



**HAL**  
open science

# VERRES CHALCOGENURES POUR L'OPTIQUE INTEGREE

Viorel Balan

► **To cite this version:**

Viorel Balan. VERRES CHALCOGENURES POUR L'OPTIQUE INTEGREE. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2003. Français. NNT: . tel-00005465

**HAL Id: tel-00005465**

**<https://theses.hal.science/tel-00005465>**

Submitted on 25 Mar 2004

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

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

École Doctorale: Chimie des Biomolécules et Chimie du Solide  
Formation Doctorale: Chimie Moléculaire et Élaboration du Solide

# Verres chalcogénures pour l'optique intégrée

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 3 décembre 2003

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université Sciences et Techniques du Languedoc –  
Montpellier II

(spécialité Chimie des Matériaux)

par

Viorel BALAN

### Composition du jury

M. Michel Ribes	Professeur, LPMC, Univ. Montpellier II	<i>Président</i>
M. Alain Gleizes	Professeur, ENSIACET, INP Toulouse	<i>Rapporteur (absent)</i>
M. Thierry Pagnier	Chargé de Recherche, LEPMI, INP Grenoble	<i>Rapporteur (absent)</i>
M. Jochen Fick	Chargé de Recherche, LSP, Univ. Grenoble I	<i>Examineur</i>
Mme. Annie Pradel	Directeur de Recherche, LPMC, Univ. Montpellier II	<i>Directeur de Thèse</i>
Mme. Caroline Vigreux	Maître de Conférence, LPMC, Univ. Montpellier II	<i>Co-Directeur de Thèse</i>
M. Jean Claude Tedenac	Professeur, LPMC, Univ. Montpellier II	<i>Invité</i>

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>A APPLICATIONS POTENTIELLES DES VERRES CHALCOGÉNURES EN OPTIQUE INTEGRÉE</b>	<b>4</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I Les couches minces chalcogénures et les microcapteurs de gaz</b>	<b>7</b>
I.1 Les principes actuels de mesure des principaux polluants gazeux atmosphériques . . . . .	8
I.2 Les besoins actuels . . . . .	9
I.3 Les couches minces chalcogénures et les microcapteurs de gaz . . . . .	10
<b>II Les couches minces chalcogénures et l'amplification optique</b>	<b>13</b>
II.1 Les terres rares . . . . .	13
II.2 Les matrices hôtes . . . . .	16
II.3 Les couches minces chalcogénures et l'amplification optique . . . . .	17
<b>III Les couches minces chalcogénures et l'interférométrie spatiale</b>	<b>18</b>
III.1 Les critères de choix . . . . .	19
III.2 Les matériaux . . . . .	21
<b>B LES COUCHES MINCES CHALCOGÉNURES NON DOPÉES</b>	<b>23</b>
<b>Introduction</b>	<b>24</b>

<b>I</b>	<b>État de l'art</b>	<b>25</b>
<b>II</b>	<b>Choix de la technique et des conditions de dépôt</b>	<b>27</b>
II.1	L'évaporation thermique . . . . .	27
II.2	La pulvérisation cathodique radiofréquence . . . . .	28
II.2.a	Choix des compositions . . . . .	28
II.2.b	Choix des paramètres de dépôt . . . . .	29
<b>III</b>	<b>La caractérisation des couches minces chalcogénures</b>	<b>32</b>
III.1	Caractéristiques générales . . . . .	32
III.2	Morphologie . . . . .	33
III.3	Composition chimique . . . . .	38
III.3.a	Résultats . . . . .	38
III.3.b	Modèles théoriques . . . . .	39
III.4	Optique . . . . .	46
III.4.a	Analyse des courbes de transmission . . . . .	46
III.4.b	Analyse des mesures d'indice de réfraction . . . . .	51
III.5	Homogénéité des couches minces . . . . .	55
III.5.a	Variation de l'épaisseur . . . . .	56
III.5.b	Variation de la rugosité . . . . .	57
III.5.c	Variation en composition chimique . . . . .	59
III.5.d	Variation du gap optique . . . . .	62
	<b>Conclusion</b>	<b>69</b>
<b>C</b>	<b>LES COUCHES MINCES CHALCOGÉNURES DOPÉES ERBIUM</b>	<b>71</b>
	<b>Introduction</b>	<b>72</b>
<b>I</b>	<b>Etat de l'art</b>	<b>73</b>

<b>II Réalisation des cibles de sputtering</b>	<b>75</b>
II.1 Collage de plots d'erbium sur des cibles chalcogénures pures . . . . .	76
II.2 Synthèse de cibles chalcogénures dopées massivement . . . . .	77
<b>III Dépôt et caractérisation "matériaux" des couches minces dopées</b>	<b>80</b>
III.1 Conditions de dépôt . . . . .	80
III.2 Mesure de l'épaisseur . . . . .	81
III.3 Morphologie des couches . . . . .	81
III.3.a $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$ . . . . .	82
III.3.b $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}$ . . . . .	84
III.4 Vérification de la présence de l'erbium . . . . .	85
<b>IV Caractérisation optique des couches minces</b>	<b>89</b>
IV.1 L'amplification optique . . . . .	89
IV.2 Montages utilisés . . . . .	90
IV.2.a Mesure de la photoluminescence avec un analyseur de spectre optique - OSA . . . . .	91
IV.2.b Mesure de la photoluminescence avec un monochromateur . . . . .	92
IV.3 Photoluminescence dans les couches minces déposées à partir des cibles composites . . . . .	93
IV.3.a Mesures effectuées avec un analyseur de spectre optique . . . . .	93
IV.3.b Mesures effectuées avec un monochromateur . . . . .	95
IV.4 Photoluminescence dans les couches minces déposées à partir des cibles multi-éléments . . . . .	96
IV.4.a Vérification de la photoluminescence dans les cibles . . . . .	97
IV.4.b Photoluminescence dans les couches minces . . . . .	98
IV.5 Mesure de la durée de vie . . . . .	99
IV.5.a Montage pour la mesure de la durée de vie . . . . .	99
IV.5.b Résultats . . . . .	101
<b>Conclusion</b>	<b>103</b>

---

## **D LA RÉALISATION ET LA CARACTÉRISATION OPTIQUE DES GUIDES D'ONDE CHALCOGÉNURES 104**

<b>Introduction</b>	<b>105</b>
<b>I Guides d'onde à base de verres chalcogénures : les solutions envisageables</b>	<b>106</b>
I.1 La photo-réfractivité . . . . .	106
I.2 Le dopage à l'argent . . . . .	107
I.3 L'échange d'ions et l'implantation ionique . . . . .	108
I.4 L'empilement et la gravure des couches minces . . . . .	109
I.5 Conclusion . . . . .	109
<b>II La gravure des couches minces de verres chalcogénures</b>	<b>110</b>
II.1 Masquage des couches . . . . .	110
II.2 Gravure chimique . . . . .	111
II.3 Gravure plasma inerte . . . . .	113
II.4 Gravure plasma réactif . . . . .	118
II.5 Bilan . . . . .	123
<b>III Réalisation et caractérisation des guides d'onde à base de couches minces chalcogénures empilées et gravées</b>	<b>125</b>
III.1 Réalisation des guides . . . . .	125
III.1.a Guides d'onde TIR . . . . .	125
III.1.b Guides d'onde ARROW . . . . .	127
III.2 Tests de guidage . . . . .	129
III.2.a Préparation des faces d'entrée . . . . .	129
III.2.b Tests de guidage . . . . .	131
<b>Conclusion</b>	<b>133</b>

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>134</b>
<b>E ANNEXES</b>	<b>137</b>
A Techniques d'élaboration de matériaux en couches minces	138
B La gravure des couches minces	149
C L'optique guidée	156
D AFM	169
Bibliographie	177

*A mon épouse et à mes parents...*

## Remerciements

La plupart des travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée de la Matière Condensée de l'Université Montpellier II.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Michel Ribes de la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans ce laboratoire, de ses encouragements et de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Alain Gleizes et Monsieur Thierry Pagnier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je remercie aussi Monsieur Jochen Fick et Monsieur le Professeur Jean Claude Tédénac d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de juger ainsi mon travail.

Je tiens à remercier Madame Annie Pradel et Madame Caroline Vigreux d'avoir encadré mes travaux de recherche, de m'avoir fait profiter de leurs connaissances scientifiques et de leurs qualités humaines.

Je remercie aussi Monsieur Carlos Dominguez du CNM de Barcelone, ainsi que Madame Isabel Alonso et Monsieur Miquel Garriga de l'ICMAB pour leur collaboration. Mes remerciements vont aussi à Andreu Llobera pour le temps passé en modélisations et mesures optiques.

J'adresse un grand merci à Adam Fuchs de l'IMEP pour son amitié et toutes les mesures de photoluminescence et de guidage ainsi qu'à Nicolas Pucci, pour sa permanente bonne humeur et pour les nuits "perdues" en manipulations. Bon courage pour la suite!

La place me manquerait pour citer tous ceux qui ont facilité ma tâche par leurs conseils et leur amitié. Je tiens cependant à remercier Monsieur Bonnot pour son importante contribution aux gravures, Monsieur Merlet, pour les analyses en microsonde de Castaing, Monsieur Maurin, pour les mesures de transmission, Monsieur Ramonda,

pour les mesures AFM, ainsi que Monsieur Taillades et Monsieur Sarradin pour leurs disponibilités.

Je n'oublierai pas de saluer et d'adresser toute mon amitié à l'ensemble des étudiants, des chercheurs, et du personnel technique et administratif du laboratoire.

Merci à Denis et à Florence pour leurs encouragements, à Pierre pour son aide "informatisée", et à tous les autres pour m'avoir fait bénéficier de leur amitié et de leur bonne humeur.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

# Introduction générale

En vue d'une amélioration des performances techniques et économiques des systèmes de télécommunications actuels, les travaux en optique active et passive ont connu un essor considérable depuis les années '70. Ces travaux concernent essentiellement les verres oxydes, matériaux de choix pour des utilisations aux longueurs d'onde des télécommunications (1,3 et 1,55 microns). On s'aperçoit toutefois que ces verres connaissent certaines limites : ils sont caractérisés par des énergies des phonons élevées et absorbent dans l'infrarouge moyen et lointain. Dans le domaine de l'amplification optique, basée sur la photoluminescence des ions de terres rares, les verres oxydes sont utilisés en tant que matrices hôtes. Leur énergie des phonons élevée entraîne une atténuation du rendement de photoluminescence. Leur opacité dans l'infrarouge moyen et lointain les rend par ailleurs inutilisables pour certaines applications, comme la métrologie de l'environnement pour la détection des gaz polluants dans l'atmosphère et l'interférométrie spatiale pour l'observation des planètes extrasolaires.

De par leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge, leurs pertes intrinsèques faibles, leur facilité de mise en forme et leurs faibles énergies de phonons, les verres chalcogénures sont alors des matériaux de remplacement très prometteurs. Ils ont déjà été largement étudiés à l'état massif, dopés aux terres rares ou non, mais peu de travaux concernent leur utilisation sous forme de couches minces. Or celle-ci doit permettre l'obtention de micro-composants, ce qui représente un intérêt majeur à cette heure où la miniaturisation devient de plus en plus importante. Il est illusoire dans le cadre d'une thèse de vouloir aboutir à des composants visant des fonctions complexes (multiplexage, etc). L'objectif final de ce travail sera de démontrer la faisabilité du composant le plus simple : le guide d'onde.

La partie A de ce manuscrit introduit les trois principales applications où les

verres chalcogénures pourraient être utilisés : micro-capteurs de gaz, amplificateurs optiques, interféromètres spatiaux. Les parties suivantes présentent les différentes étapes de la réalisation du guide d'onde, la première ayant été d'acquérir la maîtrise du dépôt de films minces chalcogénures (dopés terre rare ou non) de qualité optique, adhérents au substrat, homogènes et aux propriétés reproductibles, maîtrise passant par l'optimisation des conditions de dépôt. Cette étude (réalisation et caractérisation des couches minces) fait l'objet des parties B et C de ce manuscrit, la partie B traitant des couches minces chalcogénures pures et la partie C des couches dopées. La deuxième étape, décrite dans la partie D, a consisté en la réalisation et la caractérisation des guides d'onde proprement dits. Le préalable à cette étape a été l'étude de la gravure des films. En effet, celle-ci permet une modification géométrique des couches minces, étape clé dans la réalisation de guides d'onde droits dans lesquels la lumière est confinée bidimensionnellement. Différentes voies de gravure ont été envisagées lors de ce travail : la gravure chimique, la gravure physique sous plasma inerte et la gravure physique sous plasma réactif. De même, différents guides d'onde ont été réalisés : des guides d'onde de type TIR (Total Internal Reflection) dans lesquels la lumière est confinée dans la couche guidante par des réflexions totales et des guides d'onde de type ARROW (AntiResonant Reflective Optical Waveguide) de structure plus complexe et dans lesquels le confinement est obtenu par des réflexions antirésonantes.

**PARTIE A**

**APPLICATIONS POTENTIELLES**

**DES VERRES**

**CHALCOGÉNURES EN**

**OPTIQUE INTEGRÉE**

# Introduction

Les verres chalcogénures sont des matériaux vitreux dont la composition contient un ou plusieurs éléments chalcogènes S, Se ou Te, ainsi que des éléments des groupes IV et V de la classification périodique. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-P-S, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, As-Ge-Se-Te, As-Se-Te.

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéropolaires peuvent co-exister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est  $s^2p^4$ , 2 électrons  $p$  pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons  $p$  non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin), proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network structure) peuvent être envisagés.

La stabilité thermique de ces verres dépend de leur composition. Si  $\text{As}_2\text{S}_3$  ne présente, au chauffage, qu'une transition vitreuse, les verres à base de sélénium peuvent aussi montrer un point de cristallisation, tandis que les verres à base de tellure cristallisent directement.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure vers les faibles

longueurs d'onde est produite par l'excitation électronique, tandis que vers les longueurs d'onde élevées, elle est due aux vibrations atomiques. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10  $\mu\text{m}$ . Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente (12  $\mu\text{m}$  pour les verres à base de soufre, 15  $\mu\text{m}$ , pour ceux à base de selenium, 20  $\mu\text{m}$  ou plus pour certains verres tellurés).

Ces matériaux à caractère semi-conducteur présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leurs gaps électrique et optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV et diminuent dans l'ordre S, Se, Te.

Les verres chalcogénures sont également photosensibles et présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice). Ils sont enfin faciles à mettre en oeuvre sous forme de couches minces, si bien qu'ils constituent des matériaux extrêmement attractifs pour la réalisation de microcomposants optiques travaillant dans l'infrarouge.

Dans la partie I nous exposerons les avantages des verres chalcogénures pour la réalisation de microcapteurs de gaz utiles pour la métrologie de l'environnement. Dans la partie II nous montrerons leur intérêt pour la réalisation des composants actifs pour les télécommunications, et enfin, dans la partie III, nous présenterons leur utilisation potentielle pour la conception de composants pour l'astrophysique et plus précisément pour l'interférométrie spatiale.

# I

## Les couches minces chalcogénures et les microcapteurs de gaz

Au cours de ces dernières années, la pollution atmosphérique est devenue un souci majeur à cause de son impact sur la santé, de la diminution de la couche d'ozone et de l'augmentation de l'effet de serre. Pour cette raison, les législations nationales et internationales rendent désormais nécessaire le contrôle des émissions polluantes, notamment gazeuses. Il en résulte un besoin grandissant en capteurs et en instrumentation pour la mesure des émissions gazeuses et le contrôle des pollutions atmosphériques. Actuellement, les principaux domaines d'application utilisant des capteurs de gaz sont :

- ▷ la surveillance et le contrôle des émissions ;
- ▷ la surveillance et le contrôle des procédés ;
- ▷ l'hygiène et la sécurité des personnels en milieu industriel ;
- ▷ la sécurité en milieux domestique et public.

Le principal secteur d'activité est le domaine de l'automobile : il représente 80% des capteurs et un tiers du chiffre d'affaire global. Ensuite viennent les domaines de la chimie, la pétrochimie, et l'énergétique, chacun représentant 10% de l'activité totale.

Ainsi qu'on peut le noter en consultant les médias, les polluants essentiels sont actuellement les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ , l'ozone  $\text{O}_3$ , le monoxyde de carbone  $\text{CO}$ , les composés organiques volatils (le terme C.O.V. recouvrant une grande diversité de substances chimiques) et les poussières en suspension. Le paragraphe suivant décrit les techniques préconisées actuellement pour les détecter.

## I.1 Les principes actuels de mesure des principaux polluants gazeux atmosphériques

**Oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ .** Même s'il existe différents procédés pour identifier et quantifier les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , c'est le procédé de *chimiluminescence* qui est actuellement préconisé. Il est en effet très sensible, puisqu'il permet de détecter quelques ppb, et il présente l'avantage d'un temps de réponse court, de l'ordre de la seconde. Le principe de ce procédé repose sur la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone : cette réaction libère en effet une énergie lumineuse dans le domaine du proche infrarouge ( $1,2 \mu\text{m}$ ), dont l'intensité, proportionnelle à la quantité de NO, est recueillie par un photomultiplicateur d'électrons. Ce procédé bien que performant nécessite l'utilisation d'une source d'ozone, ce qui l'alourdit de manière conséquente.

**Dioxyde de soufre.** La détection et la détermination de la teneur en dioxyde de soufre dans l'atmosphère se fait le plus souvent par une méthode de *fluorescence UV*. Les molécules de  $\text{SO}_2$ , préalablement excitées par un rayonnement ultraviolet, réémettent une radiation bien caractéristique en revenant à l'état fondamental : la mesure de l'intensité  $I$  de cette radiation permet de déterminer la concentration  $c$  de  $\text{SO}_2$  puisqu'elle lui est proportionnelle selon la loi de Beer-Lambert (équation I.1).

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad (\text{I.1})$$

où  $k$  est le coefficient d'extinction du  $\text{SO}_2$  et  $l$  est la distance parcourue par le rayonnement.

Dans ce procédé, l'utilisation de filtres sélectifs est requise en amont de la cellule de mesure, car les hydrocarbures aromatiques présentent une fluorescence similaire.

**Monoxyde de carbone.** La détection du CO fait, quant à elle, appel à *l'absorption infrarouge* (c'est par exemple le procédé utilisé par les garagistes pour contrôler

les gaz d'échappement), le CO présentant deux raies d'absorption caractéristiques à 4,6 et 2,3  $\mu\text{m}$ . Le seuil de détection par cette technique est de l'ordre du ppm, à condition d'un réétalonnage fréquent du dispositif de mesure. Il faut par ailleurs faire subir un traitement préalable à l'échantillon pour en éliminer le  $\text{CO}_2$  et l'eau qui présentent des raies dans la même gamme de longueurs d'onde.

**Ozone.** L'ozone est détecté grâce à un principe d'*absorption dans l'UV*. Un système mono-faisceau dans la bande 254 nm est utilisé : on fait passer le mélange gazeux alternativement par une voie de référence, où l'ozone est complètement décomposé par un catalyseur, et par une voie de mesure. La longueur du trajet optique permet d'atteindre une sensibilité de l'ordre du ppm.

**Composés organiques volatils.** Contrairement aux autres polluants gazeux, actuellement il n'existe pas de procédé de détection préconisé par la norme AFNOR. Une des techniques les plus appropriées est toutefois *la spectrométrie d'absorption optique différentielle (DOAS)* dans l'UV. Ce procédé permet des mesures en continu. Toutefois, son manque de sensibilité nécessite de mesurer l'absorption de la lumière par les gaz polluants après un parcours optique de plusieurs centaines de mètres.

## I.2 Les besoins actuels

Nous avons vu au travers des paragraphes précédents qu'il existait déjà à l'heure actuelle un certain nombre de techniques et de dispositifs permettant la détection des gaz polluants. Cependant, tous ces dispositifs, bien que performants, présentent un certain nombre d'inconvénients. Parmi ceux-ci, on peut noter que :

- ▷ (i) *les appareillages sont relativement lourds et onéreux ;*
- ▷ (ii) *hormis pour le DOAS, un prélèvement d'air et son introduction dans une chambre d'analyse sont nécessaires ;*
- ▷ (iii) *des réétalonnages fréquents doivent être effectués et*

▷ (iv) des conditions d'environnements thermique et hydrométrique régulés sont imposées.

Les exigences actuelles, que sont la diminution du coût, la miniaturisation, la nécessité de mesure en temps réel et en continu, la portabilité, etc, imposent de trouver des solutions alternatives aux dispositifs existants. C'est la raison pour laquelle une autre solution est actuellement envisagée pour l'analyse des gaz : ce sont les *microcapteurs*. Nous allons voir dans le paragraphe suivant un type de microcapteur envisageable : *microcapteurs opto-chimiques à base de couches minces chalcogénures*. Ceux-ci combinent les avantages de la miniaturisation à ceux de l'optique, à savoir insensibilité aux bruits électromagnétiques, mesure sans contact direct permettant de travailler dans les environnements difficiles.

### I.3 Les couches minces chalcogénures et les microcapteurs de gaz

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, les verres chalcogénures sont caractérisés par des domaines de transmission s'étendant jusqu'au moins  $10\ \mu\text{m}$ . Ces verres constituent donc des matériaux prometteurs pour la réalisation de capteurs optiques pour la détection des principaux polluants dans l'air ambiant puisque ceux-ci présentent leurs raies d'absorption caractéristiques dans le proche infrarouge ( $\text{CS}_2$  :  $2,5\mu\text{m}$  et  $6,56\mu\text{m}$ ;  $\text{N}_2\text{O}$  :  $7,82\mu\text{m}$  et  $4,5\mu\text{m}$ ;  $\text{NO}_2$  :  $1,54\mu\text{m}$  et  $6,2\mu\text{m}$ ;  $\text{SO}_2$  :  $8,7\mu\text{m}$ ;  $\text{CO}$  :  $4,25\ \mu\text{m}$ , etc.).

La faisabilité de la réalisation de capteurs opto-chimiques à base de verres chalcogénures a déjà été démontrée au laboratoire Verres et Céramiques de Rennes. Les capteurs réalisés sont des capteurs massifs à fibre optique chalcogénure. Leur principe de fonctionnement est celui de la spectroscopie par onde évanescente. Si une substance est mise en contact avec une fibre mono-indice, la lumière transmise par réflexion totale à l'intérieur de celle-ci peut-être en partie absorbée par la substance. Le signal accueilli

en sortie de fibre portera donc la signature de la substance mise en contact. Ce type de capteur a été testé pour des applications biologiques par Keirsse *et al.* [1]. L'applicabilité de ce type de capteurs pour la détection et l'analyse de la pollution de l'eau, a aussi été démontrée par Le Coq *et al.* [2] qui ont détecté les bandes caractéristiques de l'éthanol dans la région 8,6-10  $\mu\text{m}$ . Plus récemment, K. Michel [3] a utilisé des capteurs opto-chimiques en verre  $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$  pour analyser des eaux polluées. Des concentrations de 1 ppb de tétrachloroéthylène ont pu ainsi être mesurées et suivies en temps réel.

L'inconvénient majeur des capteurs opto-chimiques à fibre est leur tenue mécanique. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de dispositifs miniaturisés, à base de guides d'onde planaires, qui confèrent au système robustesse et compacité.

Ce type de dispositifs miniaturisés a déjà été réalisé au Centre de Microélectronique de Barcelone. Dans ce cas, les microcapteurs opto-chimiques [4] sont réalisés en technologie tout-silicium, et utilisent l'absorbance comme principe de détection. Le capteur comporte deux guides d'onde séparés par une zone de libre propagation de la lumière (de 1 mm), au sein de laquelle est introduite une membrane polymérique iono-sélective (figure I.1).

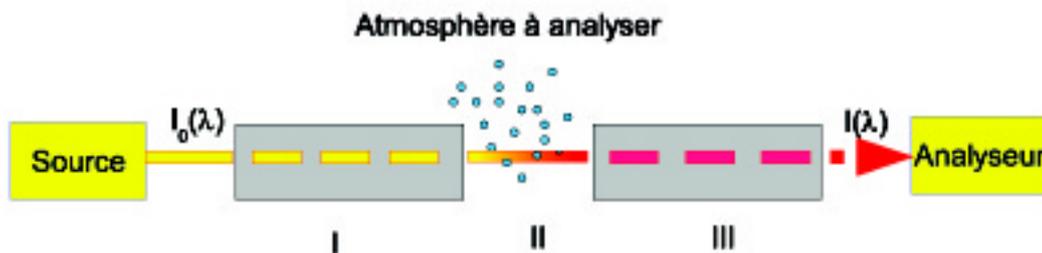


Figure I.1: Schéma de fonctionnement d'un microcapteur opto-chimique. Les parties I et III sont deux guides d'onde optique, et la partie II est une zone de propagation libre de la lumière. C'est dans la partie II que le rayonnement entre en interaction avec le milieu à analyser et est modifié.

Un rayonnement lumineux d'intensité connue parcourt le premier guide d'onde, entre en interaction avec le milieu à analyser, puis ainsi modifié, traverse le deuxième

guide d'onde avant d'être analysé. Ces capteurs présentent une grande sensibilité et un temps de réponse rapide. Des concentrations de  $10^{-5}$  M en ions potassium (solutions aqueuses de KCl) ont été ainsi détectées en des temps de l'ordre de seulement quelques secondes, temps correspondant à la diffusion des espèces chimiques à travers la membrane.

En se basant sur une technologie similaire, on peut envisager la réalisation des microcapteurs opto-chimiques à base de verres chalcogénures dont la zone de fonctionnement pourrait s'étendre vers l'IR moyen, voire lointain. La réalisation de tels capteurs passe par la maîtrise de la fabrication de guides d'onde planaires en verres chalcogénures. C'est ce premier travail, préalable à la fabrication de microcapteurs à base de chalcogénures, que nous avons réalisé au cours de cette thèse.

## II

# Les couches minces chalcogénures et l'amplification optique

1985, première publication relatant la potentialité d'une fibre optique dopée erbium à amplifier un signal optique à  $1,55 \mu\text{m}$ ; 1995, pose du câble optique transatlantique commercial TAT 12 basé sur l'amplification optique permettant une transmission à 5 Gbits/s (80.000 communications simultanées ou 500 canaux de télévision sans compression) : dix ans ont suffi pour passer du stade de l'observation en laboratoire à l'application commerciale, et l'invention de l'amplification optique permet d'envisager l'avenir des "autoroutes de l'information". Cette révolution technologique n'est qu'une étape, car les besoins en télécommunications sont multipliés par 100 tous les 10 ans. Pour cela, des progrès doivent être réalisés sur les matériaux.

Le problème le plus important auquel se confrontent les télécommunications optiques est *l'atténuation du signal au cours de la propagation*. La solution à ce problème est *l'amplification optique du signal* au cours même de sa propagation, amplification qui peut être obtenue par le phénomène d'émission stimulée obtenu grâce à l'excitation laser des atomes de terres rares.

### II.1 Les terres rares

Les éléments de terres rares (ou lanthanides), éléments de la sixième ligne du tableau périodique se caractérisent par une occupation partielle du niveau électronique  $4f$ ,

”masqué” par les niveaux extérieurs  $5s^2$  et  $5p^6$ . Grâce à cet ”écran” les niveaux d’énergie de ces éléments sont largement insensibles aux matrices dans lesquelles ils sont incorporés. Dans la littérature, divers ions terres rares sont utilisés comme dopants pour l’amplification. En effet, les terres rares possèdent des transitions différentes permettant de couvrir une grande partie des longueurs d’onde exploitables en optique. Nous pouvons citer par exemple,  $\text{Yb}^{3+}$  (ytterbium) à 1040 nm,  $\text{Nd}^{3+}$  (néodyme) à 1064 nm,  $\text{Pr}^{3+}$  (praséodyme) à 1320 nm,  $\text{Tm}^{3+}$  (thulium) à 1460 nm,  $\text{Er}^{3+}$  (erbium) à 1535 nm. Les lanthanoïdes possèdent de plus une large distribution de leur bande d’énergie autour de leur transition, ce qui permet de les utiliser pour l’amplification sur une large gamme de longueurs d’onde.

Parmi les lanthanoïdes, le plus étudié est l’erbium. Le fort développement des EDFA (Erbium-Doped Fiber Amplifier) est dû à l’heureuse coïncidence entre la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de l’erbium ( $1,53 \mu\text{m}$ ) et la deuxième fenêtre de perte des fibres de silice ( $1,45\text{-}1,6 \mu\text{m}$ ), due à la diffusion Rayleigh et à l’absorption infrarouge des espèces Si-O et -OH [5].

Quand elles sont incorporées dans des matrices cristallines ou amorphes, les terres rares se présentent sous forme d’ions  $3^+$  ou, occasionnellement,  $2^+$  ou  $4^+$ . Même si quelques espèces bivalentes peuvent présenter de la luminescence (cas du samarium, europium), c’est l’état  $3^+$  qui est de plus grand intérêt : ces ions montrent une bande lumineuse intense, étroite, intra-4f. Pour exciter les ions de terres rares au sein des matrices solides, plusieurs mécanismes, directs ou indirects, existent. Parmi les premiers on peut compter l’excitation optique par l’interaction avec des photons de longueur d’onde correspondant aux bandes d’absorption spécifiques des terres rares, tandis que parmi les secondes on trouve le transfert de l’excitation par l’intermédiaire des porteurs dans les semi-conducteurs.

L’”écran” assuré par les niveaux extérieurs  $5s^2$  et  $5p^6$  implique que les transitions radiatives des terres rares au sein des matrices solides s’apparentent à celles des ions libres et que le couplage électron-phonon est faible. Mais le dopage des différentes matrices avec des terres rares souffre de quelques facteurs limitants :

**La solubilité des terres rares.** Au-dessus de certaines concentrations [5], les ions de terres rares tendent à former des précipités dans la plupart des matrices solides. Ces agrégats (qui peuvent se présenter soit comme des clusters d'ions de terres rares, soit comme des alliages ou composés formés entre ces ions et un élément de la matrice), diminuent le rendement de la luminescence, par l'augmentation des interactions ion-ion entre les ions de terres rares, ou par la formation de composés optiquement inactifs. Des limites de dopage existe alors et peuvent aller de  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dans GaAs, à plusieurs pourcents atomiques dans les verres fluorés ou chalcogénures [5].

**Les interactions avec les phonons.** Les relaxations multiphonon peuvent dépeupler rapidement le niveau excité et diminuer ainsi la luminescence. Ce type de processus apparaît quand un nombre réduit de phonons est requis pour passer le gap d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité de l'ion lanthanoïde. Dans un guide, si l'énergie des phonons d'une matrice est plus grande que le quart du gap d'énergie, la luminescence sera complètement atténuée. Pour des énergies des phonons comprises entre 0,1 et 0,25 de l'énergie de la transition, la durée de vie de la luminescence dépendra de la température, tandis que pour des énergies des phonons plus faibles, la relaxation multiphonon deviendra négligeable [6]. L'importance des processus multiphonon dépend fortement du matériau de la matrice hôte et de la structure électronique de la terre rare. Pour l'erbium, le gap d'énergie de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  est de  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . L'énergie du phonon dans la silice est de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  et donc la luminescence à  $1535 \text{ nm}$  est peu atténuée à la température ambiante. L'utilisation de matrices ayant des énergies des phonons encore plus faibles réduira davantage la contribution de la relaxation multiphonon, favorisant ainsi des transitions radiatives qui seraient normalement atténuées (comme la transition  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  à  $2,7 \mu\text{m}$  de l'erbium, par exemple).

**Les interactions ion-ion.** Une caractéristique des ions de terres rares est leur tendance à réaliser des interactions ion-ion, qui diminuent le rendement de luminescence. Ces interactions peuvent apparaître entre les ions de la même terre rare, quant il peut se produire une "clusterisation" du matériau, ce qui constitue un

mécanisme de perte.

## II.2 Les matrices hôtes

En ce qui concerne les matrices, Kenyon [5] fait une excellente revue des travaux effectués dans le domaine de l'amplification optique par un dopage aux ions terres rares que ce soit dans des fibres ou dans des guides d'onde plans. Différents types de matrices (hôtes) ont été étudiés ; les principaux sont regroupés dans le tableau II.1 où à titre indicatif sont données leurs énergies des phonons maximale en  $\text{cm}^{-1}$ .

Type de verre	énergie des phonons $\text{cm}^{-1}$
Silice	1100
Tellure (75 % mol. $\text{TeO}_2$ )	750
Fluorure ( $\text{ZrF}_4$ )	400-600
ZBLAN	590
Chalcogénure (sulfures)	400-450
Chalcogénures (sélénure $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	220-230

Tableau II.1: Énergies maximales des phonons pour différentes matrices.

Les durées de vie des différents niveaux d'énergie des ions terres rares utilisés sont en étroite corrélation avec les énergies des phonons des matrices employées. Or, les plus hautes énergies des phonons dans la silice pure sont très élevées (de l'ordre de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , tableau II.1), si bien que dans le cas d'un dopage à l'erbium, il faut l'intervention d'environ six phonons seulement pour entraîner une désexcitation non radiative du niveau excité  ${}^4\text{I}_{13/2}$  vers le niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , le niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  ayant une énergie de l'ordre de  $6500 \text{ cm}^{-1}$  [7]. Ce phénomène va donc dépeupler le niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  et réduire son temps de vie plus rapidement dans la silice que dans un chalcogénure. Ainsi, même si une grande partie des travaux porte sur l'étude de la silice comme matrice [8–12], on s'intéresse de plus en plus aux verres chalcogénures.

## II.3 Les couches minces chalcogénures et l'amplification optique

De nombreux travaux portent sur le dopage terre rare des verres chalcogénures.

Parmi les systèmes étudiés on peut citer :

- ▷ Ga-La-S dopé  $\text{Er}^{3+}$  [13, 14] ou  $\text{Pr}^{3+}$  [15];
- ▷ Ge-Ga-As-S dopé  $\text{Er}^{3+}$  [16, 17] et Er/Tm [18];
- ▷ Ge-Ga-As-S-Sb dopé  $\text{Nd}^{3+}$  [19];
- ▷ Ge-Ga-S-Se dopé  $\text{Er}^{3+}$  [20, 21];
- ▷ Ge-Ga-S dopé  $\text{Er}^{3+}$  [20, 22];
- ▷ Ge-Ga-Se dopé  $\text{Dy}^{3+}$  [23] ou  $\text{Pr}^{3+}$  [24];
- ▷ Ga-La-S-O, dopé  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  [25–27];
- ▷ Ge-As-S, dopé  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  [28];
- ▷ Ge-As-Se dopé  $\text{Er}^{3+}$  [29];
- ▷ Ge-As-S-Se dopé  $\text{Er}^{3+}$  [30];
- ▷ As-S dopé  $\text{Er}^{3+}$  [31];
- ▷  $\text{GeS}_x$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  [32].

En effet, leur faible énergie des phonons, leur indice de réfraction élevé, l'absence de la bande d'absorption -OH, font des verres chalcogénures des matrices hôtes très prometteuses pour l'amplification optique.

Le besoin de miniaturisation des composants optiques dirige maintenant les recherches vers le dopage des couches minces. Dans ce cas, la longueur des composants nécessite des quantités d'ions dopants plus élevées que dans les fibres, mais la solubilité des ions de terres rares dans les matrices hôtes représente un facteur limitatif. Dans ce contexte, les matrices vitreuses chalcogénures semblent prometteuses pour le dopage aux ions terres rares. En ce qui concerne l'étude des couches minces chalcogénures, seuls quelques travaux récents [7, 30, 33, 34] existent. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes attachés à l'étude de la réalisation et des propriétés des couches minces chalcogénures dopées erbium.

# III

## Les couches minces chalcogénures et l'interférométrie spatiale

Depuis toujours les hommes ont désiré explorer et connaître l'espace qui les entoure. Les progrès technologiques permettent d'envisager l'étude d'objets de plus en plus lointains et de plus en plus petits. Ainsi l'un des objectifs de la mission spatiale Darwin, qui devrait être opérationnelle en 2015, sera d'étudier l'environnement proche de diverses étoiles (disques de poussière, enveloppe de gaz, compagnons en orbite). Pour cela, les signaux émis par toutes ces structures devront être recueillis et analysés. Ce type d'étude fait nécessairement appel à l'interférométrie spatiale. En effet, dans ce cas, l'usage de télescopes à miroir monolithique est prohibé car il ne permet pas d'atteindre une résolution angulaire suffisante.

L'interférométrie spatiale, quant à elle, est basée sur la recombinaison des faisceaux issus de plusieurs télescopes pour synthétiser un miroir ayant une dimension équivalente à la distance séparant les télescopes. Un tel instrument est limité par la diffraction du miroir synthétique et non par la diffraction du télescope, ce qui conduit à une résolution angulaire largement accrue. La connaissance de la structure des étoiles et de leur environnement devient alors accessible.

Comme la lumière du visible correspond à l'émission propre de l'étoile et à sa réflexion sur ses compagnons en orbite, l'analyse du signal visible permet l'étude de l'étoile et de la surface des structures l'entourant. L'étude du cœur de ces struc-

tures passe, elle, par l'analyse du signal infrarouge, domaine dans lequel émettent ces structures, dont la température est plus faible que celle de l'étoile.

Jusqu'à présent, les interféromètres spatiaux ont surtout été développés pour travailler en bande H ( $1,48 \mu\text{m}$ - $1,77 \mu\text{m}$ ), bande qui est centrée sur la bande de transmission à  $1,55 \mu\text{m}$ , utilisée dans les télécommunications optiques. De ce fait, les composants optiques utilisés sont ceux qui ont été développés pour les télécommunications optiques, c'est-à-dire des composants silice.

Comme nous venons de le voir, le domaine spectral du proche infrarouge s'avère insuffisant pour les études envisagées. Il devient indispensable de développer des interféromètres fonctionnant dans l'infrarouge moyen et lointain ( $3$ - $25 \mu\text{m}$ ). L'étape première est la réalisation des composants optiques intégrés travaillant dans ce domaine. Deux solutions sont envisageables :

- ▷ les guides creux, qui permettent la propagation de la lumière dans l'air (ou le vide) par réflexion sur des parois métalliques du guide, et non dans un matériau dont le domaine de transmission est plus limité. La réalisation technologique de ce type de guide fait appel aux techniques MOEMS (Micro Opto-Electro Mechanical Systems) ;
- ▷ des guides réalisés à partir de matériaux nouveaux dont le domaine de transmission s'étendrait au-delà de celui de la silice.

Pour cette deuxième solution les matériaux doivent répondre à certains critères, qui sont détaillés dans le paragraphe qui suit. Par la suite nous présentons les différents matériaux qui ont été envisagés dans la littérature.

### III.1 Les critères de choix

Lors du choix des matériaux avec lesquels on pourra réaliser les guides d'onde destinés à la réalisation des interféromètres spatiaux, plusieurs critères sont à prendre en compte :

- ▷ la *fenêtre de transparence* qui donne les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau est transparent. Pour que les matériaux transmettent dans l'infrarouge thermique, les bandes d'absorption dues aux phonons doivent être repoussées vers les grandes longueurs d'onde (ou les faibles fréquences de vibration). C'est le cas des matériaux qui ont de faibles énergies des phonons et donc contiennent des atomes de masse élevée ;
- ▷ les *pertes intrinsèques* dans la fenêtre de transparence. Ce sont les pertes liées à la structure même du matériau, indiquant les valeurs minimales qu'on peut espérer. En pratique, ces valeurs sont rarement atteintes ; le cas particulier est celui de la silice pour laquelle les processus de fabrication ont été améliorés pour finalement atteindre les valeurs minimales des pertes intrinsèques ;
- ▷ les *pertes extrinsèques*. Ce sont les pertes réelles du matériau qui incluent les pertes intrinsèques et celles dues aux défauts et impuretés introduits lors de la fabrication ;
- ▷ les *qualités optique et mécanique* : cette appellation regroupe tout ce qui va affecter la qualité du matériau :
  - stabilité chimique : certains matériaux sont hygroscopiques (ils absorbent la vapeur d'eau) ou perdent leur tenue mécanique en présence de solutions (utilisées pour le polissage par exemple) ;
  - stabilité mécanique : de nombreux matériaux infrarouges sont caractérisés par une dureté faible qui rend leur polissage difficile et les rend fragiles aux chocs ;
  - stabilité thermique : face aux variations de température, le matériau doit garder sa structure mécanique et ses caractéristiques optiques ;
  - homogénéité : il faut pouvoir garantir une homogénéité dans les caractéristiques optiques du matériau sur des surfaces de l'ordre du  $\text{cm}^2$  (surface nécessaire pour la réalisation de fonctions optiques complexes).
- ▷ la *possibilité de réaliser des structures guidantes* : la plupart des matériaux permettent la réalisation de guides par des techniques de gravure de couches minces ou autres. La difficulté tient au savoir-faire dans les techniques de

---

réalisation et à la reproductibilité des processus en jeu.

## III.2 Les matériaux

A l'heure actuelle différents types de matériaux sont utilisés en optique infrarouge.

Les **halogénures alcalins** (NaCl, KCl, KBr, KI, CsBr et CsI) ont des fenêtres de transparence qui commencent à  $1 \mu\text{m}$  et peuvent s'étendre jusqu'à  $15\text{-}50 \mu\text{m}$ , mais ce sont des matériaux mous, fragiles et solubles dans l'eau. Les **fluorures alcalino-terreux** ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ), plus durs et plus stables, sont très utilisées en optique ultraviolette et infrarouge mais leur fenêtre de transmission s'arrête vers  $10 \mu\text{m}$ . Parmi les halogénures cristallins, peu de matériaux ont été utilisés pour la réalisation de guides d'onde plans ou canaux, à l'exception de l'AgCl/AgClBr. En ce qui concerne les verres fluorés, des guides droits monomodes à  $1,55 \mu\text{m}$  ont été réalisés par Broquin [35].

Les **oxydes** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , BeO,  $\text{ZrO}_2$ , etc) transmettent seulement jusqu'à  $5\text{-}7 \mu\text{m}$ . Si la silice ne permet pas la réalisation de guides transmettant au-delà de  $2,5 \mu\text{m}$ , les verres à base de  $\text{GeO}_2$  permettent d'étendre ce domaine jusque vers  $3,5 \mu\text{m}$ . Ainsi, il existe quelques réalisations de guides d'onde plans par échange d'ions, travaillant à  $1,7\text{-}1,8 \mu\text{m}$  [36] ou à  $3,39 \mu\text{m}$  [37].

Les **semi-conducteurs**. Le Si présente des pertes importantes par absorption au dessus de  $7 \mu\text{m}$ . Des guides d'onde ont été réalisés par diffusion thermique et par implantation ionique à travers un masque. Une autre méthode consiste à créer une variation d'indice de réfraction en induisant une nanostructuration dans le réseau cristallin par attaque électrochimique [38]. Parmi les autres semi-conducteurs on trouve GaAs, qui a une fenêtre de transmission de  $0,9$  à  $17 \mu\text{m}$ . Des guides canaux et plans ont été réalisés pour une longueur d'onde de  $10,6 \mu\text{m}$  [39]. Les semi-conducteurs contenant des éléments chalcogènes présentent des fenêtres intéressantes : ZnSe ( $0,8\text{-}16 \mu\text{m}$ ) ou HgCdTe ( $0,5\text{-}20 \mu\text{m}$ ). Des guides d'onde ZnS/ZnSe ont été réalisés par Himel *et al.* [40].

Les **verres chalcogénures**, caractérisés par de faibles énergies de phonon, transmettent jusqu'à  $20\ \mu\text{m}$ , voire au-delà. La fabrication de guides d'onde plans à base de ces matériaux a d'ores et déjà été rapportée dans différentes publications. Viens *et al.* [41] proposent un guide d'onde réalisé par empilement de couches minces de compositions  $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ , gravées par voie chimique. Nikonorov *et al.* [42] rapportent la réalisation d'un guide d'onde monocouche ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) gravé chimiquement. Plus récemment Turnbull *et al.* [43] décrivent la fabrication d'un guide à base de couches minces  $\text{Ge}_5\text{As}_{34}\text{Se}_{61}$  par le changement photoinduit de l'indice de réfraction.

Les verres chalcogénures faisant partie des matériaux les plus prometteurs pour l'interférométrie spatiale, leur domaine de transmission étant l'un des plus larges, nous nous sommes efforcés dans le cadre de notre travail de réaliser des guides d'onde chalcogénures à base de couches minces empilées et gravées par voie chimique ou physique.

## **PARTIE B**

# **LES COUCHES MINCES CHALCOGÉNURES NON DOPÉES**

# Introduction

La partie A montre que les couches minces chalcogénures constituent des matériaux prometteurs pour un certain nombre d'applications en optique intégrée, que ce soit dans le domaine de l'infrarouge moyen ou lointain (métrologie de l'environnement ou l'interférométrie spatiale) ou dans le domaine des télécommunications (amplificateurs optiques). Ces applications nécessitent la fabrication de composants optiques comportant des couches minces de très haute qualité. Il s'agit d'obtenir des films adhérents au substrat, homogènes en composition et en épaisseur, caractérisés par de faibles rugosités, de propriétés optiques (gap optique, indice de réfraction) contrôlées. Il faut également maîtriser la reproductibilité des dépôts. C'est ce travail qui est décrit dans le chapitre qui suit.

