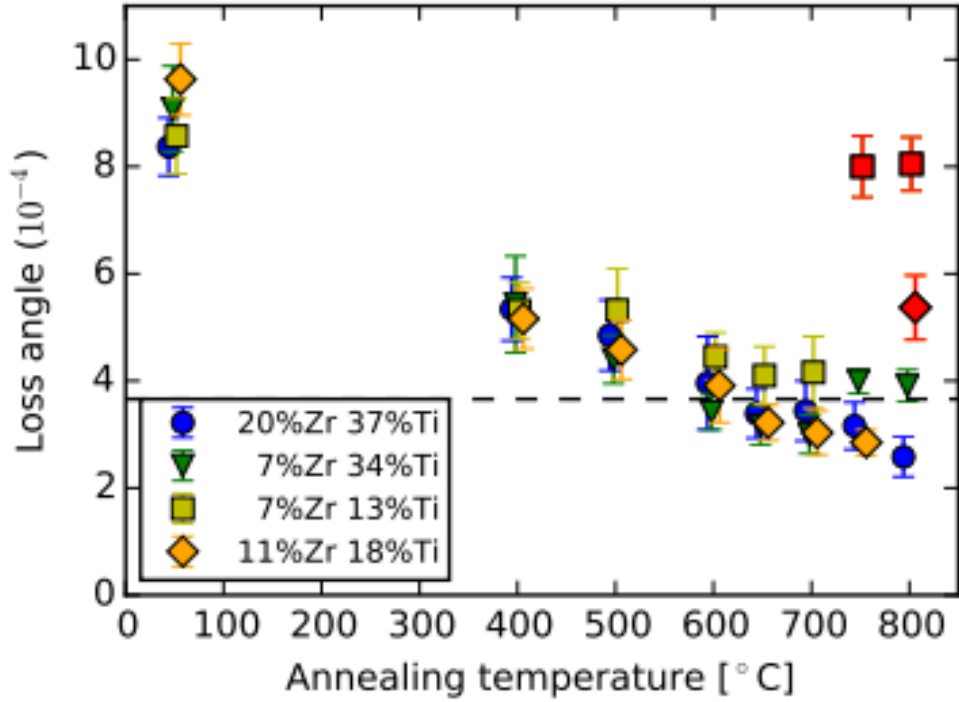


Fig. 4.3. a) Loss angle as a function of annealing temperature for a sub-set of the deposited samples, representative of the different levels of doping achieved, as listed in the legend. Red symbols indicate samples that have likely crystallized. Data slightly shifted horizontally for clarity. b) Loss angle after annealing at 650°C as a function of doping concentration. The green triangles are binary (without Ti) sample for previous studies [13] and the red circles are the ternary sample. The blue plane is a bi-linear regression of the data.