Dans le paragraphe I nous faisons une synthèse bibliographique des études concernant le dépôt de couches minces de verres chalcogénures. Puis, dans le paragraphe II nous présentons les matériaux, la technique et les conditions de dépôt que nous avons choisis. Enfin dans le paragraphe III, nous discutons les propriétés chimiques, morphologiques et optiques des couches minces que nous avons réalisées.

# I

## État de l'art

Dans ce qui suit, nous allons passer en revue les techniques décrites dans la littérature pour la réalisation de couches minces de verres chalcogénures. Les techniques de dépôt en couches minces sont détaillées dans l'annexe A.

La méthode d'élaboration de verres chalcogénures sous forme de couches minces la plus simple et en même temps la plus utilisée est *l'évaporation thermique sous vide*. La majorité des travaux sur les couches minces chalcogénures concernent en effet des films obtenus par cette technique. Un grand nombre de travaux concernent les systèmes **As-S** [41, 42, 44–53] ainsi que les systèmes **As-S-Se** [41, 54–58] et **Ge-As-Se** [59–65]. Parmi les autres systèmes étudiés on trouve : **Ge-Sb-S** [66–68], **Ge-Sb-Se** [69], **Ge-S** [70], **Ge-As-Te** [71], **Ga-As-Te** [72], **Ge-Se-Tl** [73], **Ge-Se-Te** [74], **Ge-Te-In** et **Ge-Te-Cu** [75], **Sb-Te** [76]. Dans la plupart des cas les travaux concernent les propriétés optiques des couches.

Le maintien de la stœchiométrie est l'un des principaux points faibles de l'évaporation thermique, surtout lorsqu'il s'agit de systèmes contenant des éléments ayant des tensions de vapeur très différentes. Dans la littérature citée on ne trouve pratiquement pas d'études de reproductibilité des films. En revanche, la composition des films est comparée à celle du massif dans certaines études : pour le système As-S une variation de  $\pm 1,5\%$  atomique est rapportée [49], tandis qu'une perte en soufre de 3% est mentionnée dans un autre travail [48]. Quelques travaux proposent des solutions : utilisation de vitesses réduites de dépôt [58], ajout d'un élément en excès [77] ou utili-

sation de la technique flash [64, 77, 78] pour préserver la stœchiométrie des films. Une étude RBS a été effectuée [54] pour vérifier l'homogénéité en profondeur des couches.

Technique plus récente, *l'ablation laser* est de plus en plus utilisée pour le dépôt de couches minces chalcogénures [11, 79–84]. Comme elle présente l'avantage de garder une stœchiométrie proche de celle de la cible, elle est aussi utilisée pour les couches dopées terres rares [33, 85, 86]. Dans la plupart des études une inhomogénéité en épaisseur ainsi que la présence de gouttelettes en surface sont rapportées. La composition semble varier sur de larges surfaces [84, 87].

*La pulvérisation cathodique*, quant à elle, a été utilisée pour obtenir des couches de *Ge-Se* [88, 89], *Ge-As-Se* [43], *Ge-As-S-Se* [90, 91],  $As_{40}Se_{60}$ ,  $Ge_{25}Se_{75}$ ,  $Ge_{10}As_{40}Se_{25}S_{25}$  et  $Ge_{22,5}As_{10}Se_{67,5}$  [92],  $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$ ,  $As_{40}S_{60}$  et  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  [93] et  $Ge_{25}Se_{75-x}Bi_x$  [94]. Les vitesses de dépôt des verres chalcogénures sont beaucoup plus lentes par cette technique, 3-10 nm $\times$ min $^{-1}$  [88, 90, 92], car leur caractère isolant impose l'utilisation de puissances de travail réduites [92, 93]. Les films obtenus ont des compositions proches de celle de la cible [91, 93, 95], sont adhérents et de bonne qualité.

D'autres techniques, utilisées plus ponctuellement, sont la PECVD [70, 96, 97], ou le spin-coating [98–101].

En conclusion, on remarque que très peu d'études s'intéressent aux propriétés structurales et morphologiques des couches minces et à leur implication sur la qualité optique. De même peu d'études traitent de l'homogénéité de ces films. Au cours de nos travaux nous nous sommes attachés à caractériser les couches sur tous ces points : obtention reproductible, homogénéité des couches, caractéristiques morphologiques et optiques.

Dans ce qui suit, après avoir justifié le choix que nous avons fait aussi bien de la technique de dépôt que de la composition des matériaux à déposer, nous présenterons l'ensemble des résultats de caractérisation des couches.

## II

# Choix de la technique et des conditions de dépôt

La première étape de notre travail a été de choisir une technique appropriée au dépôt de couches minces de qualité optique. Deux techniques de dépôt étaient disponibles au LPMC : *l'évaporation thermique* et la *pulvérisation cathodique radio-fréquence*. L'appareil utilisé pendant ce travail est un bâti de pulvérisation R.F Alcatel Dion 300, équipé d'un générateur PFG 300 RF Huttinger, 13,56 MHz, 300W et de deux porte-cibles (diamètres 25 et 50 mm). Le porte-cibles et le porte substrats sont refroidis par flux d'eau, sans contrôle de la température. Le bâti est prévu d'un évaporateur à effet Joule. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes ALCATEL et d'une pompe turbomoléculaire Alcatel (27000 rpm).

### II.1 L'évaporation thermique

Les premiers dépôts de couches minces ont été réalisés par évaporation thermique.

Nous avons synthétisé plusieurs verres chalcogénures massifs par le procédé classique fonte-trempe. Le verre obtenu, broyé finement a été placé dans une nacelle prévue pour l'évaporation thermique. Les quelques couches que nous avons obtenues par cette méthode se sont avérées insatisfaisantes. En effet, elles étaient, entre autres, caractérisées par une très mauvaise adhérence sur le substrat (adhérence vérifiée par le test

MATERIAU	COMPOSITION %at.	ADHERENCE
<b>Ge<sub>28</sub>Sb<sub>12</sub>Se<sub>60</sub></b>	<b>Ge : Sb : Se</b>	
Dépôt 1	19,5 : 19,5 : 61	Oui
Dépôt 2	23 : 16,5 : 61	Oui
<b>Ge<sub>12,5</sub>Sb<sub>20</sub>Se<sub>60</sub></b>	<b>Ge : Sb : Se</b>	
Dépôt 1	7 : 34,5 : 58	Non
Dépôt 2	8,5 : 28 : 63	Non
<b>Ge<sub>10</sub>As<sub>40</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub></b>	<b>Ge : As : S : Se</b>	
Dépôt 1	7 : 30 : 27 : 36	Non
<b>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	<b>As : S</b>	
Dépôt 1	34 : 66	Non
<b>Ge<sub>11</sub>S<sub>28</sub>Se<sub>61</sub></b>	<b>Ge : S : Se</b>	
Dépôt 1	21 : 43 : 36	Non
<b>Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub></b>	<b>Ge : As : Se</b>	
Dépôt 1	-	Non

Tableau II.1: Caractéristiques des dépôts réalisés par évaporation thermique : les films minces obtenus sont la plupart du temps non adhérents au substrat ; leur composition est éloignée de celle du matériau de départ et non reproductible d'un dépôt à l'autre.

classique de la bande adhésive). La composition était par ailleurs très éloignée de celle de la poudre de départ, comme le montre le tableau II.1, mais surtout obtenue de manière non reproductible, ce qui n'était pas de très bonne augure pour la maîtrise des propriétés optiques. Cette difficulté à maîtriser les caractéristiques des couches obtenues par évaporation a été attribuée au manque de fiabilité de notre bâti, le contrôle de l'intensité du courant appliqué étant très difficile.

Dans ces conditions et compte tenu des contraintes imposées par une application optique future, cette méthode a été abandonnée au profit de la pulvérisation cathodique radio-fréquence.

## II.2 La pulvérisation cathodique radiofréquence

### II.2.a Choix des compositions

Les critères dont nous avons tenu compte pour choisir les matériaux ont été :

- ▷ un *domaine de transmission* large, incluant le domaine du moyen IR, voire du lointain IR ;
- ▷ de bonnes *stabilités chimique et thermique* ;
- ▷ des *indices de réfraction* élevés : aux alentours de 2,5 à 1,55  $\mu\text{m}$  ;
- ▷ la *disponibilité commerciale* des matériaux sous la forme de cibles de pulvérisation cathodique radio-fréquence.

Les matériaux retenus ont les compositions suivantes :  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Leurs températures de transition vitreuse, leurs domaines de transmission et leurs indices de réfraction mesurés à 1,55 microns sont donnés dans le tableau II.2.

	$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$	$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	$\text{As}_2\text{S}_3$
$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	362	278	180
$T$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,7-14	0,9-14	0,4-8
$n_{1,55}$	2,55	2,63	2,44

Tableau II.2: Températures de transition vitreuse  $T_g$ , domaines de transmission  $T$  et indices de réfraction  $n_{1,55}$  à  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  des verres chalcogénures  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

## II.2.b Choix des paramètres de dépôt

De nombreux paramètres peuvent intervenir sur la qualité des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique : la *pression du gaz*, sa *nature*, la *puissance radio-fréquence* appliquée, la *tension d'autopolarisation*, la *géométrie du substrat*, la *distance inter-électrodes*, etc. Nous allons présenter dans ce paragraphe les paramètres de dépôt, que nous avons optimisés pour réaliser les couches minces chalcogénures.

**Distance cible - substrat.** Cette distance influe directement sur la vitesse de dépôt :

*elle a été fixée pour tous les dépôts à une distance de 5 centimètres environ.*

L'utilisation d'une distance cible-substrat plus réduite augmente en effet de façon considérable les défauts de surface des couches obtenues. D'autre part, l'utilisation d'une distance plus grande diminue de manière trop importante la vitesse de dépôt.

**Puissance appliquée à la cible.** La puissance radio-fréquence appliquée influe directement sur la vitesse de dépôt (voir figure II.1).

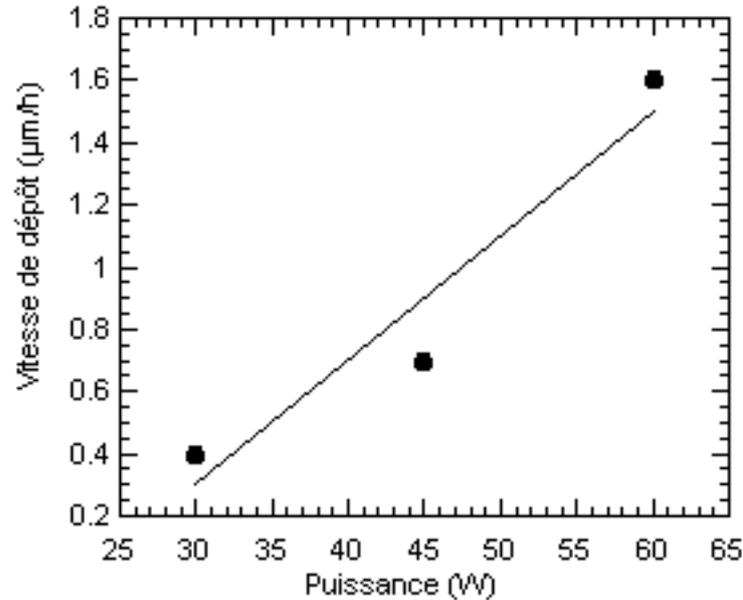


Figure II.1: Dépendance de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée à la cible pour  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ .

Les verres chalcogénures présentant une faible conductivité électrique, ils se comportent pendant les dépôts comme des condensateurs accumulant les charges électriques. Lorsqu'on utilise une puissance trop élevée cette accumulation de charge est telle que la cible peut se briser. Il existe donc, dans notre cas, une limite maximale à la puissance appliquée. En pratique, on ne peut pas dépasser sans risques une puissance de  $1,5 \text{ watts} \times \text{cm}^{-2}$ . Cette limite est déjà signalée dans la littérature [90] pour le dépôt de couches minces chalcogénures. Après quelques essais réalisés à des puissances plus élevées, nos cibles se sont brisées ce que nous a amenés à choisir de puissances de travail inférieure à 30 watts.

*Pour notre part nous avons utilisé des puissances variant de 20 à 30 watts.*

**Pression d'argon.** Avant chaque dépôt une pression de  $2 \times 10^{-4}$  Pa a été établie dans l'enceinte. Pour arriver à amorcer le plasma dans l'enceinte, il est nécessaire de se situer dans un domaine de pression compris  $10^{-1}$  et 20 Pa. Entre ces deux valeurs, la vitesse de dépôt augmente avec la pression, passe par un maximum et ensuite

diminue avec l'augmentation de la pression. Pour les pressions les plus élevées, il y a dans l'enceinte un nombre très grand d'ions argon, et donc un nombre important de collisions ce qui réduit considérablement le libre parcours moyen des particules, et, par conséquent, la vitesse de dépôt sur le substrat. Pour les pressions les plus faibles, il y a un nombre très faible d'ions argon qui viennent frapper la cible, ce qui se traduit par un nombre réduit d'atomes expulsés de celle-ci, et donc par une vitesse de dépôt réduite [102].

*La pression d'argon dans l'enceinte a été utilisée pour modifier la vitesse de dépôt des films. Cette pression a été modifiée par le biais du débit d'argon envoyé dans l'enceinte. Des pressions de 5 Pa et 15 Pa ont été utilisées.*

**Temps de décapage.** Pour les cibles multicomposants, avant de commencer le dépôt proprement dit, il est nécessaire d'effectuer un "décapage" de la cible (voir Annexe A) afin d'arriver à un équilibre de composition dans l'enceinte.

*Avant chaque dépôt, un décapage de 120 minutes [90, 92] a, par conséquent, été effectué.*

**Polissage de la cible.** Comme nous le verrons par la suite, les dépôts successifs conduisent à la détérioration de la cible en surface et à une évolution de la composition de surface.

*Nous avons donc procédé à un polissage de la cible avant chaque dépôt, afin de revenir aux mêmes paramètres.*

**Substrats.** *Les couches minces obtenues par pulvérisation cathodique ont été déposées sur des substrats en silicium, mais également sur des lames de verre.*

# III

## La caractérisation des couches minces chalcogénures

Nous allons présenter dans ce paragraphe les caractéristiques des couches que nous avons réalisées par pulvérisation cathodique. Après avoir discuté de leurs caractéristiques générales, nous aborderons le problème de l'homogénéité des couches ainsi que de la reproductibilité des dépôts.

### III.1 Caractéristiques générales

**Épaisseur.** L'épaisseur des couches obtenues a été mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak 3 Veeco (résolution verticale : 10 nm, résolution horizontale : 2000 points/balayage, sensibilité verticale : 10 nm). Nous avons déposé des couches de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$  dont les épaisseurs sont comprises entre 50 nm et 5  $\mu\text{m}$ .

**Adhérence.** L'adhérence des films minces aux substrats est un paramètre primordial pour n'importe quel type d'application. Nous l'avons testée sur nos couches par le test classique de la bande adhésive. Indépendamment de la nature du substrat ou de la composition ( $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ou  $\text{As}_2\text{S}_3$ ), l'adhérence des films déposés s'est avérée satisfaisante.

**Structure.** Les diffractogrammes des couches préparées ont été réalisées avec un diffractomètre de marque Seifert et en utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre. Ils ont confirmé la nature amorphe des couches.

## III.2 Morphologie

La qualité des composants pour l'optique intégrée est influencée de manière critique par la morphologie des couches minces utilisées. La rugosité des films est un paramètre important, car elle peut induire des pertes plus ou moins grandes par diffusion de la lumière. La morphologie des films a été étudiée par microscopie à force atomique AFM (voir Annexe D) à l'aide d'un appareil Dimension3000 (Digital Instruments). Toutes les mesures ont été effectuées en "tapping mode" sur des surfaces de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

Comme on peut le voir sur la figure III.1, les films  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  présentent la structure colonnaire caractéristique pour des couches minces diélectriques obtenues par pulvérisation cathodique [103]. La formation des colonnes est due à la faible mobilité de surface des atomes qui viennent s'y déposer. Au fur et à mesure du dépôt, suite à la directionnalité du flux, il intervient un phénomène d'écran qui favorise le dépôt de ces espèces sur les colonnes qui ont commencé leur croissance. À côté de ces colonnes se forment des espaces "sombres", vides, qui à leur tour augmentent avec la durée du dépôt.

Les images AFM des couches minces  $\text{As}_2\text{S}_3$ , contrairement aux images AFM des couches minces  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  ou  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ , ne mettent pas en évidence une structure colonnaire. Ce fait est en accord avec les résultats obtenus par Harshavardhan *et al.* [104]. Une image MEB (microscope JEOL 6300F) de la section d'une couche  $\text{As}_2\text{S}_3$  confirme l'absence de colonnes (voir figure III.2). Si aucune explication avérée ne peut être avancée, peut être pouvons nous corréler cette caractéristique à la faible température de transition vitreuse de  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $T_g \approx 180^\circ\text{C}$ ), température permettant probablement un recuit des couches pendant leur dépôt.

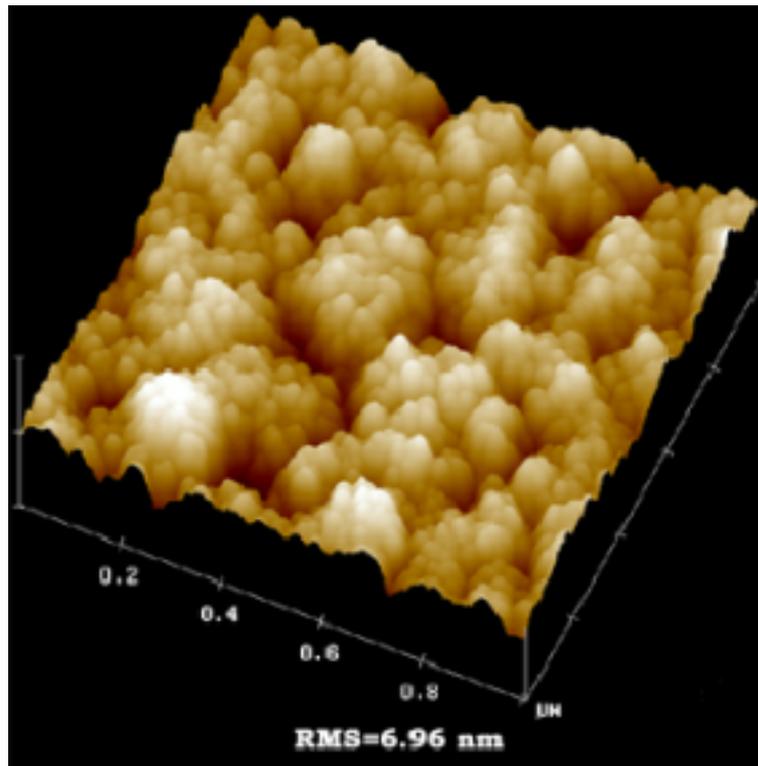


Figure III.1: Image AFM d'une couches mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  de  $2,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, mettant en évidence la structure colonnaire.

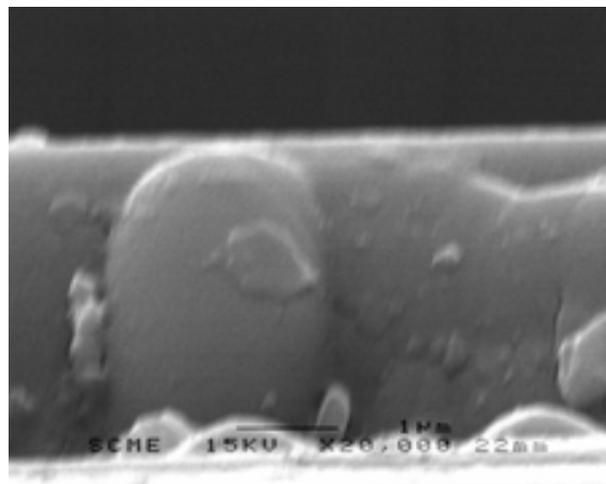


Figure III.2: Image MEB de la tranche d'une couche  $\text{As}_2\text{S}_3$  (épaisseur  $e=2,7 \mu\text{m}$ ). On peut remarquer l'absence d'une structure colonnaire.

L'épaisseur de la couche est un paramètre qui a une influence très importante sur la rugosité. En effet la rugosité augmente fortement lorsque l'épaisseur de la couche

augmente, comme on peut le voir sur les figures III.3, III.4 et III.5.

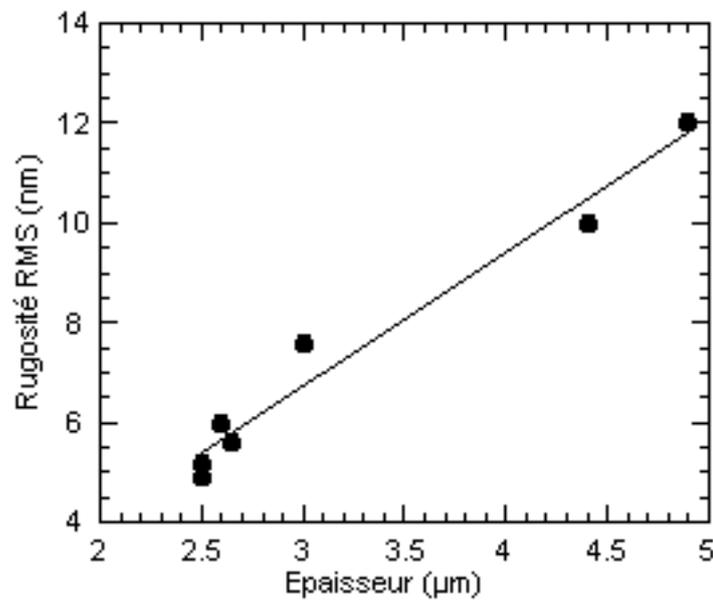


Figure III.3: Évolution de la rugosité des couches minces  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  en fonction de leur épaisseur.

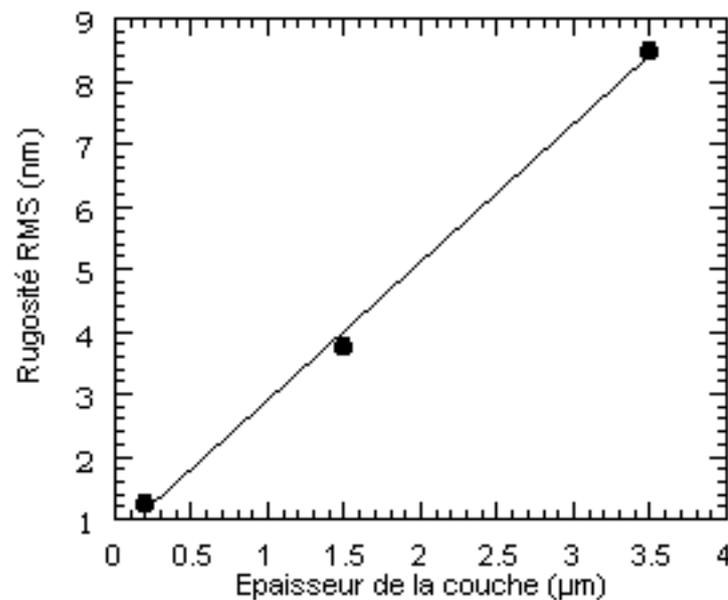


Figure III.4: Évolution de la rugosité des couches minces  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  en fonction de leur épaisseur.

Cette variation s'explique aisément par la structure colonnaire, les colonnes al-

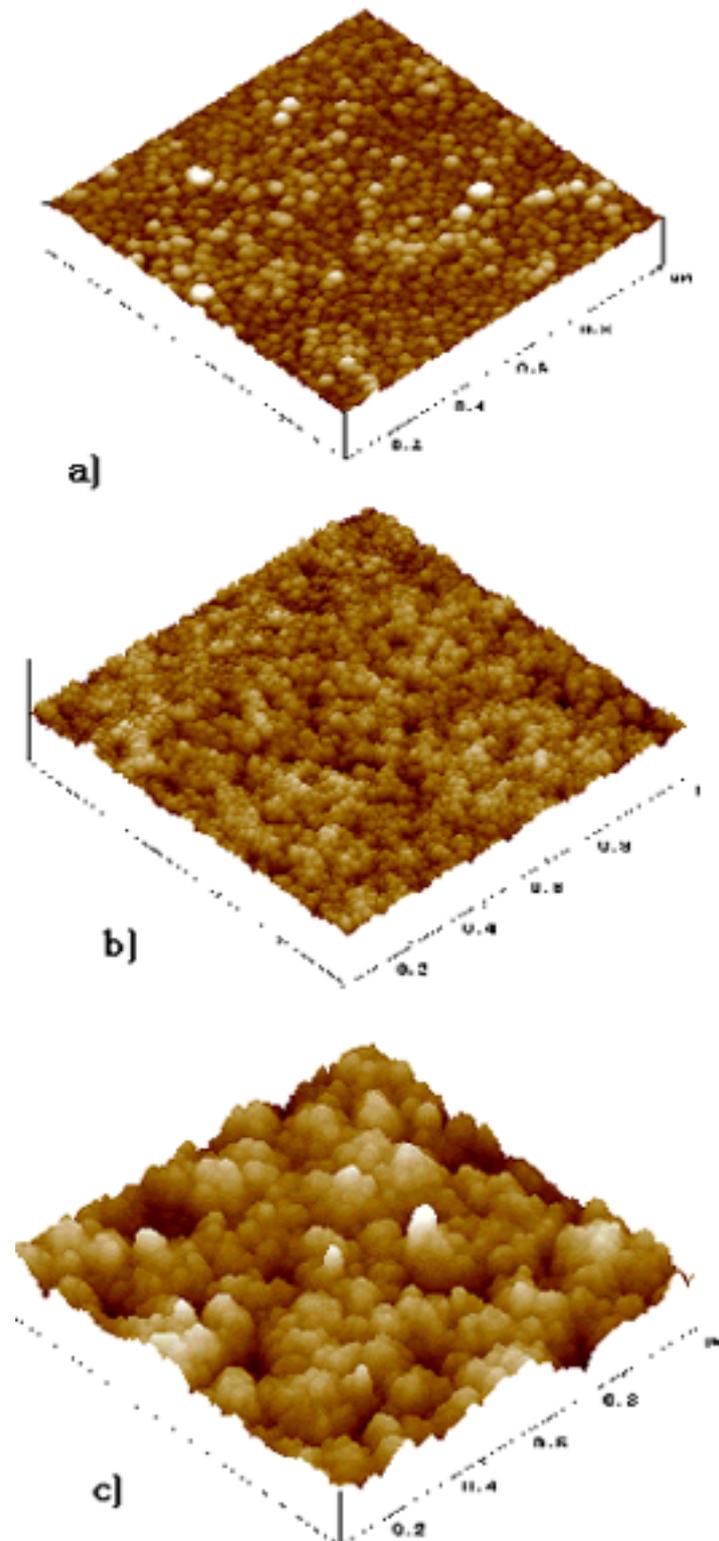


Figure III.5: Images AFM de trois couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  déposées dans des conditions identiques mais dont l'épaisseur diffère. a)  $e = 0,2 \mu\text{m}$ , rugosité 1,1 nm ; b)  $e = 1,36 \mu\text{m}$ , rugosité 1,9 nm et c)  $e = 2,18 \mu\text{m}$ , rugosité 6,3 nm.

lant croissant vont en effet imposer une rugosité grandissante. Cela est dû aux effets d'ombrage qui s'accroissent avec l'épaisseur des films.

Comme la densité de la puissance spectrale PSD est liée étroitement à la quantité et à la distribution de lumière diffusée par une surface, ce type d'analyse est intéressant pour les surfaces optiques. Elle offre par ailleurs (voir l'annexe D), des informations non seulement sur la déviation en hauteur du profil de rugosité, mais aussi sur sa distribution latérale.

Sur la figure III.6, où est présentée la courbe PSD d'une couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, on peut voir deux ruptures de pente, ce qui implique l'existence de deux longueurs de corrélation spatiale pour la surface analysée, à savoir une (200 nm) à basse fréquence et l'autre (20 nm), à haute fréquence. La lumière diffusée à basse fréquence (grandes longueurs d'onde) correspond à des formations de grande taille; celle diffusée à haute fréquence correspond aux formations de petite taille.

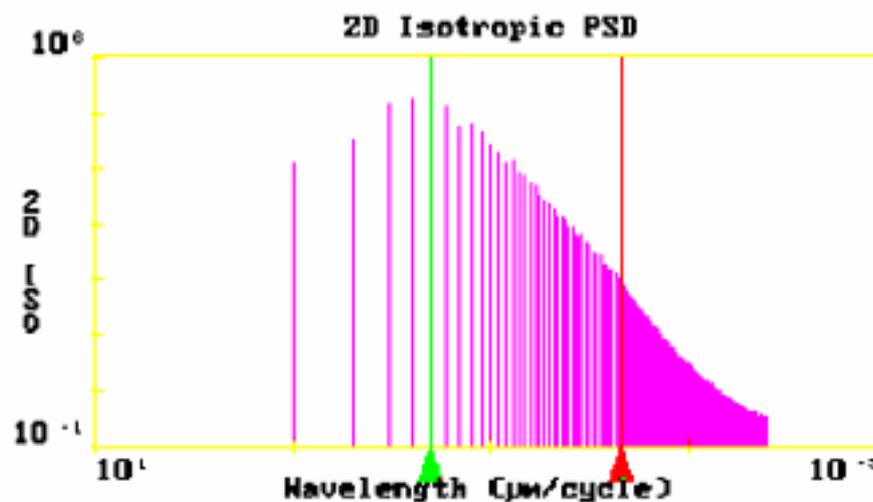


Figure III.6: Courbes de densité de puissance spectrale d'une couche mince  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur.

La courbe peut donc s'expliquer par une surface qui développe des colonnes de diamètre approximatif de 20 nm qui se regroupent ensuite en amas de colonnes, de diamètre d'environ 200 nm. Il a été observé que si la taille des colonnes reste relativement

constante, la taille des amas augmente avec l'épaisseur des couches, jusqu'à environ 250 nm pour des couches de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### III.3 Composition chimique

Les résultats bibliographiques indiquent qu'une modification de quelques pourcents de la composition chimique entraîne des changements non négligeables des propriétés optiques [69, 105–108]. Nous nous sommes donc attachés à vérifier la reproductibilité de la composition chimique des couches minces déposées.

#### III.3.a Résultats

Pour évaluer la reproductibilité des dépôts au cours du temps, une série de 5 dépôts successifs de composition théorique  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  a été effectuée dans les mêmes conditions de puissance (30 watts) et de pression (5 Pa). Dans ce cas, entre deux dépôts successifs aucun décapage n'a été effectué et la cible n'a pas été polie.

Les résultats des analyses chimiques par microsonde de Castaing (WDS), à l'aide d'un appareil Cameca SX100, sont listés dans le tableau III.1 où les compositions des 5 films sont comparées entre elles et avec celle de la cible après les 5 dépôts :

DEPOT	Ge	As	Se
<b>Composition théorique</b>	33	12	55
<b>Dépôt 1</b>	28,2	11,5	60,3
<b>Dépôt 2</b>	28,5	12,2	59,3
<b>Dépôt 3</b>	29,7	12,1	58,2
<b>Dépôt 4</b>	29,6	12	58,6
<b>Dépôt 5</b>	31,1	12,2	56,7

Tableau III.1: Compositions des couches Ge-As-Se obtenues au cours de 5 dépôts successifs comparées à la composition théorique de la cible de pulvérisation cathodique.

On constate tout d'abord que la composition des couches est assez éloignée de la composition théorique de la cible et qu'elle évolue d'un dépôt à l'autre. Pour illustrer

cette évolution les courbes qui relient la concentration en éléments au numéro du dépôt ont été tracées sur la figure III.7. On remarque qu'au fur et à mesure des dépôts, les films s'enrichissent en germanium, tandis qu'ils s'appauvrissent en sélénium. Le pourcentage d'arsenic reste quant à lui à peu près constant.

Par ailleurs, comme on peut le voir sur la micrographie III.8, la surface de la cible après les 5 dépôts présente une forêt de cônes. L'évolution de la composition des couches et l'état de surface de la cibles sont tous les deux caractéristiques de rendements de pulvérisation différents pour les éléments constitutifs de la cible [103].

Pour obtenir des résultats reproductibles et éviter des évolutions en composition importantes ( $> 3\%$  atomique après 5 dépôts), deux mesures ont été prises :

- ▷ effectuer un décapage long de la cible avant le dépôt ; ce décapage a été optimisé à 120 minutes.
- ▷ effectuer une rectification de la cible par simple polissage de la surface ; cette rectification a, par la suite, été systématiquement réalisée avant chaque dépôt.

Les couches obtenues dans ces conditions optimisées ont des compositions chimiques quasiment identiques :  $\text{Ge}_{26\pm 0,7}\text{Sb}_{12,2\pm 0,7}\text{Se}_{61,8\pm 0,6}$ ,  $\text{Ge}_{29\pm 0,8}\text{As}_{12,2\pm 0,4}\text{Se}_{58,3\pm 0,7}$ ,  $\text{As}_{49\pm 0,3}\text{S}_{51\pm 0,3}$ , soit une fluctuation de  $1\%$  atomique maximum.

### III.3.b Modèles théoriques

Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer la dépendance des différentes propriétés physiques des verres chalcogénures en fonction de leur composition. Du point de vue de l'arrangement des liaisons chimiques deux modèles ont été proposés : *Ordered Bond Network Model (OBNM)* et *Random Bond Network Model (RBNM)*.

1. *Ordered Bond Network Model* [109] : ce modèle suggère que la formation des liaisons hétéropolaires est favorisée par rapport aux liaisons homopolaires, les liaisons se formant dans l'ordre décroissant de leur énergie, chaque atome étant

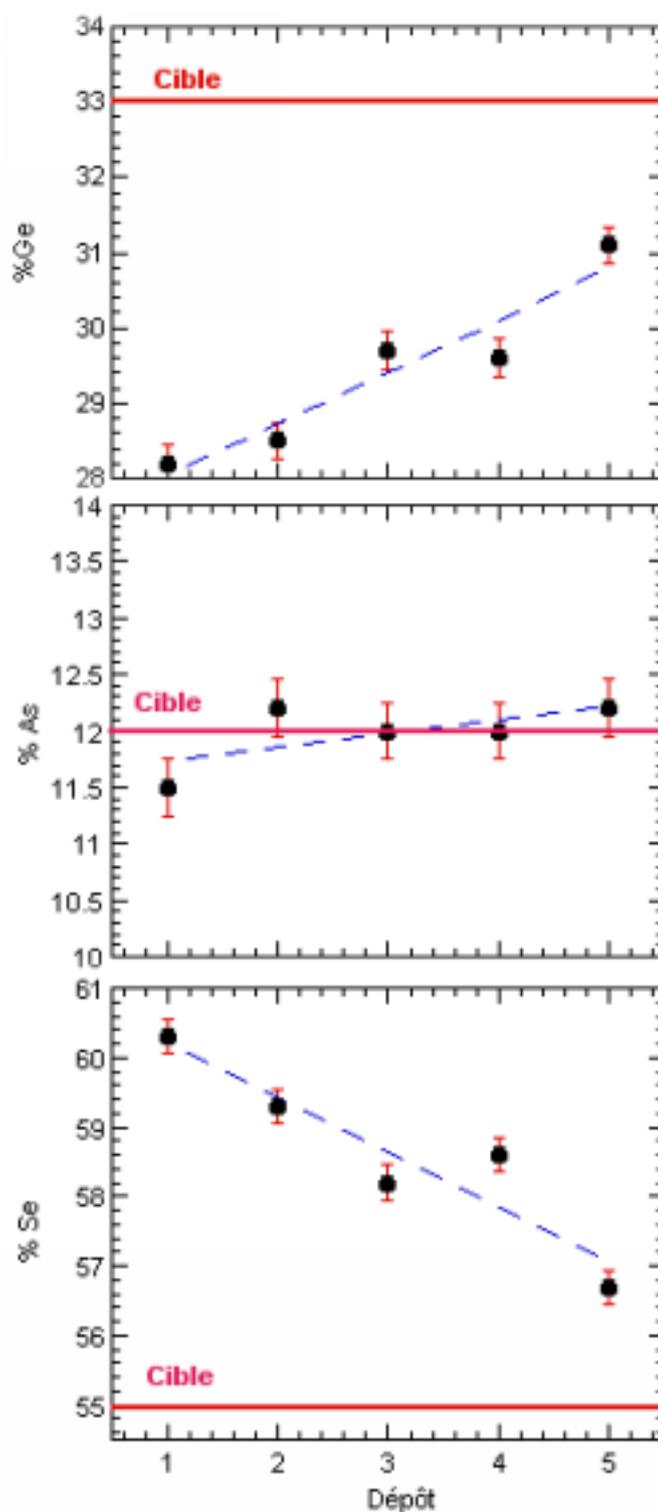


Figure III.7: Évolution de la teneur en arsenic, germanium et sélénium dans les couches minces Ge-As-Se, obtenues au cours de 5 dépôts successifs. La composition théorique de la cible est indiquée en rouge.

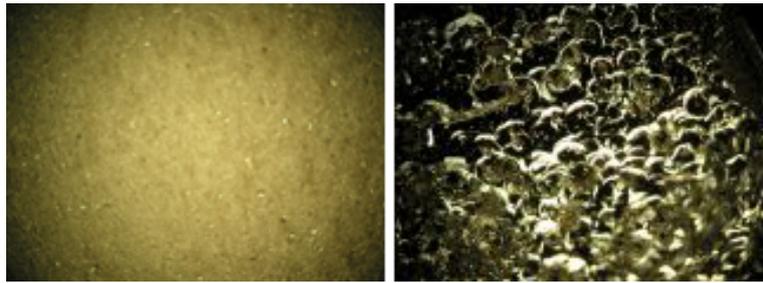


Figure III.8: Micrographies de la surface de la cible de pulvérisation cathodique radio-fréquence : à gauche, avant utilisation ; à droite, après avoir été utilisée au cours de 5 dépôts. On observe dans le deuxième cas la présence d'une "forêt de cônes"

alors coordonné par  $(8-n)$  atomes ( $n$  est le nombre d'électrons de valence). Le verre est constitué des unités structurales des composants chimiques les plus stables du système. Dans ce cas, l'évolution des propriétés présente des maxima ou des changements de pente aux points correspondants aux composés stœchiométriques (c'est à dire ceux qui ne contiennent que des liaisons hétéropolaires). Il existe alors des seuils chimiques dans le système. Dans ce modèle on néglige les liaisons pendantes et autres défauts de valence.

Pour déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau étudié, on peut, conformément à Tichy et Tichà [110], utiliser le paramètre  $r$ , défini comme le rapport entre le nombre de liaisons covalentes possibles pour les atomes chalcogènes et le nombre de liaisons possibles pour les atomes non chalcogènes.

$$r = \frac{2z(Se)}{4x(Ge) + 3y(Sb, As)} \quad (\text{III.1})$$

où  $x, y, z$  sont les fractions atomiques du Ge, As, Se.

Les situations suivantes peuvent apparaître :

- ▷ pour  $r=1$  le système est à composition stœchiométrique et seules des liaisons hétéropolaires sont présentes ;
- ▷ pour  $r>1$ , le système est enrichi en élément chalcogène : des liaisons hétéropolaires, mais aussi chalcogène-chalcogène sont présentes ;
- ▷ pour  $r<1$ , le système est appauvri en chalcogène et seules des liaisons hétéro-

polaires et métal-métal sont présentes.

Dans le cas des couches étudiées  $r$  prend des valeurs sub-unitaires ( $0,75 \pm 0,02$  pour  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $0,88 \pm 0,02$  pour  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ), ce qui indique que les couches sont déficientes en élément chalcogène, et donc que les liaisons Se-Se sont exclues.

Les énergies de chacune des liaisons présentes dans les couches peuvent être calculées à partir de la relation de Pauling [111] :

$$E_{A-B} = 0,5(E_{A-A} + E_{B-B}) + 30(X_A - X_B)^2 \quad (\text{III.2})$$

où  $E_{A-A}$  et  $E_{B-B}$  sont les énergies des liaisons homopolaires et  $X_A$ ,  $X_B$  sont les électronégativités Pauling des atomes A et B. Avec  $X_{\text{Ge}} = 2,01$ ,  $X_{\text{Se}} = 2,55$ ,  $X_{\text{As}} = 2,18$ ,  $X_{\text{Sb}} = 2,05$ ,  $E_{\text{Ge-Ge}} = 37,6$  kcal/mole,  $E_{\text{Se-Se}} = 44$  kcal/mole,  $E_{\text{As-As}} = 32,1$  kcal/mole et  $E_{\text{Sb-Sb}} = 30,2$  kcal/mole, on obtient pour les liaisons hétéropolaires possibles dans nos 2 couches les valeurs suivantes :  $E_{\text{Ge-Se}} = 49,4$  kcal/mole,  $E_{\text{Sb-Se}} = 43,9$  kcal/mole,  $E_{\text{As-Se}} = 41,7$  kcal/mole,  $E_{\text{Ge-As}} = 35,6$  kcal/mole,  $E_{\text{Ge-Sb}} = 31,6$  kcal/mole.

L'application du modèle des liaisons ordonnées (OBNM) implique donc la formation en priorité des liaisons Ge-Se, plus énergétiques, pour donner des tétraèdres  $\text{GeSe}_4$ . Ensuite, le sélénium restant va se lier avec Sb (ou As) pour donner des unités pyramidales  $\text{Sb}(\text{As})_2\text{Se}_3$ . La présence de ces formations structurales a déjà été confirmée par IR [112], Raman [66] ou par XPS [68].

Dans notre cas, les calculs donnent une énergie moyenne de liaison  $\langle E \rangle$  comprise entre 2,02 et 2,1 eV.

2. **Random Bond Network Model (RBNM)** [113] : dans ce modèle la distribution des différents types de liaisons est statistique et déterminée par la proportion d'un atome  $i$  et son nombre de coordination. L'énergie des liaisons n'influence pas la statistique. Ce modèle est valable dans le cas des films fraîchement évaporés pour lesquels l'ordre chimique est très réduit.

Dans ce cas, l'énergie moyenne de liaison dans le matériau peut être estimée à

partir de l'enthalpie moyenne d'atomisation selon la relation [114] :

$$\bar{H}_s = X_{Ge} \times H_s^{Ge} + X_{As,Sb} \times H_s^{As,Sb} + X_{Se} \times H_s^{Se} \quad (\text{III.3})$$

où  $H_s^{Ge} = 372 \text{ kJ} \times \text{mole}^{-1}$ ,  $H_s^{As} = 303 \text{ kJ} \times \text{mole}^{-1}$ ,  $H_s^{Sb} = 262 \text{ kJ} \times \text{mole}^{-1}$  et  $H_s^{Se} = 227,1 \text{ kJ} \times \text{mole}^{-1}$  sont les enthalpies d'atomisation de Ge, As, Sb et Se, et  $X_{Ge}$ ,  $X_{As}$ ,  $X_{Sb}$ ,  $X_{Se}$  sont leurs fractions atomiques.

Dans ce cas l'énergie calculée pour les couches préparées au cours de notre travail est  $\approx 3,11 \text{ eV}$  pour  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\approx 3,04 \text{ eV}$  pour  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ . Elle reste constante dans la fourchette des incertitudes liées aux approximations de calcul. A côté des modèles OBNM et RBNM il existe des modèles topologiques, basés sur des considérations structurales.

3. *Modèle des contraintes* [115] : dans ce modèle les propriétés physiques peuvent être discutées en terme de nombre moyen de coordination  $Z$ , indépendant de la nature des éléments chimiques. Le nombre moyen de coordination peut être obtenu à partir des nombres de coordination des éléments (Ge : 4, Sb : 3, As : 3, Se : 2) et de leur fraction atomique ( $\text{Ge}_x\text{Sb}_y(\text{As})_z\text{Se}_z$ , avec  $x+y+z=1$ ).

$$Z = 4x(\text{Ge}) + 3y(\text{Sb}, \text{As}) + 2z(\text{Se}) \quad (\text{III.4})$$

En mettant en équation le nombre de contraintes et celui des degrés de libertés, on obtient pour le verre le plus stable le nombre de coordination  $Z \approx 2,4$ . A cette valeur de  $Z$  le réseau du verre passe d'un modèle élastique à un modèle rigide.

4. *Modèle de la transition structurale* [116] : Par extension du modèle précédant, en considérant non seulement l'ordre à courte distance mais aussi à moyenne distance, Tanaka [116] a observé un autre seuil à  $Z \approx 2,67$ , où le verre passe d'une structure 2D en couche à une structure 3D. En guise de remarque, dans le cas des couches que nous avons étudiées, le nombre de coordination moyen  $Z$  se situe aux alentours de 2,7 pour les couches  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et 2,63 pour les couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ , d'où on déduit facilement l'importance que joue la reproductibilité des dépôts.

On peut trouver dans la littérature de très nombreux travaux qui s'appuient sur les modèles précédents et relatent de changements clairs des propriétés optiques lorsque la composition du matériau change. Nous en citerons quelques-uns.

Ainsi dans le système  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_x\text{Se}_{80-x}$  Nikolic *et al.* [106] ont démontré que l'énergie du gap optique diminuait lorsque le pourcentage en antimoine augmentait au détriment du pourcentage en sélénium. Une variation d'approximativement 0,4 eV est observée pour une variation de x comprise entre 0 et 20% atomiques. Abu-Sehly *et al.* [69] ont étudié des couches minces de même composition  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_x\text{Se}_{80-x}$  (où x variait de 5 à 15). Des mesures de transmission ont été réalisées sur ces couches obtenues par évaporation thermique. Les variations du gap optique de 0,4 eV ont pu être expliquées dans le cadre du modèle OBNM. Ce même modèle a été utilisé par Fouad [117] pour discuter les propriétés de verres  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{25-x}\text{Se}_{75}$  (x varie entre 1 et 20).

La même approche a été utilisée par Abd El-Rahman *et al.* [65] pour expliquer la diminution du gap lorsque le pourcentage en Se augmente dans des couches minces  $\text{Ge}_x\text{As}_{25-x}\text{Se}_{75-x}$  (x=35-45) et par Arsova [107] pour l'étude du gap des couches  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  (x=0-40).

D'autres auteurs se sont plutôt appuyés sur le modèle RBNM. Ainsi, Tichy *et al.* [114] ont employé ce modèle pour démontrer que les propriétés optiques des couches Ge-Sb-S dépendaient non seulement de la composition chimique mais aussi de la distribution des liaisons chimiques. Plus tard, la même équipe [118] a utilisé cette approche pour des verres du système  $\text{Ge}_{40-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{60}$  (x=0-28).

Quant aux études faisant intervenir la topologie, elles sont très nombreuses. Nous allons citer quelques exemples. Srinivasan *et al.* [108] ont étudié la variation du gap optique en fonction du nombre moyen de coordination dans le système Ge-Sb-Se. Ils trouvent une valeur maximale du gap pour un nombre de coordination moyen  $Z=2,6$  dans le cas des verres  $\text{Ge}_x\text{Sb}_5\text{Se}_{95-x}$  (x=12,5-35) et  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$  (x=12,5-32,5). Quand le pourcentage en Ge augmente, Z augmente ainsi que le nombre de liaisons Ge-Se et donc l'énergie de liaison moyenne du système. Le point d'inflexion obtenu à 2,6

correspondrait à un passage d'une structure 2D vers une structure 3D. Pour les compositions plus riches en antimoine, la valeur du gap est plus petite à cause de la valeur plus faible de l'énergie des liaisons impliquant l'antimoine. Dans le système  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$  ( $x=22,5-32,5$ ), selon Wakkad [119, 120] le gap d'énergie présente un point de minimum à  $x=25$ , qui ne peut être expliqué par le modèle OBNM, mais qui est en accord avec le modèle topologique, qui prédit un passage d'une structure 2D à une structure 3D en ce point. La valeur de ce seuil topologique diffère en fonction de la composition du système. Par exemple il est de 2,6 pour des verres des systèmes  $\text{Ge}_x\text{Sb}_5\text{Se}_{95-x}$  et  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$  [108]. Pamukchieva *et al.* [121] ont rapporté un changement de pente dans la variation du gap optique et de l'indice de réfraction, aux alentours de  $Z=2,67$  pour des verres appartenant au système  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$  (avec  $x=15-35$ ). Dans ce système vitreux, l'augmentation de  $Z$  avec l'augmentation du pourcentage en Ge implique une augmentation des liaisons Ge-Se et donc une augmentation de l'énergie moyenne du système et donc du gap.

Skordeva et Arsova ([105]) ont trouvé la présence d'un seuil topologique à  $Z=2,67$  pour des échantillons massifs ainsi que pour les couches minces  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  et  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$  ( $x=5-35$ ), seuil qui influence le comportement de la variation du gap optique. Ce type de comportement a été considéré comme induit par le passage d'une structure lamellaire 2D pour  $Z<2,67$  à un réseau 3D pour  $Z>2,67$ .

En conclusion, tous ces travaux montrent qu'une variation de quelques pourcents atomiques en l'un ou l'autre des constituants entraîne des modifications de propriétés optiques. Il est donc clair que le travail d'optimisation pour obtenir des couches de composition reproductible était indispensable puisqu'une dérive de plus de 3% atomique était observée après seulement 5 dépôts. Par contre, après optimisation, on peut penser que la faible fluctuation de composition des couches ( $< 1\%$  atomique) ne devrait pas induire de modifications notables des propriétés optiques.

## III.4 Optique

Dans un premier temps, nous avons vérifié par mesures de gap optique et d'indice de réfraction que les couches minces déposées dans les conditions (optimisées) identiques présentaient les mêmes propriétés optiques. Dans un deuxième temps, nous avons envisagé d'évaluer l'influence de l'épaisseur des couches sur ces mêmes propriétés.

### III.4.a Analyse des courbes de transmission

Nous avons analysé les spectres de transmission de quatre couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  obtenues dans des conditions identiques, mais dont l'épaisseur varie de façon importante ( $0,2 \mu\text{m}$ ,  $1,8 \mu\text{m}$ ,  $3,2 \mu\text{m}$  et  $4,9 \mu\text{m}$ ). A partir de ces spectres nous avons calculé deux paramètres optiques caractéristiques des couches : le gap optique et le paramètre  $E_e$  qui donne une évaluation de la largeur des queues de bande (modèle de Tauc). Le gap optique, ou seuil de transmission du verre, est atteint lorsque l'énergie des photons de l'onde excitatrice permet la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

A partir des courbes de transmission on peut remonter au coefficient d'absorption à l'aide de la relation de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{III.5})$$

Le coefficient d'absorption est déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{x} \text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{x} \text{Ln} \left( \frac{100}{\%T} \right) \quad (\text{III.6})$$

où  $I$  est l'intensité du faisceau transmis,  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $\alpha$  le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $x$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\%T = 100(I/I_0)$  le pourcentage de transmission.

Selon Tauc [122] il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

- ▷ la *zone de faible absorption*, induite par les défauts et les impuretés ;
- ▷ la *région exponentielle* ( $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau vitreux ;
- ▷ et la *zone de forte absorption*, qui détermine le gap optique.

Dans la **région de forte absorption** ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), impliquant les transitions optiques entre la bande de valence et celle de conduction,  $\alpha$  est régi par la relation de Tauc :

$$\alpha(\omega) = \beta \frac{(\hbar\omega - E_{opt})^M}{\hbar\omega} \quad (\text{III.7})$$

$\beta$  est une constante qui dépend de la probabilité de transition,  $\omega$  est la fréquence angulaire du photon incident,  $E_{opt}$  est le gap optique et M un nombre qui caractérise le processus de transition. En général pour les verres chalcogénures M est égal à 2, ce qui correspond à des transitions indirectes.

Le gap optique pour les différentes couches peut être obtenu en traçant  $\sqrt{\alpha\hbar\omega} = f(\hbar\omega)$ , comme montré sur la figure III.9. La linéarité obtenue pour M=2 confirme que les transitions sont de nature indirecte. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes on obtient la valeur du gap optique. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III.2.

Dans la **zone exponentielle** le coefficient d'absorption est gouverné par la relation d'Urbach :

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_e}\right) \quad (\text{III.8})$$

$\alpha_0$  est une constante,  $\omega$  est la fréquence angulaire du photon incident,  $E_e$  est un paramètre qui représente la largeur des queues de bandes des états localisés dans le gap,

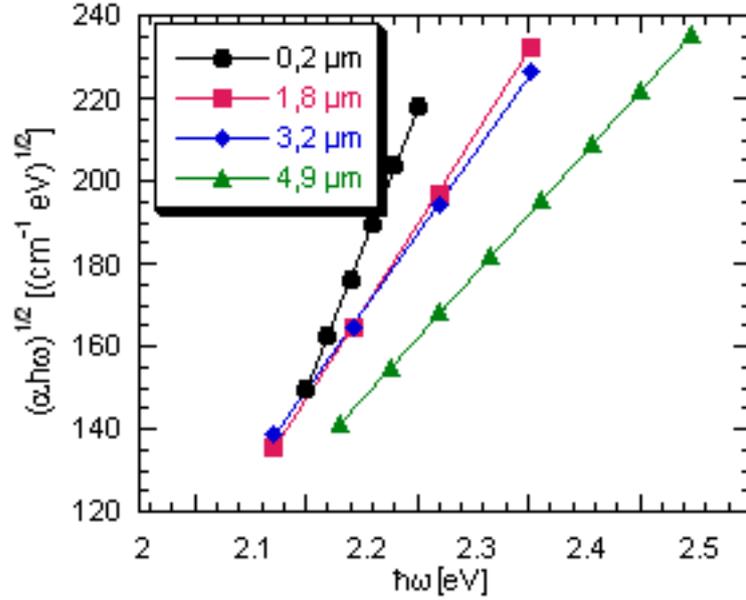


Figure III.9: Courbes  $\sqrt{\alpha \hbar \omega} = f(\hbar \omega)$  pour des couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseur différente. Ces courbes permettent le calcul du gap optique en utilisant la relation du Tauc. La linéarité de la courbe pour  $M=2$  montre que les transitions indirectes sont le mécanisme responsable de l'absorption optique dans ces films.

donnant ainsi une idée sur le degré d'ordre de la structure. Ce paramètre peut être obtenu en traçant  $\ln(\alpha) = f(\hbar \omega)$ . On obtient ainsi une droite : l'inverse de sa pente nous donne  $E_e$  (voir figure III.10). Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III.2.

$e$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_g$ [eV]	$E_e$ [eV]
0,2	1,84	0,11
1,8	1,75	0,12
3,2	1,70	0,13
4,9	1,65	0,14

Tableau III.2: Caractéristiques optiques (gap optique  $E_g$ , paramètre  $E_e$ ) des couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  de diverses épaisseurs (0,2  $\mu\text{m}$ , 1,8  $\mu\text{m}$ , 3,2  $\mu\text{m}$ , 4,9  $\mu\text{m}$ .)

Les figures III.11 et III.12 présentent les variations du gap optique et du paramètre  $E_e$  avec l'épaisseur. On constate une diminution du gap lorsque l'épaisseur augmente tandis que  $E_e$  augmente avec l'épaisseur des couches.

Si l'on se réfère à la littérature, on constate que quelques travaux font état d'une variation du gap optique en fonction de l'épaisseur de couches minces chalcogénures

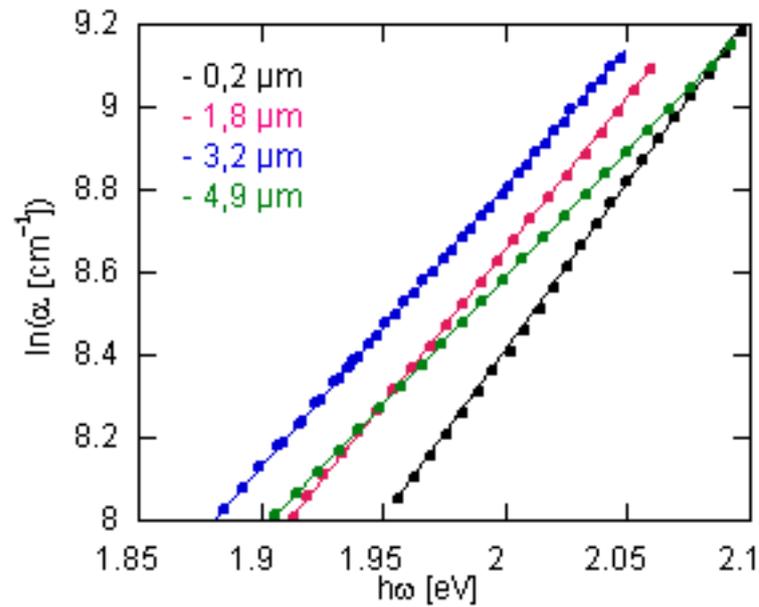


Figure III.10: Courbes  $\ln(\alpha)=f(\hbar\omega)$  pour différentes couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseurs comprises entre 0,2 et 4,9  $\mu\text{m}$ . Ces courbes permettent le calcul du paramètre  $E_e$  en utilisant la relation d'Urbach (équation III.8).

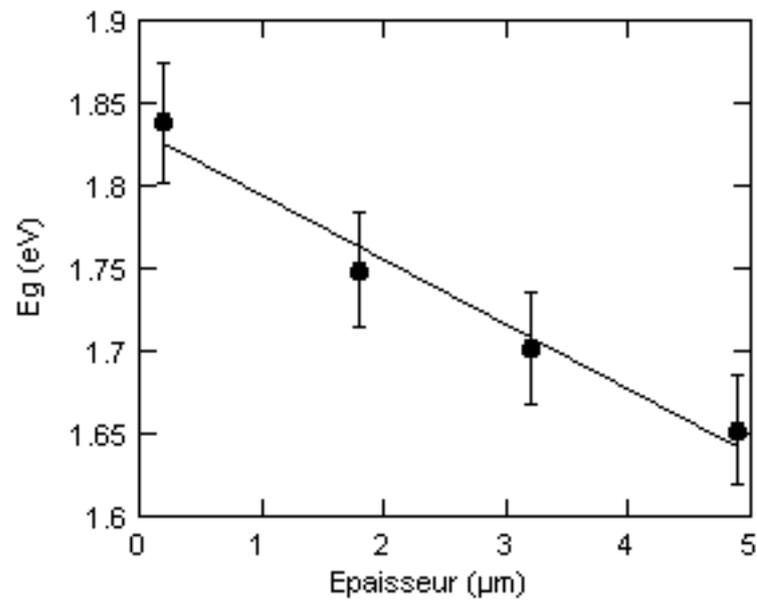


Figure III.11: Variation du gap optique  $E_g$  avec l'épaisseur de la couche pour différentes couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseurs comprises entre 0,2 et 4,9  $\mu\text{m}$ .

[71, 72, 119, 123–125]. Toutes ces études font référence à des couches d'épaisseur réduite ( $e < 400$  nm) obtenues par évaporation thermique. En général, le gap et l'épaisseur

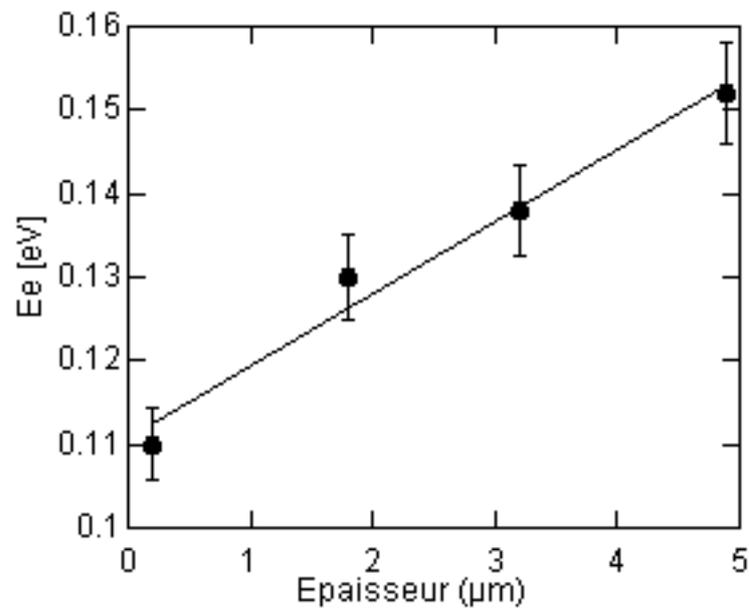


Figure III.12: Variation de  $E_e$  avec l'épaisseur de la couche pour différentes couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseurs comprises entre 0,2 et 4,9  $\mu\text{m}$ .

diminuent simultanément. Cette évolution est expliquée par le fait qu'une densité plus grande de défauts et de liaisons pendantes est attendue dans le cas des couches les plus fines, car la quantité de matière à la surface y est plus réduite, or il est connu qu'une augmentation du degré de désordre et de la concentration en défauts produit une diminution du gap optique [126].

Dans notre cas on remarque que la variation du gap optique est à l'opposé des résultats rapportés dans la littérature. Toutefois, les couches sont ici préparées par pulvérisation cathodique et sont beaucoup plus épaisses (jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ ). Pour expliquer cette variation inverse il faut faire référence à la structure colonnaire des couches.

Nous venons de montrer dans les paragraphes précédents que l'augmentation de l'épaisseur des dépôts induisait une augmentation de la taille des espaces vides autour des colonnes et donc une diminution de la densité de la couche. On peut donc s'attendre que les couches les plus épaisses et donc les moins denses aient le plus grand nombre de défauts et donc un gap diminué.

Les résultats précédents sont en accord avec la variation du paramètre  $E_e$  [127].

Son augmentation avec l'épaisseur montre clairement que les queues de bandes des états localisés sont plus larges indiquant l'augmentation du degré de désordre dans le système.

Notons que Harshavardhan *et al.* [104] avaient déjà remarqué le rôle très important joué par la structure colonnaire. Ces auteurs ont déposé des couches  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  par évaporation sur des substrats faisant un angle variable avec la direction d'évaporation ( $60$  et  $80^\circ$ ). Ils ont obtenu des couches à structure colonnaire. Ils ont montré qu'alors le paramètre  $E_e$ , relié à l'état de désordre augmentait avec l'angle de dépôt et donc avec la taille des colonnes. Une expérience similaire a été réalisée sur des couches  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Dans ce cas les films ne présentaient pas de structure colonnaire (quelque soit l'angle de dépôt) et dans ce cas le paramètre  $E_e$  ne variait pas.

Notre hypothèse est aussi confortée par les résultats de Kuzukawa *et al.* [53], Marquez *et al.* [128] et Shimakawa *et al.* [129]. Dans leurs études les auteurs montrent que le recuit des couches colonnaires de Ge-Se (obtenues par évaporation thermique sous un angle de  $70^\circ$ - $80^\circ$ ) conduit à une densification des couches par effondrement de la structure colonnaire, ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur. Le gap optique des couches recuites est plus grand que celui des couches non recuites. Cela indique clairement une dépendance directe entre le gap optique et la structure plus ou moins densifiée des couches colonnaires. Dans une autre étude, El-Samanoudy et Fadel [124] ont associé l'augmentation de la valeur du gap optique, après recuit des couches, avec l'élimination des pores et le réarrangement des liaisons.

### III.4.b Analyse des mesures d'indice de réfraction

Par la suite, nous avons mesuré les indices de réfraction de plusieurs couches déposées dans des conditions identiques mais d'épaisseurs différentes. Les mesures ont été réalisées par ellipsométrie spectroscopique (UVISEL HR46-JobinYvon) dans un domaine compris entre  $0,6$  et  $1,6 \mu\text{m}$ . Pour des mesures à  $1,55 \mu\text{m}$  dans le cas de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , nous avons trouvé des valeurs allant de  $2,25$  (pour une couche de  $0,1 \mu\text{m}$

d'épaisseur) à 2,05 (pour une couche de 5  $\mu\text{m}$ ), alors que le verre massif a un indice de 2,55. Dans le cas de  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ , les valeurs vont de 2,34 (pour une couche de 0,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) à 2,10 (pour une couche de 4,9  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), comme le montre la figure III.13 (indice du verre massif  $n=2,63$ ). En ce qui concerne  $\text{As}_2\text{S}_3$ , l'indice de réfraction d'une couche de 0,1  $\mu\text{m}$  est de 2,35 (indice du verre massif  $n=2,44$ ).

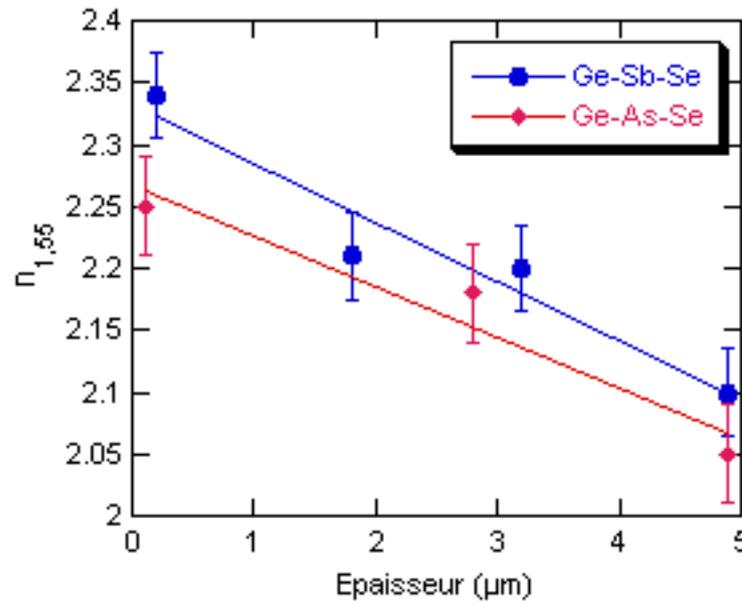


Figure III.13: Variation des indices de réfraction avec l'épaisseur de la couche pour différentes couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseurs comprises entre 0,2 et 4,9  $\mu\text{m}$ ..

Tout d'abord on remarque que les valeurs obtenues sont plus faibles que celles des verres massifs. Ceci est en accord avec la structure colonnaire des couches, qui implique l'existence des espaces libres d'indice différent de celui de notre matériau chalcogénure. Par ailleurs nous constatons une diminution de l'indice lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Ces résultats sont en accord avec la porosité plus importante des couches les plus épaisses (voir le paragraphe III.2 de cette partie).

Kinoshita et Nishihori [103, p.357] ont proposé une relation empirique pour relier indice de réfraction et porosité :

$$n_f = (1 - p)n_v + pn_s \quad (\text{III.9})$$

où  $p$  est la porosité,  $n_v$  est l'indice des espaces vacants,  $n_s$  est l'indice du matériau solide de la couche (colonnes).

Nous avons utilisé cette relation pour estimer la porosité des couches en fonction de leur épaisseur. Nous avons considéré les espaces vacants comme remplis d'air (indice de réfraction  $n_v=1$ ) et utilisé pour  $n_f$  les indices de réfraction mesurés. Les résultats obtenus pour les couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  sont présentés sur la figure III.14. Selon ces résultats la porosité des couches les plus épaisses atteint 30-35%.

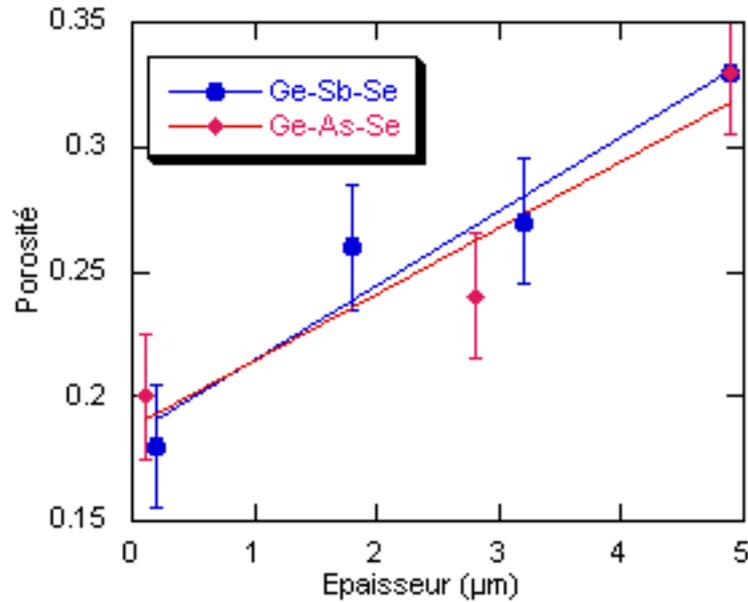


Figure III.14: Dépendance de la porosité des couches minces  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  en fonction de leur épaisseur ; l'estimation de la porosité est faite à partir des indices de réfraction et de la relation III.9.

On remarque aussi que la porosité ne semble pas dépendre de la nature de la couche, les porosités de deux couches de composition différente ( $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ou  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ) mais de même épaisseur étant sensiblement les mêmes. Des images AFM de deux couches  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur confirment le résultat (figure III.15).

A partir des indices de réfraction il est possible d'estimer le gap optique en utilisant le modèle de dispersion de Wemple-DiDomenico [130]. Ce modèle décrit la

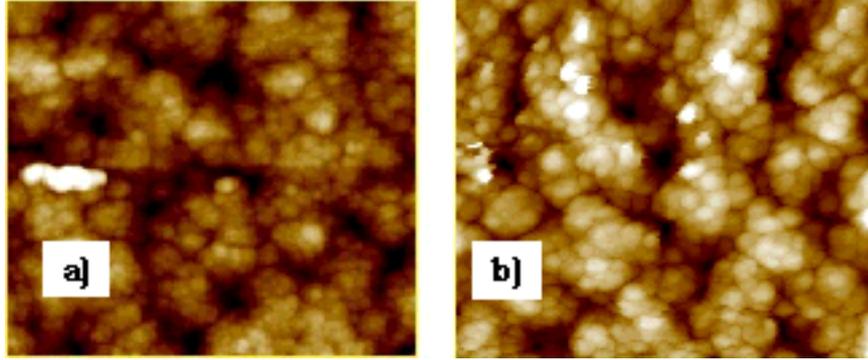


Figure III.15: Images AFM de deux couches de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposées dans les mêmes conditions (5 Pa, 20 W), mais de compositions chimiques différentes : a)  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  (rugosité RMS=6,3 nm) ; b)  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  (rugosité RMS=6,9 nm).

réponse diélectrique pour les transitions situées en dessous du gap optique, en réduisant le système complexe bande de valence-bande de conduction à un système simple à deux niveaux, caractérisé par la formule de l'oscillateur simple :

$$n^2 = 1 + \frac{E_d \times E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (\text{III.10})$$

où  $E_0$ ,  $E_d$  sont les constantes de l'oscillateur, qui donnent une mesure de son énergie d'oscillation et de sa force. Selon Tanaka [131] l'énergie  $E_0$  correspond à un gap moyen d'énergie, proportionnel au gap optique de Tauc  $E_0 \approx 2 \times E_{opt}$  :

En représentant  $(n^2-1)^{-1} = f(\hbar\omega)^2$  et en effectuant une régression linéaire de la courbe obtenue on peut déterminer  $E_d$  et  $E_0$  directement à partir de la pente  $(E_d E_0)^{-1}$  et de l'intersection avec l'axe vertical  $E_0/E_d$  (voir la figure III.16).

Les valeurs de  $E_0$  sont données dans le tableau III.3. Elles diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur des couches, ce qui est en accord avec l'évolution de la valeur des gaps calculés à partir des courbes de transmission.

Tous ces résultats confortent l'hypothèse selon laquelle le gap optique diminue avec l'épaisseur des couches à cause de la présence d'un nombre grandissant de défauts induit par une densité plus faible des couches épaisses, cette diminution de la densité entraînant par ailleurs une diminution de l'indice de réfraction des couches.

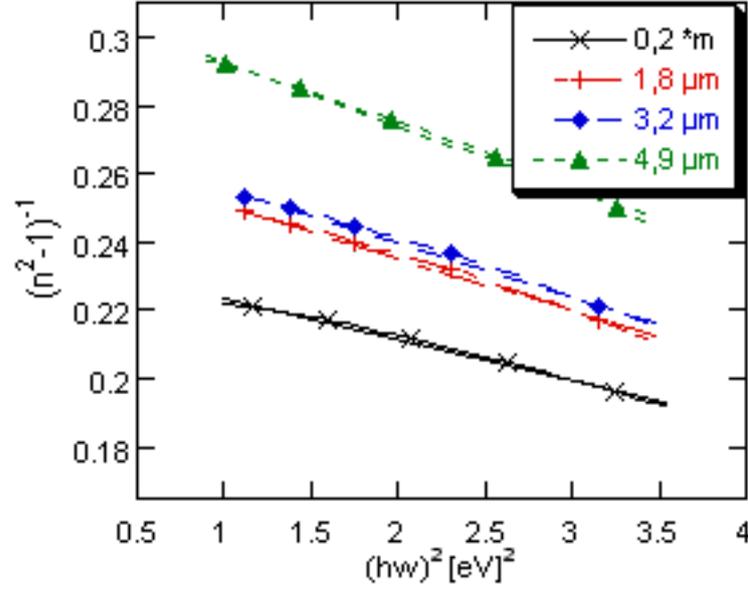


Figure III.16: Courbes  $(n^2-1)^{-1} = f(\hbar\omega)^2$  pour diverses couches minces  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseurs variables. Ces courbes permettent le calcul des paramètres de dispersion à partir du modèle Wemple-DiDomenico (équation III.10).

e [ $\mu\text{m}$ ]	$n_{1,55\mu}$	$E_0$ [eV]	$E_{opt}=E_0/2$ [eV]	$E_g$ [eV]
0,2	2,34	4,33	2,16	1,84
1,8	2,21	4,17	2,18	1,75
3,2	2,2	4,15	2,08	1,70
4,9	2,1	4,09	2,04	1,65

Tableau III.3: Valeurs de l'indice de réfraction à  $1,55 \mu\text{m}$   $n_{1,55}$ , de l'énergie de l'oscillateur simple  $E_0$ , du gap optique  $E_{opt}$  calculés à partir du modèle Wemple-DiDomenico et du gap optique  $E_g$  calculé à partir des courbes de transmission (tableau III.2) pour diverses couches minces  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  d'épaisseurs variables.

### III.5 Homogénéité des couches minces

Pour toute application en optique intégrée les couches minces doivent être les plus homogènes possible, que ce soit en épaisseur, en composition, en structure, car toutes ces caractéristiques influent directement sur les propriétés optiques.

Afin d'étudier l'homogénéité des couches déposées par pulvérisation cathodique, des dépôts de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$  ont été réalisés sur trois lames de

microscope de dimensions suivantes : longueur 7 cm, largeur 2,5 cm. Les lames ont été divisées en sept bandes de largeur 1 cm comme indiqué sur la figure III.17 pour la couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ . Des mesures ont été réalisées sur chacune des bandes repérées par la suite par leur distance par rapport au centre du dépôt.

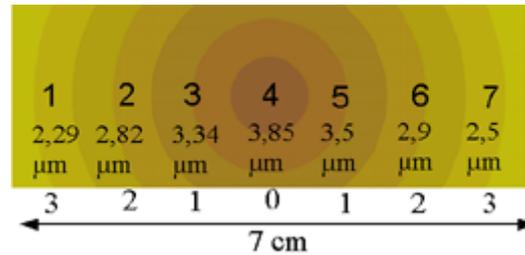


Figure III.17: Schéma d'une lame de verre sur laquelle est déposée une couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ . La couche a été systématiquement caractérisée en 7 points notés de 1 à 7 sur la figure et repérés par la suite par leur distance par rapport au centre du dépôt (0 cm). L'épaisseur de la couche varie de 4  $\mu\text{m}$  au centre du dépôt à 2  $\mu\text{m}$  vers les bords.

### III.5.a Variation de l'épaisseur

Si pour certaines applications la condition de l'uniformité de l'épaisseur des films est désirable, mais pas nécessaire, elle devient impérative pour les applications optiques. Afin d'étudier le degré d'uniformité de nos films, nous avons mesuré l'épaisseur de chacun des sept segments pour chacune des trois compositions, à l'aide d'un profilomètre DekTak 3. Les courbes de variation de l'épaisseur en fonction de la position du point de mesure sont reportées sur la figure III.18. Les points en bleu, en rouge et en vert sur la figure correspondent aux mesures effectuées pour les couches de  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$ , respectivement.

Les courbes respectent la loi de variation cosinusoidale de Knudsen (qui s'applique également en évaporation thermique).

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right)^2} \quad (\text{III.11})$$

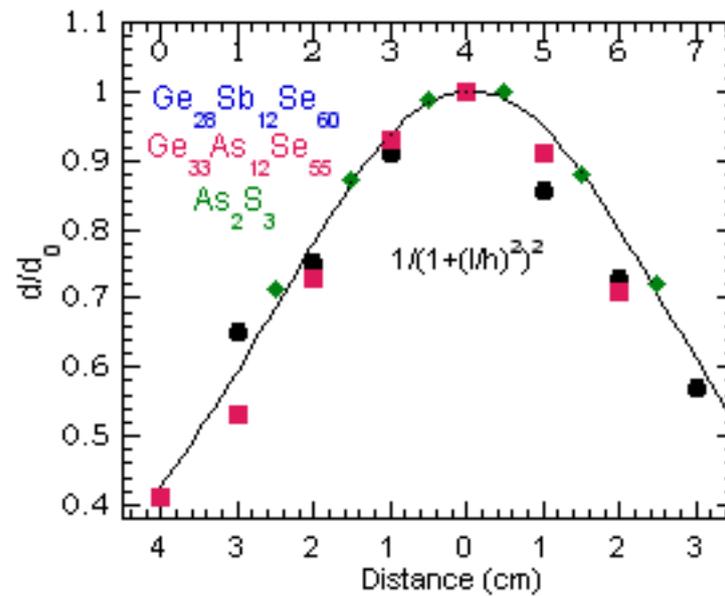


Figure III.18: Variation de l'épaisseur relative  $d/d_0$  de la couche en fonction du point de mesure sur la lame : en bleu, courbe obtenue pour une couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ , en rouge pour une couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et en vert pour une couche  $\text{As}_2\text{S}_3$ . La courbe en noir représente la variation théorique cosinusoidale de la loi Knudsen.

où  $h$  est la distance entre la cible et le substrat (5,5 cm, dans notre cas) ;  $d$  est l'épaisseur dans le point de mesure ;  $d_0$  est l'épaisseur maximum de la couche ;  $l$ , la distance entre le centre et les bords du dépôt, soit de 3,5 cm (4,5 cm pour le bord le plus éloigné dans le cas de la couche de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ). La courbe calculée à partir de ces valeurs est la courbe noire sur la figure III.18.

### III.5.b Variation de la rugosité

La rugosité de la couche de  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  a été mesurée en différents points par AFM en mode tapping.

La figure III.19 décrit la variation de la rugosité en fonction du point de mesure, donc en fonction de l'épaisseur. On peut remarquer que la rugosité augmente des bords vers le centre, dans le sens de l'augmentation de l'épaisseur. Ceci est en accord avec les résultats rapportés au paragraphe III.2 et attribués à la structure colonnaire des

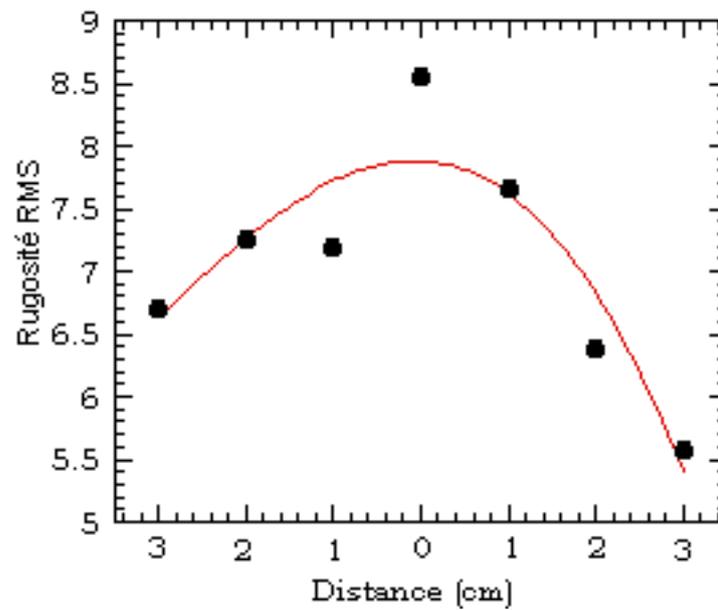


Figure III.19: Variation de la rugosité de la couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  en fonction du point de mesure. La rugosité augmente des bords vers le centre, en même temps que l'épaisseur de la couche, suite aux effets d'ombrage qui favorisent la croissance colonnaire des couches.

couches.

Les courbes PSD mesurées pour les sept segments analysés sont reportées sur la figure III.20. Aux faibles longueurs d'onde spatiale (fréquences spatiales élevées), les courbes sont superposées. Cela signifie que la contribution des formations de petite taille (colonnes) à la surface est la même en tout point de mesure. Les colonnes ont une taille d'environ 15-20 nm. Aux grandes longueurs d'onde (faibles fréquences), la PSD est d'autant plus grande que l'on se rapproche du centre de la couche. La lumière diffusée aux grandes longueurs d'onde correspond aux formations de grande taille : les amas formés par les colonnes et entourés par des espaces vides. La taille des amas augmente de 150 nm aux bords, à 250 nm au centre de la couche. Donc, plus on s'approche du centre de la couche (plus la couche est épaisse) plus le nombre et la taille des amas sont importants : ceci peut être corrélé avec l'augmentation de la rugosité des bords vers le centre des couches.

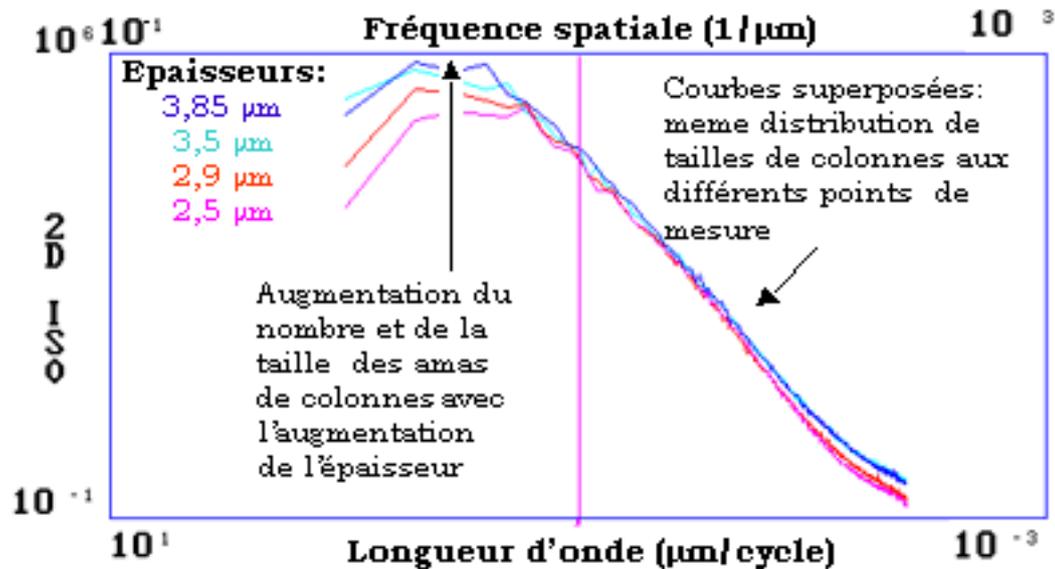


Figure III.20: Comparaison des courbes de densité de puissance spectrale obtenues en différents points de la couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ . Les courbes présentent les mêmes allures aux faibles longueurs d'onde (fréquences spatiales élevées). Plus l'échantillon est épais, plus la contribution des longueurs d'onde élevées est importante.

### III.5.c Variation en composition chimique

Il est clair que toute variation de la composition chimique détermine des variations des propriétés optiques du matériau. Il était donc nécessaire de vérifier l'homogénéité en composition des couches minces.

Des analyses de composition chimique ont donc été réalisées en chacun des sept points des échantillons, à l'aide d'une microsonde Castaing Cameca SX100. Deux séries de mesures ont été faites sur chacun des sept segments. La variation de la teneur en chacun des éléments présents dans la couche, en fonction du point de mesure est présentée sur les figures III.21 et III.22.

Les variations en composition sont faibles. Dans le cas de la couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  elles n'excèdent pas 0,5%. Toutefois on observe une légère diminution du pourcentage de Sb du bord vers le centre de la couche, alors que les teneurs en Ge et Se auraient plutôt tendance à augmenter dans le même temps. Cette variation est en accord avec

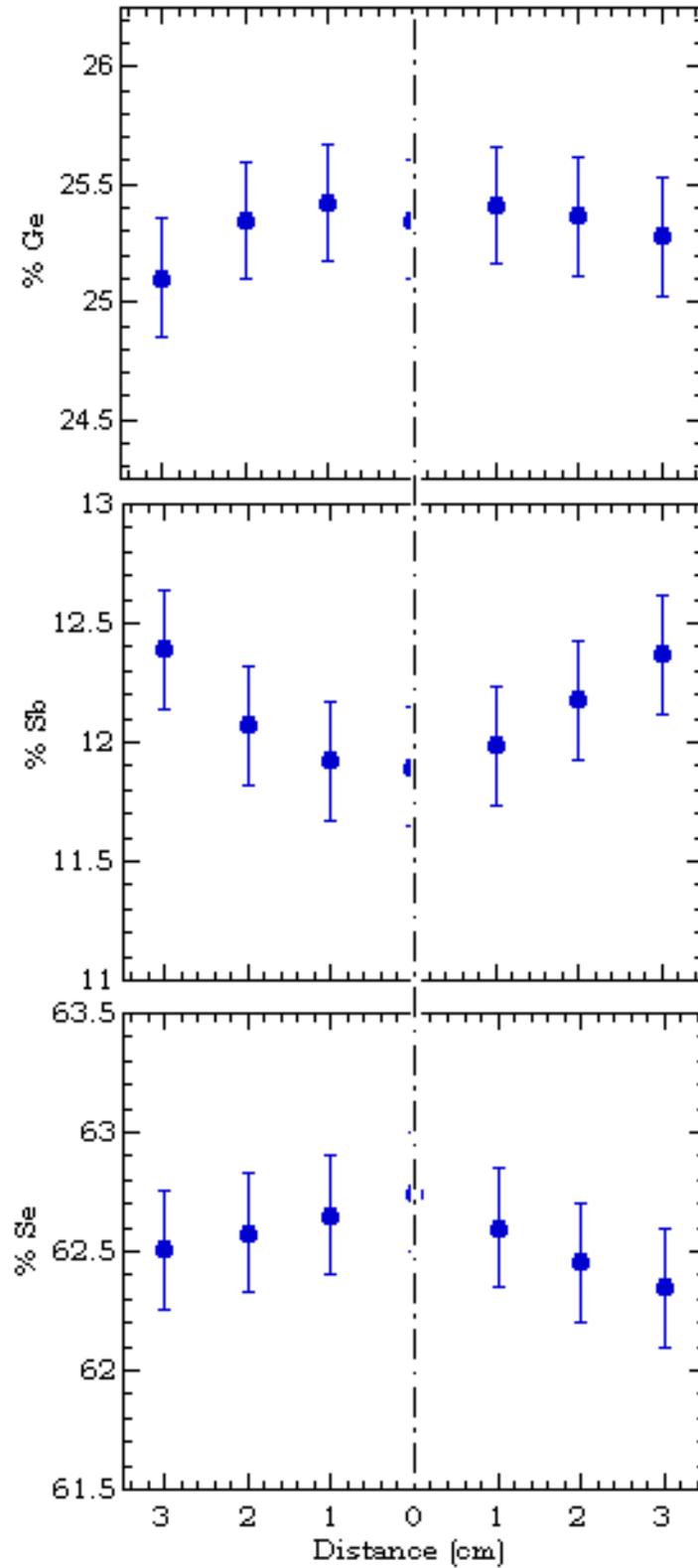


Figure III.21: Variation de la teneur en Ge, Sb, Se de la couche en fonction de la position du point de mesure. On observe un enrichissement en Se des bords vers le centre, avec, en parallèle, un appauvrissement en Sb.