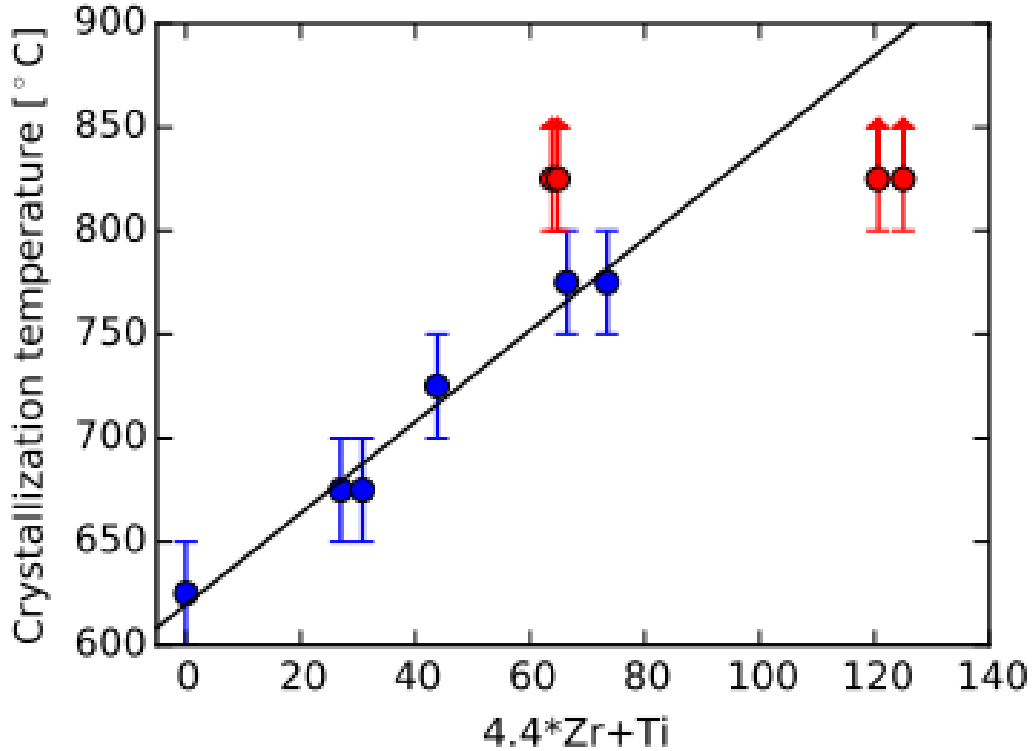


Fig. 4.4. Crystallization temperature, T_C , as a function of Zr and Ti concentration. To broaden the values, samples non-doped, Ti only doped and Zr only doped were also considered to determine the contribution of Zr and Ti to the crystallization temperature. The weight on the Zr concentration (4.4) is also fitted in order to minimize the squared deviation (black line). The red points are the samples which did not show signs of crystallization at 800°C, and are not included in the fit.

4.3.3. Cracking

Indeed, a side effect of the annealing at very high temperature is that it leads to observable crack formation. High-index materials usually feature a coefficient of thermal expansion (CTE) which is much larger than that of the silica substrate, and may crack as a result of the amount of stress induced by the difference of CTE. Here, the CTE is $2.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $2.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for tantalum and titania, respectively [50], a difference of more than $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ compared to silica at $0.38 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [50]. It is worth pointing out that, while in a 1064-nm Bragg reflector high-index layers are $\sim 200 \text{ nm}$ thick, for the purpose of minimizing the loss angle measurement uncertainty, thicker films ($\sim 900 \text{ nm}$) were deposited in our experiments, aggravating the issue. As a result, most films deposited in this study cracked upon annealing before reaching the crystallization temperature.

It is interesting to note that cracks do not appear to significantly affect the loss angle measurement, as no abrupt change is visible in the loss angle data. In fact, it was shown that

interfaces, namely those between the deposited film and the substrate, are not important contributors to the loss angle in our geometry [48]. In this sense, cracks only add a few percent to the amount of interface compared to the amount of layer-substrate interface. For example, for a 1 μm film, a square network of cracks 0.1 mm apart covering the whole surface of the sample would only represent $\sim 2\%$ of the film-substrate interface. It is also true that the nature of this interface might be quite different. This issue is discussed further below.

In a mirror stack, the high-index material is alternated with silica layers, the latter being thicker. Such a configuration should constrain an expanding high-index layer from both the top and the bottom, and thus may help avoid cracking. In order to see if the maximum annealing temperature before cracking is increased in such a configuration, we deposited a silica film of 506 nm by RF-MS on top of a 416 nm ternary film. As expected, the loss angle measured for this sample falls between that of silica and the ternary alloy. In order to deconvolve the respective loss angles, we additionally produced two reference samples with the same deposition parameters but on different disks, with twice the deposition time in order to obtain 1- μm -thick layers. In the ternary alloy, the Ta:Ti:Zr cation proportion is 21:41:38, hence a relatively high doping. This time, in order also to compare loss angles obtained with and without HiPIMS involved, the Ta and Zr targets were powered from the RF power supplies while the Ti target was powered from the DC power supply.

The latter samples were annealed by steps of 50°C from 500°C to 650°C. Figure 4.5 is a representation of the loss angle as a function of the annealing temperature for these three samples. The ternary layer cracked between 500 and 550°C while the sample with the silica cap cracked approximately 100°C higher, as indicated by the two vertical lines. It is worth pointing out that the increase in the critical temperature of cracking could be a combined effect of the silica capping layer and the fact that the ternary layer in the bilayer is half the thickness than that of the single ternary layer. Hence, half the mechanical energy is stored in the bilayer.