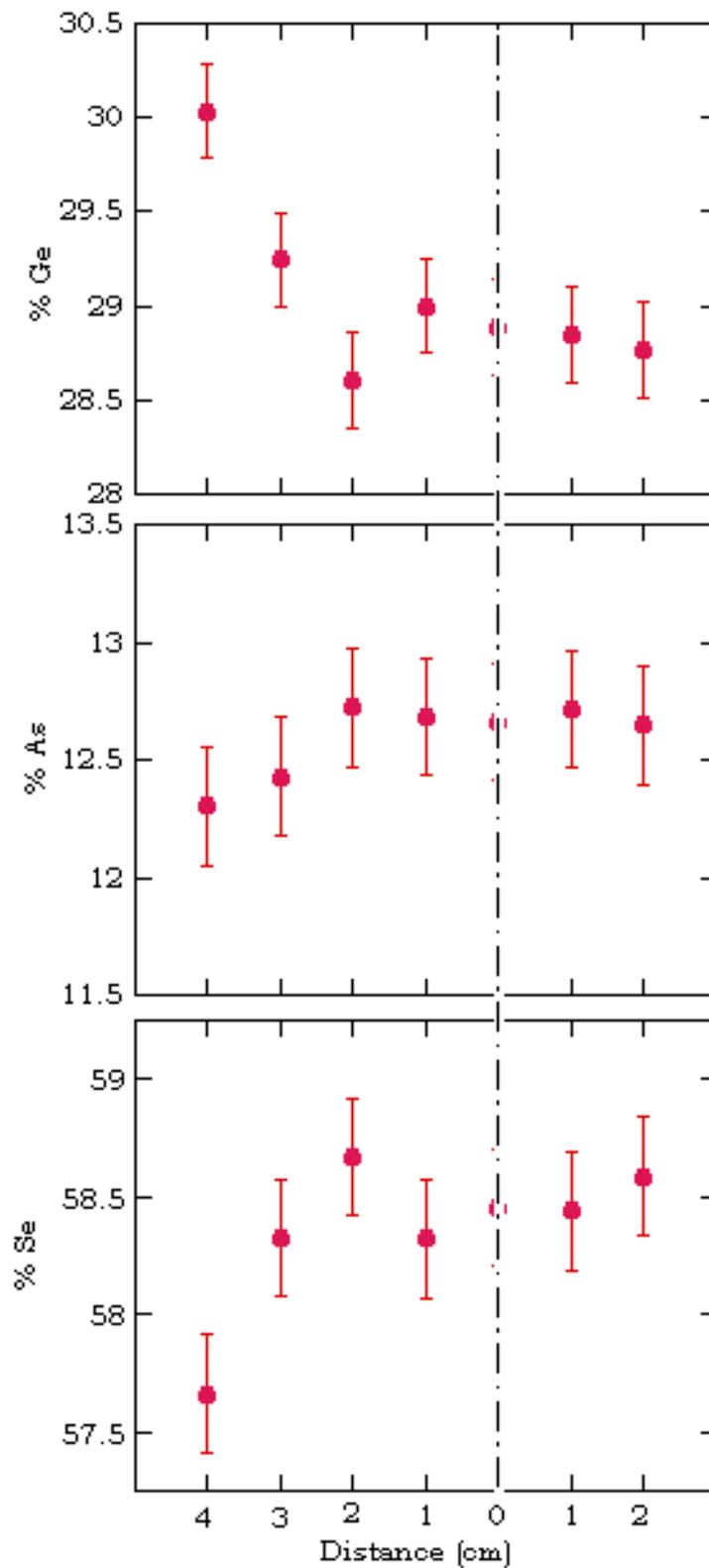


Figure III.22: Variation de la teneur en Ge, As, Se de la couche en fonction de la position du point de mesure. La ligne pointillée représente le centre du dépôt.

Betz et Wehner [132] qui montrent que pour la pulvérisation des cibles composées, les atomes plus lourds ont tendance à être pulvérisés vers l'extérieur de la couche, tandis que les atomes plus légers sont pulvérisés vers le centre. Dans le cas de l'autre couche,  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , les trois éléments ont des masses sensiblement égales et la composition dans la zone centrale  $[(-2) - (+2) \text{ cm}]$  est quasiment constante; (seuls les bords les plus éloignés, se trouvant en limite du cône de pulvérisation ( $d > 3\text{cm}$ ), présentent une variation significative (1 à 1,5 %).

Il apparaît donc (vu les faibles variations en composition d'un point à l'autre), que si l'on se base sur les modèles structuraux les plus étudiés, on ne s'attend pas à des variations des propriétés physiques en différents points de la couche. En effet, que ce soit les énergies moyennes de liaison ou le nombre de coordination moyen calculés à partir des différents modèles (voir le paragraphe III.3.b), tous ces paramètres restent sensiblement constants tout au long de la couche.

### III.5.d Variation du gap optique

Pour vérifier l'homogénéité des couches en terme de propriétés optiques, des mesures de transmission UV-Vis ont été réalisées sur chacun des sept segments à l'aide du spectrophotomètre Cary 50 (Varian).

Dans ce cas, les valeurs du gap optique peuvent être obtenues en traçant  $\sqrt{\alpha\hbar\omega} = f(\hbar\omega)$  (voir l'équation III.7). Ces courbes sont tracées sur la figure III.23. Leur linéarité confirme que  $M=2$  et donc que les transitions sont indirectes. Par extrapolation de la partie linéaire de la courbe on obtient la valeur du gap optique. Les valeurs obtenues sont tracées sur la courbe III.24.

Ces valeurs, qui sont en accord avec celles de la littérature [59, 61, 108, 118, 119], varient peu d'un point à l'autre de l'échantillon (0,05 eV de variation). Toutefois on observe une légère tendance à la diminution lorsqu'on se déplace du bord vers le centre de la lame, dans le cas de  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ .

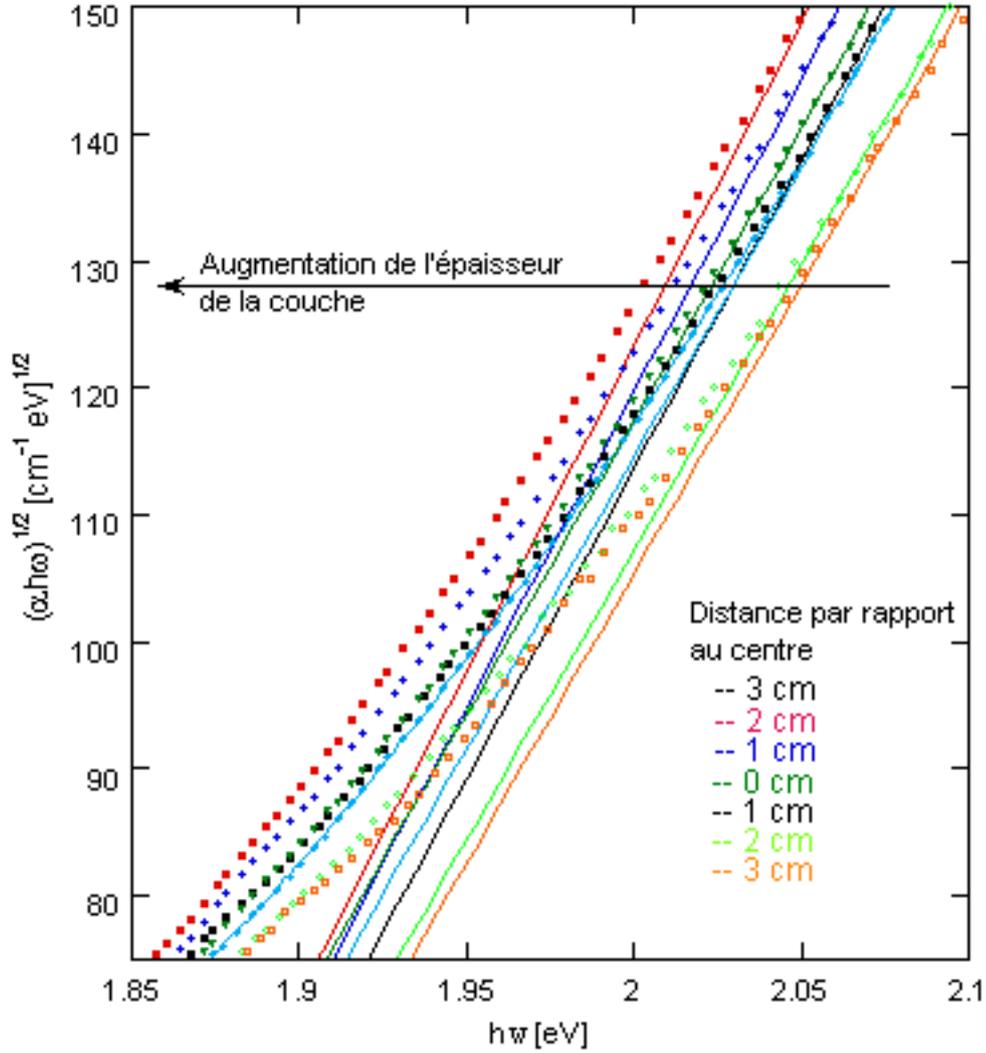


Figure III.23: Variation de la quantité  $\sqrt{\alpha \hbar \omega}$  en fonction de l'énergie  $\hbar \omega$  pour la couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ . Cette courbe est utilisée pour le calcul du gap optique à partir de la relation de Tauc (équation III.7).

En utilisant la relation d'Urbach (équation III.8) on peut calculer la largeur  $E_e$  de la queue de bande dans le gap. Pour cela on trace  $\ln(\alpha) = f(\hbar \omega)$ ;  $E_e$  est l'inverse de la pente de la droite obtenue (voir figure III.25).

Les valeurs obtenues pour  $E_e$  sont tracées sur la figure III.26. Comme on peut le voir,  $E_e$  augmente des bords vers le centre des couches, en même temps que l'épaisseur, indiquant une augmentation du désordre dans les couches. Comme nous l'avons montré au paragraphe III.2, on peut penser que cette augmentation du désordre est liée à la

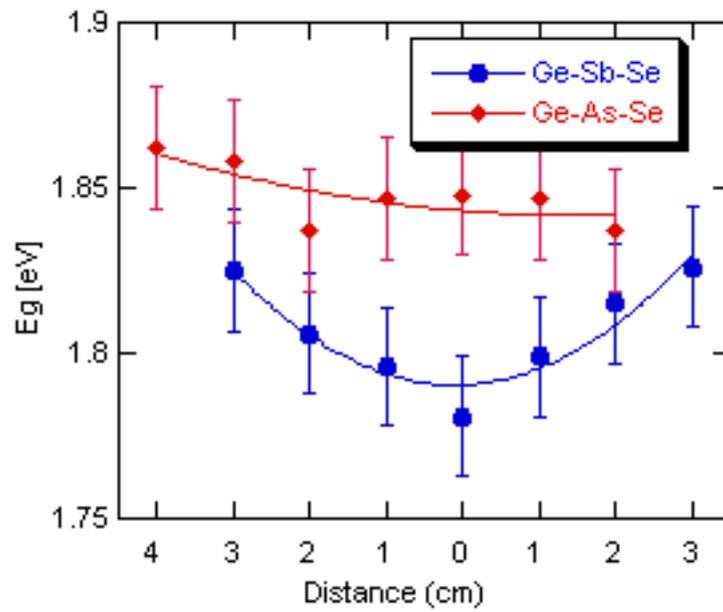


Figure III.24: Variation du gap optique en fonction du point de mesure pour le dépôt  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  (bleu), et le dépôt  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  (rouge).

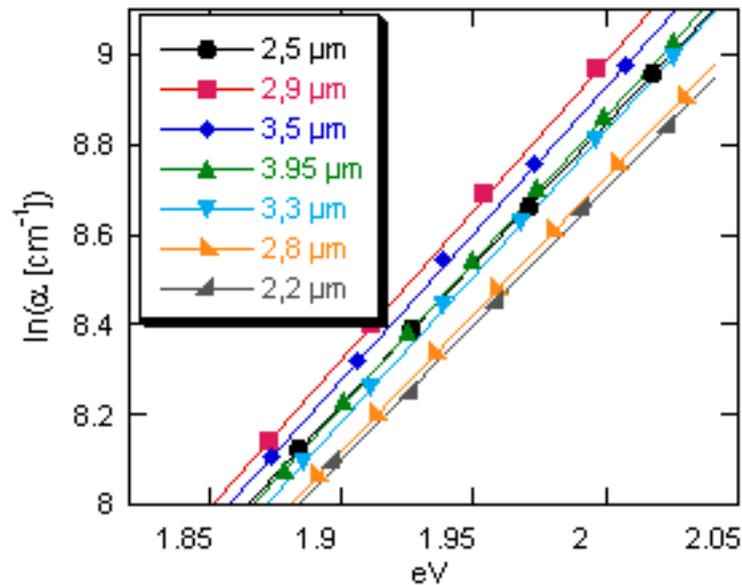


Figure III.25: Variation de l'absorption optique  $\ln\alpha$  en fonction de l'énergie  $\hbar\omega$  pour une couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ . Cette courbe permet le calcul de l' $E_e$  à partir de la relation d'Urbach (équation III.8).

structure colonnaire des couches qui induit une porosité grandissante avec l'épaisseur.

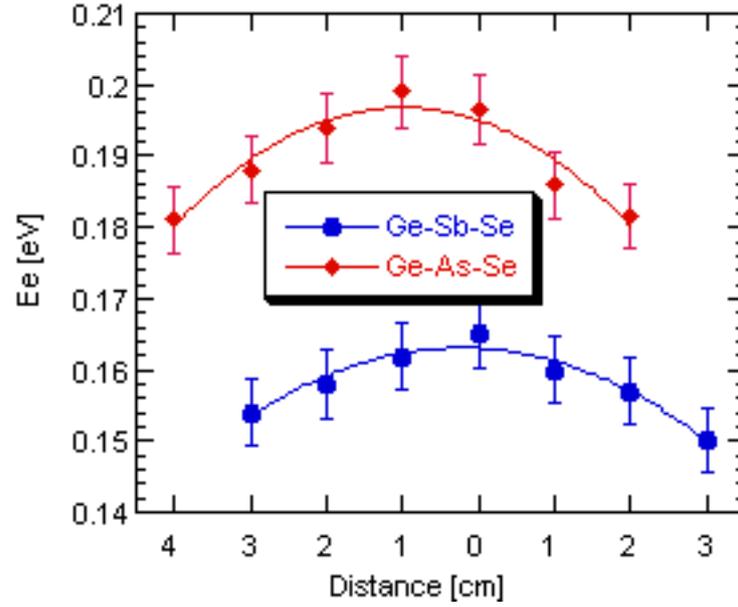


Figure III.26: Variation de  $E_e$  en fonction du point de mesure sur la lame pour les deux couches :  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  (en bleu),  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  (en rouge).

Si l'on estime de façon très grossière la densité des couches selon la relation empirique :

$$\rho = \sum \frac{M_i x_i}{e} \quad (\text{III.12})$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche,  $M$  la masse atomique de l'élément de fraction atomique  $x$ , on constate qu'effectivement la "densité" de la couche est plus faible au centre du dépôt (figure III.27).

Pour conforter nos hypothèses nous avons recuit les couches étudiées précédemment à une température  $T_g + 10^\circ\text{C}$  ( $362 + 10^\circ\text{C}$  pour la couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $278 + 10^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ). La figure III.28 montre la variation du gap optique après ce recuit.

On constate une augmentation du gap, en particulier dans la zone centrale, là où les couches sont plus épaisses, ce qui laisse supposer que le recuit a produit une certaine "densification" des couches, conduisant à une augmentation de l'ordre interne. A ce stade, l'inversion de la courbure du gap n'est pas comprise. Des études systématiques

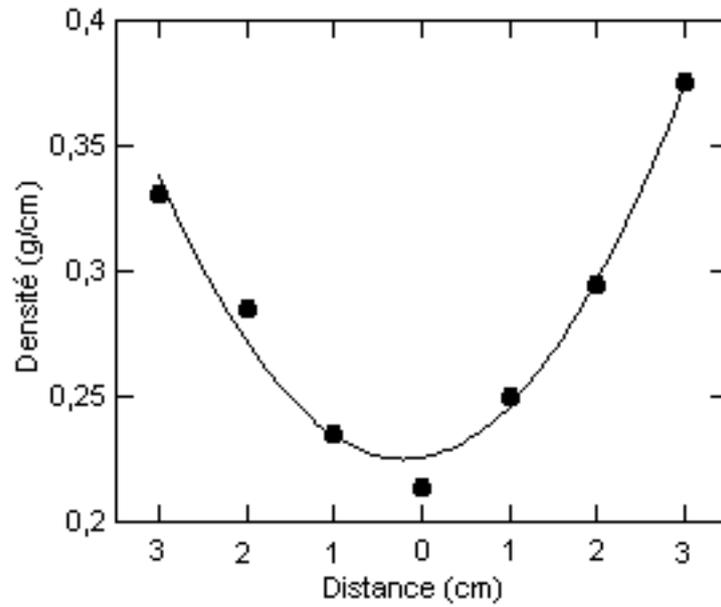


Figure III.27: Variation de la "densité" de la couche  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  en fonction du point de mesure sur la lame. La densité a été évaluée à partir de la relation empirique III.12.

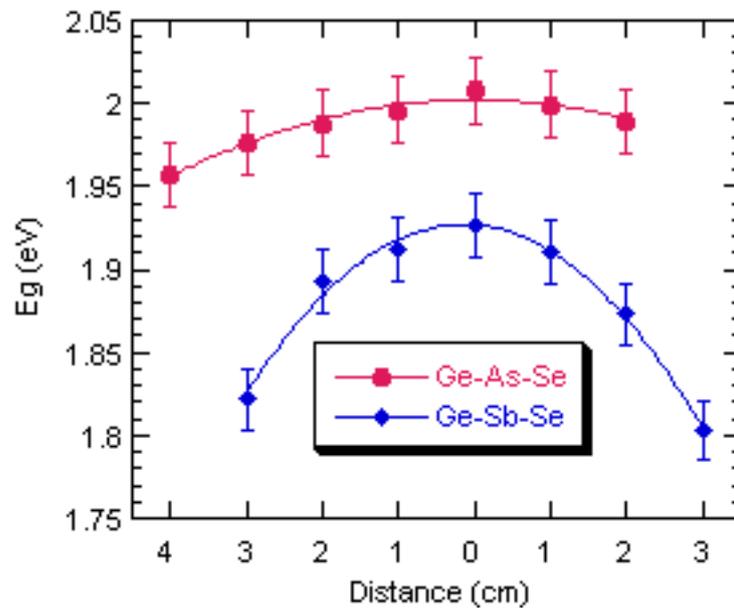


Figure III.28: Variation du gap optique  $E_g$ , calculé à partir des courbes de transmission en différents points de la lame, pour les couches  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ , après recuit à  $T_g+10^\circ\text{C}$ .

devront être entreprises pour confirmer ce comportement.

Des images réalisées par microscopie électronique à balayage sur les couches non recuites puis recuites sont présentées sur les figures III.29 et III.30. Elles montrent très nettement la disparition de la structure colonnaire lors du recuit, en accord avec l'augmentation des valeurs du gap optique.

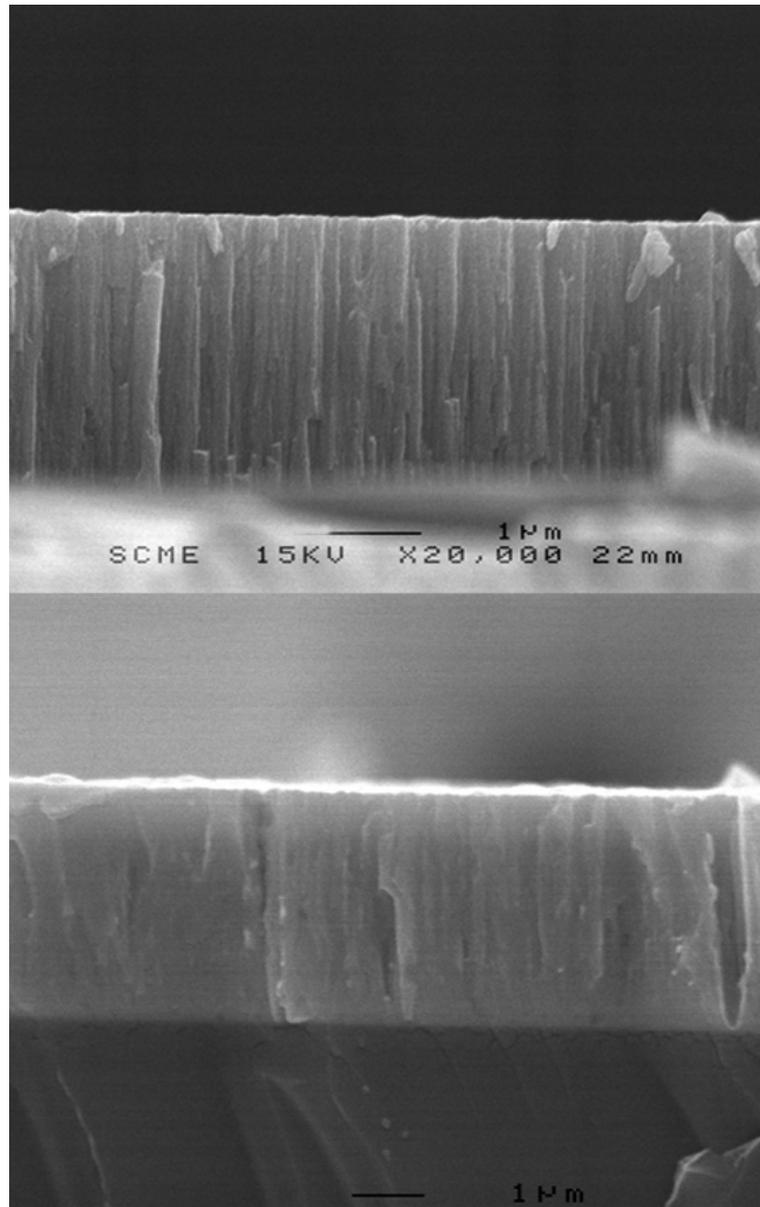


Figure III.29: Micrographies de la couche Ge<sub>28</sub>Sb<sub>12</sub>Se<sub>60</sub> avant (en haut) et après (en bas) recuit à T<sub>g</sub>+10°C. La structure colonnaire paraît estompée après recuit.

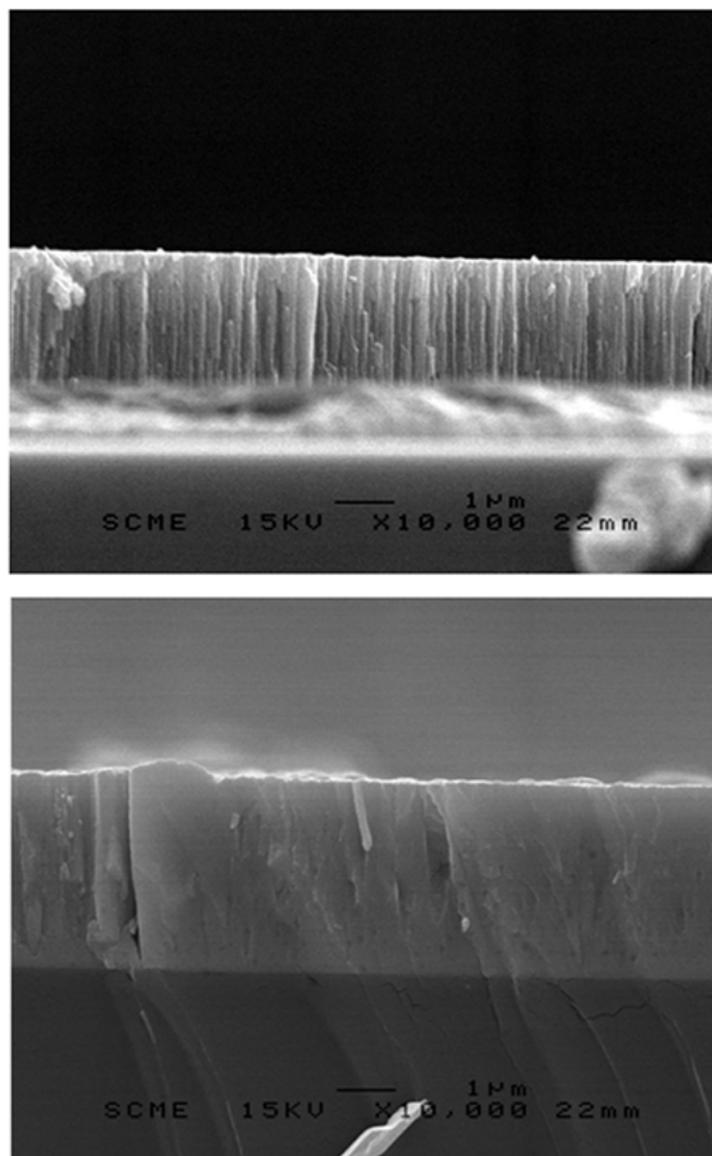


Figure III.30: Micrographies de la couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  avant (en haut) et après (en bas) recuit à  $T_g + 10^\circ\text{C}$ . La structure colonnaire paraît estompée après recuit.

# Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté les résultats obtenus lors du dépôt et de la caractérisation des couches minces chalcogénures. Après avoir rappelé les procédés utilisés dans la littérature pour le dépôt de ce type de couches, nous avons justifié le choix de la pulvérisation cathodique radiofréquence et des compositions chalcogénures à déposer,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Dans un premier temps, nous avons précisé les conditions de dépôt optimisées et montré combien la reproductibilité des couches était influencée par l'état de surface des cibles, ce qui justifie la rectification par polissage et le long décapage de la cible avant chaque dépôt.

L'ensemble des caractérisations morphologiques, chimiques et optiques montre clairement le rôle essentiel joué par la structure colonnaire des couches déposées par pulvérisation. En particulier, l'évolution de cette structure au cours du dépôt, avec la formation d'amas de colonnes de plus en plus importants et l'apparition de "zones vides" de plus en plus larges se traduit par une rugosité de plus en plus importante des couches épaisses et un indice de réfraction de plus en plus faible. Les mesures optiques montrent que le désordre structural est d'autant plus important que la couche est épaisse.

Des conclusions identiques peuvent être tirées de l'étude de l'homogénéité du dépôt à la surface du substrat. Comme on peut s'y attendre, l'épaisseur du dépôt à la surface du substrat n'est pas homogène ; elle suit la loi de Knudsen, caractéristique des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique. L'évolution des propriétés de la couche est directement liée à cette variation d'épaisseur du dépôt. En particulier, la rugosité de la couche et le désordre structural en son sein, sont plus importants au centre du dépôt, là

où la couche est très épaisse. Les légères fluctuations en composition chimique peuvent, elles aussi, provenir de la technique de dépôt utilisée, puisqu'elles se traduisent par un excès en atomes lourds (Sb) vers le bord de la couche alors que les atomes légers sont au contraire en excès au centre. Il est à noter que tous ces légers défauts d'homogénéité peuvent être aisément éliminés par l'usage d'un porte-échantillon tournant.

En conclusion nous pouvons dire qu'à l'issue de ce travail nous avons acquis la maîtrise du dépôt de couches minces de verres chalcogénures adhérents, reproductibles et dont l'épaisseur peut être contrôlée de 0,05 à 5  $\mu\text{m}$ .

# **PARTIE C**

## **LES COUCHES MINCES CHALCOGÉNURES DOPÉES ERBIUM**

# Introduction

Comme nous l'avons vu dans la partie introductive de ce manuscrit, le développement des fibres optiques dopées terre rare a permis des changements importants dans les technologies des télécommunications, mais par souci de miniaturisation, la recherche se tourne actuellement vers la réalisation de couches minces actives. Comme il l'a été dit précédemment, les premières études ont été réalisées avec les verres classiques, les verres de silice, mais ces verres possédant une énergie des phonons élevée, on se tourne petit à petit vers des verres plus exotiques, les verres fluorés d'une part, les verres chalcogénés d'autre part.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés au dopage terres rares des couches minces chalcogénures et nous avons tout d'abord cherché à introduire des ions erbium dans des couches minces de compositions  $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  déposées par pulvérisation cathodique radio-fréquence. Notre choix de l'erbium a été guidé par le fait qu'il possède une transition à 1550 nm permettant une amplification dans la large bande de transmission utilisée par les télécommunications. En ce qui concerne notre choix des matrices chalcogénures, parmi les trois compositions étudiées ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ) seules les deux premiers ont été dopées terres rares dans la littérature [7, 29, 31, 133, 134] et ont donc été retenues.

Dans un premier temps nous allons présenter les méthodes que nous avons employées pour réaliser nos cibles de pulvérisation. Par la suite nous allons exposer les conditions de dépôt utilisées pour la réalisation des couches minces dopées. Une fois les couches minces déposées, nous avons cherché à prouver la présence d'erbium par des méthodes de type "matériaux" puis par la recherche de la photoluminescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Tous les résultats sont résumés dans les chapitres III et IV.

# I

## Etat de l'art

Dans la partie introductive de ce manuscrit, nous avons vu qu'il existait des travaux sur le dopage terres rares des verres chalcogénures massifs. Il est à noter qu'il existe également quelques études des couches minces chalcogénures dopées. Celles-ci ont été déposées par différentes techniques :

**l'évaporation thermique** qui a été vouée à l'échec [7,33], l'erbium n'étant pas incorporé dans la couche mince. En effet, l'évaporation thermique ne peut pas fonctionner pour réaliser des couches minces chalcogénures dopées aux terres rares car la matrice et l'erbium ont des températures d'évaporation trop différentes et donc l'erbium ne se retrouve pas dans les couches minces.

**l'ablation laser (PLD)** est une technique de plus en plus utilisée pour la réalisation des couches minces chalcogénures. P. Nemeč *et al.* [33] ont fait une étude des propriétés optiques et de la structure des couches Ge-Ga-Se dopées  $\text{Pr}^{3+}$ . Des couches d'épaisseurs 0,3-5  $\mu\text{m}$  de Ge-Ga-S dopées  $\text{Er}^{3+}$  ont été obtenues par PLD [34]. Les spectres de luminescence de ces couches ont été enregistrés par excitation avec un laser  $\text{Ar}^+$  à 488 nm. La même technique a été employée par Martino *et al.* [80] pour réaliser des couches Ge-Ga-S, dopées  $\text{Pr}^{3+}$ , et par De Sario *et al.* [85], pour des couches Ge-Ga-S-CsI, dopées  $\text{Pr}^{3+}$ . Un procédé hybride, l'ablation laser assistée plasma a été employé par De Giacomo *et al.* pour déposer des films Ge-S dopés  $\text{Pr}^{3+}$ .

**l'implantation ionique**, notamment utilisée par J. Fick *et al.* [7] avec qui nous collaborons et qui ont travaillé sur les propriétés optiques des verres de  $\text{As}_2\text{S}_3$  et

---

$\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$  dopés  $\text{Er}^{3+}$ . Les films obtenus par évaporation thermique ont été recuits 2 h à  $165^\circ\text{C}$  et ensuite gravés chimiquement à l'aide d'un développeur commercial. Des concentrations entre 1 et  $7 \times 10^{14}$  ions  $\text{Er}/\text{cm}^2$  ont été obtenues par bombardement ionique avec une énergie de 1 MeV. Par la même méthode, C. Meneghini *et al.* [135] ont réussi à doper des couches minces  $\text{As}_2\text{S}_3$  avec du néodyme.

**la pulvérisation cathodique**, employée par S. Ramachandran *et al.* [30]. Cette étude permet de voir que les spectres de photoluminescence (PL) et d'excitation de la photoluminescence (PLE) pour des couches minces  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}:\text{Er}$  avant et après recuit (RTA) sont relativement peu différents de ceux obtenus dans le massif. Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation à partir de cibles réalisées par pressage d'un mélange de poudres  $\text{Er}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$ ; les conditions de dépôt et la concentration en Er ne sont pas détaillées.

Compte tenu des techniques disponibles au laboratoire (la pulvérisation cathodique radiofréquence et l'évaporation thermique), la pulvérisation cathodique radiofréquence s'est imposée dans le cadre de notre travail. La partie suivante décrit les méthodes utilisées pour la synthèse de nos cibles.

## II

# Réalisation des cibles de sputtering

Pour déposer par pulvérisation cathodique radiofréquence des couches minces chalcogénures dopées erbium, trois possibilités sont envisageables. La première, qui consisterait à effectuer de la *co-pulvérisation* à partir de cibles chalcogénures pures et d'une cible d'erbium pur, n'a pas pu être mise en œuvre, faute du matériel adéquat. Les deux autres méthodes décrites ci-dessous ont en revanche toutes les deux été testées et comparées.

- ▷ *Dépôt à partir de cibles composites* : cette méthode consiste à coller des plots d'erbium pur sur la surface des cibles chalcogénures pures (élaborées au laboratoire ou commerciales). Par cette méthode, on prévoit que la composition en erbium dans les couches minces sera fonction du rapport de surface entre les plots d'erbium et le reste de la cible et qu'elle sera difficilement prévisible. On s'attend par ailleurs, compte tenu du fait que notre bâti ne permet pas la rotation du substrat, à obtenir des couches minces non homogènes en erbium.
- ▷ *Dépôt à partir de cibles multi-éléments* : cette méthode consiste à utiliser des cibles préalablement dopées erbium par synthèse classique des verres (fusion puis trempe). Contrairement à l'autre méthode, celle-ci doit a priori permettre d'obtenir des couches homogènes en erbium mais sera plus longue à mettre en œuvre. Elle requiert par ailleurs de grandes quantités de matière première, ce qui limitera considérablement le nombre de cibles réalisées.

## II.1 Collage de plots d'erbium sur des cibles chalcogénures pures

Nos cibles composites ont été obtenues en collant, à l'aide d'un vernis incolore, des plots d'erbium pur de formes et de tailles variables sur des cibles de  $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  commerciales (cibles IG6 et IG2 de chez VITRON, respectivement). La figure II.1 présente à titre d'exemple une cible composite de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  avec 31 plots d'erbium, correspondant à un pourcentage surfacique de 11,8 % environ en erbium.

Cette méthode est extrêmement simple à mettre en œuvre et permet de varier aisément le pourcentage en erbium. En revanche, comme on l'a dit précédemment, on prévoit que les couches minces déposées à partir de ces cibles composites seront inhomogènes en erbium. Par ailleurs, on prévoit des difficultés à estimer le taux réel d'erbium dans les films et des problèmes quant à la reproductibilité des dépôts.



Figure II.1: Cible  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  (IG2) avec 31 plots d'erbium, correspondant à un pourcentage surfacique de 11,8%.

## II.2 Synthèse de cibles chalcogénures dopées massivement

La méthode décrite ci-dessus présentant des limites prévisibles, nous avons envisagé la réalisation de cibles multi-éléments. Pour cela nous avons synthétisé des verres massifs  $\text{As}_2\text{S}_3$  :Er et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  :Er à partir d'un mélange de poudres de  $\text{Er}_2\text{S}_3$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$  ou  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , fondus et trempés dans des tubes en quartz scellés sous vide secondaire.  $\text{Er}_2\text{S}_3$  a été élaboré au préalable à partir d'un mélange de soufre et d'erbium purs. Ceux-ci ont été pesés et mélangés sous atmosphère inerte d'argon puis insérés dans un tube en quartz nettoyé et scellé sous vide secondaire (environ  $10^{-3}$  Pa). Un traitement thermique adéquat a enfin été effectué (montée en température jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$  avec deux paliers de 24h à  $300^\circ\text{C}$  et à  $500^\circ\text{C}$  puis descente jusqu'à la température ambiante à la vitesse de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Afin de vérifier que la phase monoclinique  $\text{Er}_2\text{S}_3$  s'est bien formée, nous avons enregistré un diagramme de diffraction X à l'aide d'un diffractomètre de marque Seifert et en utilisant la raie  $\text{K}_\alpha$  du cuivre. Ce diagramme est présenté sur la figure II.2 ou il est comparé au diagramme théorique de  $\text{Er}_2\text{S}_3$  (fiche ASTM-21-0324).

Nous avons ensuite réalisé deux verres de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopés 2% et 5% molaire Er et deux cibles de  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées 1% et 0,2% molaire Er. Pour cela, nous avons broyé des verres massifs IG2 ( $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ) et IG6 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) commerciaux, mélangé la poudre obtenue avec les quantités souhaitées de  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , introduit les mélanges dans des tubes en quartz de diamètre intérieur 25 mm (préalablement nettoyés au HF et dégazés sous  $10^{-1}$  Pa) que nous avons scellés sous vide secondaire ( $10^{-3}$  Pa). Les figures II.3 et II.4 décrivent les traitements thermiques appliqués pour la synthèse de ces verres massifs.

- ▷ Dans le cas des cibles à base de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , nous avons effectué des paliers à  $500^\circ\text{C}$ , à  $900^\circ\text{C}$ , à  $700^\circ\text{C}$  et à  $375^\circ\text{C}$ . Le premier palier a pour rôle d'éliminer les vapeurs de soufre, le deuxième et le troisième sont effectués pour affiner le bain fondu, tandis que le dernier, après la trempe, constitue un recuit pour éliminer les tensions dans le verre.

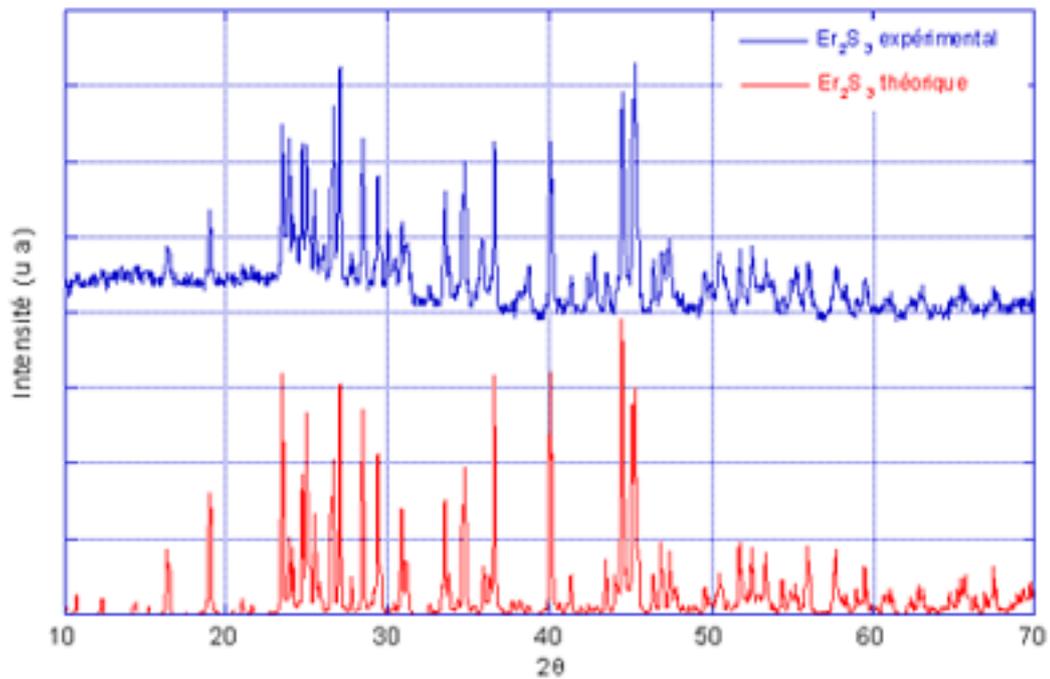


Figure II.2: Diagrammes de diffraction de rayons X de  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . En bleu : diagramme expérimental ; en rouge : diagramme théorique issu de la fiche ASTM-21-0324

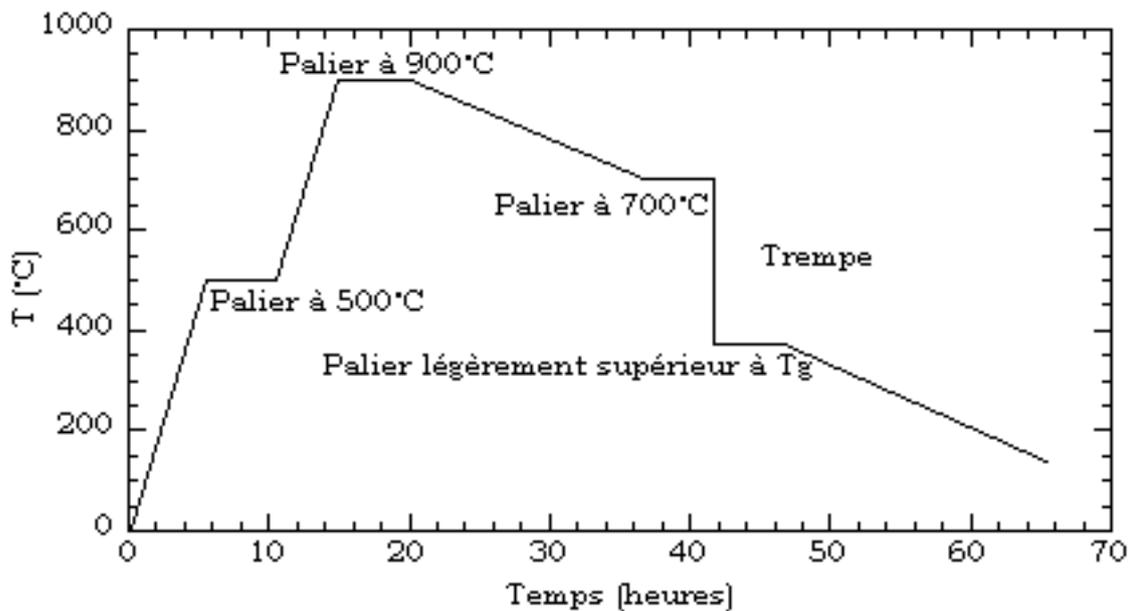


Figure II.3: Profil du traitement thermique appliqué à la synthèse des cibles de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopées 2% ou 5% molaire Er (soit 0,056% et 0,14% massique Er, respectivement). La montée en température s'effectue avec une vitesse de  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

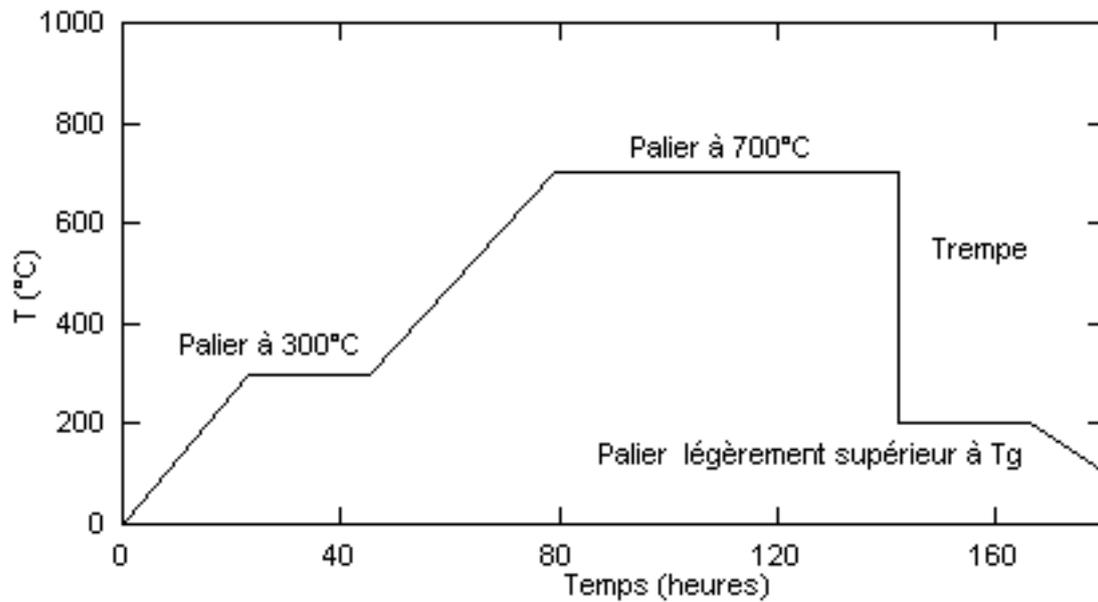


Figure II.4: Profil du traitement thermique appliqué à la synthèse des cibles de  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées 0,2% et 1% molaire Er (soit 0,87% et 1,72% massique Er, respectivement). La montée en température s'effectue avec une vitesse de  $0,2^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

- ▷ Dans le cas des cibles à base de  $\text{As}_2\text{S}_3$ , nous avons fait un palier à  $300^\circ\text{C}$  pour éliminer les vapeurs de soufre, puis l'affinage du bain fondu à  $700^\circ\text{C}$  et enfin un recuit à  $200^\circ\text{C}$ .

Les barreaux de verre chalcogénure dopé erbium de section 25 mm ainsi obtenus sont ensuite sciés pour obtenir des cibles de 3-5 mm d'épaisseur, qui sont finalement polies sur les 2 faces.

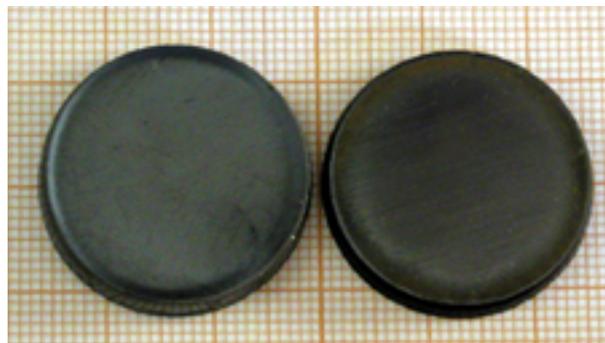


Figure II.5: Cibles en verre chalcogénures dopées Er massivement : à gauche, cible  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopée 2% Er, à droite, cible  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopée 0,2% Er.

# III

## Dépôt et caractérisation ”matériaux” des couches minces dopées

Afin d'étudier ultérieurement la photoluminescence de l'erbium dans nos couches minces, celles-ci doivent impérativement être d'épaisseur comprise entre 0,9 et 1,5  $\mu\text{m}$  environ. La première étape a donc été de choisir judicieusement les paramètres de dépôt afin d'obtenir des couches de bonne qualité et répondant à cette contrainte. Ces paramètres ont été choisis en fonction des résultats des études menées antérieurement (voir le paragraphe II.2.b, partie B). Ils sont donnés dans le premier paragraphe de ce chapitre.

Les couches minces obtenues ont ensuite été caractérisées afin de vérifier leur épaisseur et leur qualité, d'une part et afin de prouver la présence d'erbium d'autre part. Les résultats obtenus sont résumés dans les paragraphes suivants.