Still, in this 100°C interval, the loss angle decreases by about 0.3×10^{-4} . The loss angle obtained at 650°C for this highly doped sample is slightly higher than what was obtained when the Ta was deposited by HiPIMS (blue circles in Fig. 4.3). Given the uncertainties, we cannot confirm that HiPIMS helped synthesize layers with less internal mechanical dissipation than RF-MS, despite the fact that it produced dense and stoichiometric films. After annealing, the silica layer reaches a loss angle of about 0.5×10^{-4} , compatible with what is usually observed for deposited silica.

As previously mentioned, the obtained loss angle of the bilayer (red squares in Fig. 4.5) is an intermediate value between the contributions of both the silica layer and the ternary layer. To properly analyze these results, we computed an average of the silica and ternary loss angles weighted by their relative thickness in the bilayer and we plot it as cyan diamonds in the Fig. 4.5. We see that the loss angle of the capped sample and calculated data overlap within

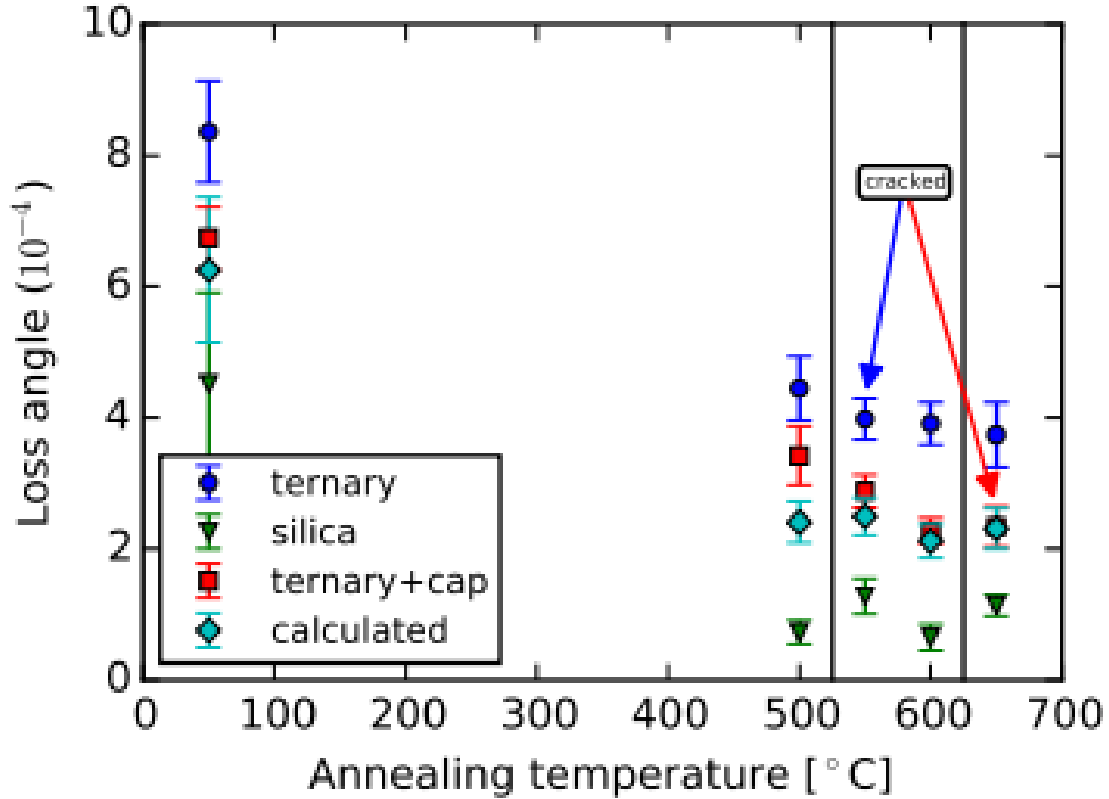


Fig. 4.5. Loss angle as a function of annealing temperature. The red squares are the bilayer sample. The green triangles and blue circles are, respectively, the ternary and the silica monolayer samples. The cyan diamonds are the weighted average of the two monolayers weighted by their thickness in the bilayer. The perpendicular black lines represent the temperature of cracking at 525°C for the ternary monolayer and at 625°C for the bilayer.

uncertainty. This also confirms that the presence of cracks does not influence significantly the loss angle and that we can consider the loss angle results of the cracked samples as reliable.