### III.1 Conditions de dépôt

Afin d'obtenir des couches minces de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées erbium, les conditions de dépôt optimisées auparavant (voir II.2.b) ont été employées :

**temps de pré-pulvérisation :** les cibles (polies avant chaque dépôt) ont été décapées 120 minutes.

**pression de travail :** une pression de 5 Pa a été employée pour maintenir un plasma stable; pour cette pression les vitesses de dépôt ont été de 0,14  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , et de 0,09  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

**distance cible-substrat :** elle a été fixée à 5 cm lors de nos manipulations.

**temps de dépôt :** afin d'obtenir les épaisseurs nécessaires aux mesures optiques le temps de dépôt a été fixé à 7 h pour  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et 12 h pour  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

**puissance appliquée à la cible :** nous avons utilisé des puissances de 20 W et 25 W pour les cibles  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$ , respectivement.

## III.2 Mesure de l'épaisseur

Les durées de dépôt ont été choisies de sorte à obtenir des épaisseurs de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , valeur requise pour les mesures optiques. La première étape a donc été de vérifier si cette épaisseur a bien été atteinte. Compte tenu du fait que celle-ci n'est pas homogène sur toute la surface (voir le paragraphe III.5.a, partie B) elle a été mesurée en plusieurs points afin d'estimer la surface "utile" optiquement. La figure III.1 présente le profil type de l'épaisseur d'une couche mince obtenue par pulvérisation à partir d'une cible composite  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopée 5% Er en surface. On voit tout d'abord que les conditions choisies ont bien permis d'obtenir une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ en son centre. Enfin, on s'aperçoit que seule une surface d'environ 3 cm $\times$ 3 cm de la couche pourra être étudiée optiquement.

## III.3 Morphologie des couches

Comme nous l'avons déjà vu au le paragraphe III.5.b (partie B), les propriétés optiques des couches minces sont fortement influencées par leur morphologie. Après

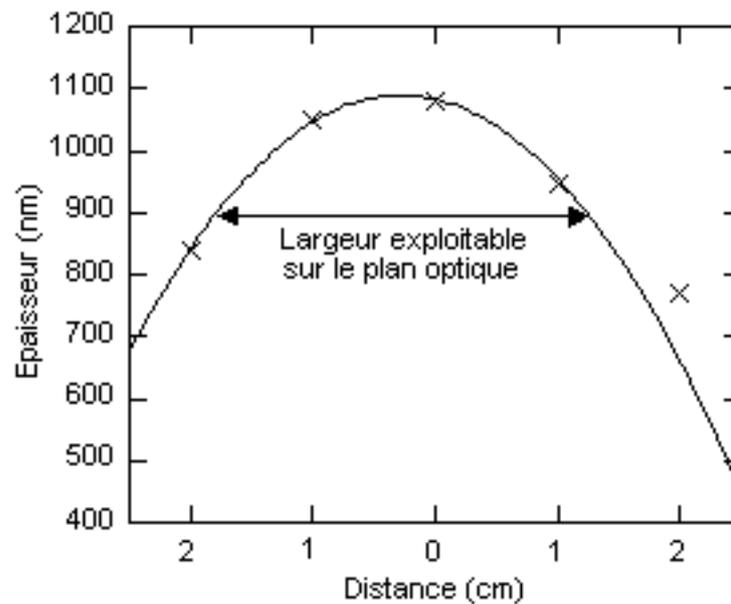


Figure III.1: Profil type de l'épaisseur d'une couche dopée déposée par pulvérisation cathodique RF. Dépôt réalisé à partir d'une cible  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopée 5 % Er surfacique. La ligne continue représente la loi de distribution cosinusoidale de Knudsen (voir le paragraphe III.5.a, partie B).

avoir vérifié que celles-ci étaient bien amorphes par diffraction de rayons X, nous avons donc étudié leur structure par microscopie à force atomique. Les deux paragraphes suivants résument les résultats obtenus, pour les couches minces à base de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  d'une part et pour celles à base de  $\text{As}_2\text{S}_3$  d'autre part.

### III.3.a $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$

La figure III.2 présente une image type obtenue par AFM pour des couches minces  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$ . Elle révèle leur structure colonnaire, en accord avec les résultats obtenus pour les couches non dopées, étudiées précédemment (voir le paragraphe III.1, partie B). On rappelle que cette structure colonnaire est fréquente pour les couches minces déposées par pulvérisation et qu'elle induit une rugosité de quelques nanomètres.

La figure III.3 donne le profil (sur  $1 \mu\text{m}$ ) de la surface d'une couche mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  à partir duquel cette rugosité est mesurée : elle est de 2,4 nm au

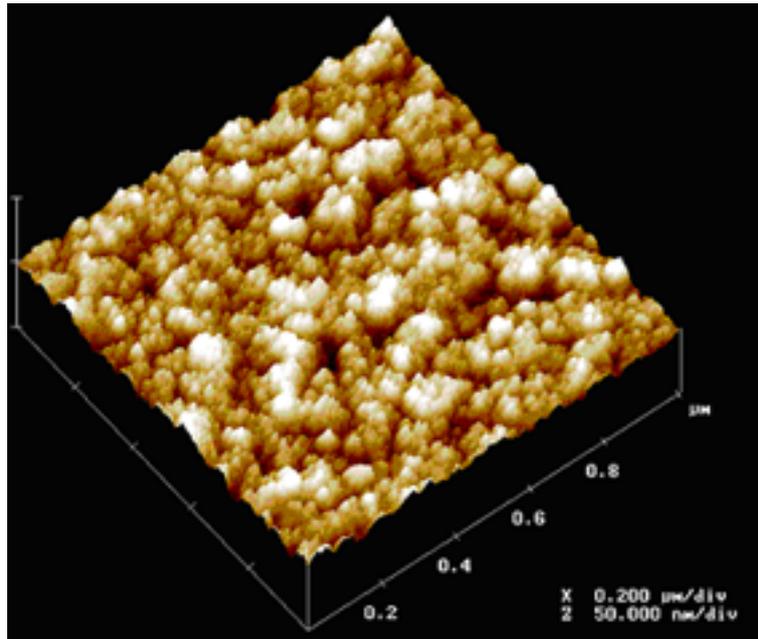


Figure III.2: Image AFM d'une couche mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  (5% at.) : mise en évidence de la structure colonnaire.

centre de la couche (épaisseur  $1\ \mu\text{m}$ ). Cette valeur est comparable avec les rugosités des couches minces non dopées  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  de même épaisseur.

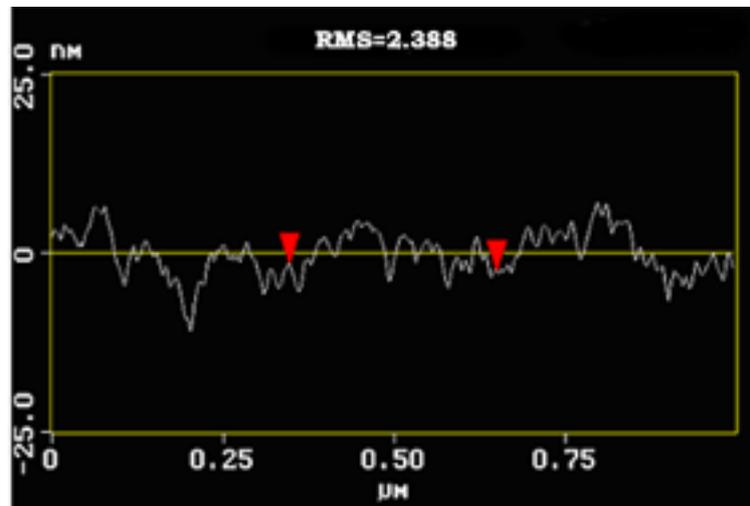


Figure III.3: Profil de la surface suivant une ligne sur l'image 3D III.2, qui permet de mesurer la rugosité RMS de la couche.

### III.3.b $\text{As}_2\text{S}_3$ :Er

Contrairement aux images AFM des couches minces de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  :Er, les images AFM obtenues pour les couches minces de  $\text{As}_2\text{S}_3$  :Er ne permettent pas de mettre en évidence une structure colonnaire (figure III.4). Les valeurs de rugosité obtenues sur ces films étaient extrêmement faibles (de l'ordre de 0,5 nm au centre de films contre 2-3 nm au centre des couches  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  :Er) nous pensons que les couches  $\text{As}_2\text{S}_3$  :Er ne présentent pas de structure colonnaire, en accord avec le résultat déjà présenté au paragraphe III.2 de la partie B.

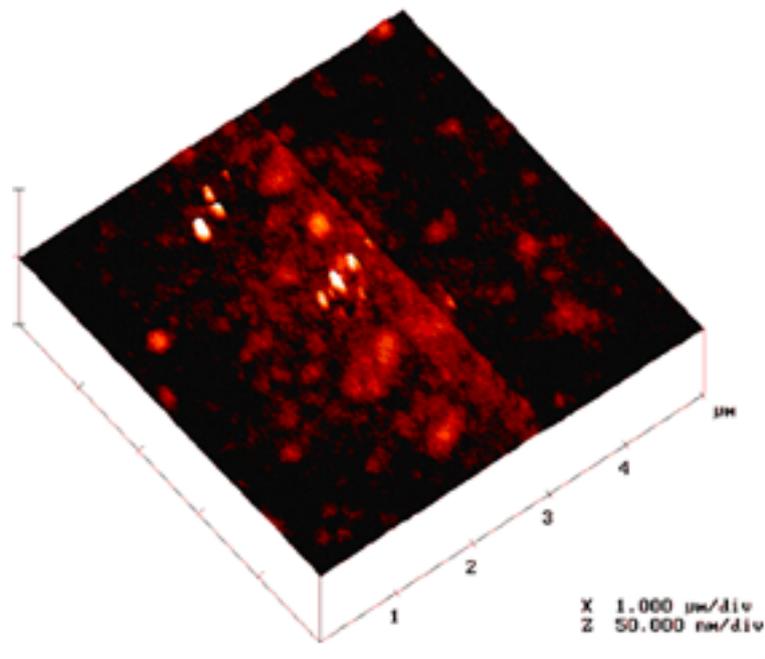


Figure III.4: Image AFM de la surface d'une couche mince de  $\text{As}_2\text{S}_3$  :Er dopée 5% surfacique erbium.

### III.4 Vérification de la présence de l'erbium

Jusqu'à présent nous nous sommes contentés de vérifier que les couches étaient d'épaisseur satisfaisante et de bonne qualité de surface. Afin d'observer le phénomène de photoluminescence, il faut cependant être sûr de la présence d'erbium, et ce sous sa forme  $\text{Er}^{3+}$ . Nous nous sommes donc attachés à tester les couches minces par différentes techniques de caractérisation afin d'essayer de prouver la présence des ions  $\text{Er}^{3+}$  et de quantifier le pourcentage d'erbium présent. Tous nos résultats sont résumés dans les paragraphes suivants.

Les premières tentatives pour essayer de prouver l'existence de l'erbium et de la quantifier dans nos couches minces déposées à partir de cibles composites ou multi-éléments ont été réalisées par **EDS** et **microsonde de Castaing**. Si l'erbium a pu être "observé" par ces deux techniques pour quelques unes des couches étudiées, aucun résultat quantifiable n'a toutefois pu être obtenu. En effet les rayons X caractéristiques de l'erbium se situent au voisinage proche (voire étant superposés) de ceux de l'arsenic, du selenium et du soufre, aucune quantification n'a été envisageable. Ces deux techniques ont donc été abandonnées.

D'autres tentatives ont ensuite été effectués par **spectroscopie Raman** puis par **RBS** (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Les spectres Raman des couches minces  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  réalisées à partir de cibles dopées massivement 2% et 5% molaire sont comparés à celui d'une couche mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  non dopée sur la figure III.5. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un microspectrophotomètre Raman confocal avec double notch Labram 1B Jobin Yvon (longueur d'onde excitatrice 632,818 nm).

La figure III.6 donne quant à elle, la superposition de spectres Raman obtenus pour des couches minces de  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}$  et pour une couche  $\text{As}_2\text{S}_3$  pure. Mis à part un léger décalage et rétrécissement du pic situé aux alentours de  $195\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  (caractéristique de la vibration Ge-Se [136]) pour les couches  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopées (figure III.5) et

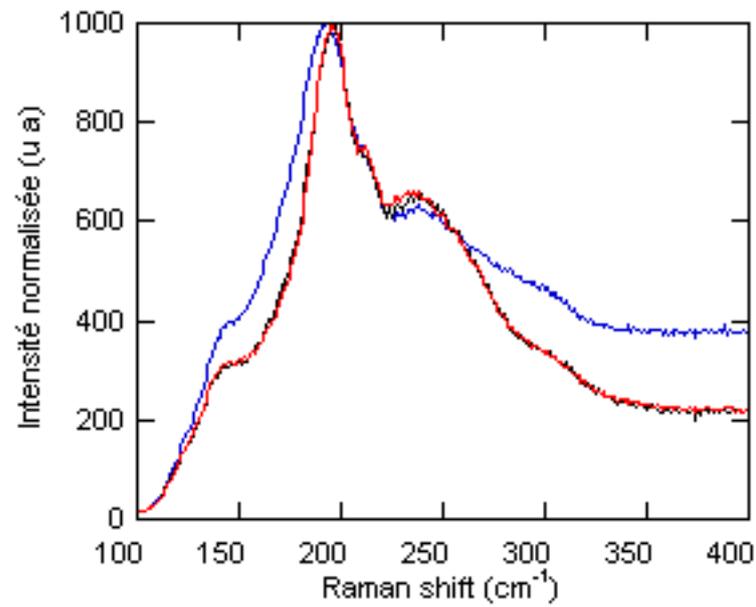


Figure III.5: Spectres Raman normalisés des couches minces de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$ , en bleu non dopée, en rouge dopée 2% molaire erbium, et en noir dopée 5% molaire erbium.

un léger élargissement des pics pour les couches  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées (figure III.6), aucune différence notable n'est observée.

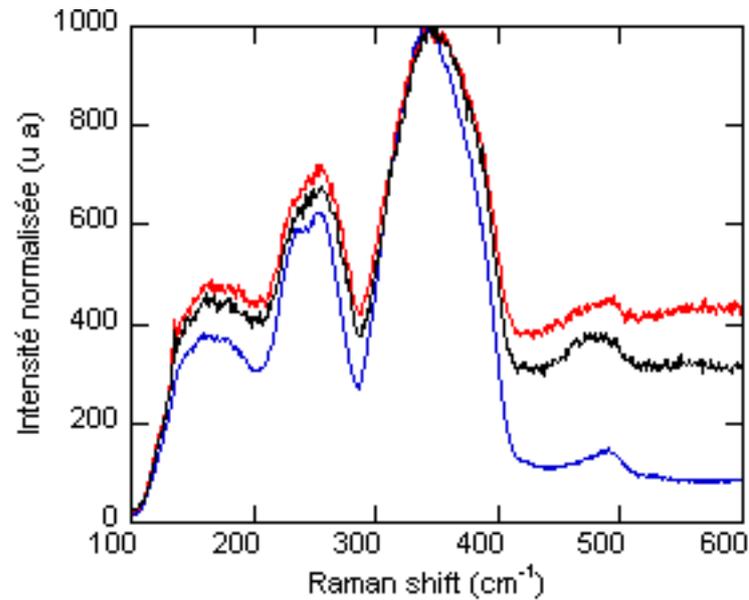


Figure III.6: Spectres Raman normalisés des couches minces de  $\text{As}_2\text{S}_3$  : en bleu non dopée, en rouge obtenue à partir d'une cible dopée 2,7 % surfacique en erbium, et en noir obtenue à partir d'une cible dopée 5,04 % surfacique en erbium.

Nous espérons pouvoir vérifier la présence d'erbium par l'observation d'une modification importante du spectre Raman lors de son insertion, par exemple par l'apparition d'un pic dû à des liaisons mettant l'erbium en jeu, ou plus probablement par la disparition ou l'atténuation d'un pic ou d'un épaulement, mais cela n'est pas le cas.

En ce qui concerne la RBS, peu de couches minces ont pu être étudiées, mais les premiers résultats se sont avérés encourageants. La présence de l'erbium a en effet pu être démontrée, comme le montre la figure III.7 où le spectre a été enregistré pour une couche mince  $\text{As}_2\text{S}_3$  :Er déposée à partir d'une cible composite avec 5,4% d'erbium en surface. Des calculs effectués à partir de ce spectre ont par ailleurs permis de quantifier le taux d'erbium : il est de 1% pour cette couche.

La RBS est a priori la technique la plus prometteuse pour quantifier le taux d'erbium dans nos couches minces, mais compte tenu de la disponibilité de l'appareillage utilisé, nous n'avons pas pu étudier nos films de façon systématique. Les autres techniques envisagées n'ont en revanche pas permis d'aboutir à des résultats convaincants.

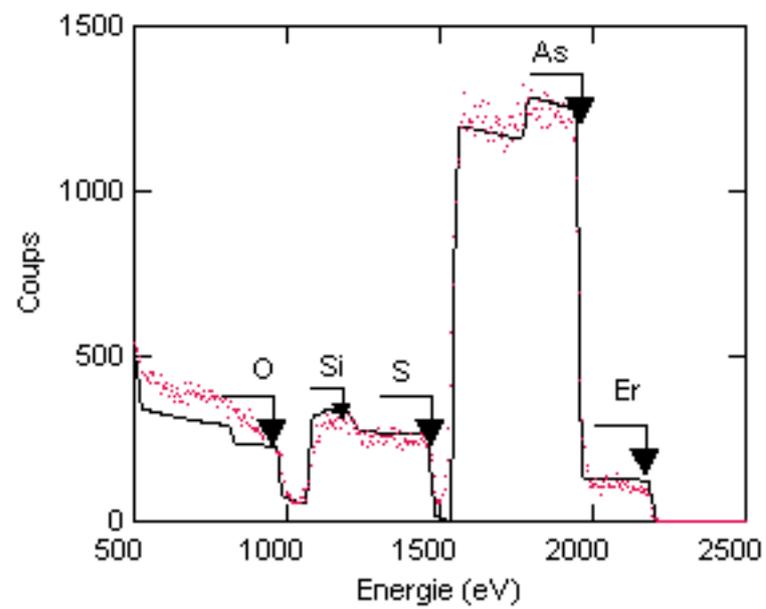


Figure III.7: Spectre RBS d'une couche  $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Er}$  obtenue à partir d'une cible 5,4% Er en surface. Faisceau utilisé :  $\text{He}^+$ , à 2,4 MeV.

# IV

## Caractérisation optique des couches minces

Après avoir présenté de façon simplifiée le principe de l'amplification optique et les montages utilisés pour les mesures de photoluminescence et de durée de vie, nous présenterons les résultats obtenus sur nos couches minces déposées à partir des deux types de cibles (cibles composites et cibles multi-éléments). Finalement nous comparerons nos résultats avec ceux décrits dans la littérature.

### IV.1 L'amplification optique

L'amplification optique est basée sur l'amplification du signal, tout en restant dans le domaine optique ; le nombre de photons récupéré en sortie d'un amplificateur optique est plus grand que celui introduit à l'entrée. Pour obtenir cela il est nécessaire de pouvoir d'une structure de niveaux d'énergie permettant une inversion de population :

$$N_i > N_f \tag{IV.1}$$

où  $N_i$  est la densité de l'état excité et  $N_f$  est la densité de l'état fondamental.

Dans un système à trois niveaux d'énergie, comme c'est le cas de l'erbium [5], l'état initial  $E_0$  correspond d'habitude à l'état fondamental. Les atomes excités par le

processus de pompage vont peupler le niveau (métastable)  $E_2$  de population  $N_2$  (voir figure IV.1) qui va se dépeupler vite par des transitions spontanées non-radiatives en faveur du niveau  $E_1$  de population  $N_1$ . Le retour à l'état fondamental  $E_0$  peut alors passer par des émissions radiatives de longueur d'onde bien précise.

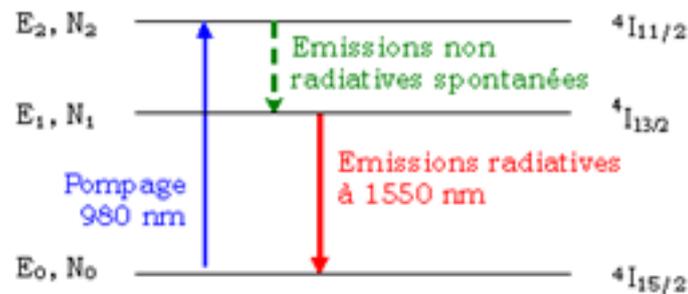


Figure IV.1: Diagramme d'énergie de l'erbium.  $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_2$ , sont les populations d'atomes par unité de volume qui sont dans les états d'énergie  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , respectivement.

La figure IV.1 montre les grandeurs importantes pour l'amplification à 1550 nm, utilisée dans les télécommunications. Dans la réalité, les niveaux d'énergie  ${}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{11/2}$  ne sont pas de simples états d'énergie mais sont représentés par des distributions de niveau d'énergie [7]. Cependant une telle simplification ne met pas en défaut le modèle présenté et permet une meilleure compréhension.

Bien que plusieurs longueurs d'onde de pompage soient possibles, la longueur d'onde la plus utilisée est à 980 nm car elle correspond à une transition de  $E_0$  vers  $E_2$  dont la section efficace d'absorption est la plus importante. On utilise quelquefois une longueur d'onde de pompage à 810 nm.

## IV.2 Montages utilisés

Dans cette section nous allons présenter les deux types de montages que nous avons utilisés pour la mesure de la photoluminescence dans les couches minces dopées

erbium (montage à analyseur de spectre optique (OSA) et montage à monochromateur) ainsi que le montage utilisé pour estimer les durées de vie de cette photoluminescence.

#### IV.2.a Mesure de la photoluminescence avec un analyseur de spectre optique - OSA

La figure IV.2 montre le schéma du montage qui permet de mesurer la photoluminescence en co-propagatif.

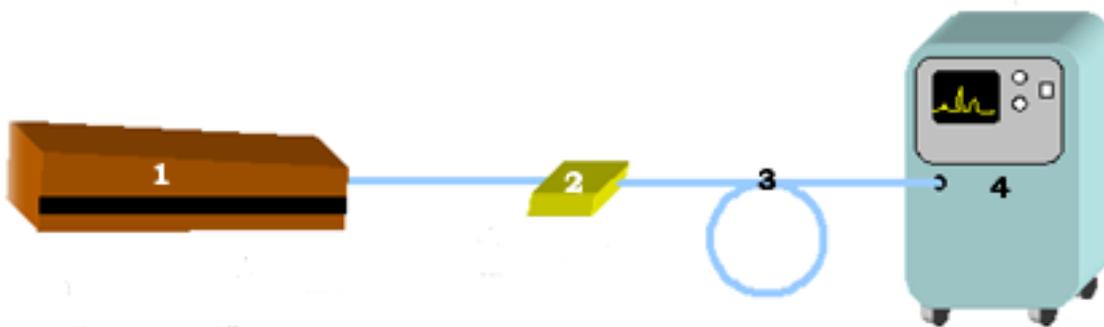


Figure IV.2: Montage expérimental de la mesure de photoluminescence en co-propagatif. Sur la figure : 1 - Diode laser pompe à 980 nm. Laser fibré monomode de  $9 \mu\text{m}$  de diamètre du coeur ; 2 - Couche mince chalcogénure dopée erbium ; 3 - Fibre optique multimode. Diamètre du coeur  $60 \mu\text{m}$  ; 4 - Analyseur de spectre.

Le principe est très simple : nous envoyons un rayonnement laser à 980 nm dans la couche mince chalcogénure pour exciter les atomes d'erbium de façon à ce qu'ils soient excités vers le niveau  $^4I_{13/2}$  et nous regardons le spectre d'émission de ce niveau vers le fondamental, c'est-à-dire de 1500 nm à 1600 nm, environ.

Le laser permet d'injecter le rayonnement laser à 980 nm dans la couche mince. Le rayonnement émis est capté en sortie de celle-ci par une fibre multimode, puis envoyé à l'analyseur de spectre optique. En pratique, cela reste assez compliqué, principalement en raison de la difficulté à injecter le signal dans la couche mince car :

1. le diamètre du mode de la fibre est de  $9\ \mu\text{m}$  alors que la couche est seulement de  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur ;
2. il faut que les faces d'entrée dans la couche soient parfaitement verticales pour éviter la réflexion et la diffusion à l'entrée de celle-ci. Il faut donc que le substrat ait été bien clivé, le polissage étant délicat compte tenu de la différence de dureté entre celui-ci et les couches minces chalcogénures. Comme on le verra dans la partie D, de nombreux essais de polissage ont en effet été réalisés dans le cadre de l'élaboration des guides d'onde, et quasi systématiquement les couches ont été arrachées lors de la procédure.

#### IV.2.b Mesure de la photoluminescence avec un monochromateur

Cette technique, décrite sur la figure IV.3, de même que l'OSA, ne donne que des mesures qualitatives et permet donc essentiellement de prouver la présence d'erbium et non de le quantifier.

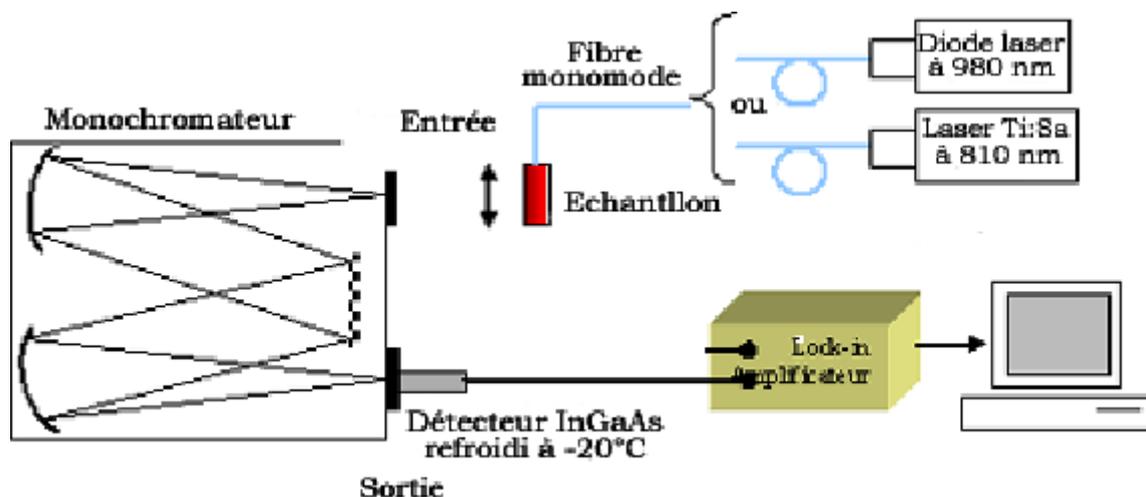


Figure IV.3: Schéma du montage de la mesure de la photoluminescence à  $1,5\ \mu\text{m}$  à l'aide d'un monochromateur.

La surface de l'échantillon est insolée à l'aide d'une diode laser à 980 nm ou un

laser Titane - Saphir à 810 nm. Le rayonnement émis par l'échantillon est focalisé à l'entrée du monochromateur qui nous permet de sélectionner les longueurs d'onde, puis le signal est collecté en sortie par un détecteur InGaAs refroidi à  $-20^{\circ}\text{C}$  pour augmenter sa résolution.

Nous avons vu dans ce paragraphe les montages utilisés pour mesurer la photoluminescence. Dans le paragraphe suivant nous allons présenter les résultats de ces mesures sur les couches minces dopées erbium.

### **IV.3 Photoluminescence dans les couches minces déposées à partir des cibles composites**

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats des mesures de photoluminescence réalisées sur des couches minces obtenues à partir des cibles chalcogénures sur lesquelles des plots d'erbium ont été collés. Les deux montages décrits précédemment ont été utilisés, successivement.

#### **IV.3.a Mesures effectuées avec un analyseur de spectre optique**

En ce qui concerne les mesures réalisées avec un analyseur de spectre optique (OSA), nous avons pu observer la photoluminescence pour la majorité de nos couches. Toutefois, comme le montre la figure IV.4, la photoluminescence (PL) est obtenue avec une intensité variable selon la zone de la couche sondée. Ceci était prévisible et peut s'expliquer aisément par la non homogénéité de l'erbium à l'intérieur des couches, non homogénéité induite par l'utilisation même de ce type de cibles.

La deuxième remarque, au vue de cette figure IV.4, concerne la forme des spectres de photoluminescence. Nous pouvons constater qu'elle est en effet identique à celle du

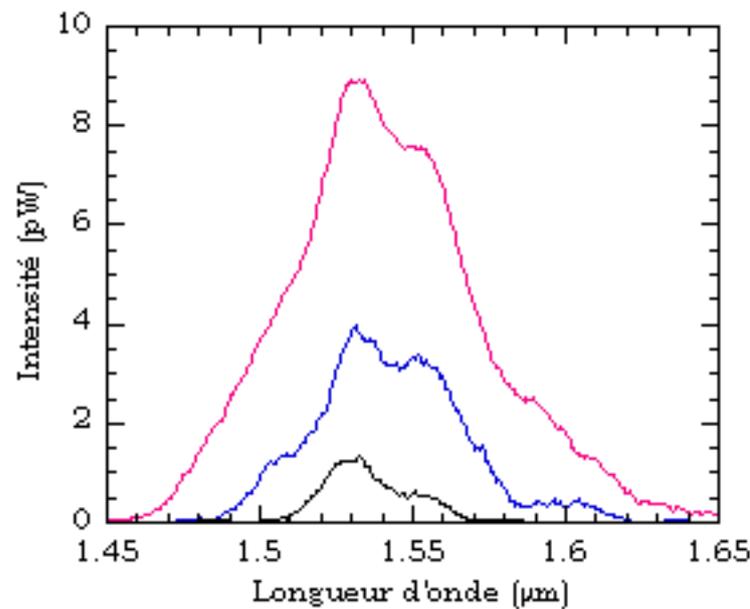


Figure IV.4: Spectres de photoluminescence d'une couche mince de  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopée Er d'épaisseur  $e = 0,9 \mu\text{m}$ , mesurés à trois endroits différents de la couche. La cible était dopée 5,04% Er ; dépôt effectué sous 5 Pa Ar, avec une puissance de 20 W, durée 12 h.

spectre obtenu par J. Fick *et al.* [7] (figure IV.5) pour des couches minces de  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées  $\text{Er}^{3+}$  par implantation ionique. Le maximum d'intensité de ces spectres se situe aux alentours de 1535 nm et la déconvolution du spectre de photoluminescence donne les gaussiennes correspondant aux différentes transitions d'émission du niveau excité  $^4\text{I}_{13/2}$  au niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$ .

L'absence de la multiplicité des pics, citée par Gu *et al.* [133] pour des verres massifs  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}$ , montre que dans notre cas l'erbium se trouve dans la couche mince non pas sous forme de cristallites  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , mais incorporé dans la matrice vitreuse.

Enfin, nous observons une photoluminescence de l'erbium très large, de largeur à mi-hauteur de 50 nm, largeur qui, comparée à celle de l'erbium dans une matrice de silice (30 nm), nous laisse espérer une amplification sur une plus large bande spectrale.

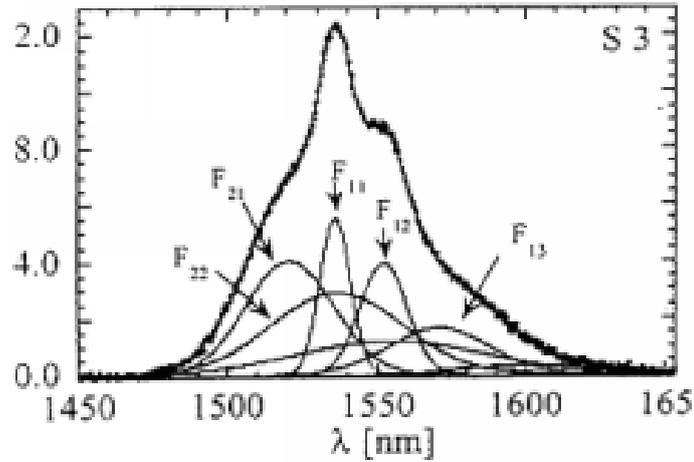


Figure IV.5: Déconvolution d'un spectre de PL d'une couche mince de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopée Er<sup>3+</sup> par implantation ionique [7].

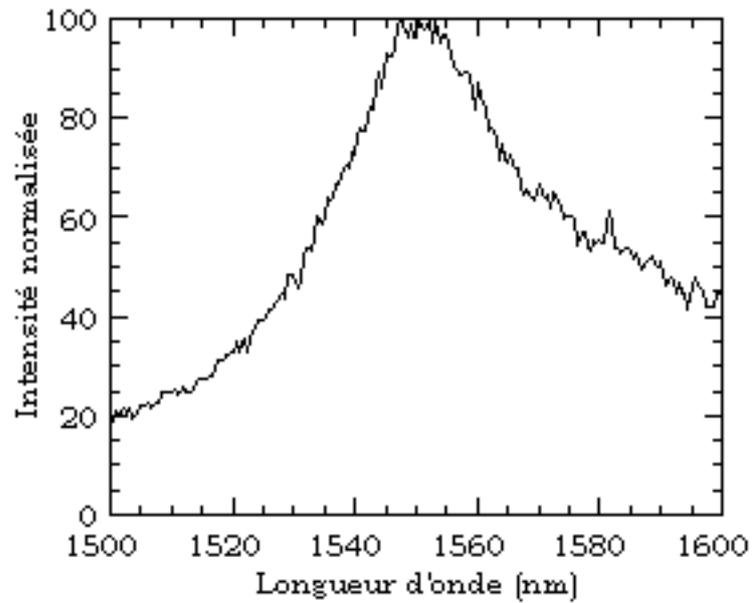


Figure IV.6: Spectre de photoluminescence normalisé d'un dépôt As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Er obtenu avec un monochromateur. Couche mince d'épaisseur 0,9 μm et dont la cible était dopée avec 5,04 % Er en surface.

### IV.3.b Mesures effectuées avec un monochromateur

La plupart des couches As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub> dopées Er<sup>3+</sup> présentent un spectre de photoluminescence par cette deuxième méthode de mesure. Ceci confirme la présence

d'erbium sous forme  $\text{Er}^{3+}$  dans ces couches. La figure IV.6 montre par exemple le spectre de photoluminescence d'une couche  $\text{As}_2\text{S}_3$  obtenue à partir d'une cible avec 5,04% d'erbium en surface et la figure IV.7 celui d'une couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  obtenue à partir d'une cible avec 18,8% d'erbium surfacique. Les spectres larges, similaires à ceux obtenus par la technique OSA confirment l'absence des cristallites et l'incorporation des ions erbium au degré d'oxydation +III dans la matrice vitreuse.

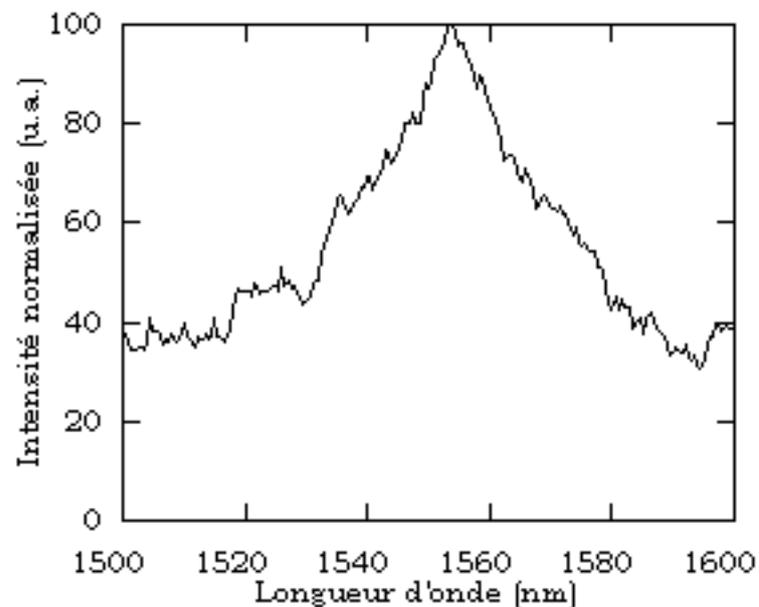


Figure IV.7: Spectre de photoluminescence d'une couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  obtenue à partir d'une cible dopée 18,8 % en surface.

#### IV.4 Photoluminescence dans les couches minces déposées à partir des cibles multi-éléments

Contrairement aux couches minces obtenues à partir des cibles composites, les couches minces déposées à partir des cibles multi-éléments ont été analysées seulement par la technique utilisant le monochromateur. Les résultats sont donnés dans le paragraphe IV.4.b tandis que le paragraphe IV.4.a rapporte la vérification de la photoluminescence dans les cibles réalisées.

#### IV.4.a Vérification de la photoluminescence dans les cibles

Dans un premier temps, nous avons vérifié la photoluminescence des cibles multi-éléments que nous avons synthétisées. Les spectres de photoluminescence obtenus par la méthode utilisant un monochromateur des cibles de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopées 2% et 5% molaire erbium et ceux des cibles d' $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées 1% et 0,2% molaire erbium sont présentés sur les figures IV.8 et IV.9, respectivement. Ils permettent de mettre en évidence que les synthèses des cibles  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}$  et  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  ont été correctes et que l'erbium a bien été inséré dans les cibles sous la forme  $\text{Er}^{3+}$ .

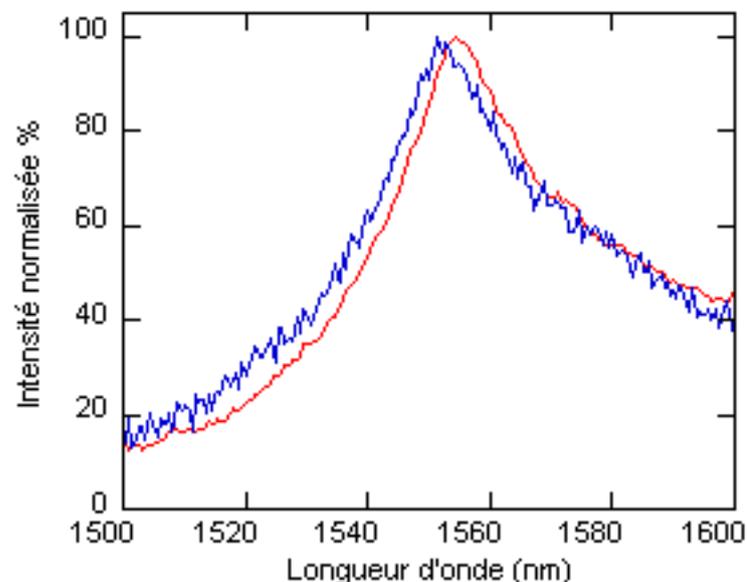


Figure IV.8: Spectres de photoluminescence normalisés des cibles de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopées 2% (en rouge) et 5% (en bleu) molaire en erbium. Largeur à mi-hauteur de 50 nm.

Si on les compare à ceux de la littérature, on note toutefois quelques différences. Pour le cas des cibles à base de  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Gu *et al.* [133] ont rapporté la présence de pics fins, multiples, dus à la présence des cristallites  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , présence attribuée à un traitement thermique insuffisant. Dans notre cas, les spectres sont larges, caractéristiques des systèmes vitreux.

D'autre part, on remarque sur les spectres des cibles  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopées 2% et

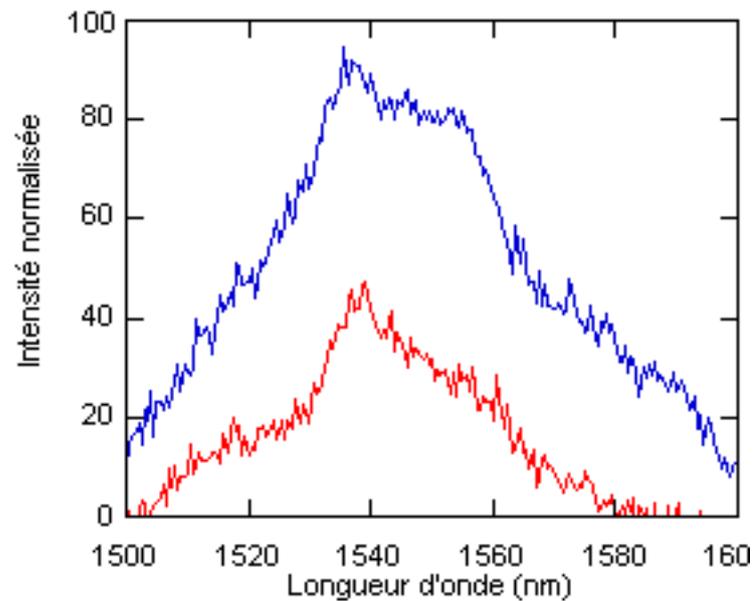


Figure IV.9: Spectres de photoluminescence normalisés des cibles de  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopées 1% (en bleu) et 0,2% (en rouge) molaire en erbium. Largeur à mi-hauteur de 50 nm pour la cible dopée 1% et de 25 nm pour la cible dopée 0,2%.

5% molaire en erbium l'absence d'épaulement [29,30]. Il est possible que les ions  $\text{Er}^{3+}$  se trouvent dans la matrice vitreuse dans un environnement légèrement différent par rapport à l'étude citée.

#### IV.4.b Photoluminescence dans les couches minces

Après avoir vérifié la présence de photoluminescence et donc la présence d'erbium sous la forme  $\text{Er}^{3+}$  dans les cibles dopées massivement, nous avons analysé les couches minces obtenues à partir de ces cibles. Toutes les couches minces analysées ont donné lieu au phénomène de photoluminescence. La figure IV.10 donne à titre d'exemple les spectres obtenus pour des couches minces déposées à partir des cibles multi-éléments  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopées 2% et 5% Er. On constate que ces spectres de photoluminescence sont similaires aux spectres des cibles massives correspondantes (figure IV.8).

Ces résultats confirment l'étude de S. Ramachandran et al. [30], qui avaient remarqué que les spectres de photoluminescence des couches minces et du massif étaient

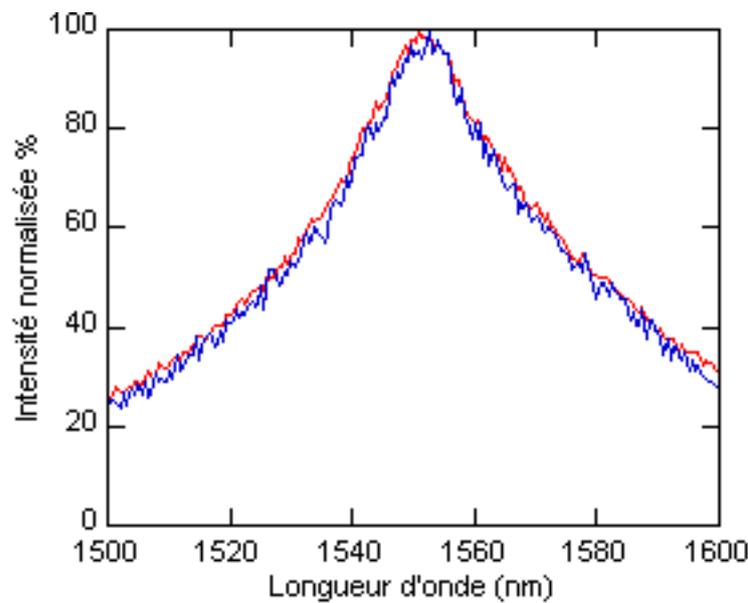


Figure IV.10: Spectres de photoluminescence normalisés obtenus pour des couches minces de  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  déposées à partir de cibles dopées respectivement 2 % et 5 % molaire Er. La largeur à mi-hauteur est de 50 nm.

relativement peu différents.

## IV.5 Mesure de la durée de vie

Faute de temps, peu de couches ont pu être étudiées en terme de mesure de durée de vie de la photoluminescence. Cependant les quelques résultats obtenus se sont avérés encourageants. Après avoir décrit brièvement la méthode de mesure, nous présenterons ces tout premiers résultats.

### IV.5.a Montage pour la mesure de la durée de vie

Afin d'optimiser la photoluminescence, il est important que la durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  soit la plus grande possible. Pour mesurer la durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$ , nous étudions la décroissance de la photoluminescence à 1550 nm à partir de ce niveau,

que nous peuplons à l'aide d'un laser pompe à 980 nm, comme l'illustre le schéma présenté sur la figure IV.11.