4.4. Conclusion

Titania-doped tantala is the material that was previously found to be the best compromise in terms high refractive index and of low loss angle (3.66×10^{-4}) while satisfying other requirements for the large optical components of gravitational wave observatories such as a-LIGO, especially for the mirrors. Internal mechanical losses are still one of the main sources of noise in the most sensitive frequency range of these experiments. Here, we show that incorporating zirconia to this binary alloy allows one to increase the annealing temperature before the onset of the materials' crystallization, from 650°C to $> 800^\circ\text{C}$, which in turn helps decrease the loss angle, down to 2.5×10^{-4} , an improvement by a factor 1.5 over current a-LIGO mirrors. Since the noise decreases as the square root of the loss angle, such an

improvement would allow one to reduce this component of the noise by $\sim 20\%$. We also show that zirconia doping is much more effective than titania doping in frustrating crystallisation of tantala.

The HiPIMS deposited Ta_2O_5 films feature densities and a stoichiometry equivalent to bulk values but the improvement in terms of lower internal mechanical dissipation is not conclusive in comparison to a RF-MS deposited film. Also, as a result of the higher annealing temperatures and the large difference in CTE between the ternary alloy and the silica substrate, most of the $\sim 1\text{-}\mu\text{m}$ -thick samples cracked at around $500\text{-}550^\circ\text{C}$. Producing a bilayer, comparable to the actual Bragg mirror stack in a-LIGO, allows one to increase by 100°C the temperature reached before the layers crack. Such an alloy is therefore a viable solution for this optics, although the gain in terms of reduced noise remains somewhat marginal.

4.5. Acknowledgments

The work performed at U. Montréal and Polytechnique Montréal was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canadian foundation for innovation (CFI) and the Fonds de recherche Québec, Nature et technologies (FQRNT) through the Regroupement Québécois sur les matériaux de pointe (RQMP). The authors thank S. Roorda, M. Chicoine, R. Shink, and L. Godbout from U. Montréal and F. Turcot from Polytechnique Montréal for fruitful discussions and technical support. They also thank their colleagues within the LIGO Scientific Collaboration for advice and support. LIGO was constructed by the California Institute of Technology and Massachusetts Institute of Technology with funding from the National Science Foundation, and operates under cooperative agreement PHY-0757058. Advanced LIGO was built under award PHY-0823459. M. Fejer and R. Bassiri acknowledge the support of the LSC Center for Coatings Research, jointly funded by the National Science Foundation (NSF) and the Gordon and Betty Moore Foundation (GBMF), in particular through NSF, PHY-1708175 and GBMF Grant No. 6793. Advanced LIGO was built under award PHY-0823459. This paper has LIGO document number LIGO-P2000523.

Conclusion

L'objectif de cette recherche était de rechercher une solution pour diminuer la dissipation mécanique interne dans les couches à haut indice de réfraction des miroirs de LIGO et qui est une des principales sources de bruits de cette expérience. En effet, comme nous l'avons vu au premier chapitre, cette dissipation mécanique interne résulte en une fluctuation à l'origine de ce bruit, et cette dissipation a principalement lieu dans l'oxyde de tantale, pour une raison ou un mécanisme qui n'a pas encore été identifiée au point de vu microstructural. Notre groupe s'attaque donc à la fois à tenter de trouver une stratégie de synthèse qui minimise cette dissipation, mais également à caractériser les couches avec des méthodes qui nous informe du lien entre les propriétés macroscopiques et microscopiques, en vue de comparer à des simulations et éventuellement identifier le mécanisme à l'origine de cette dissipation. Des travaux antérieurs de notre groupe, menés par Rosalie Shink et auxquels j'avais participé comme stagiaire, avait porté sur différentes stratégies de dépôt de l'oxyde de tantale (haute température, polarisation, etc.), mais n'avaient pas permis d'obtenir un meilleur matériau [13]. Dans le cadre de mon projet, j'ai plutôt exploré l'effet du dopage. On savait déjà que le dopage au titane permettait une réduction de la dissipation [16]. Dans un premier temps, nous avons exploré le dopage des couches d'oxyde de tantale avec de l'oxyde de zirconium, un matériaux réfractaire connu pour frustrer la cristallisation et qui permet donc des recuits à plus haute température, eux-mêmes de nature à permettre une meilleure relaxation du matériau et donc une diminution de la dissipation mécanique interne. Dans un second temps, nous avons vérifié l'effet de la combinaison d'un dopage au zirconium et au titane.

Lors de la recherche sur l'oxyde de tantale dopé au zirconium uniquement, il a été démontré que plus l'échantillon était dopé, plus celui-ci pouvait atteindre des hautes températures de recuit, de 550°C pour l'oxyde de tantale pur à plus de 800°C pour certains dopages, ce qui diminuait plus amplement l'angle de perte. Cependant, nous n'avons pas identifié de corrélation entre la concentration de dopant et la dissipation lors que les données étaient comparées à une température fixe. L'effet du dopage était donc seulement de permettre un recuit à température plus élevée, qui lui-même permettait de relaxer davantage le matériau et ainsi de diminuer la dissipation

D'ailleurs, nous avons fait une étude du matériau dopé au Zr par spectroscopie Raman. La largeur des pics a été déterminée par une méthode impliquant le calcul de la dérivée première autour d'un pic dû au matériau dopé, ce qui permettait de s'affranchir d'influence indésirables qu'auraient pu impliquer une méthode par ajustement d'une courbe théorique. Il a démontré qu'il y avait un rétrécissement de la largeur du pic lors du recuit qui peut être corrélé à une relaxation du matériau. Cependant, la forme du pic Raman étudié montre un changement dû à la concentration de zirconium, ce qui ne permet pas d'avoir une corrélation directe entre la largeur du pic et l'angle de perte. Par ailleurs, un des problèmes rencontrés est qu'en raison de la différence du coefficient d'expansion thermique entre le substrat (silice fondue) et la couche mince (oxyde de tantale dopé au zirconium), la couche mince finit par craquer lors des recuits à haute température. Malgré le fait que la température de recuit permet de diminuer l'angle de perte, les diminutions observées ne permettaient pas d'atteindre une dissipation mécanique interne aussi basse que le matériau présent dans les miroir actuels de a-LIGO qui sont fait d'oxyde de tantale dopé au titane.

Nous avons donc entrepris de vérifier si un matériau ternaire, de l'oxyde de tantale dopé au zirconium et au titane, pourrait permettre d'obtenir une plus faible dissipation. Nous avons démontré que la concentration de zirconium augmentait davantage la température de cristallisation que le titane. Aussi, comme attendu, le titane diminue l'angle de perte à une température donnée, contrairement au zirconium qui, comme mentionné précédemment n'affecte pas l'angle de perte à une température de recuit donnée. De plus, il est possible d'augmenter la température de recuit de 100°C avant que le matériau ne craque grâce à une couche de silice au-dessus de celle-ci. En parallèle, cette expérience a montré que les craques n'affecte pas la mesure de dissipation mécanique interne.

Au bilan, les couches ternaires ont permis de diminuer l'angle de perte des couches à haut indice de réfraction par un facteur 1.5 par rapport à l'itération actuelle de LIGO. Les concentration pouvant être utilisé est un échantillon ternaire avec comme pourcentage 20:37:43 (Zr:Ti:Ta), recuit à une température de 800C. Cette diminution n'atteint pas l'amélioration d'un facteur 3 visée pour la prochaine itération de aLIGO.

D'autres types de dopants sont investigués par nos collaborateurs et il appert que des composés tels que l'oxyde de germanium dopé au titane ou la silice dopée au titane offre une solution prometteuse. Ainsi, nous comptons poursuivre nos efforts avec d'autres dopants notamment le hafnium.

À part le lien que nous avons pu établir entre la largeur des pics Raman, liés à la relaxation, et la dissipation mécanique interne, cet effort représente cependant jusqu'à maintenant une recherche par essai et erreur, et suppositions éclairées (« educated guesses »). Afin de progresser, il est crucial de finalement identifier le phénomène responsable de la dissipation mécanique interne, un problème non résolu de la physique de la matière condensée depuis

plus de 50 ans. Les efforts du groupe se poursuivent en ce sens avec une combinaison de caractérisation et de simulations s'informant l'une l'autre.