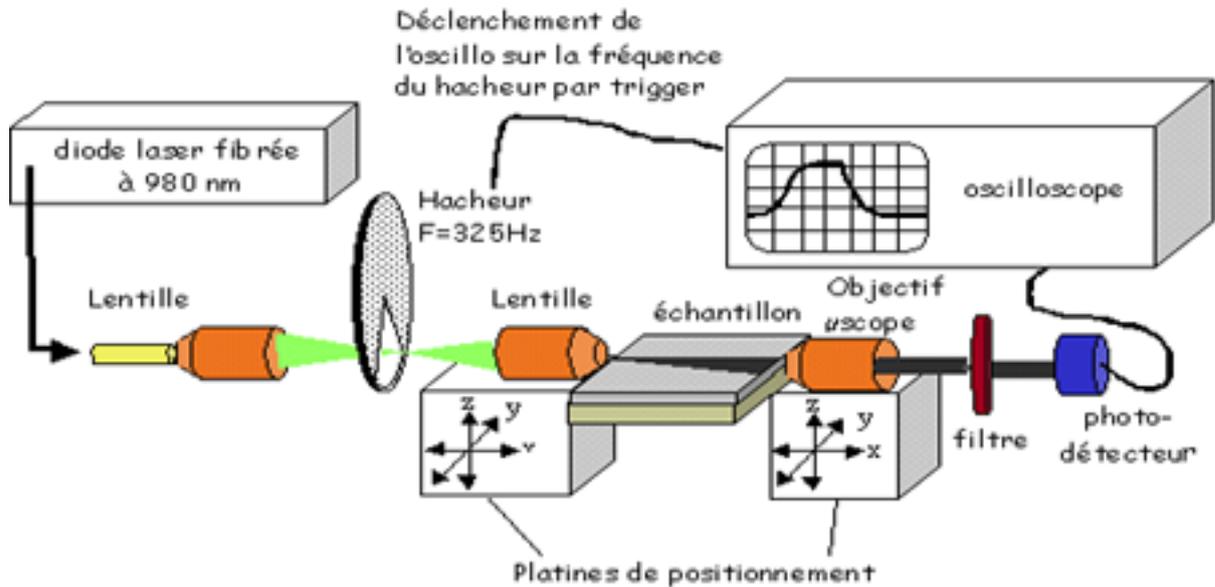


Figure IV.11: Schema du montage de mesure de la durée de vie

Le laser pompe est modulé en signal créneau par un hacheur mécanique de 5 cm de diamètre. Pour assurer un temps de descente des créneaux de l'ordre de la milliseconde, le hacheur (synchronisé à l'oscilloscope) est placé derrière un objectif de microscope, au niveau du col du faisceau. Les informations sont collectées en co-propagatif par un photodétecteur placé après un filtre pour ne voir que le signal à 1550 nm et sont envoyées vers un oscilloscope qui trace l'évolution de la photoluminescence en fonction du temps.

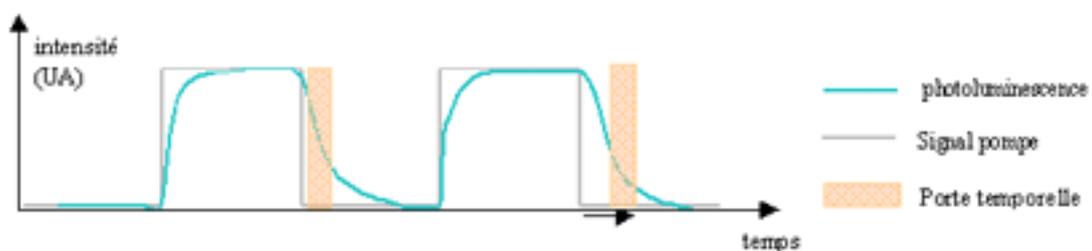


Figure IV.12: Technique de mesure de la décroissance de la photoluminescence

La figure IV.12 montre la technique de mesure de la décroissance de la photoluminescence. Le signal pompe est modulé en créneau, la photoluminescence suit donc cette modulation avec un temps de réponse lié au temps de vie du niveau. On crée une porte temporelle durant laquelle le détecteur mesure l'intensité émise à 1550 nm. Cette porte dure une ou deux millisecondes, et est décalée à chaque cycle d'une milliseconde par rapport à un repère temporel sur le signal créneau. On obtient donc ainsi une image de la décroissance du niveau  ${}^4I_{13/2}$ .

### IV.5.b Résultats

La mesure du temps de vie (voir figure IV.13) a démontré un comportement exponentiel typique de la décroissance du niveau métastable  ${}^4I_{13/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Un temps de vie de 1,5 ms a pu être mesuré sur une couche mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$ , déposée à partir d'une cible composite (dopée 2,7% en surface). Cette valeur est encourageante pour des couches minces. A titre de comparaison, des valeurs comprises entre 1,6 et 2,3 ms ont été rapportées par Fick *et al.* [7] pour des couches  $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$  dopée Er par implantation ionique.

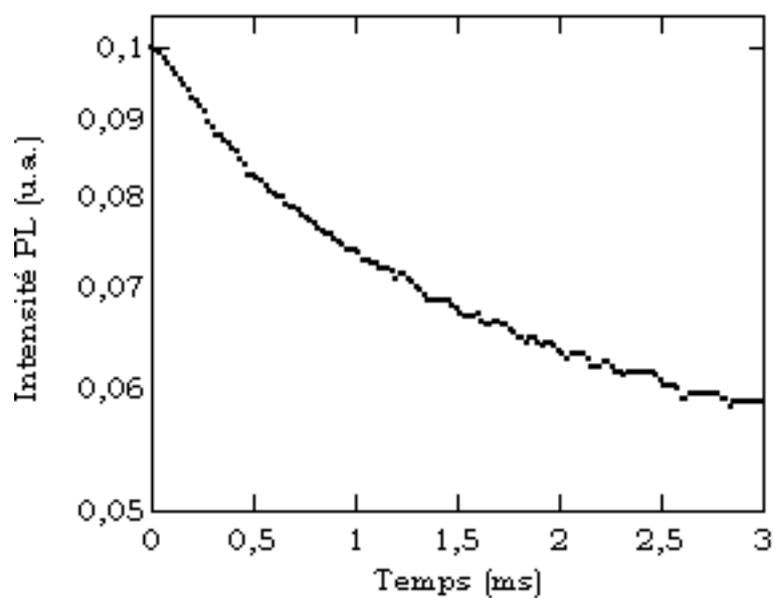


Figure IV.13: Spectre de décroissance de la photoluminescence pour une couche mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  obtenue à partir d'une cible composite avec 2,7% en surface. Durée de vie :  $\tau = 1,5$  ms.

# Conclusion

L'utilisation des cibles composites obtenues par collage de plots à la surface de cibles chalcogénures pures a permis de tester rapidement et avec succès la réalisation de couches minces actives par pulvérisation. En effet, les spectres de photoluminescence mesurés par les deux méthodes (OSA et monochromateur) dans les deux types de films minces indiquent le fait que l'erbium est bien pulvérisé et incorporé dans les couches sous sa forme optiquement active,  $\text{Er}^{3+}$ . Par ailleurs, ces spectres sont en concordance avec ceux de la littérature ([7], [133]). En revanche, comme prévu, les spectres de PL révèlent la non homogénéité des couches minces déposées à partir des cibles composites : l'intensité n'est en effet pas la même d'un point à l'autre des films.

Les cibles multi-éléments, obtenues par synthèse classique de verres massifs de compositions  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}:\text{Er}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}$ , ont permis de remédier à ces problèmes d'inhomogénéité. Les couches minces déposées à partir de ces nouvelles cibles ont en effet donné lieu au phénomène de photoluminescence, et l'intensité de celle-ci est homogène sur toute la surface des films.

En ce qui concerne les mesures des durées de vie, peu de couches minces ont pu être analysées. Les premiers résultats obtenus (1,5 ms) sont toutefois encourageants.

## **PARTIE D**

# **LA RÉALISATION ET LA CARACTÉRISATION OPTIQUE DES GUIDES D'ONDE CHALCOGÉNURES**

# Introduction

Nous avons présenté jusque-là (Parties B et C) la réalisation des couches minces chalcogénures (dopées ou non), leurs propriétés structurales, morphologiques, chimiques, optiques. Désormais, nous nous intéressons à la réalisation des guides d'onde, objectif final de notre étude.

Parmi les différentes méthodes de fabrication de guides d'onde à base de verres chalcogénures, décrites dans le paragraphe I de ce chapitre, nous avons choisi la technique qui consiste à empiler et/ou à graver des couches minces. L'étude de la gravure par voie chimique et par voie physique est présentée dans le paragraphe II, tandis que le paragraphe III décrit la fabrication et la caractérisation des guides d'onde.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes fixés comme objectif l'obtention de deux types de guides d'onde (décrits de façon détaillée dans l'annexe C) : des guides **TIR** (**T**otal **I**nternal **R**eflection) dans lesquels la lumière circule dans une couche de cœur dont l'indice est supérieur à celui des couches externes, et des guides **ARROW** (**A**nti**R**esonant **R**eflective **O**ptical **W**aveguide) de structure plus complexe et dans lesquels la lumière est confinée dans la couche guide par réflexion totale d'un côté et par réflexion antirésonante de l'autre. A priori, pour réaliser ce type d'objet, il est nécessaire de connaître avec précision l'indice de réfraction des différentes couches. Nous avons vu dans la partie B de ce manuscrit qu'en l'état actuel (utilisation de la pulvérisation cathodique, l'absence du recuit), l'indice de la couche dépend de son épaisseur. Il est donc impossible pour nous de générer des guides d'onde optimisés. Toutefois, des études de faisabilité ont été menées.

# I

## Guides d'onde à base de verres chalcogénures : les solutions envisageables

Différentes méthodes peuvent être envisagées pour réaliser des guides d'onde pour l'infrarouge à base de verres chalcogénures. L'une d'elles consiste en l'exploitation des propriétés photo-induites de cette variété de verres. On peut citer parmi les autres méthodes *le dopage à l'argent par voie thermique ou par illumination, l'échange d'ions, l'implantation ionique* et enfin la méthode que nous avons retenue dans le cadre de ce travail, c'est-à-dire *l'empilement et la gravure de couches minces*. Les paragraphes suivants décrivent brièvement chacune de ces méthodes, et permettent d'établir l'état de l'art dans la réalisation des guides chalcogénures.

### I.1 La photo-réfractivité

Les propriétés photo-induites des verres chalcogénures ont fait l'objet de nombreux travaux. Nous ne citerons que les travaux exploitant les changements photo-induits des propriétés optiques (et en particulier de l'indice de réfraction) des verres chalcogénures (massifs ou en films minces), puisque ce sont eux qui sont à la base de la réalisation de guides d'onde. La photo-réfractivité des verres chalcogénures, qui

consiste en la modification de l'indice de réfraction sous l'effet d'une illumination à une longueur d'onde appropriée, a, par exemple, été exploitée par Tanaka *et al.* [137], Salimonia *et al.* [47], Meneghini et Villeneuve [138], et Nishihara *et al.* [45]. Viens *et al.* [41], qui citent différentes méthodes d'élaboration de guides d'onde à base de verres soufrés ou sélénés, emploient la méthode utilisant la photo-réfractivité de ces verres. En illuminant des couches minces de compositions  $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$  grâce à un laser argon à une puissance appropriée, ils ont réalisé des guides d'onde dont les pertes optiques à  $1,33 \mu\text{m}$  sont de 0,9 dB/cm et 2 dB/cm, respectivement. Plus récemment, Turnbull *et al.* [43] ont utilisé le même procédé, l'illumination avec un laser argon à 514,5 nm pour "écrire" des guides d'onde dans des couches  $\text{Ge}_5\text{As}_{34}\text{Se}_{61}$  obtenues par pulvérisation cathodique.

L'exploitation de la photo-réfractivité pour la réalisation de guides d'onde présente un avantage certain, puisqu'elle permet de fabriquer des guides dans des couches minces, mais également dans le volume du verre massif, et donc d'obtenir des guides dits « enterrés ». L'intérêt de travailler avec des verres massifs est que l'on peut utiliser des verres commerciaux de grande pureté et s'affranchir des problèmes liés au dépôt de couches minces. Cette méthode permet également d'obtenir des profils à gradient d'indice, ce qui assure des pertes de propagation faible. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'impossibilité d'obtenir des différences d'indice cœur/gaine élevées. Par exemple, Boev *et al.* ont obtenu une  $\Delta n=0,016$  par illumination des couches minces  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  avec un laser Ar.

## I.2 Le dopage à l'argent

Le dopage à l'argent des verres chalcogénures (massifs ou en couches minces) par voie thermique ou par éclairage a largement été étudié. On peut citer parmi les différents travaux ceux de Marquez *et al.* [139] qui ont étudié l'augmentation de l'indice de réfraction suite au photo-dopage à l'argent de couches minces de composition  $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{30}\text{S}_{60}$ , ceux de Zembutsu *et al.* [88] qui ont effectué une étude des couches minces

$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  photodopées à l'argent par XPS, et ceux de Vlcek *et al.* [140] qui ont, par le biais d'un dopage à l'argent, réalisé des réseaux de diffraction. Les travaux de l'équipe de Jochen Fick à l'IMEP de Grenoble portent également en partie sur la réalisation de guides d'onde obtenus par dopage à l'argent [141, 142]. Leur méthode consiste à graver une couche d'argent déposée sur un substrat (lame de microscope), à la recouvrir d'une couche mince chalcogénure puis à illuminer l'empilement ainsi constitué. Cette procédure présente l'avantage d'obtenir des profils d'indice de réfraction diffusés avec des pertes optiques faibles. Suivant la proportion d'argent, des différences d'indice jusqu'à 0,4 peuvent être obtenues. Pour que cette méthode soit retenue, il faudra démontrer que les pertes de propagation dans le domaine de l'infrarouge thermique restent satisfaisantes.

### I.3 L'échange d'ions et l'implantation ionique

La méthode par échange d'ions a déjà été étudiée dans les verres d'oxydes. Une revue de la réalisation de composants optiques par cette méthode est faite par Najafi [143]. On peut très bien imaginer utiliser la même procédure pour créer des guides d'onde dans les verres chalcogénures ; cependant, à l'heure actuelle aucune étude n'a été menée pour déterminer la nature des ions à échanger et les conditions de l'échange.

La réalisation de guides d'onde dans les verres chalcogénures par implantation ionique a quant elle déjà fait l'objet de travaux. On peut citer ceux de Viens *et al.* [41], qui ont réalisé des guides d'onde multimodes en implantant des ions hélium dans des verres chalcogénures à travers des masques de géométrie appropriée. Cette méthode présente l'inconvénient majeur de devoir disposer d'un accélérateur Van de Graaff.

## I.4 L'empilement et la gravure des couches minces

Une méthode de réalisation de structures optiquement guidantes consiste à dessiner des structures en relief pour réaliser des circuits optiques semblables aux circuits électroniques. De telles structures sont obtenues par empilement et gravure des couches de manière à réaliser des "canaux" optiques. Ces canaux servent en fait au confinement latéral de la lumière, en imitant la structure d'une fibre optique. Peu de travaux concernent la gravure de couches minces chalcogénures en vue de leur utilisation en optique intégrée. A l'heure actuelle, deux publications font état d'une telle réalisation. Viens *et al.* ont empilé des couches successives  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}/\text{As}_2\text{S}_3$  et ont ensuite gravé chimiquement ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) des marches des jusqu'à  $1\mu\text{m}$  dans la couche supérieure. Nikonorov *et al.* [42] ont réalisé des guides d'onde à partir d'une couche  $\text{As}_2\text{S}_3$  gravée, mais très peu de détails sont donnés, en particulier sur l'étape de gravure.

## I.5 Conclusion

Nous avons vu qu'il existait plusieurs possibilités pour réaliser des guides d'onde à base de verres chalcogénures, en vue d'applications dans le domaine de l'infrarouge. La dernière méthode citée, à savoir l'empilement et la gravure des couches minces chalcogénures, doit permettre d'obtenir des différences d'indice de réfraction élevées entre la couche guidante et les autres couches, compte tenu de la grande variété de verres chalcogénures existants. Ceci représente un avantage certain, notamment pour les applications dans le moyen infrarouge et l'infrarouge lointain. Notre travail, décrit dans le paragraphe suivant, a donc consisté à exploiter ce procédé.

## II

# La gravure des couches minces de verres chalcogénures

Peu de travaux concernent la gravure des couches minces chalcogénures en vue de leur utilisation en optique intégrée [41]. Quasiment tous les travaux qui traitent de la gravure de ces matériaux sont liés à leur utilisation en tant que photoresists inorganiques [99, 144–150] et dans ce cas un dopage préalable à l'argent est utilisé pour assurer une solubilité sélective des différentes zones. Dans notre cas, cette solution n'était pas envisageable puisqu'elle modifie les propriétés optiques de la couche.

L'étude de gravures directes par *voie chimique* (ou humide) et par *voie physique* (ou sèche) est présentée dans la suite de ce paragraphe. Nous allons nous intéresser plus précisément aux angles des marches obtenues par gravure, (un angle élevé est souhaitable afin d'obtenir un meilleur confinement de la lumière guidée dans les guides canaux).

### II.1 Masquage des couches

Une étape de photolithographie (voir Annexe B) permettant le masquage de la couche est préalable à toute gravure. Nous avons utilisé une résine positive, effectué la rotation avec une vitesse de 6000 tours par minute, et obtenu une épaisseur de résine de l'ordre de  $2,2 \mu\text{m}$ . Le traitement thermique de pré-cuisson a consisté en un chauffage

du composant de 15 minutes à 85 °C. L'insolation a été effectuée grâce à une lampe à mercure (longueur d'onde d'insolation de 350 nm) durant 5 secondes. La résine a été développée par un bain de 50 secondes dans un développeur commercial (le MF319) et pour finir, les composants ont été recuits 30 minutes à 120°C. Après l'étape de gravure, les marches de résine ont été enlevées à l'aide de l'acetone.

## II.2 Gravure chimique

Les essais de gravure ont été effectués avec des solutions basiques : ammoniacale, éthylène diamine, ou directement dans le développeur alcalin MF319 (à base de Tetra-Méthyle Ammonium Hydroxyde). La nécessité de maîtriser la vitesse de gravure de manière à contrôler la profondeur finale des marches réalisées impose l'utilisation de solutions très diluées. D'ailleurs lors de l'utilisation de solutions concentrées un décollement de la couche mince peut intervenir suite à une attaque trop énergétique.

Sur la figure II.1 nous avons tracé la variation de la vitesse de gravure en fonction du logarithme de la concentration molaire de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Nous avons donc travaillé avec la concentration la plus faible, soit  $5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Pour cette concentration une vitesse de dissolution de 50 nm/min a pu être obtenue.

La mesure par AFM de l'angle des marches a confirmé l'isotropie de l'attaque chimique, une valeur de 45° étant en effet obtenue. La rugosité des couches gravées reste réduite, du même ordre de grandeur que celle des couches non gravées. Pour une gravure de 50 nm de profondeur la valeur RMS de la rugosité passe de 2.2 nm (figure II.2) à 3.2 nm (figure II.3).

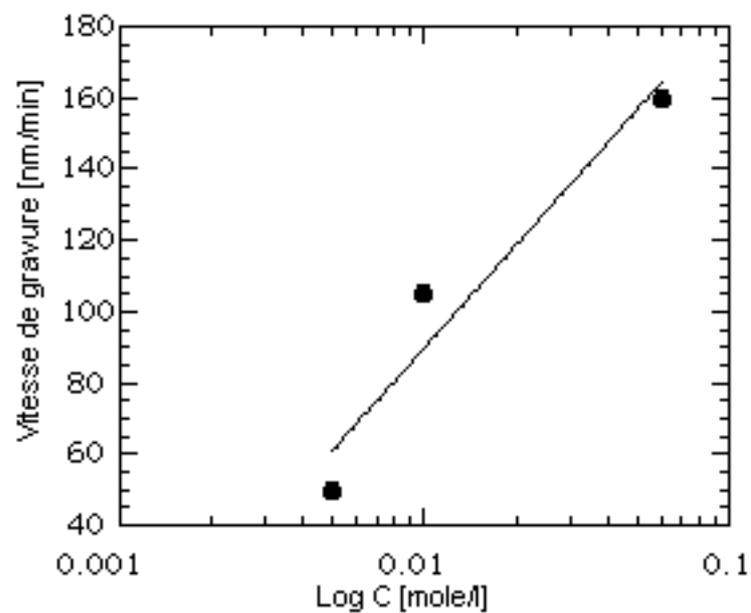


Figure II.1: Variation de la vitesse de gravure en fonction du logarithme de la concentration de la solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilisée.

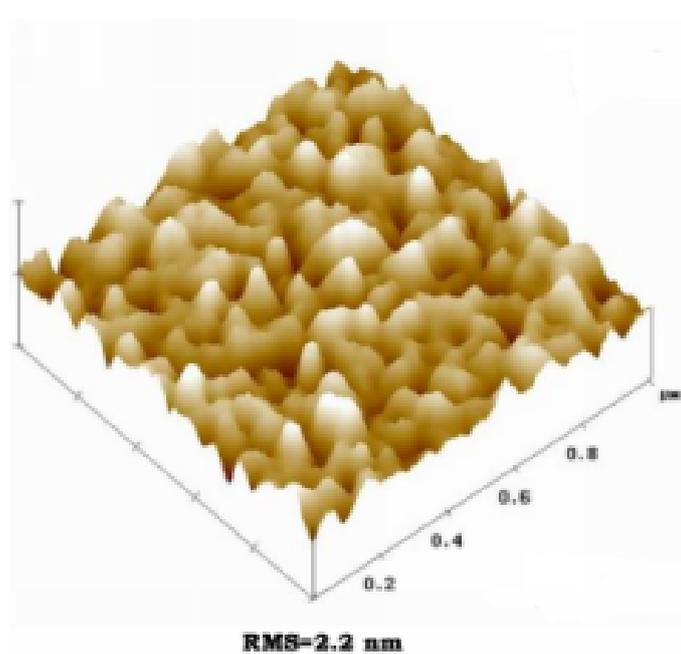


Figure II.2: Image AFM d'une couche mince  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  avant gravure chimique ; rugosité : 2,2 nm.

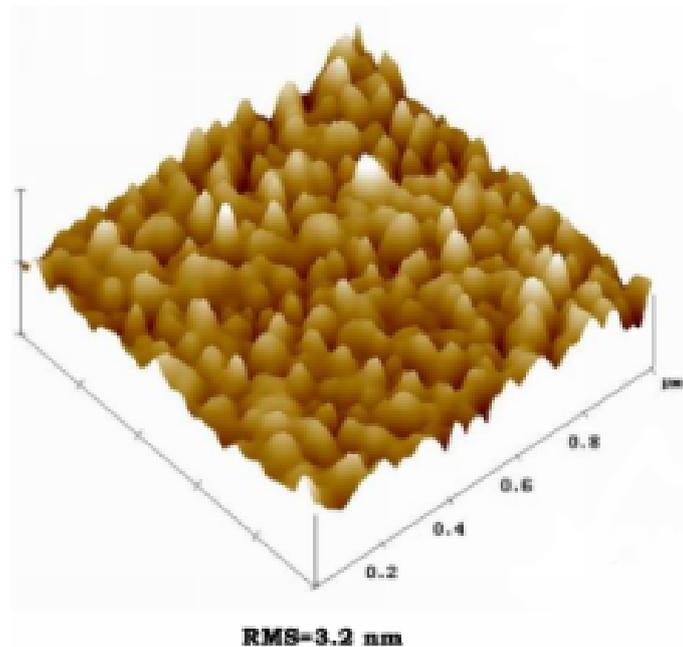


Figure II.3: Image AFM de la même couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , mais après gravure chimique ; rugosité : 3,2 nm.

### II.3 Gravure plasma inerte

La gravure en plasma inerte d'argon a été effectuée dans le même bâti de pulvérisation que celui utilisé pour le dépôt des couches minces, avec les substrats à graver positionnés à la place de la cible. Initialement l'enceinte est vidée jusqu'à  $5 \times 10^{-4}$  Pa. Une atmosphère d'argon est ensuite introduite et maintenue pour initier le plasma.

La vitesse de gravure dépend, comme on peut le supposer, de la pression d'argon dans l'enceinte (voir la figure II.4). Comme pour le processus de pulvérisation cathodique, la vitesse de pulvérisation des atomes augmente avec la pression pour passer par une valeur maximum, et ensuite diminuer rapidement. Quand la pression augmente, le nombre d'ions d'argon qui viennent frapper l'échantillon augmente lui aussi, permettant d'enlever plus d'atomes. En même temps le nombre d'intercollisions des particules augmente lui aussi, ce qui, au dessus d'une certaine valeur, diminue fortement le libre parcours moyen, et donc le nombre de particules qui viennent frapper les échantillons,

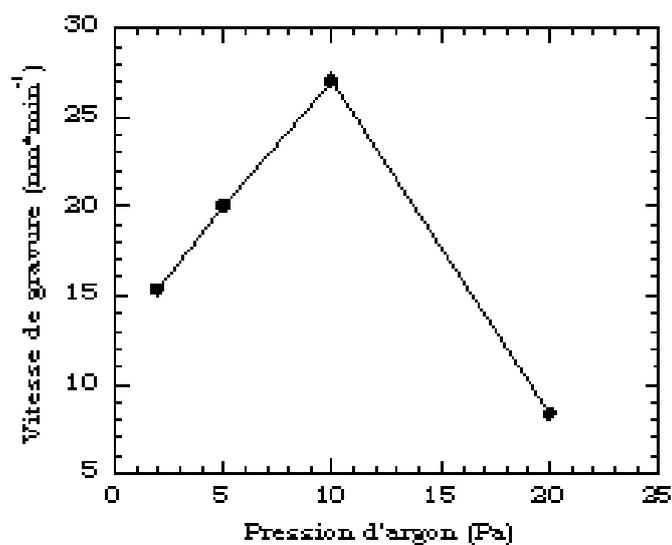


Figure II.4: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la pression d'argon dans l'enceinte.

diminuant ainsi la vitesse de gravure.

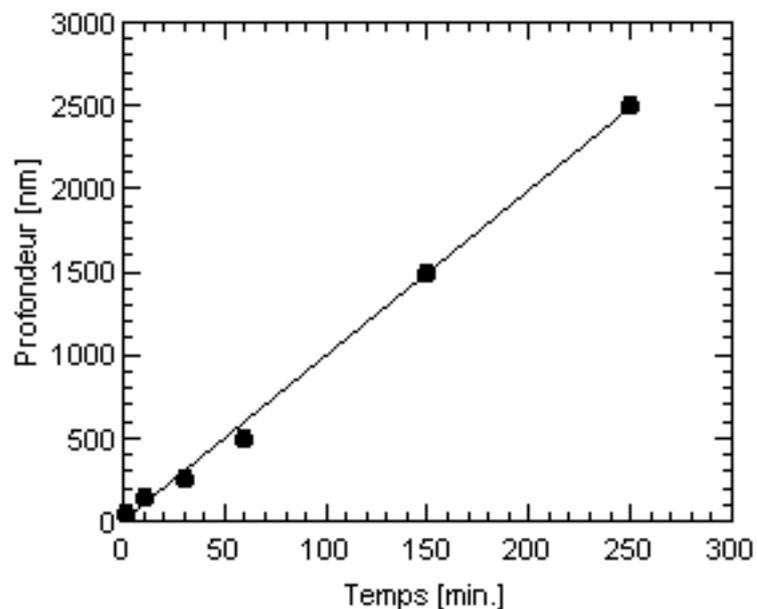


Figure II.5: Profondeur de la gravure en fonction du temps, sous une pression d'argon de 5 Pa.

Afin de mieux contrôler la profondeur de gravure nous avons décidé de graver avec une vitesse réduite et nous avons donc travaillé sous une pression de 5 Pa Ar.

Un autre moyen de contrôle de la vitesse de gravure est la puissance radiofréquence appliquée ; nous l'avons fixée à 10 W de sorte à avoir la vitesse la plus réduite possible. Dans ces conditions de pression et puissance nous obtenons une variation linéaire de la profondeur de la marche gravée en fonction du temps de gravure (voir la figure II.5). Nous avons réussi à graver par le procédé plasma inerte des marches dont la profondeur est comprise entre 50 nm et 2500 nm.

Nous avons mesuré la rugosité RMS de nos couches gravées par AFM sur des surfaces de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , en mode tapping. La rugosité des marches gravées augmente, comme attendu, en fonction de la profondeur de gravure jusqu'à 37,5 nm pour 2,5  $\mu\text{m}$  de profondeur (figure II.6).

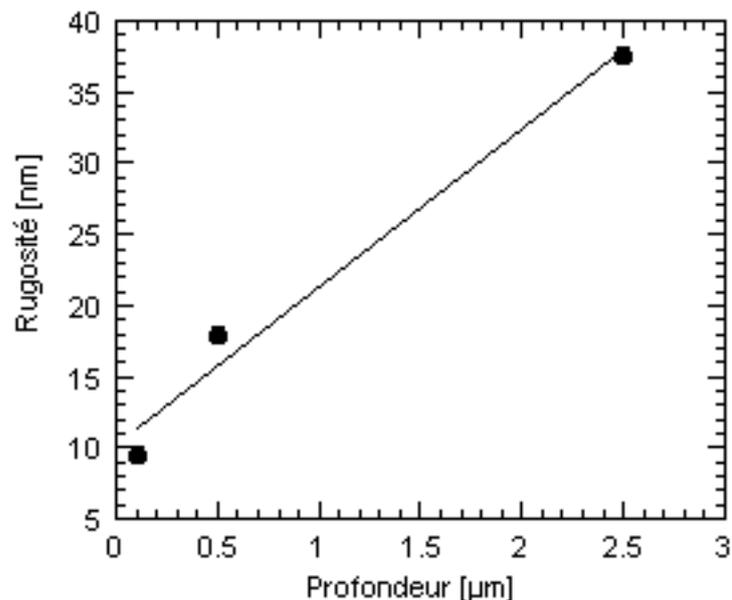


Figure II.6: Variation de la rugosité des couches gravées en fonction de la profondeur de gravure.

Pour des profondeurs réduites de gravure on obtient des marches de bonne qualité, avec une bonne résolution (voir la figure II.7).

L'angle des marches peu profondes (jusqu'à 350 nm) est égal ou supérieur à  $70^\circ$  (qui est une limite de l'appareil), comme on peut le remarquer sur la figure II.8.

Mais dès que l'on grave plus profondément, cette valeur diminue pour atteindre

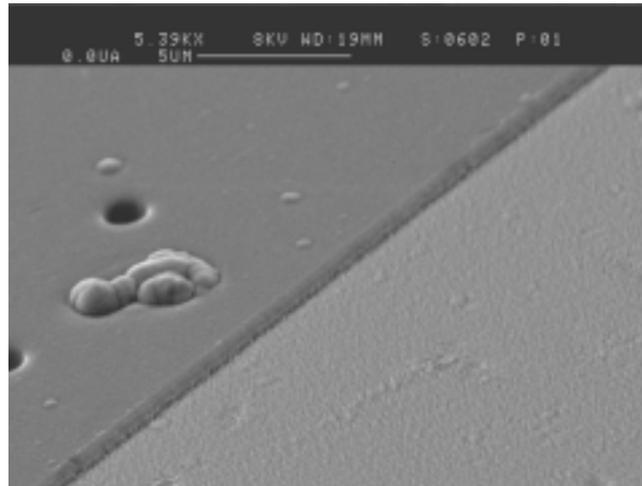


Figure II.7: Image MEB d'une marche de 400 nm gravée sous plasma inerte d'argon.

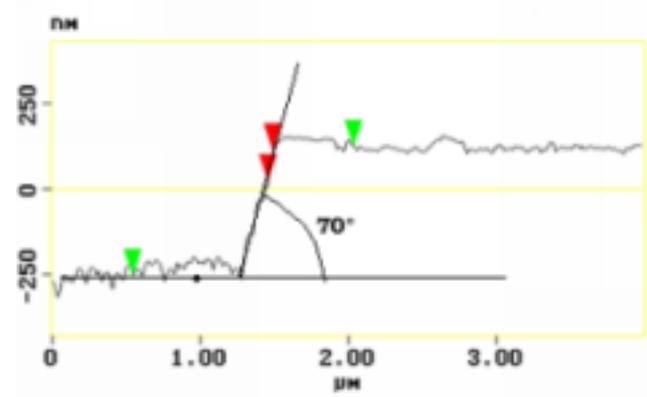


Figure II.8: Profil d'une marche de 350 nm de profondeur gravée sous plasma inerte ; angle de la marche : 70°.

60° pour une marche de 500 nm (figure II.9) et 40° pour une marche de 2200 nm - figures II.10, et II.11.

Ceci est dû au fait que la pente des marches de résine appliquée comme masque est elle-même de 45°. Comme la gravure en plasma inerte a un effet purement mécanique, la résine est enlevée en même temps que le matériau à graver. Pour de longs temps de gravure, cet effet est important et un transfert de pente a lieu des marches de résine aux marches des échantillons. Les marches perdent ainsi en résolution.

La solution à ce problème est, évidemment, l'amélioration de la sélectivité de la

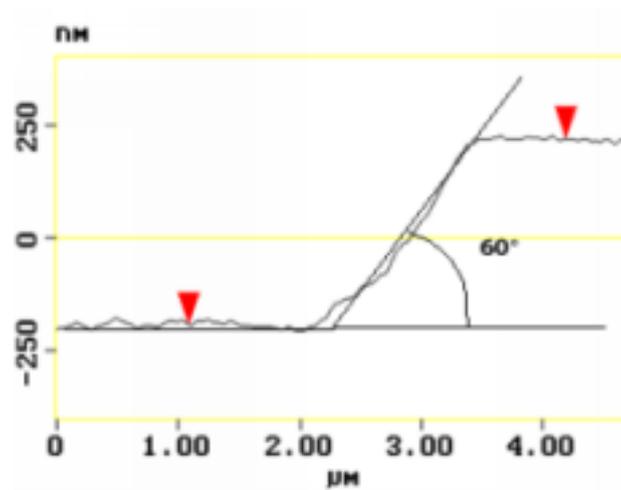


Figure II.9: Profil d'une marche de 500 nm de profondeur gravée sous plasma inerte ; angle de la marche : 60°.

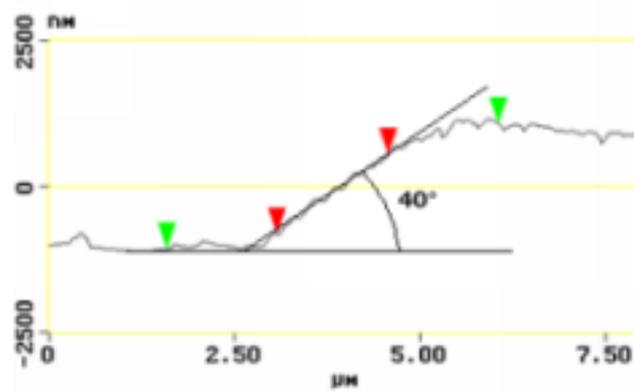


Figure II.10: Profil d'une marche de 2,2 µm de profondeur gravée sous plasma inerte ; angle de 40°.

gravure. Ceci peut être obtenu en utilisant des gaz réactifs en combinaison ou non avec des masques métalliques. Dans le paragraphe suivant nous allons présenter les résultats concernant la gravure en plasma réactif.

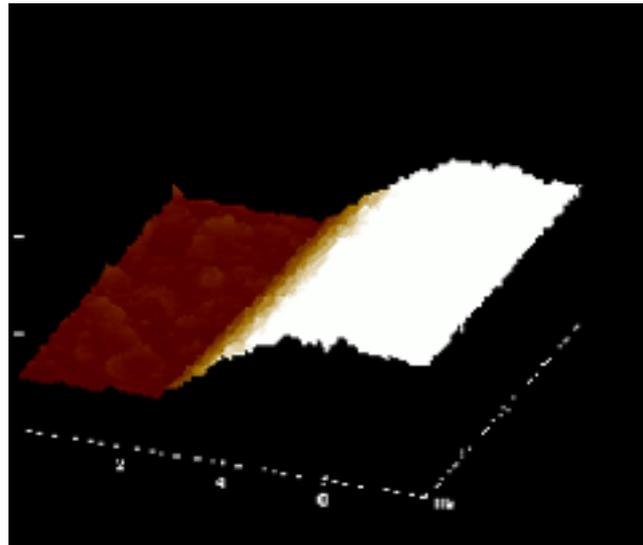


Figure II.11: Image 3D d'une marche de  $2,2 \mu\text{m}$  de profondeur gravée sous plasma inerte; angle de  $40^\circ$ .

## II.4 Gravure plasma réactif

Comme nous l'avons vu, la gravure réactive est une gravure plasma dans laquelle on remplace l'argon par des gaz ou des mélanges de gaz qui réagissent chimiquement avec le matériau à graver.

En ce qui concerne nos travaux, le choix de l'atmosphère réactive a été guidé par le fait que tous les éléments présents dans les verres chalcogénures utilisés forment des fluorures volatils. Il en résulte la possibilité d'utiliser des gaz fluorés tels que  $\text{CF}_4$  ou encore  $\text{SF}_6$ . On peut d'ailleurs noter qu'un plasma  $\text{CF}_4$  a été employée par Ivanova et Atanassova pour graver des couches minces  $\text{GeS}_x$ . Pour notre part, nous avons fait plusieurs essais avec différents gaz ou mélanges de gaz.

Les gravures réactives ont été réalisées dans un appareil ECR Semco Eng. Gigax 50 (voir le paragraphe B.3, Annexe B); les puissances appliquées ont été de 20 watts RF et 200 watts ECR. En ce qui concerne les différents gaz utilisés, ils sont répertoriés dans le tableau II.1.

Comme on peut le voir dans le tableau II.1, l'utilisation d'un mélange gazeux

GAZ	DÉBIT	VITESSE DE GRAVURE
Ar	40	7 nm/min
Ar/H <sub>2</sub>	40/30	7 nm/min
Ar/H <sub>2</sub>	20/53,8	7 nm/min
CF <sub>4</sub> /Ar	25,7/10	7 nm/min
CF <sub>4</sub>	25,7	12-14 nm/min
CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	25,7/2	200 nm/min

Tableau II.1: Vitesses de gravure des couches minces chalcogénures en fonction du gaz utilisé.

Ar/H<sub>2</sub> à différents taux de mélange n'a pas conduit à une amélioration de la vitesse de gravure. Un effet similaire a été obtenu pour le mélange Ar/CF<sub>4</sub>. Par contre l'utilisation du CF<sub>4</sub> seul a permis de doubler la vitesse de gravure de la couche mince chalcogénure. Par ailleurs, les marches obtenues par gravure sous atmosphère CF<sub>4</sub> sont satisfaisantes puisqu'un angle de 65° est obtenu pour une profondeur de 2,2 μm (voir la figure II.12). Par contre, la rugosité de la couche mesurée dans la partie gravée augmente de manière appréciable, dépassant 150 nm (voir la figure II.13).

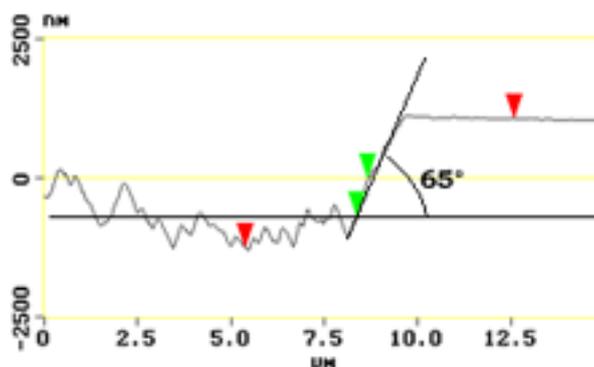


Figure II.12: Profil d'une couche obtenue par gravure en plasma réactif sous atmosphère CF<sub>4</sub>; angle de la marche : 65°.

Pour essayer d'améliorer encore la vitesse, nous avons ajouté 2 sccm (standard cubic centimeter per second) de O<sub>2</sub> au CF<sub>4</sub>. Cet ajout a produit une augmentation de 30 fois la vitesse initiale sous argon ! Toutefois, après la gravure sous atmosphère CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, les échantillons présentent dans la partie gravée une couleur plus rougeâtre et l'analyse chimique a montré la présence d'oxygène en surface. Afin d'éliminer cette

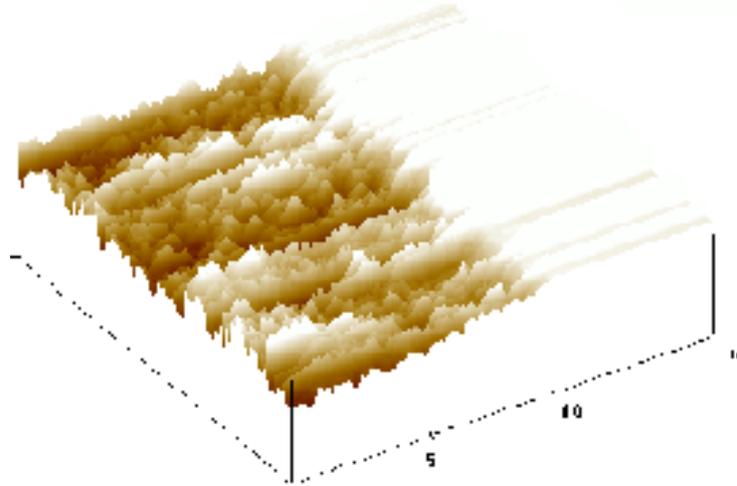


Figure II.13: Image AFM d'une marche gravée  $\text{CF}_4$ . On peut remarquer l'énorme rugosité engendrée par la gravure sur la partie gravée.

contamination une courte étape de 5 minutes de gravure sous argon a été effectuée après la gravure réactive.

Finalement, après cette ultime étape, les marches obtenues sont caractérisées par des angles de plus de  $70^\circ$  (valeur limite de mesure du microscope AFM) (voir la figure II.14); c'est une amélioration notable par rapport au cas de la gravure sous  $\text{CF}_4$  pur (figure II.12).

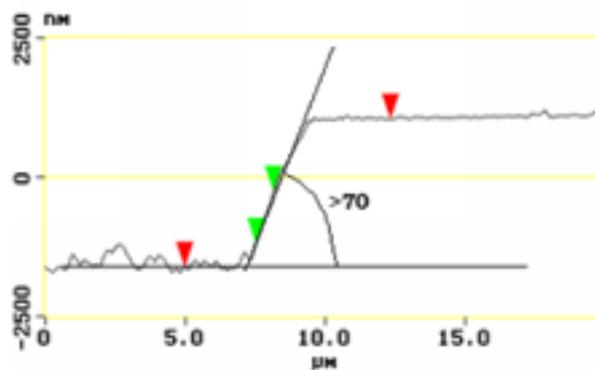


Figure II.14: Profil d'une marche obtenue par gravure en plasma réactif sous atmosphère  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ; angle de la marche :  $>70^\circ$ .

L'image MEB réalisée prouve la quasi-verticalité des marches ainsi obtenues.

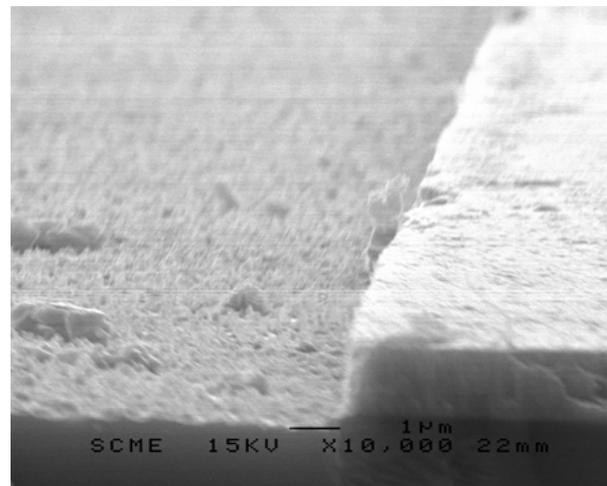


Figure II.15: Image MEB d'une marche verticale gravée sous plasma  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ .

La rugosité mesurée dans la partie gravée de la couche est de (56 nm), dans le même domaine de valeurs que pour la gravure plasma inerte (35 nm), comme montre la figure II.16. Cette valeur est raisonnable, d'autant qu'elle concerne la zone extérieure au guide d'onde.

Ces résultats illustrent bien l'influence de l'atmosphère de travail et donc l'intérêt de la gravure physique réactive par rapport à la gravure physique inerte. En effet, on obtient en des temps beaucoup plus courts des marches plus abruptes, mieux résolues et sans altération notable de la rugosité. Les meilleurs résultats (gravure sous atmosphère  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ , suivie d'une courte gravure sous Ar pour éliminer l'oxygène en surface) sont assez satisfaisants, puisqu'un angle de plus de  $70^\circ$  est obtenu pour les marches les plus profondes. Toutefois, nous avons réalisé quelques tests supplémentaires en utilisant des masques d'aluminium (procédé lift-off décrit au paragraphe B.1, Annexe B).

Les deux atmosphères réactives ayant donné les meilleurs résultats précédemment ont été testées :  $\text{CF}_4$  et  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ . Après gravure, effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, les masques d'aluminium ont été enlevés par une gravure de 100 minutes sous argon.