Pour la prochaine génération de LIGO, il est envisagé de refroidir les miroirs à environ 100 K, diminuant du coup l'angle de perte d'un facteur 3, car celui-ci est proportionnel à la température comme montrée au chapitre 2. Cependant, l'angle de perte de la silice augmente abruptement à basse température. Il faut donc identifier un autre composé à bas indice présentant un angle de perte petit à basse température. Pour le matériau à haut indice, on envisage le a-Si, ce qui implique un changement de longueur d'onde du laser. Une solution intermédiaire que nous allons explorer est la synthèse de miroirs en a-Si/SiO₂. En effet, le a-Si offre un indice de réfraction très élevé (donc peu de couches nécessaires dans un miroir de Bragg), une absorption relativement faible à 2 m et une dissipation mécanique interne suffisamment basse à température de la pièce pour ne pas avoir à refroidir les miroirs. Il s'agit donc d'une avenue prometteuse pour un stade des détecteurs LIGO/VIRGO entre la version actuelle et une version cryogénique. Une autre solution serait de passer à des matériaux cristallins, car la dissipation mécanique est une propriété des matériaux amorphes. Ces derniers présentent toutefois d'autres problèmes, tels que la dissipation thermoélastique, en raison de leur haute conductivité thermique, qui elles-mêmes induisent des fluctuations, et ce, sans parler du problème de disposer de substrats monocristallins de 50 cm de diamètre. On constate donc tout un éventail de possibilités d'ici à ce que la prochaine génération de détecteurs d'ondes gravitationnelles voit le jour.

Références bibliographiques

- [1] Matěj Hála, Richard Vernhes, Oleg Zabeida, Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu. Reactive hipims deposition of sio2/ta2o5 optical interference filters. *Journal of Applied Physics*, 116(21):213302, 2014.
- [2] D. L. Wood and K. Nassau. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria. *Appl. Opt.*, 21(16):2978–2981, Aug 1982.
- [3] M. Magnozzi, S. Terreni, L. Anghinolfi, S. Uttiya, M.M. Carnasciali, G. Gemme, M. Neri, M. Principe, I. Pinto, L.-C. Kuo, S. Chao, and M. Canepa. Optical properties of amorphous sio2-tio2 multilayered coatings for 1064-nm mirror technology. *Optical Materials*, 75:94 – 101, 2018.
- [4] Waldman S. J. The advanced ligo gravitational wave detector. 2011.
- [5] E. Cesarini, M. Lorenzini, E. Campagna, F. Martelli, F. Piergiovanni, F. Vetrano, G. Losurdo, and G. Cagnoli. A “gentle” nodal suspension for measurements of the acoustic attenuation in materials. *Review of Scientific Instruments*, 80(5):053904, 2009.
- [6] *Modern Raman Spectroscopy*. John Wiley Sons, Ltd, 2019.
- [7] D. L. Wood and K. Nassau. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria. *Appl. Opt.*, 21(16):2978–2981, Aug 1982.
- [8] T. J. Bright, J. I. Watjen, Z. M. Zhang, C. Muratore, A. A. Voevodin, D. I. Koukis, D. B. Tanner, and D. J. Arenas. Infrared optical properties of amorphous and nanocrystalline ta2o5 thin films. *Journal of Applied Physics*, 114(8):083515, 2013.
- [9] G Vajente, R Birney, A Ananyeva, S Angelova, R Asselin, B Baloukas, R Bassiri, G Billingsley, M M Fejer, D Gibson, L J Godbout, E Gustafson, A Heptonstall, J Hough, S MacFoy, A Markosyan, I W Martin, L Martinu, P G Murray, S Penn, S Roorda, S Rowan, F Schiettekatte, R Shink, C Torrie, D Vine, S Reid, and R X Adhikari. Effect of elevated substrate temperature deposition on the mechanical losses in tantalum thin film coatings. *Classical and Quantum Gravity*, 35(7):075001, feb 2018.
- [10] Davide Ceresoli and David Vanderbilt. Structural and dielectric properties of amorphous zro2 and hfo2. *Phys. Rev. B*, 74:125108, Sep 2006.
- [11] M Granata, A Amato, L Balzarini, M Canepa, J Degallaix, D Forest, V Dolique, L Mereni, C Michel, L Pinar, B Sassolas, J Teillon, and G Cagnoli. Amorphous optical coatings of present gravitational-wave interferometers. *Classical and Quantum Gravity*, 37(9):095004, apr 2020.
- [12] Binay Prasai, Bin Cai, M. Kylee Underwood, James P. Lewis, and D. A. Drabold. Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles. *Journal of Materials Science*, 47:7515–7521, nov 2012.
- [13] M Abernathy, A Amato, A Ananyeva, S Angelova, B Baloukas, G Billingsley, R Birney, G Cagnoli, M Canepa, M Coulon, J Degallaix, A Di Michele, M A Fazio, D Forest, C Gier, M Granata, A M Gretarsson, E M Gretarsson, E Gustafson, M Irving, É Lalande, C Lévesque, A W Lussier, I W