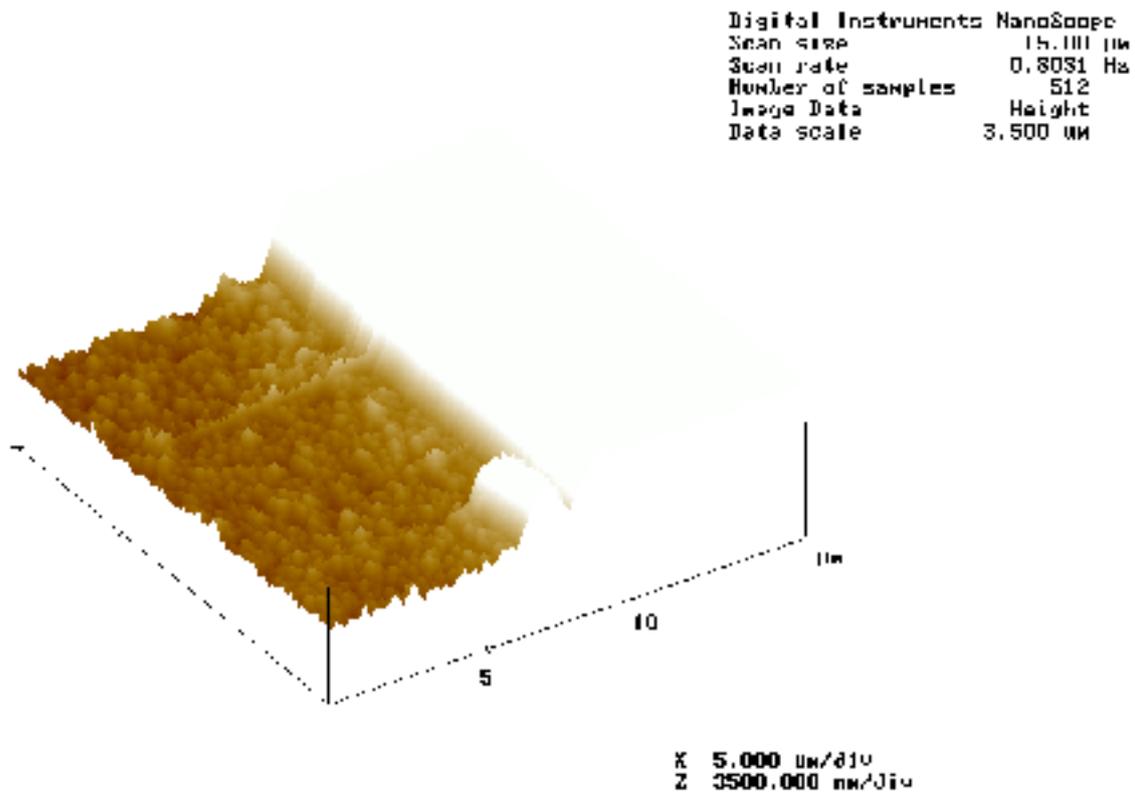


Figure II.16: Image AFM d'une marche gravée sous atmosphère  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ .

Afin de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec les résultats précédents, les angles des marches gravées ont été évalués par AFM. Ils sont de  $56^\circ$  (figure II.17) et plus de  $70^\circ$  (figure II.18) contre  $65^\circ$  (figure II.12) et plus de  $70^\circ$  (figure II.14) pour les atmosphères  $\text{CF}_4$  et  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ , respectivement.

On voit donc que l'angle diminue dans le cas de l'atmosphère  $\text{CF}_4$ , probablement à cause de l'étape de 100 minutes de gravure "mécanique" sous Ar. De plus cette gravure sous Ar pour enlever les masques aluminium entraîne une augmentation importante de la rugosité non seulement dans les parties gravées mais aussi sur les marches (RMS=100nm). Cette détérioration due à l'utilisation des masques aluminium nous a conduit à préférer le procédé photolithographique classique.

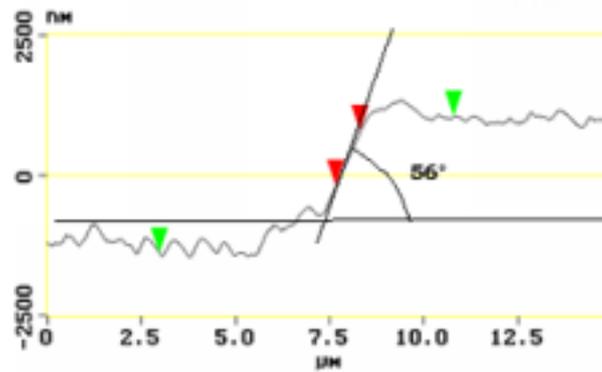


Figure II.17: Profil d'une marche gravée avec masque d'aluminium, sous atmosphère  $\text{CF}_4$ ; angle de la marche :  $56^\circ$ .

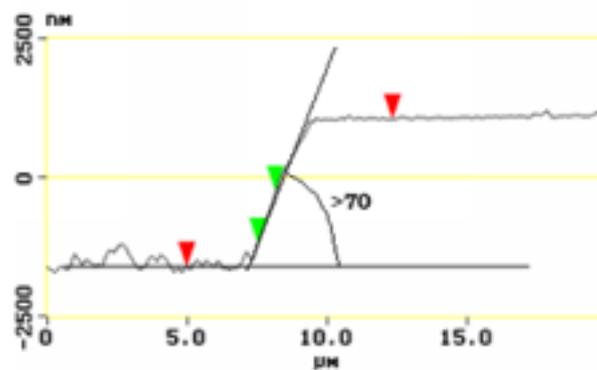


Figure II.18: Profil d'une marche gravée avec masque d'aluminium, sous atmosphère  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ; angle de la marche  $>70^\circ$ .

## II.5 Bilan

Nous avons vu les différentes voies de modification géométrique de nos couches. Pour une application optique, les marches obtenues doivent être bien dessinées, avec une bonne résolution, avec un angle le plus vertical possible, pour un bon confinement de la lumière, et une rugosité réduite, car cela influe sur les pertes optiques.

La gravure chimique humide est simple et facile à mettre en oeuvre. Elle peut convenir pour des marches de faible profondeur, mais elle induit des angles de marche de  $45^\circ$ , suite à son caractère isotrope. Toutefois, quand on veut des profondeurs de marche conséquentes, elle nécessite des temps d'attaque importants, et suite au même

effet isotrope de gravure, la couche est décollée du substrat.

La gravure physique en plasma inerte donne de bons résultats quand on veut réaliser des marches peu profondes. Par contre pour des profondeurs importantes, à cause de son action purement mécanique, sans sélectivité, un transfert de pente est observé entre la résine et l'échantillon, conduisant à des marches caractérisées par des angles faibles de  $40^\circ$  pour des marches supérieures à  $2 \mu\text{m}$ .

La gravure sous plasma réactif  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  semble tout à fait appropriée pour réaliser des marches profondes : en effet, même si elle nécessite une étape ultérieure de gravure sous Ar pour éliminer les traces d'oxygène à la surface, elle permet d'obtenir en des temps courts des marches bien résolues caractérisées par des angles supérieurs à  $70^\circ$ . Cette méthode sera donc retenue sitôt que nous aurons à graver sur des profondeurs importantes nos couches minces chalcogénures, tandis que la gravure sous plasma inerte paraît tout à fait convenir pour des marches peu profondes.

# III

## Réalisation et caractérisation des guides d'onde à base de couches minces chalcogénures empilées et gravées

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, le but de notre travail était la réalisation et la caractérisation optique de deux types de guides d'onde, des guides TIR et des guides ARROW. Plusieurs objets ont été réalisés, en faisant varier les compositions, les épaisseurs des différentes couches, ainsi que la technique et les profondeurs de gravure ; les paragraphes suivants ne décrivent que ceux ayant donné les meilleurs résultats d'un point de vue du guidage.

### III.1 Réalisation des guides

#### III.1.a Guides d'onde TIR

Différents guides de type TIR ont été réalisés. Les deux premiers ont été obtenus en empilant trois couches minces chalcogénures, l'un (nommé ultérieurement TIR-3C-L) sur lame de microscope, l'autre (nommé ultérieurement TIR-3C-S) sur silicium.

Les couches externes (de composition  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ) sont caractérisées par un indice de réfraction (2,11) plus faible que celui (2,78) de la couche centrale (de composition  $\text{Ge}_{19,5}\text{Sb}_{19,5}\text{Se}_{61}$ ) constituant le cœur, comme l'illustre la figure III.1. Il est à noter que les couches externes ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence, tandis que la couche centrale a été déposée par évaporation thermique. Le troisième guide de type TIR (nommé TIR-1C) a été obtenu en déposant une couche mince chalcogénure unique (de composition  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ) sur une lame de microscope (d'indice de réfraction plus faible). Dans ce cas, nous avons tenté de confiner la lumière latéralement en gravant la couche, de façon à obtenir des bandes de différentes largeurs, comme l'illustre la figure III.2. La profondeur de gravure désirée étant relativement faible (inférieure à  $1\ \mu\text{m}$ ), nous nous sommes contentés ici de la gravure par voie chimique, utilisant une solution MF319.

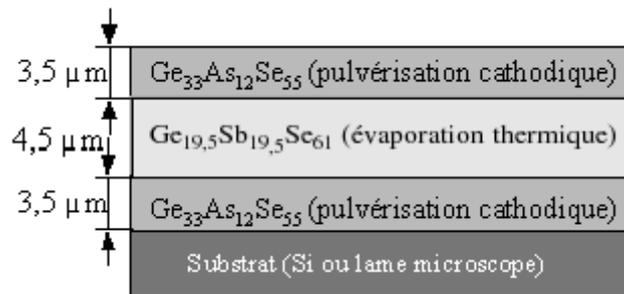


Figure III.1: Structure TIR-3C réalisée par empilement de 3 couches minces :  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}/\text{Ge}_{19,5}\text{Sb}_{19,5}\text{Se}_{61}/\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ .

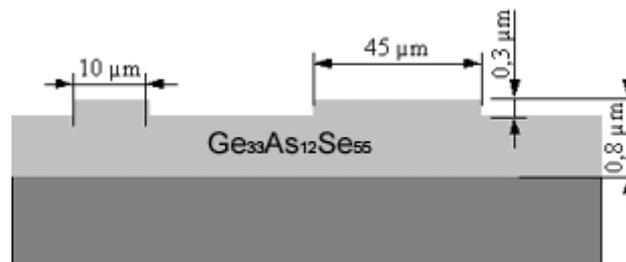


Figure III.2: Structure guidante TIR-1C réalisée par le dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  dopé Er. Gravure chimique (MF319) de  $0,3\ \mu\text{m}$  de profondeur.

### III.1.b Guides d'onde ARROW

Les guides ARROW sont des structures guidantes dans lesquelles la lumière se propage non par réflexions totales internes (comme dans le cas des guides conventionnels TIR) mais par réflexions antirésonantes. Dans ce cas la très haute réflectivité au contact des couches externes est obtenue par un choix approprié des indices et des dimensions des couches minces utilisées.

Selon les différences d'indice de réfraction des couches minces employées on peut réaliser deux types de guides ARROW (voir la figure III.3) :

- ▷ un guide ARROW-A : lorsque  $\Delta n \geq 0,3$ . Dans ce cas la couche guidante a l'indice le moins élevé ;
- ▷ un guide ARROW-B : lorsque  $0,05 \leq \Delta n \leq 0,25$ . Dans ce cas la couche guidante a l'indice le plus élevé.

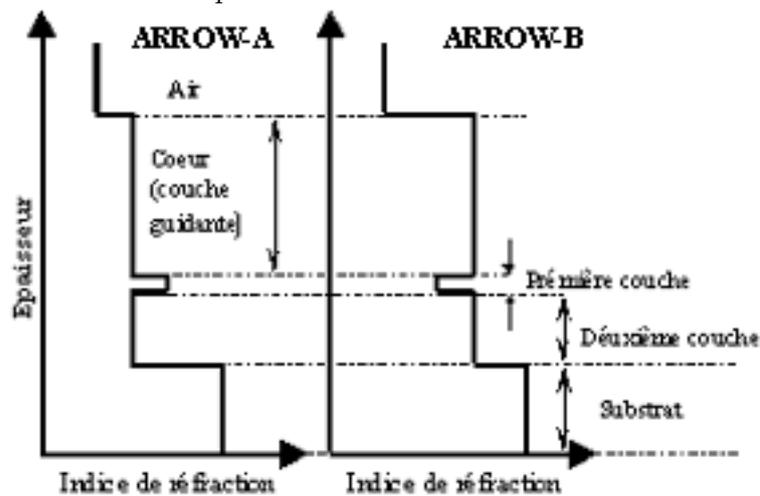


Figure III.3: Structures de type ARROW : à gauche ARROW-A - la couche supérieure, guidante, a l'indice de réfraction le plus faible ; à droite, ARROW-B - la couche supérieure, guidante, a l'indice le plus fort.

Il est clair qu'en l'absence d'une connaissance précise des indices de réfraction des couches minces que nous déposons, il était impossible de générer des guides ARROW optimisés. Toutefois nous disposons de quelques valeurs d'indice qui laissent supposer des  $\Delta n < 0,25$ , ce qui nous a conduit à tenter de réaliser des guides ARROW de type B.

Les modélisations qui permettaient de connaître les épaisseurs des couches à déposer et la profondeur des marches à graver ont été réalisées au CNM (Centre National de Micro-électronique) de Barcelone.

Deux structures ont été réalisées selon les séquences :

▷ soit  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=2 \mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  ( $e=0,15 \mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=4 \mu\text{m}$ ) ;

▷ soit  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=2 \mu\text{m}$ )/ $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $e=0,15 \mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=4 \mu\text{m}$ ),

nommées ultérieurement ARROW-1 et ARROW-2, respectivement.

La géométrie de ces guides ARROW a été modifiée réactif ( $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ), gravure la mieux adaptée aux marches profondes. La modélisation a, en effet, montré qu'une gravure sur 50-60% de l'épaisseur de la couche était nécessaire au bon confinement de la lumière. Des marches de  $2,4 \mu\text{m}$  de profondeur et  $15 \mu\text{m}$  de large, espacées de  $400 \mu\text{m}$  ont alors été gravées dans la couche guidante. Le schéma d'une telle structure et l'un des objets obtenus sont présentés sur la figure III.4.

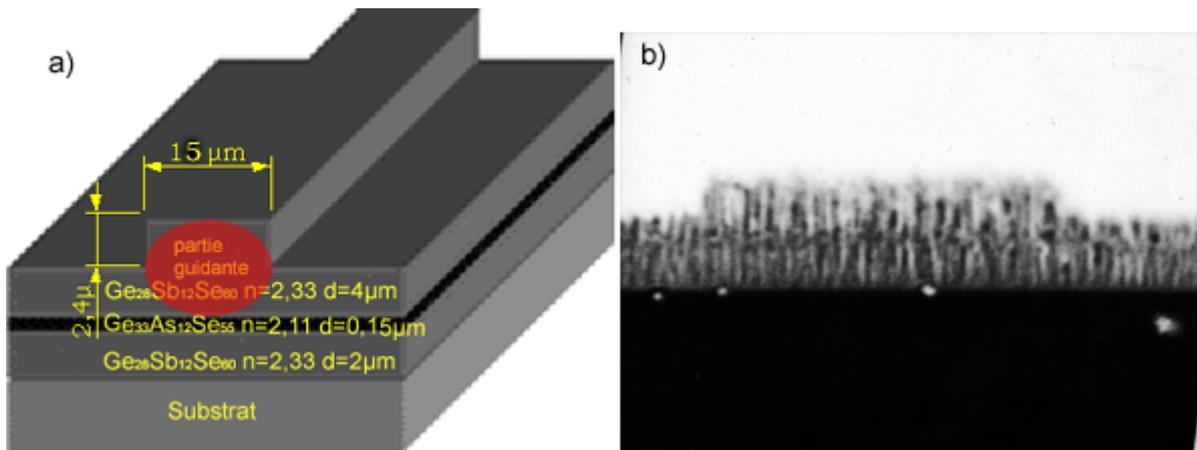


Figure III.4: a) Schéma d'une structure ARROW-B gravée. b) Image de la structure réalisée selon la séquence  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=2\mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  ( $e=0,15\mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=4\mu\text{m}$ )

## III.2 Tests de guidage

### III.2.a Préparation des faces d'entrée

La qualité des faces d'entrée et de sortie des guides d'onde est déterminante pour l'obtention d'un couplage efficace avec la source lumineuse. Notons que dans le cas des structures ARROW les faces d'entrée doivent être particulièrement propres car le couplage avec la fibre optique est toujours difficile à obtenir. En effet, dans un guide conventionnel le champ électromagnétique décroît exponentiellement à l'extérieur du cœur. Dans un guide ARROW avec des parois à haute réflectivité, le champ est atténué complètement à l'extérieur du guide ; Baba *et al.* [151] ont placé deux guides ARROW à moins de  $2\mu\text{m}$  de distance sans observer de couplage. Ainsi, l'un des avantages de la structure ARROW, à savoir le fort confinement du champ électromagnétique, devient un désavantage lorsqu'il s'agit de coupler avec une fibre optique.

Une méthode simple et rapide pour obtenir des faces d'entrée et de sortie satisfaisantes est le clivage.

Une voie alternative que nous avons exploré est le polissage. Dans un premier temps nous avons utilisé pour le polissage le protocole mis au point à Barcelone pour des couches minces d'oxydes déposées sur silicium. Très rapidement il est apparu que ce polissage était trop "énergique" et produisait des détériorations importantes de l'empilement en verre chalcogénure comme montré sur la figure III.5. L'une des causes pouvait être la très faible dureté des verres chalcogénures ( $150 \text{ kg/mm}^2$  sur l'échelle Knoop). par rapport au substrat (silicium :  $1020 \text{ kg/mm}^2$ , lame de microscope :  $550 \text{ kg/mm}^2$ ).

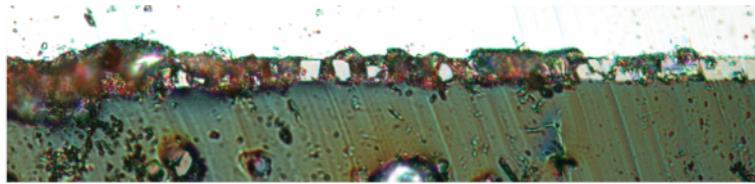


Figure III.5: Image optique mettant en évidence la détérioration de la face d'entrée de la structure guidante en verre chalcogénure, due à un polissage trop énergique.

Nous avons alors essayé d'établir un protocole de polissage adapté à nos matériaux. Nous avons du "adoucir" les paramètres de polissage : nous avons choisi des vitesses de rotation plus lentes 150-180 rpm. Chaque étape de polissage durait 10 minutes à 150 rpm, la force d'appui était 20N, la vitesse de rotation était de 150 rpm. Les étapes de polissage sont :

- ▷ papier 1200,
- ▷ papier 2400,
- ▷ papier 4000,
- ▷ suspension alumine (BUEHLER)  $1 \mu\text{m}$ ,
- ▷ suspension alumine (BUEHLER)  $0,3 \mu\text{m}$ ,
- ▷ suspension silice colloïdale (OP-U STRUERS)  $0,1 \mu\text{m}$ .

Malgré ces conditions "douces", les résultats n'étaient toujours pas satisfaisants.

Nous avons donc retenu le clivage comme méthode de préparation des faces d'entrée.

### III.2.b Tests de guidage

L'observation du champ proche d'un guide confiné sert à mesurer la répartition d'intensité des modes guidés dans celui-ci. La lumière est injectée dans le guide à l'aide d'une fibre optique monomode connectée à une diode laser (Photonics) émettant à  $1,55 \mu\text{m}$ . L'image du champ proche en sortie du guide est projetée, à l'aide d'un objectif de microscope (x25), sur une caméra IR qui est reliée à un système d'acquisition contrôlé par ordinateur. L'optimisation du couplage d'entrée et de sortie se fait à l'aide de platines de micro-positionnement.

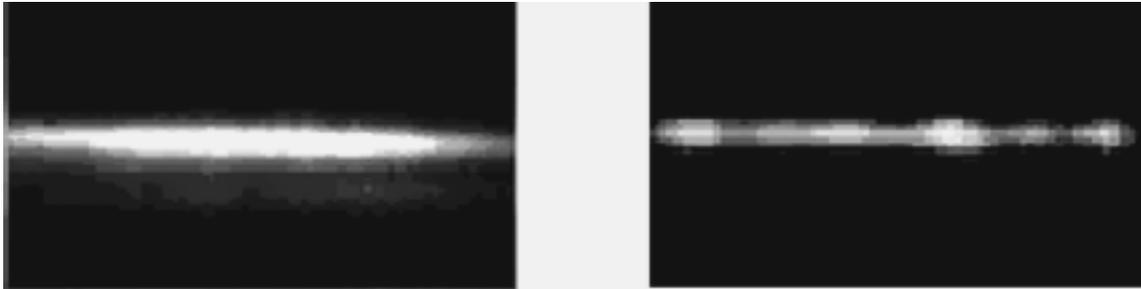


Figure III.6: Images en champ proche des deux guides TIR-3C. A gauche, guide TIR-3C-L sur verre, à droite, guide TIR-3C-S sur substrat silicium. La lumière ( $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ ) est injectée dans la couche centrale (le cœur).

Les tests de guidage réalisés sur les deux guides d'onde TIR-3C-L et TIR-3C-S, révèlent un bon confinement de la lumière III.6.

Des mesures de pertes totales ont été réalisées sur ces guides TIR (de dimensions  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ), dont la couche centrale est  $\text{Ge}_{19,5}\text{Sb}_{19,5}\text{Se}_{61}$ . Les valeurs de  $6 \pm 2 \text{ dB}$  obtenues sont encourageantes. Notons que des pertes de  $10 \text{ dB}$  ont été rapportées dans la littérature pour cette composition [93].

Le test de guidage réalisé ensuite sur le guide d'onde TIR-1C, obtenu par gravure de marches de différentes largeurs montrent que cette modification géométrique permet d'observer un confinement bidimensionnel. Par ailleurs, selon que la lumière est injectée dans les marches de  $45 \mu\text{m}$  ou de  $11 \mu\text{m}$  de large, un guidage multimode ou monomode est obtenue (conformément à la figure III.7 a) et b)).

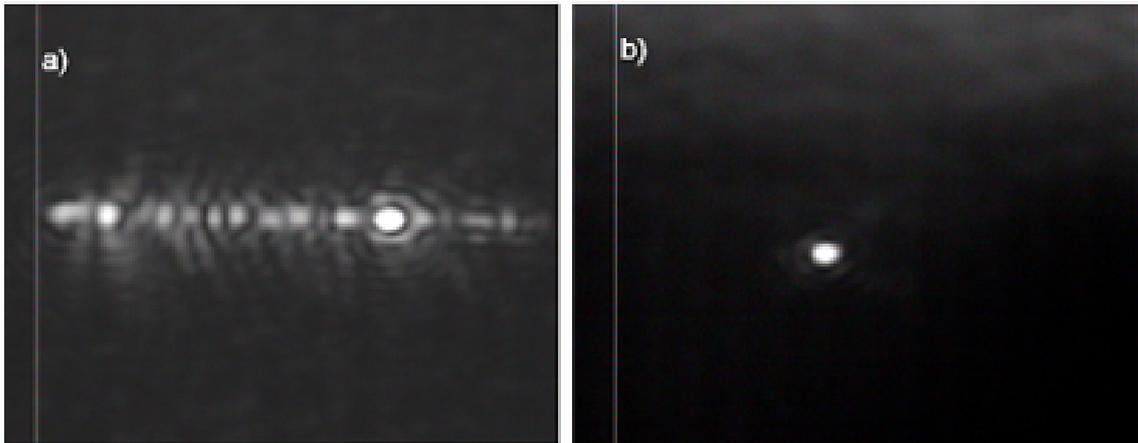


Figure III.7: Images en champ proche de la structure guidante TIR-1C : a) lumière injectée dans une bande de  $45 \mu\text{m}$  de large : guidage multimode ; b) lumière injectée dans une bande de  $11 \mu\text{m}$  de large : guidage monomode.

En ce qui concerne les guides ARROW (nommés ARROW-1 et ARROW-2), les tests de guidage ont été effectués avant et après gravure plasma réactif (conformément à la figure III.8 a) et b) ). Encore une fois on constate tout d'abord que le confinement de la lumière est bien obtenu, et que la gravure conduit au confinement tant vertical que horizontal. Ici seul un guidage multimode est en revanche obtenu.

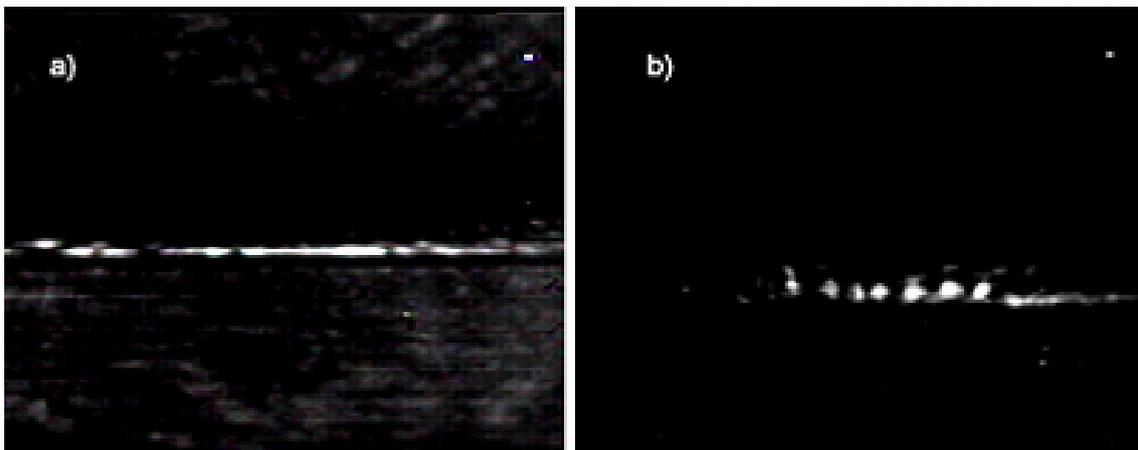


Figure III.8: Images en champ proche des structures ARROW-B  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=2 \mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  ( $e=0,15 \mu\text{m}$ )/ $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ( $e=4 \mu\text{m}$ ) : a) structure non gravée - seul un confinement vertical est observé ; b) structure gravée plasma réactif ( $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ) - un confinement bidimensionnel est observé.

# Conclusion

La méthode que nous avons choisie pour réaliser des guides d'onde à base de verres chalcogénures impliquait la maîtrise de la gravure des couches minces. Différentes voies de gravure ont été envisagées : la voie chimique (ou humide) et la voie physique (ou sèche), réactive ou non. Si la gravure chimique et la gravure en plasma argon conviennent pour obtenir des marches peu profondes, la gravure physique réactive s'impose pour réaliser des marches profondes et verticales.

Cette maîtrise une fois acquise, nous avons abordé la réalisation des guides d'onde proprement dits. Deux types de guide ont été conçus : des guides TIR (Total Internal Reflection) et des guides ARROW (AntiResonant Reflective Optical Waveguide). Dans tous les cas, un confinement bidimensionnel de la lumière a pu être obtenu. Un guidage monomode a même été observé pour une structure TIR monocouche. Enfin, les premières mesures de pertes totales (6 dB/cm) sont encourageantes.

# CONCLUSION GENERALE

# Conclusion Générale

Le but de notre travail était la réalisation de guides d'onde chalcogénures pour des applications dans le domaine de l'infrarouge : amplificateurs optiques travaillant à  $1,55 \mu\text{m}$ , microcapteurs opto-chimiques pour la métrologie de l'environnement et interféromètres spatiaux pour l'étude de planètes extrasolaires.

La première étape de ce travail a été la maîtrise du dépôt et la caractérisation de couches minces chalcogénures. La pulvérisation cathodique radiofréquence a permis l'obtention de couches de compositions  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$ , adhérentes et d'épaisseur comprise entre  $0,05$  et  $5 \mu\text{m}$ . Les couches sont parfaitement reproductibles aussi bien en composition chimique que d'un point de vue optique. En revanche ces couches, de structure colonnaire, sont caractérisées par une porosité importante, entraînant des indices de réfraction plus faibles que ceux des verres massifs de la même composition. Par ailleurs, cette porosité augmente avec l'épaisseur de la couche, ce qui conduit à des indices de réfraction effectifs d'autant plus faibles que la couche est épaisse. Il est clair que cette dépendance pourrait constituer un inconvénient majeur lors de la réalisation de composants optiques. Toutefois plusieurs solutions peuvent être envisagées pour y remédier comme la densification des couches par recuit, un chauffage du substrat au cours des dépôts ou un changement de la technique de dépôt (bombardement ionique ou ablation laser par exemple). Enfin, l'étude de l'homogénéité des couches en surface a démontré que les évolutions des propriétés (comme la rugosité ou le désordre structural) étaient essentiellement liées à la variation de l'épaisseur du dépôt. Cependant, cette variation, qui suit une loi de Knudsen, tout à fait attendue par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence, pourrait être aisément éliminée par l'usage d'un porte-substrat tournant.

Pour l'amplification optique, les couches minces doivent être dopées aux ions de

terre rare. La seconde étape de ce travail a donc été l'étude du dopage erbium des couches minces précédemment étudiées. Les couches minces ont été obtenues à partir de deux types de cible : des cibles composites réalisées par collage de plots d'erbium sur des cibles de verre chalcogénure pur et des cibles multi-éléments obtenues par sciage et polissage de verres massifs dopés. Si toutes les couches ont donné lieu au phénomène de photoluminescence, seule la deuxième technique permet l'obtention de couches minces homogènes en erbium. Les premières mesures de durée de vie sont par ailleurs encourageantes.

La dernière étape de ce travail a consisté à réaliser et à caractériser des guides d'onde par empilement et gravure de plusieurs couches minces. La gravure des couches minces chalcogénures ayant été très peu étudiée au préalable, nous nous sommes efforcés d'en acquérir la maîtrise. Deux voies ont été explorées : la gravure par voie chimique et la gravure par voie physique (sous plasma réactif ou non). Si la gravure chimique et la gravure sous plasma inerte permettent d'obtenir des marches peu profondes de bonne qualité, c'est la gravure physique sous plasma réactif qui doit être retenue pour l'obtention de marches profondes et verticales. Les guides d'onde réalisés sont de deux types : les guides d'onde TIR (Total Internal Reflection) et les guides d'onde ARROW (AntiResonant Reflective Optical Waveguide). Dans tous les cas, la gravure a permis l'obtention de guides droits, permettant le confinement bidimensionnel de la lumière. Dans le cas des guides d'onde TIR, un guidage monomode a même été observé et les premières mesures de pertes totales ont donné des résultats prometteurs.

En conclusion, ce travail a permis de démontrer la faisabilité technique des guides d'onde planaires chalcogénures par empilement et gravure de couches minces adhérentes, reproductibles, dopées ou non. Après avoir résolu le problème de porosité de nos couches et donc celui de la valeur des indices de réfraction, il sera possible de modéliser les structures optimisées et de réaliser des guides d'onde aux caractéristiques parfaitement contrôlées (monomode par exemple).

**PARTIE E**

**ANNEXES**

# A

## Techniques d'élaboration de matériaux en couches minces

### A.1 Les couches minces : introduction

Une couche mince est le dépôt uniforme d'un matériau sur un substrat. L'appellation "couche mince" est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. Dans la formation d'une couche mince on distingue 3 grandes étapes :

- ▷ *la création* des espèces à déposer : il existe trois modalités pour amener un matériau en phase vapeur : l'évaporation, la pulvérisation et la réaction chimique ;
- ▷ *le transport* de ces espèces de la source vers le substrat : si la pression partielle est importante ou si certaines de ces espèces sont ionisées (à la suite de la création d'un plasma) il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat ;
- ▷ *le dépôt* sur les substrats et la croissance de la couche : cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec le processus de nucléation et de croissance.

Les procédures d'obtention les plus courantes font appel aux dépôts par procédé *physique* (**Physical Vapor Deposition**) ou *chimique* (**Chemical Vapor Deposition**). Dans les paragraphes suivants, quelques-unes de ces techniques sont décrites.

## A.2 La CVD ou dépôt par voie chimique

La CVD représente le processus de réalisation de couches minces sur un substrat chauffé, par réaction chimique de précurseurs gazeux du matériau à déposer. Ces précurseurs peuvent être des gaz au départ ou peuvent provenir de réactions de *déplacement*, d'*oxydo-réduction*, d'*hydrolyse*, de *décomposition thermique*, etc. Les composés volatils du matériau à déposer peuvent, éventuellement, être dilués dans un gaz porteur.

Généralement une installation de dépôt CVD comprend :

- ▷ un dispositif d'alimentation des précurseurs gazeux ;
- ▷ un réacteur de dépôt ;
- ▷ et un dispositif de récupération/recyclage des gaz.

Il existe deux types de réacteurs : les *réacteurs à paroi chaude* et les *réacteurs à paroi froide*. Dans le cas des réacteurs à paroi chaude, le réacteur est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 10 Pa (technique LPCVD : Low-Pressure CVD). Les dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois. Dans le cas des réacteurs à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau de celui-ci ; elle se produit à pression atmosphérique.

Comme le substrat doit être chauffé pour que les réactions chimiques puissent se produire, l'inconvénient le plus important de la CVD est la limite de température que peut supporter le substrat. Plusieurs méthodes ont été mises au point à partir de la CVD :

- ▷ la PECVD - Plasma Enhanced CVD, qui utilise une décharge plasma au lieu de la température pour initier les réactions chimiques ;
- ▷ la LECVD - Laser-Enhanced CVD, qui utilise un faisceau de photons monochromatique pour amorcer des réactions de décomposition ;
- ▷ la MOCVD - Metal Organic CVD, qui utilise des précurseurs organo-métalliques, caractérisés par des températures basses de décomposition.

Si la CVD est une technique facile à mettre en oeuvre et qui permet d'obtenir une grande vitesse de dépôt, un bon contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie, de

la structure cristalline et de l'orientation de la croissance, elle compte parmi ses inconvénients l'agressivité, la toxicité et/ou instabilité à l'air des précurseurs. Les produits peuvent attaquer le substrat, provoquant porosité, mauvaise adhérence et contamination du dépôt.

## A.3 La PVD ou dépôt par voie physique

Parmi les méthodes physiques de dépôt des couches minces, on peut citer *l'épitaixie par jets moléculaires*, *l'ion plating*, *le dépôt par laser pulsé*, *l'évaporation thermique*, et *la pulvérisation cathodique*. Nous allons les présenter succinctement dans les paragraphes suivants.

### A.3.a L'évaporation thermique

L'évaporation thermique consiste en l'évaporation du matériau à déposer, le transport des vapeurs ainsi obtenues vers le substrat et leur condensation sur celui-ci. Elle se réalise sous vide secondaire ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  Pa) pour réduire la contamination et pour augmenter le libre parcours moyen des particules. Le matériau de départ utilisé sous forme de poudre est chauffé jusqu'à évaporation soit par chauffage résistif, soit par bombardement électronique, soit par faisceau laser ; il est ensuite collecté sur un substrat. L'avantage de l'évaporation thermique réside dans sa simplicité de mise en oeuvre et les vitesses relativement grandes de dépôt ; elle a été très utilisée pour les couches minces optiques. Un problème majeur pour les systèmes multi-composants est qu'une évaporation incongruente peut intervenir, conduisant à des films inhomogènes, ayant des stœchiométries qui peuvent être très différentes de celle du matériau de départ. D'autre part, l'adhérence des films obtenus est parfois médiocre et la densité des couches faibles. Ces phénomènes sont liés à la faible énergie des particules transférées.

### A.3.b Les dépôts par laser pulsé ou ablation laser

C'est une technique qui est apparentée à l'évaporation thermique. Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat. Présentant des avantages comme une vitesse grande de dépôt, un contrôle de l'épaisseur des films en jouant sur les paramètres du laser, la possibilité de déposer des films ayant des profils de composition complexes, cette technique semble très attractive pour les composants optiques. Parmi ses inconvénients on peut citer l'inhomogénéité en épaisseur sur de larges surfaces et souvent la présence de gouttelettes sur les films déposés.

### A.3.c L'épitaxie en jets moléculaires

Le principe de la méthode, également dérivée de l'évaporation thermique, est l'interaction de flux atomiques ou moléculaires, obtenus à partir de cellules d'évaporation (cylindriques ou coniques), orientés vers un substrat (généralement monocristallin) chauffé à une certaine température. L'opération a lieu dans une enceinte à très basse pression ( $<10^{-8}$  Pa). Cette méthode permet de pallier au désavantage de l'évaporation thermique : l'évaporation incongruente des composants, puisque chaque élément est alors chauffé indépendamment à une température appropriée. Si par cette technique on peut réaliser des films de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses, elle est prohibitive car très lente et nécessitant un ultravide.

### A.3.d L'ion plating

L'ion plating représente une technique de dépôt dans laquelle la surface du substrat, puis la surface de la couche déposée sont soumises à un bombardement de particules énergétiques d'énergie suffisante pour modifier la région interfaciale et donc les propriétés de la couche. Les changements induits peuvent être au niveau de l'adhérence, de la morphologie, de la densité de la couche, etc. On peut alors réaliser des films de haute qualité, mais le procédé est très complexe technologiquement.

### A.3.e La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique plus complexe que l'évaporation mais plus flexible. La création des espèces gazeuses dans ce cas a lieu par bombardement de la surface d'une cible du matériau à déposer par des ions positifs qui acquièrent une certaine énergie à partir d'un plasma de basse pression. Suite au bombardement, les atomes de la cible sont pulvérisés vers le substrat. Le dépôt sur le substrat a lieu à des vitesses réduites ( $1 - 10 \text{ \AA} \times s^{-1}$ ). Les films obtenus sont adhérents, et leur qualité est supérieure à celle des films obtenus par évaporation.

Un des grands avantages de la pulvérisation cathodique par rapport à l'évaporation est le maintien (ou, du moins, le faible écart) de la stœchiométrie des couches obtenues par rapport à la cible de départ, quand il s'agit de matériaux multi-composants. Pour garder cette stœchiométrie il faut que :

- ▷ la cible soit suffisamment refroidie pour qu'il n'y ait pas de diffusion de ses composants ;
- ▷ il n'y ait pas de décomposition de la cible ;
- ▷ le transfert en phase gazeuse soit le même pour les divers composants ;
- ▷ le coefficient de collage sur le substrat soit le même.

Dans une enceinte (voir figure A.1), initialement vidée jusqu'à des pressions de l'ordre de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Pa, on introduit un gaz (généralement l'argon) et on maintient

une pression comprise entre 0,1 et 10 Pa. La cible, constituée du matériau à déposer, est placée sur une électrode refroidie - *la cathode*. L'autre électrode, *l'anode*, sert de porte-substrat.

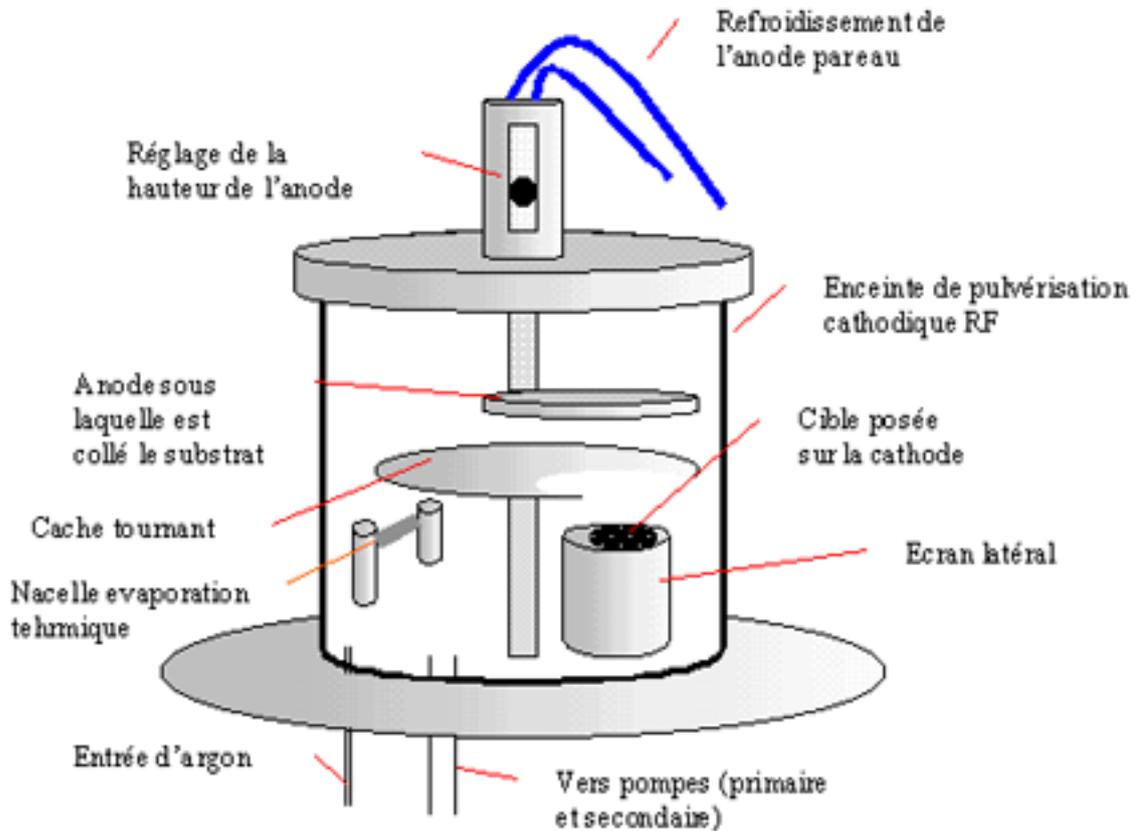


Figure A.1: Schéma du bâti de dépôt par évaporation thermique et par pulvérisation cathodique radio-fréquence, disponible au LPMC.

Les ions argon sont accélérés par le champ électrique et vont bombarder la surface de la cible. L'interaction entre l'ion et la surface de la cible est complexe car il existe plusieurs processus concurrents. Dans une décharge lumineuse basse pression, quand un ion du plasma qui a une énergie incidente  $E_i$  bombarde la surface de la cible, les effets de l'interaction présentent les cinq aspects suivants (voir figure A.2) :

1. émission d'électrons secondaires injectés dans le plasma,
2. réflexion des ions et des atomes neutres,
3. éjection des atomes de la cible,

4. implantation d'ions argon dans la cible,
5. changement progressif de la topographie de la surface, par suite de l'érosion du matériau de la cible et des modifications de la structure et de la composition ; ces dernières peuvent se produire sur une épaisseur de matière comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres.

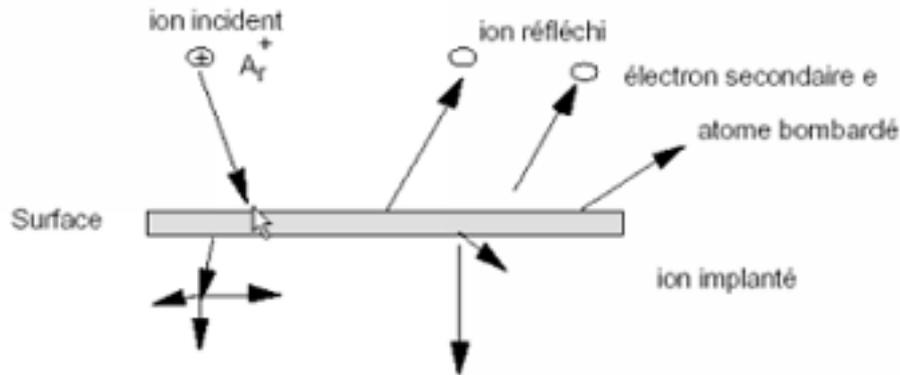


Figure A.2: Processus générés par l'impact des particules énergétiques avec la surface de la cible.

Dans le cas d'une collision simple, une partie de l'énergie de la particule incidente est transférée à la particule cible. Cette énergie peut s'écrire :

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} E \quad (\text{A.1})$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie transférée,  $M_i$  est la masse de l'ion incident,  $M_t$  la masse de la particule cible, et  $E$  est l'énergie de l'ion incident. On remarque que pour des masses égales,  $M_i=M_t$ , toute l'énergie de l'ion incident est transférée à l'atome expulsé.

Le processus de pulvérisation peut être quantifié en terme de *rendement de pulvérisation*, défini comme le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Le rendement de pulvérisation est défini par la relation A.2 :

$$S = (C_{\text{ste}}) \varepsilon \frac{E}{U} \alpha \left( \frac{M_t}{M_i} \right) \quad (\text{A.2})$$

où  $U$  est la chaleur de sublimation de la cible et  $\alpha(M_t/M_i)$  une fonction pratiquement linéaire de  $(M_t/M_i)$ .