- Martin, L Martinu, B Maynard, C Osthelder C S Menoni and, C Michel and, S Penn, L Pinard, S Reid, B Sassolas, F Schiettekatte, R Shink, S. Tait, J Teillon, G Vajente, M Ward, and L Yang. Exploration of zirconia-doped-tantala films for gravitational wave detectors. submitted, 2020.
- [14] A. Einstein and N. Rosen. On gravitational waves. *Journal of the Franklin Institute*, 223(1):43 – 54, 1937.
- [15] Jun-Yen Tewg, Yue Kuo, and Jiang Lu. Suppression of crystallization of tantalum oxide thin film by doping with zirconium. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(1):G27, 2005.
- [16] Gregory M Harry, Matthew R Abernathy, Andres E Becerra-Toledo, Helena Armandula, Eric Black, Kate Dooley, Matt Eichenfield, Chinyere Nwabugwu, Akira Villar, D R M Crooks, Gianpietro Cagnoli, Jim Hough, Colin R How, Ian MacLaren, Peter Murray, Stuart Reid, Sheila Rowan, Peter H Sneddon, Martin M Fejer, Roger Route, Steven D Penn, Patrick Ganau, Jean-Marie Mackowski, Christophe Michel, Laurent Pinard, and Alban Remillieux. Titania-doped tantala/silica coatings for gravitational-wave detection. *Classical and Quantum Gravity*, 24(2):405–415, dec 2006.
- [17] Herbert B. Callen and Theodore A. Welton. Irreversibility and generalized noise. *Phys. Rev.*, 83:34–40, Jul 1951.
- [18] Yu. Levin. Internal thermal noise in the ligo test masses: A direct approach. *Phys. Rev. D*, 57:659–663, Jan 1998.
- [19] Gregory Harry, Timothy P. Bodiya, and Riccardo DeSlavo, editors. *Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurement*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2012.
- [20] M. Mayer. *SIMNRA User’s Guide*. 1997.
- [21] W.K. Chu. *Backscattering Spectrometry*. Elsevier Science, 2012.
- [22] Leopold Palmethofer. *Ion Detection*, chapter 3.5, pages 141–149. John Wiley Sons, Ltd, 2002.
- [23] Oswald Benka. *Ion Detection*, chapter 3.7, pages 160–169. John Wiley Sons, Ltd, 2002.
- [24] *Spectroscopic Ellipsometry*. John Wiley Sons, Ltd, 2007.
- [25] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss. Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 44:3702–3725, Aug 1991.
- [26] A. Battaglia, S. Coffa, F. Priolo, G. Compagnini, and G. A. Baratta. Low-temperature modifications in the defect structure of amorphous silicon probed by in situ raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 63(16):2204–2206, 1993.
- [27] James F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. Srim – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11):1818 – 1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.
- [28] André Anders. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (hipims). *Surface and Coatings Technology*, 257:308 – 325, 2014. 25 years of TiAlN hard coatings in research and industry.
- [29] P.J Kelly and R.D Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3):159 – 172, 2000.
- [30] B. P. Abbott et al. Observation of gravitational waves from a binary black hole merger. *Phys. Rev. Lett.*, 116:061102, Feb 2016.
- [31] Hala M et al. Reactive hipims deposition of sio₂/ta₂o₅ optical interference filters. *Journal of Applied Physics*, 116:213302, 2014.

- [32] Matěj Hála, Richard Vernhes, Oleg Zabeida, E. Bousser, Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu. Growth and properties of high index ta2o5 optical coatings prepared by hipims and other methods. *Surface & Coatings Technology*, 241:33–37, 2014.
- [33] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, and R. Bandorf. Magnetron sputtering – milestones of 30 years. *Vacuum*, 84(12):1354 – 1359, 2010. Selected Papers from the Proceedings of The Tenth International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2009), 8th–10th July 2009, Kanazawa, Japan.
- [34] Matej Mayer. Simnra, a simulation program for the analysis of nra, rbs and erda. *AIP Conference Proceedings*, 475, 06 1999.
- [35] M Cevro and G Carter. Ion-beam and dual-ion-beam sputter deposition of tantalum oxide films. *Optical Engineering*, 34:596, 1995.
- [36] Mariana A. Fazio, Gabriele Vajente, Alena Ananyeva, Ashot Markosyan, Riccardo Bassiri, Martin M. Fejer, and Carmen S. Menoni. Structure and morphology of low mechanical loss tio2-doped ta2o5. *Optical Materials Express*, 10(7):1687, Jun 2020.
- [37] Paolone A et al. Effects of the annealing of amorphous ta2o5 coatings produced by ion beam sputtering concerning the effusion of argon and the chemical composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 557:120651, 2021.
- [38] Massimo Granata, Elodie Coillet, Valérie Martinez, Vincent Dolique, Alex Amato, Maurizio Canepa, Jérémie Margueritat, Christine Martinet, Alain Mermet, Christophe Michel, Laurent Pinard, Benoît Sassolas, and Gianpietro Cagnoli. Correlated evolution of structure and mechanical loss of a sputtered silica film. *Phys. Rev. Materials*, 2:053607, 2018.
- [39] Israel Perez, José Luis Enríquez Carrejo, Víctor Sosa, Fidel Gamboa Perera, José Rurik Farias Mancillas, José Trinidad Elizalde Galindo, and Carlos Iván Rodríguez Rodríguez. Evidence for structural transition in crystalline tantalum pentoxide films grown by rf magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 712:303 – 310, 2017.
- [40] B. P. Abbott et al. Gw170817: Observation of gravitational waves from a binary neutron star inspiral. *Phys. Rev. Lett.*, 119:161101, Oct 2017.
- [41] B. P. Abbott et al. Gw150914: The advanced ligo detectors in the era of first discoveries. *Phys. Rev. Lett.*, 116:131103, Mar 2016.
- [42] N. Kaiser and H. K. Pulker. *Optical Interference Coatings*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [43] Jolanta E. Klemberg-Sapieha, Jörg Oberste-Berghaus, Ludvik Martinu, Richard Blacker, Ian Stevenson, George Sadkhin, Dale Morton, Scott McEldowney, Robert Klinger, Phil J. Martin, Nadia Court, Svetlana Dligatch, Mark Gross, and Roger P. Netterfield. Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques: a comparative study. *Appl. Opt.*, 43(13):2670–2679, May 2004.
- [44] Eda Çetinörgü, Bill Baloukas, Oleg Zabeida, Jolanta E. Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu. Mechanical and thermoelastic characteristics of optical thin films deposited by dual ion beam sputtering. *Appl. Opt.*, 48(23):4536–4544, Aug 2009.
- [45] Stuart Reid and Iain Martin. Development of mirror coatings for gravitational wave detectors. *Coatings*, 6(4):61, Nov 2016.
- [46] Le Yang, Mariana Fazio, Gabriele Vajente, Alena Ananyeva, GariLynn Billingsley, Ashot Markosyan, Riccardo Bassiri, Martin M. Fejer, and Carmen S. Menoni. Structural evolution that affects the room-temperature internal friction of binary oxide nanolaminates: Implications for ultrastable optical cavities. *ACS Applied Nano Materials*, 3(12):12308–12313, 2020.

- [47] G. Vajente, A. Ananyeva, G. Billingsley, E. Gustafson, A. Heptonstall, E. Sanchez, and C. Torrie. A high throughput instrument to measure mechanical losses in thin film coatings. *Review of Scientific Instruments*, 88(7):073901, 2017.
- [48] Steven D. Penn, Alexander Ageev, Dan Busby, Gregory M. Harry, Andri M. Gretarsson, Kenji Numata, and Phil Willems. Frequency and surface dependence of the mechanical loss in fused silica. *Physics Letters A*, 352(1):3, 2006.
- [49] Maria Principe, Innocenzo M. Pinto, Vincenzo Pierro, Riccardo DeSalvo, Ilaria Taurasi, Akira E. Villar, Eric D. Black, Kenneth G. Libbrecht, Christophe Michel, Nazario Morgado, and Laurent Pinard. Material loss angles from direct measurements of broadband thermal noise. *Phys. Rev. D*, 91:022005, Jan 2015.
- [50] Cheng-Chung Lee, Chuen-Lin Tien, Wean-Shyang Sheu, and Cheng-Chung Jaing. An apparatus for the measurement of internal stress and thermal expansion coefficient of metal oxide films. *Review of Scientific Instruments*, 72(4):2128–2133, 2001.