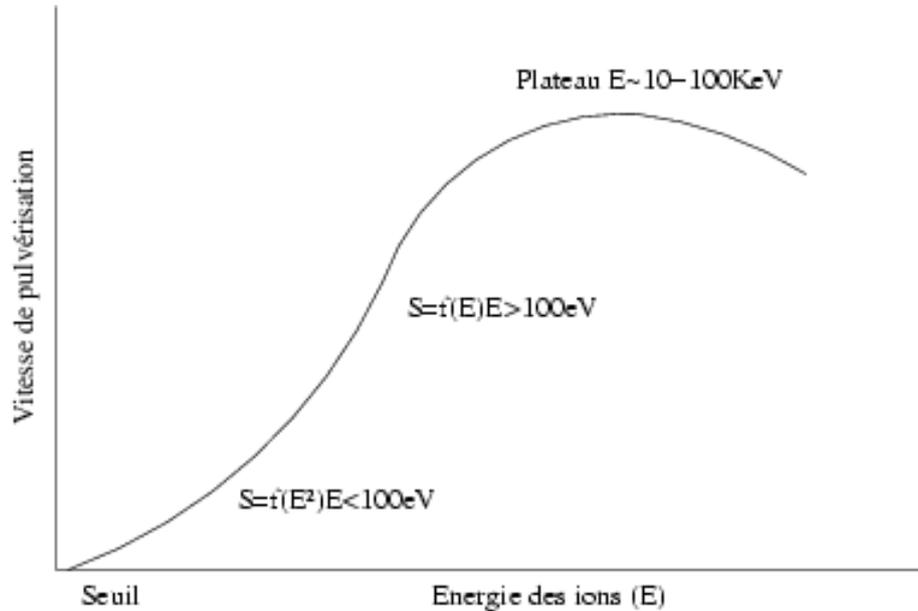


Figure A.3: Dépendance du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents. Le rendement augmente au début avec l'énergie des ions incidents, passe par une valeur maximale, ensuite il diminue [103].

Ce rendement dépend :

- ▷ de la nature de la cible (matériau, état de surface) ;
- ▷ de la nature des ions incidents (gaz rare de masse plus ou moins élevée) ;
- ▷ de l'énergie des ions incidents ;
- ▷ de l'angle d'incidence.

La notion de rendement de pulvérisation est très importante, d'elle dépend la vitesse de dépôt. La figure A.3 montre la dépendance du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents. Elle indique qu'il existe une valeur-seuil de l'énergie en dessous de laquelle on n'a pas de pulvérisation. L'augmentation de l'énergie provoque d'abord une augmentation du rendement de pulvérisation, puis une diminution, qui résulte de l'implantation trop profonde des ions trop énergétiques.

Quand la surface d'une cible multi-composants est bombardée par les ions, les différents éléments ne sont pas, généralement, pulvérisés dans les mêmes proportions. Ce phénomène est appelé *pulvérisation préférentielle*. Elle est due à différents paramètres comme la *différence de masse* entre les différents types d'atomes constituants, la *différence de leur énergie de liaison* mais elle peut aussi résulter d'une *ségrégation thermique*, quand des éléments à forte pression de vapeur sont présents.

La pulvérisation préférentielle (voir figure A.4) produit sur la cible une "couche altérée" ayant une stœchiométrie différente de la stœchiométrie initiale. Lorsqu'on commence la pulvérisation, la phase vapeur est enrichie en l'un des composants. Après un certain temps une situation d'équilibre est atteinte. Pour éviter que la couche déposée ne soit inhomogène en profondeur, on ne commence le dépôt sur les substrats que lorsque cette situation d'équilibre est atteinte. En attendant, un cache mobile est intercalé entre le substrat et la cible bombardée : on dit qu'*on décape* la cible. En général il faut enlever quelques centaines d'angströms pour atteindre l'équilibre, mais tout changement de paramètres lors du dépôt nécessite une nouvelle étape de *décapage*.

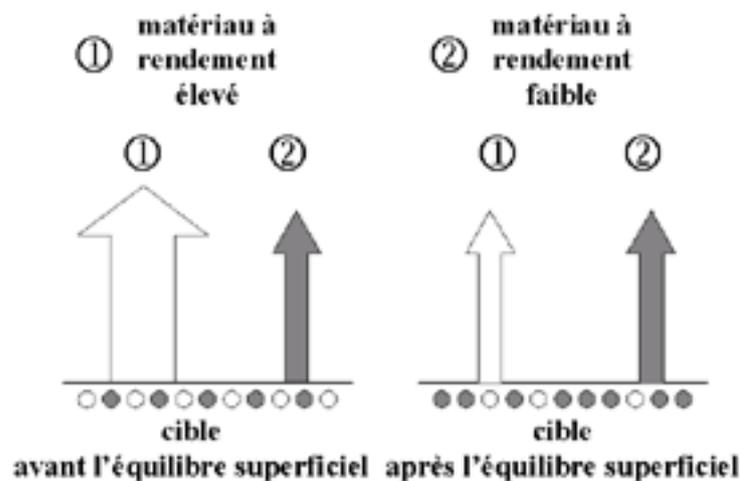


Figure A.4: Pulvérisation préférentielle dans le cas d'une cible formée d'éléments à rendements différents de pulvérisation

Hormis la modification de la stœchiométrie de la surface de la cible, la pulvérisation préférentielle produit une modification topographique. Les rendements différents

de pulvérisation des éléments composants vont induire l'apparition d'une *forêt de cônes*, qui peut, par la suite, diminuer la vitesse de dépôt.

Quand on utilise des cibles isolantes, l'application d'une trop forte puissance (courant ionique  $\times$  énergie des ions) peut casser la cible. La mauvaise conductivité thermique va entraîner une température superficielle élevée ce qui peut avoir comme conséquence une perte des constituants les plus volatils par évaporation ou sublimation. De plus, les contraintes entre les deux faces de la cible, une bombardée et très chaude, l'autre au contact du circuit de refroidissement, peut entraîner une cassure ou des craquelures de l'ensemble de la cible.

Il existe deux méthodes différentes de pulvérisation, qui dépendent du champ électrique utilisé : DC et radio-fréquence. Dans les deux cas on peut utiliser des cathodes magnétron, qui servent à augmenter le libre parcours moyen des électrons par application d'un champ magnétique circulaire. Cette augmentation de parcours implique l'augmentation du nombre de collisions électrons-atomes de gaz, donc une vitesse de dépôt supérieure.

#### **A.3.e.1 Pulvérisation DC**

C'est la technique la plus simple et la plus utilisée. Une tension continue négative est appliquée aux bornes de la cathode (cible), les ions argon du plasma sont attirés et accélérés sur le matériau à déposer, arrachant ainsi par un phénomène de transfert de moment, les atomes de la cible. Les électrons secondaires, formés lors de la collision des ions sur la cible, sont à nouveau accélérés et pénètrent dans le plasma. Ce phénomène est essentiel dans la pulvérisation DC pour entretenir la décharge.

#### **A.3.e.2 La pulvérisation radio-fréquence**

Une tension négative est appliquée alternativement à la cathode et à l'anode (voir figure A.5).

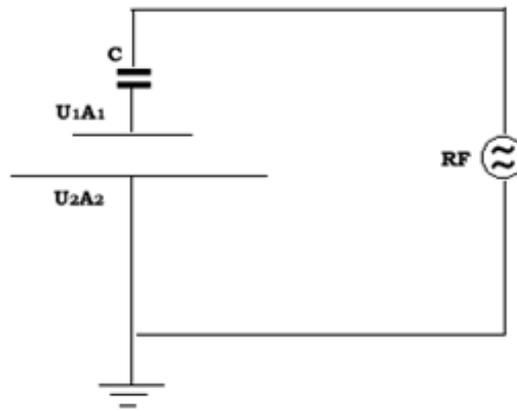


Figure A.5: Schéma du montage de la pulvérisation radio fréquence. La cible fixée sur la cathode est connectée à la source radio fréquence via un condensateur, tandis que le substrat et les parois de l'enceinte sont reliés à la masse

A la fréquence utilisée (13.56 MHz), les ions, vu leur masse, ne peuvent pas suivre les variations temporelles du potentiel contrairement aux électrons. Le couplage étant capacitif, une auto-polarisation négative de la cible se produit pour équilibrer les courants ioniques et électroniques de façon à obtenir un courant moyen total nul. Les deux électrodes présentent donc une charge négative, qui leur induit un potentiel négatif par rapport au plasma. L'ampleur de ce potentiel dépend directement de la surface des deux électrodes. Koenig et Maissel [152] ont obtenu la relation suivante entre le rapport des potentiels des deux électrodes et leurs aires.

$$\frac{U_1}{U_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad (\text{A.3})$$

Conformément à cette relation, l'électrode la plus petite sera l'électrode la plus chargée négativement. Dans notre cas il s'agit de la cible, c'est elle qui sera bombardée par les ions provenant du plasma. En pratique, pour éviter le bombardement de l'autre électrode on augmente sa surface : l'anode est constituée du support du substrat mais aussi des parois de l'enceinte.

# B

## La gravure des couches minces

### B.1 La photolithographie

La photolithographie est le processus de création de structures en 3D dans des films minces.

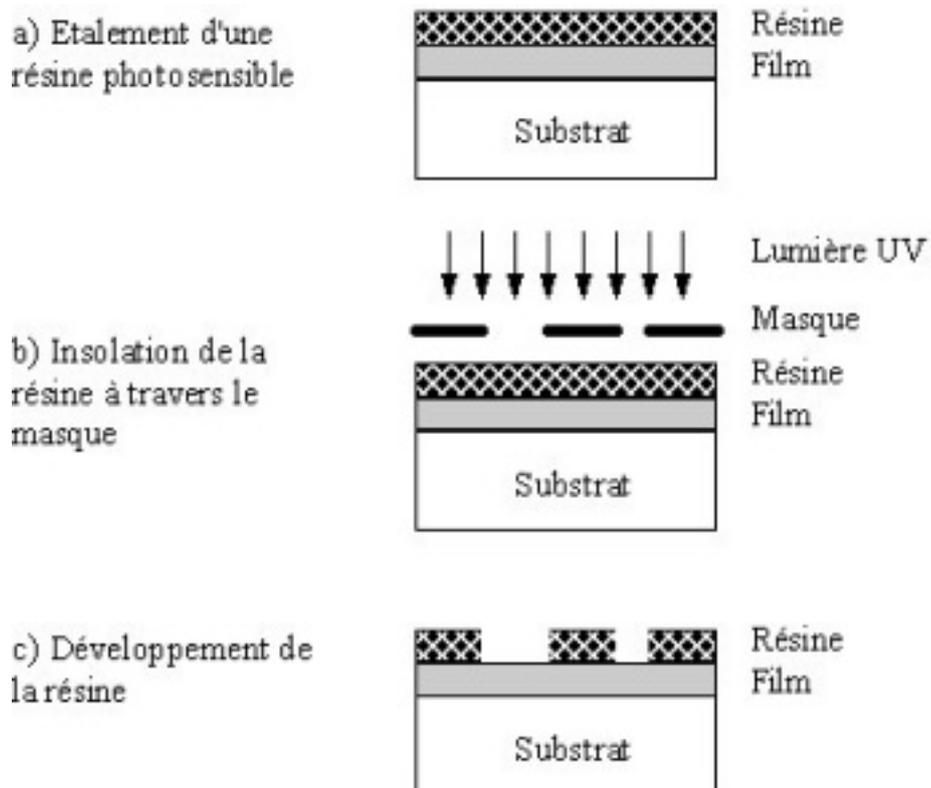


Figure B.1: Principe de la photolithographie

Cette opération, décrite sur la figure B.1, consiste tout d'abord à déposer une résine photosensible en film mince (de quelques fractions de micron à plusieurs microns) uniforme, de grande qualité et fortement adhérent. Ces résines sont des composés organiques (généralement des polymères thermoplastiques) dont la solubilité est affectée par le rayonnement UV. Il existe deux types de résines :

- ▷ *les résines négatives* pour lesquelles le rayonnement ultraviolet entraîne une polymérisation des zones exposées, conférant ainsi à ces zones une tenue particulière au solvant de révélation alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans ce solvant,
- ▷ *les résines positives* pour lesquelles le rayonnement UV entraîne une rupture des macromolécules, d'où une solubilité accrue des zones exposées dans le révélateur.

L'opération de dépôt de la résine photosensible sur un composant (substrat + couche(s) mince(s)) s'effectue par centrifugation au moyen d'une tournette composée d'un système permettant la mise en rotation à grande vitesse du composant. Ce dernier est maintenu par aspiration à vide sur un support solidaire du plateau en rotation. L'épaisseur finale de la couche de résine dépend principalement de la quantité de résine déposée sur l'échantillon, de sa viscosité, et des conditions de rotation (accélération, vitesse, temps).

La résine photosensible, visqueuse après son étalement sur l'échantillon, est alors durcie dans un four de façon à éliminer toutes traces de solvant avant son insolation. Il est à noter que ce traitement permet également d'augmenter l'adhérence de la résine sur la couche mince et aussi sa photosensibilité. Le temps et la température agissent directement sur la photosensibilité de la résine.

L'échantillon recouvert de résine est installé dans la machine à insoler par contact. L'échantillon est positionné avec précision par rapport au masque sous le microscope de la machine. Lorsque le positionnement est correct, l'échantillon est mis en contact avec le masque par aspiration et est insolé pendant une durée comprise entre 4 et 10 secondes, selon l'épaisseur de résine et la réflexion du substrat.

L'appareil comporte une lampe UV à vapeur de mercure ( $\lambda = 350 - 500 \text{ nm}$ ). La dimension du motif doit rester très supérieure à la longueur d'onde pour éviter les phénomènes de diffraction, ce qui explique pourquoi l'insolation se fait avec une lumière ultraviolette. La taille minimale des motifs que nous pouvons réaliser est d'environ  $1 \mu\text{m}$ .

Après insolation, la résine est développée par immersion dans une solution basique (appelée *développeur*) puis les échantillons sont recuits afin d'augmenter l'adhérence ainsi que la résistance de la résine à la gravure ultérieure. Les couches minces ainsi masquées sont finalement gravées.

Dans certains cas (gravure longue par exemple), pour augmenter la sélectivité de la gravure, on peut utiliser des masques métalliques : des films minces d'aluminium, par exemple, déposés sur la couche. Pour obtenir un masque métallique on fait appel au procédé appelé *"lift-off"* (figure B.2).

Dans un premier temps on utilise un procédé classique de photolithographie pour obtenir des marches de résine (étapes 1-2-3). Ensuite on dépose par dessus un film mince d'aluminium - voir l'étape 4. Au cours de l'étape 5 on enlève la résine, ce qui laissera des bandes d'aluminium. On obtient ainsi un masque métallique avec un modèle inverse au modèle du masque en résine.

## B.2 Les différentes techniques de gravure

La gravure consiste à enlever le matériau non-protégé par la résine. Ce processus peut s'effectuer soit par *voie chimique*, en immergeant l'échantillon dans une solution chimique appropriée, soit par *voie physique*, dans un bâti de pulvérisation. Ces deux processus sont décrits dans les paragraphes suivants.

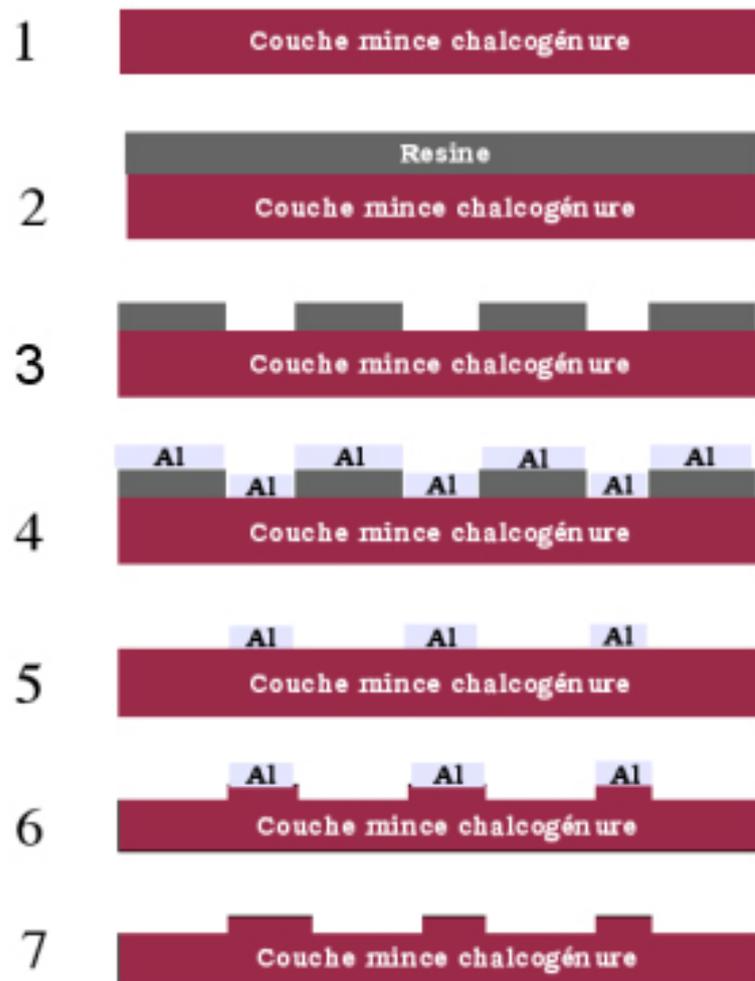


Figure B.2: Schéma du procédé lift-off

### B.2.a La gravure chimique (voie humide)

Dans le procédé chimique, l'échantillon est immergé dans un bain acide ou basique, selon la nature de la couche mince.

L'avantage de la gravure chimique est sa **sélectivité** (le rapport entre la vitesse de gravure du matériau et celle de la résine de masquage). Son inconvénient est l'**isotropie**, le matériau étant attaqué avec la même vitesse dans toutes les directions, créant ainsi des attaques latérales notamment dans les zones protégées par la résine. Il

en résulte des marches ayant un angle d'environ 45°.

## **B.2.b La gravure physique (voie sèche)**

Il existe deux types de gravure physique : *la gravure plasma inerte* et *la gravure plasma réactif*.

### **B.2.b.1 Gravure plasma inerte**

Ce procédé est similaire au dépôt par pulvérisation cathodique à l'exception près que la cible de pulvérisation est remplacée par les substrats à graver. Les ions inertes tels que l'argon sont générés dans un plasma radio-fréquence et accélérés vers l'échantillon à graver. Celui-ci constitue la cathode et les ions argon viennent le bombarder, en pulvérisant ses atomes constitutifs. La gravure représente dans ce cas un processus strictement physique durant lequel le matériau est enlevé par l'intermédiaire du transfert de moment entre les ions énergétiques et les atomes de l'échantillon. Le processus peut offrir une bonne résolution, mais les vitesses de gravure sont réduites et la sélectivité également : la résine de masquage est en effet elle aussi pulvérisée et avec quasiment la même vitesse que l'échantillon.

### **B.2.b.2 Gravure plasma réactif**

Ce processus combine le principe de la gravure chimique à celui de la gravure physique par simple bombardement ionique. Il existe en effet une réaction chimique entre les radicaux actifs produits dans le plasma et les atomes de l'échantillon avec la production d'espèces volatiles. Les vitesses de gravure sont grandes et la sélectivité peut être augmentée par le choix des gaz réactifs utilisés. L'anisotropie est obtenue par le déplacement directionnel des ions. Grâce à la qualité des marches qu'on obtient, cette technique est très utilisée dans le domaine de la micro-électronique. Les gaz les plus utilisés sont les fluorures et les chlorures de carbone [V127].

## B.3 Les sources ECR (électron-cyclotron-résonance) (voir le chapitre D II.4, partie D)

Le principe de fonctionnement des ce type de sources est le suivant [153, p.260] : un électron en mouvement dans un champ magnétique uniforme se déplacera selon une série de rotations à une fréquence appelée *fréquence cyclotron* (figure B.3).

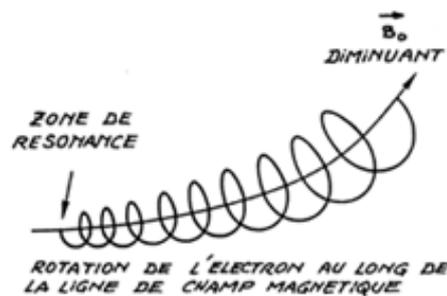


Figure B.3: Electron en mouvement dans un champ magnétique uniforme

Si on applique un champ électromagnétique, on peut transférer de l'énergie de ce champ aux électrons. Une condition de résonance existe pour le transfert d'énergie lorsque l'électron exécute exactement une orbite circulaire pendant une période du champ appliqué. La fréquence utilisée le plus couramment est de 2,45 GHz ; à cette fréquence le champ magnétique nécessaire est de 875 Gauss.

Les électrons énergétiques ainsi créés (énergie moyenne 5-10 eV) et qui se déplacent selon d'orbites circulaires d'un diamètre moyen de 0,01 cm. peuvent être utilisés pour provoquer des ionisations par chocs avec des atomes ou des molécules d'un gaz injecté sur leurs parcours. Pour de l'argon et une fréquence de 2,45 GHz on obtiendra une densité de plasma de  $3 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>3</sup>, ce qui donnera un courant de saturation d'environ 11 mA/cm<sup>2</sup>. Dans la figure B.4 est présenté un exemple de source ECR.

La puissance micro-onde (à 2,45 GHz) est introduite (couplée) dans la source (qui est sous vide) au moyen d'une fenêtre en, quartz ou en céramique. Deux bobines d'électro-aimant entourent la source pour créer le champ magnétique axial, ce qui permet de régler la valeur du champ pour obtenir la résonance. Le gaz peut être introduit

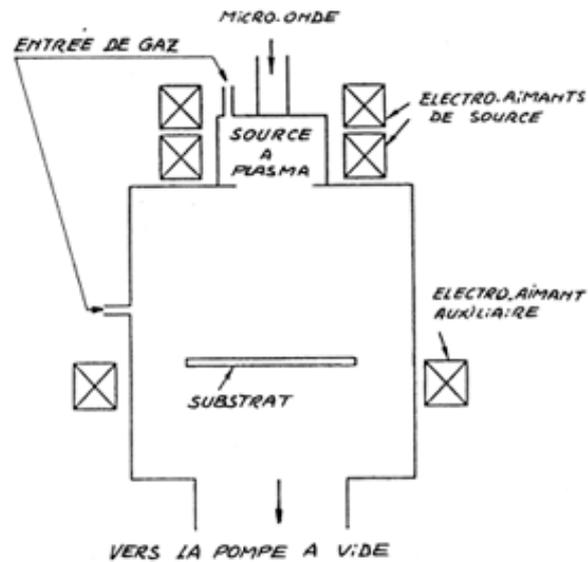


Figure B.4: Source ECR (selon [153])

directement par le haut de la source, ou au niveau de l'échantillon, ou des deux côtés à la fois. L'ensemble de la source est refroidi par eau, car les puissances mises en jeu génèrent beaucoup de chaleur. Une troisième bobine électromagnétique peut être placée autour de la chambre, au niveau du porte-substrats; elle permet de contrôler les énergies et le débit des ions qui viennent bombarder les substrats.

# C

## L'optique guidée

L'optique guidée intégrée est un domaine en pleine expansion aujourd'hui, car elle est l'une des technologies les plus prometteuses dans le contexte du développement attendu de l'optoélectronique. Les circuits optiques présentent des nombreux avantages :

- ▷ insensibilité aux bruits électromagnétiques à cause de la très haute fréquence de la lumière ;
- ▷ sécurité et fiabilité d'acquisition et de transport des informations en environnement sévère ;
- ▷ possibilité de traitement de l'information en temps réel ;
- ▷ accroissement du nombre d'informations transportées grâce au multiplexage en longueurs d'onde
- ▷ possibilité de mesure sans contact ;
- ▷ possibilité de réalisation de têtes de mesure ou de dispositifs de traitement de l'information ne faisant pas intervenir localement de puissance électrique.

A côté des avantages traditionnels des circuits optiques, l'optique intégrée ajoute les avantages apportés par la mise en oeuvre des techniques d'intégration :

- ▷ miniaturisation des circuits optiques ;
- ▷ suppression des problèmes traditionnels d'alignement entre composants ;
- ▷ possibilité de développer des techniques de fabrication compatibles avec les objectifs de faible coût et de production de masse.

L'idée de base est de guider la lumière dans un film mince transparent déposé sur un substrat afin de s'affranchir de la diffraction - on réalise ainsi un guide d'onde

planaire. Il est alors possible de faire propager sur la longueur voulue un faisceau de taille très réduite sans qu'il ne diverge.

La base de l'optique guidée est le *guide d'onde à trois indices* (voir figure C.1). On le représente par un milieu diélectrique d'indice  $n_1$  pris en sandwich entre deux couches de confinement, d'indices  $n_2$ , et  $n_3$ .

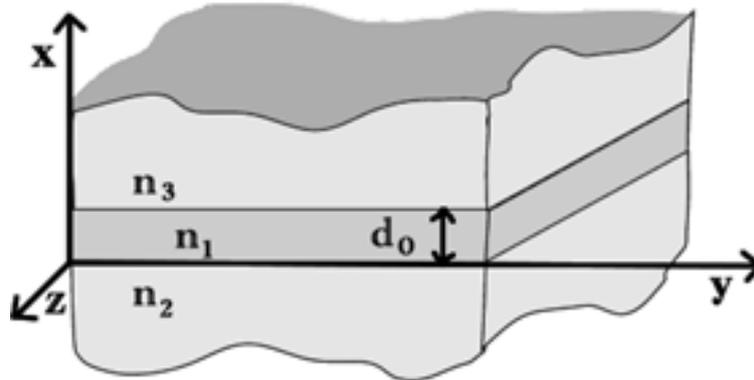


Figure C.1: Structure du guide plan à trois indices. La propagation de la lumière se fait selon l'axe  $Z$

Selon la valeur des indices  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , différents cas de figure se présentent. La configuration classique est obtenue lorsque :

$$n_1 > n_2 \geq n_3 \quad (\text{C.1})$$

Ce type de guide est appelé guide conventionnel ou *guide à réflexion totale interne - TIR*. Une autre famille de guides, *guide à cœur creux*, correspond à  $n_1 < n_2 \leq n_3$ .

## C.1 L'équation d'onde

Les équations de Maxwell [154] permettent de déterminer la propagation de l'énergie.

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{C.2})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{C.3})$$

$$\nabla \bullet \vec{B} = 0 \quad (\text{C.4})$$

$$\nabla \bullet \vec{D} = \rho \quad (\text{C.5})$$

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \vec{H} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

où  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont respectivement le champ vectoriel électrique et le champ vectoriel magnétique,  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont respectivement la constante diélectrique et la perméabilité du milieu,  $\vec{D}$  et  $\vec{B}$  sont la densité vectorielle du flux électrique et la densité vectorielle du flux magnétique,  $\vec{J}$  est la densité de courant,  $\rho$  est la densité de charges libres dans un volume. L'indice de réfraction du milieu est défini par :

$$n = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0}. \quad (\text{C.7})$$

A partir des équations de Maxwell on cherche les solutions qui correspondent à une propagation dans la couche de milieu, d'indice  $n_1$ . Si on considère un matériau diélectrique linéaire, non-dispersif, homogène et isotrope ( $\rho=0$ ) ( $\vec{J}=0$ ) on aura :

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{n^2}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{C.8})$$

avec  $c_0^2 = \frac{1}{(\varepsilon_0 \mu_0)}$  ( $c$  est la vitesse de la lumière en vide).

Dans le cas d'une source monochromatique on peut écrire :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E} \left[ \vec{\psi}(x, y, z) e^{j\omega t} \right] \quad (\text{C.9})$$

où  $\vec{\psi}$  et  $\omega$  représentent le champ spatial et la fréquence angulaire de l'onde. Par substitution dans l'équation d'onde (C.8) on obtient l'équation d'Helmholtz, qui est une forme de l'équation d'onde indépendante du temps :

$$\nabla^2 \vec{\psi} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{C.10})$$

où  $\psi$  prend la place des trois composantes du vecteur  $\vec{\psi} \Rightarrow (\psi_x, \psi_y, \psi_z)$ , et  $k=2\pi/\lambda$  est le vecteur d'onde du milieu).

## C.2 Modes de la structure

Dans le cas d'un guide plan  $\frac{dn}{dz} = \frac{dn}{dy} = 0$ . Comme la direction de propagation est celle de l'axe  $Z$ , il n'y aura aucune variation de champ selon l'axe  $Y$ . La solution dans la direction de propagation  $Z$  sera alors de la forme :

$$\psi_z = A_z e^{-j\beta z} \quad (\text{C.11})$$

où  $\beta$  est la constante de propagation, qui peut être complexe. Par définition, nous avons :

$$\beta = n_{eff} k_0 + j \frac{\alpha}{2} \quad (\text{C.12})$$

où  $n_{eff}$  et  $\alpha$  sont respectivement l'indice effectif et l'atténuation du guide. En utilisant le principe de conservation d'énergie nous pouvons décomposer le vecteur d'onde (pour chacun des 3 milieux  $i=1,2,3$ ) selon (voir figure C.2) :

$$k_i = \sqrt{n_i^2 k_0^2 - \beta^2} \quad (\text{C.13})$$

où  $k_i$  sont les vecteurs d'onde transverses à la direction de propagation. L'angle de propagation de la lumière dans chacun des milieux est donc :

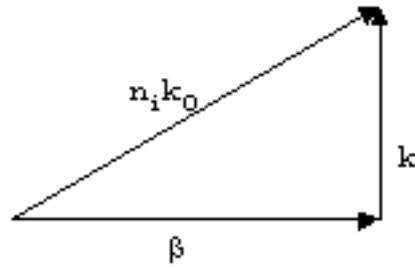


Figure C.2: Décomposition du vecteur d'onde

$$\theta_p = \arccos \frac{\beta}{n_i k_0} \quad (\text{C.14})$$

Dans notre cas nous nous limiterons à deux situations seulement :

1. celle où la composante du champ électrique est nulle selon l'axe  $Z$  (cas  $TE$ );
2. celle où la composante du champ magnétique est nulle selon l'axe  $Z$  de propagation (cas  $TM$ ).

La solution de l'équation Helmholtz prend alors la forme :

$$\psi_i = A_i e^{-jk_i x} + B_i e^{jk_i x} \quad (\text{C.15})$$

$$\psi_i = E_y \quad \text{pour } TE \quad (\text{C.16})$$

$$\psi_i = H_x \quad \text{pour } TM \quad (\text{C.17})$$

Dans le cas  $TE$  il y a seulement deux autres composantes du champ qui sont non-nulles. Il s'agit de  $H_x$  et de  $H_y$  qui découlent du champ  $E_y$ . Pour le mode  $TM$  ces deux composantes sont  $E_x$  et  $E_z$ .

### C.2.a Modes guidés

La figure C.3 présente trois profils d'indice possibles.

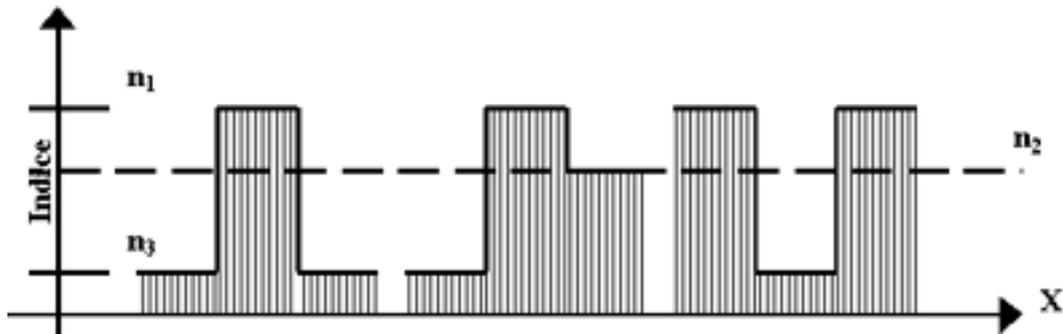


Figure C.3: Profils d'indices de réfraction : a) Guide conventionnel TIR b) Guide radiatif c) Guide à cœur creux.

Le premier cas est celui où l'indice du cœur est plus élevé que l'indice des parois (situation *a*). Nous avons *reflexion totale interne* si  $n_{eff} > n_2 \geq n_3$ . Dans ce cas,  $k_1$  est réel alors que  $k_{2,3}$  sont imaginaires. D'après l'équation C.15 le champ à l'extérieur du guide prend la forme d'une exponentielle selon l'axe  $X$ . Les valeurs de  $n_{eff}$  pour lesquelles nous avons :  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi_{2,3} = 0$ , ou encore  $A_2 = B_3 = 0$  sont telles que :

$$\tan(k_1 d_0) = \frac{jk_1(k_2 + k_3)}{k_1^2 + k_2 k_3} \quad \text{pour } TE \quad (C.18)$$

$$\tan(k_1 d_0) = \frac{jn_1^2 k_1 (n_3^2 k_2 + n_2^2 k_3)}{n_2^2 n_3^2 k_1^2 + n_1^4 k_2 k_3} \quad \text{pour } TM \quad (C.19)$$

Ce sont les deux équations caractéristiques des modes guidés de la structure plane asymétrique à trois couches. les valeurs propres de cette équation sont discrètes. Si  $n_2 = n_3$  cette équation a toujours au moins une solution.

## C.2.b Modes radiatifs

Si  $n_{eff}$  est plus petit qu'un des deux indices  $n_2$  et  $n_3$  (cas *b* et *c* sur la figure C.1) il n'est plus possible d'avoir une réflexion totale interne sur les deux parois. Dans ce cas le champ selon l'axe  $X$  diverge et il n'est plus possible de résoudre de façon unique l'équation C.15 en posant que le champ doit être nul à l'infini. Nous avons alors un

continuum de solutions qu'on appelle les *modes radiatifs*. Ce ne sont pas des modes propres de la structure parce qu'ils ne répondent pas à la condition de conservation d'énergie.

### C.2.c Modes à pertes

Les solutions trouvées pour les modes guidés correspondent à une condition où l'onde plane qui se propage dans le cœur revient en phase sur elle-même après avoir été réfléchi par les deux parois. Cette condition n'est valable que pour certains angles discrets définis dans l'équation C.18 dans le continuum que forment les modes radiatifs, ces angles correspondent à des régions où les pertes sont moindres. Le champ des modes radiatifs à ces endroits diverge beaucoup plus lentement et donc la distribution des modes qu'il faut exciter est beaucoup plus étroite. Nous avons donc certaines valeurs discrètes de  $\beta$  autour desquelles un sous-ensemble restreint et continu de modes est excité. Nous appelons ces valeurs de  $\beta$  les *modes à pertes*. Ces modes sont donc des sous-ensembles discrets des modes radiatifs. Comme ces modes ont des pertes moindres et un angle de propagation moyen mieux défini, il est possible de les observer.

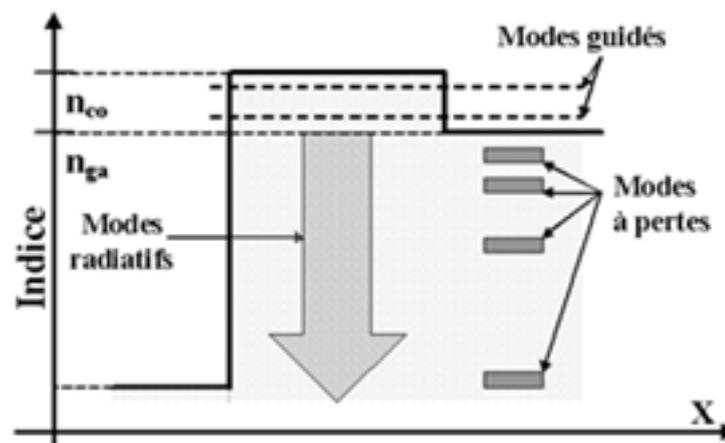


Figure C.4: Types de modes d'un guide d'ondes. Les modes à pertes sont des sous-ensembles des modes radiatifs

La figure C.4 situe les modes à pertes par rapport aux modes radiatifs et aux modes guidés. Dans cette figure,  $n_{ga}$  désigne l'indice le plus grand entre les deux milieux

extérieurs et  $n_{co}$  désigne l'indice du cœur. Entre  $n_{ga}$  et  $n_{co}$  seulement certaines valeurs discrètes de  $\beta$  existent correspondant aux modes guidés. En dessous de  $n_{ga}$  nous avons le continuum des modes radiatifs. Certaines régions de ce continuum ont des pertes réduites correspondant aux modes à pertes.

Un cas intéressant pour les modes à pertes est celui où l'indice du cœur est plus faible que l'indice des deux parois (voir  $c$  sur la figure C.3). Pour ce type de structure il n'y a aucun mode guidé possible. Cependant, les premiers modes à pertes peuvent alors avoir une très faible atténuation. Dans le cas particulier où  $n_1 = 1$  et  $n_2 = n_3 = n$ , les pertes des premiers modes sont données par :

$$\alpha_{TE} \approx \frac{(v+1)^2 \lambda^2}{2d_0^3 \sqrt{n^2 - 1}} \quad (\text{C.20})$$

$$\alpha_{TM} \approx \frac{(v+1)^2 n^2 \lambda^2}{2d_0^3 \sqrt{n^2 - 1}} \quad (\text{C.21})$$

où  $v$  représente l'ordre du mode. Il est à remarquer que les pertes diminuent rapidement avec la dimension du cœur ( $d_0$ ). Par exemple, les pertes du premier mode  $TE$  à  $1,5 \mu\text{m}$  pour  $n=1,5$  et  $d_0=10 \mu\text{m}$  sont de  $44 \text{ dB/cm}$ . Pour un cœur de  $50 \mu\text{m}$  ces pertes ne sont que de  $0,4 \text{ dB/cm}$ .

### C.3 Les guides ARROW

Dans le paragraphe précédant, nous avons vu trois types de modes : les modes guidés qui forment une base discrète avec des pertes nulles, les modes radiatifs qui forment un continuum et les modes à pertes qui sont des sous-ensembles discrets des modes radiatifs et où les pertes sont réduites.

Si l'indice du cœur d'un guide d'onde est plus faible que l'indice d'un des milieux externes, il n'existe aucune solution pour les modes guidés. Les seuls modes à exister sont les modes radiatifs et les modes à pertes. Les modes radiatifs n'ont pas beaucoup

d'intérêt, car ils ne se propagent que sur des très courtes distances. Par contre, les modes à pertes peuvent dans certaines conditions se propager presque sans pertes.

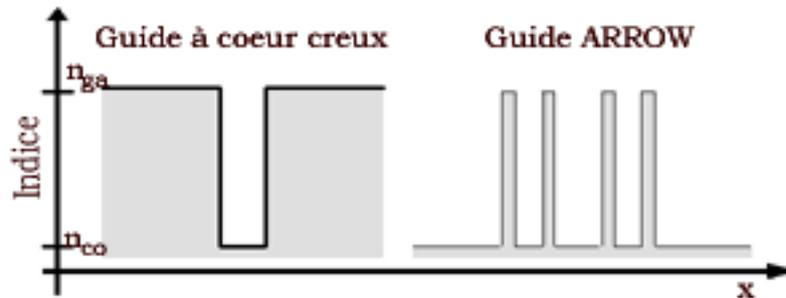


Figure C.5: Types de guides à pertes : a gauche - guide à coeur creux ; à droite - guide ARROW

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédant, l'atténuation d'un guide à coeur creux reste assez forte pour des coeurs de petites dimensions ( $d < 25 \mu\text{m}$ ). Duguay *et al.* [155] ont montré qu'on peut confiner la lumière dans un coeur d'indice faible en plaçant des parois d'indices beaucoup plus élevés de chaque côté du coeur. Nous avons alors des parois qui peuvent être comparées à des miroirs diélectriques. Dans ce cas, la réflectivité des parois dépend de leur épaisseur. Les modes de la structure correspondent à des angles de propagation pour lesquels l'énergie interfère constructivement dans le coeur. A ces angles il faut donc optimiser l'épaisseur des parois pour obtenir la plus grande réflexion possible et donc le moins de pertes. Comme nous allons le voir plus loin, cette optimisation consiste à rendre les parois antirésonantes par rapport au champ transverse dans le coeur. De là vient l'expression anglaise "*Anti Resonant Reflecting Optical Waveguide*" qui a donné l'acronyme **ARROW**

### C.3.a Cavités résonantes et antirésonantes

Une cavité est dite résonante si l'énergie s'y accumule. Pour ce faire, les fronts d'onde d'un mode inférieur doivent interférer constructivement dans le coeur. C'est la première condition à respecter pour trouver les modes du guide ARROW. Tout comme la corde d'une guitare dont les extrémités doivent être fixes si l'on veut qu'elle résonne,

le champ sur les parois d'une cavité résonante doit correspondre à un nœud de l'onde stationnaire (voir figure C.6).

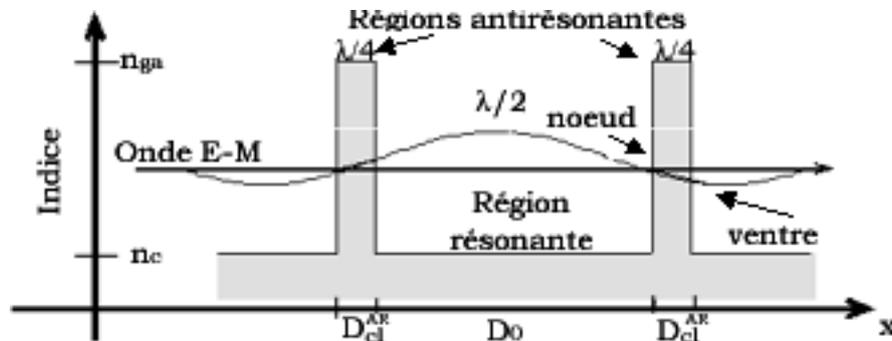


Figure C.6: Cavités résonantes et antirésonantes. Les interfaces du cœur doivent correspondre à des nœuds de l'onde stationnaire

La largeur de la cavité doit donc correspondre à la moitié de la longueur d'onde transverse ou à un de ses multiples. Cette condition s'écrit :

$$d_0 = \frac{\lambda_t}{2} (Q_R + 1) \quad (\text{C.22})$$

où  $\lambda_t$  est la longueur d'onde transverse au cœur et  $Q_R$  est un entier positif représentant l'ordre du mode.

Si l'on reprend l'équation C.13 et on associe au vecteur d'onde transverse une longueur d'onde correspondante ( $\lambda_{t,i} = 2\pi/k_i$ ) on obtient :

$$\frac{\beta}{k_0} = \sqrt{n_{co}^2 - \left( \frac{\lambda_0 (Q_R + 1)}{2d_0} \right)^2} \quad (\text{C.23})$$

Si les pertes du guide sont faibles, cette équation donne une très bonne approximation de la constante de propagation des premiers modes d'un guide ARROW.

Par opposition à la cavité résonante, la cavité antirésonante n'accumule pas l'énergie mais elle la réfléchit. C'est le cas des parois antirésonantes de notre guide qui doivent

avoir une haute réflectivité. La cavité antirésonante doit donc avoir un nœud et un ventre sur ses interfaces. La largeur de cette cavité doit répondre à la condition :

$$D_{dc}^{AR} = (2N_{AR} - 1) \frac{\lambda_t}{4} \quad (\text{C.24})$$

où  $N_{AR}$  est un nombre entier positif plus grand que zéro qui représente l'ordre de la cavité antirésonante. Nous trouvons dans ce cas :

$$\frac{\beta}{k_0} = \sqrt{n_{cl}^2 - \left( \frac{\lambda_0 (N_{AR} + 1)}{4D_{cl}^{AR}} \right)^2} \quad (\text{C.25})$$

d'où :

$$D_{dc}^{AR} = \frac{(2N_{AR} - 1)\lambda_0}{\sqrt[4]{n_{cl}^2 - n_{cl}^2 + \left( \frac{(Q+1)\lambda_0}{2d_0} \right)^2}} \quad (\text{C.26})$$

C'est l'équation d'antirésonance ou de haute réflectivité des parois. La distance entre deux parois antirésonantes d'indice élevé doit aussi être antirésonante. L'indice à cet endroit est le même que celui du cœur si on veut conserver une structure à deux indices et pour être en antirésonance cette distance doit être la moitié de celle du cœur, distance qui nous donnait la condition de résonance.

### C.3.b Avantages des guides ARROW

Les guides ARROW présentent quelques avantages indéniables par rapport aux guides conventionnels.

1. Avec des parois à très haute réflectivité il est possible d'avoir un champ pratiquement nul à l'extérieur du guide. Cela permet de réaliser un guide ARROW sur un substrat absorbant, sans subir de pertes. Avec un guide conventionnel le

champ décroît exponentiellement à l'extérieur du cœur et il faut réaliser une zone tampon beaucoup plus épaisse entre le guide et le substrat pour minimiser les pertes.

2. Les guides ARROW présentent des tolérances plus grandes par rapport aux dimensions que les guides conventionnels.
3. Des guides monomodes peuvent être plus facilement réalisés, même pour des dimensions importantes du cœur. Il en résulte des guides avec des cœurs larges plus faciles à coupler avec les fibres [156].

## C.4 Structures bidimensionnelles

Pour que l'énergie de propagation ne se disperse, il faut la confiner dans les deux dimensions perpendiculaires à la propagation et reproduire donc la configuration des fibres optiques, où le cœur est entouré par une gaine d'indice différent. Il s'agit donc de réaliser des canaux optiques comme dans la figure C.7.

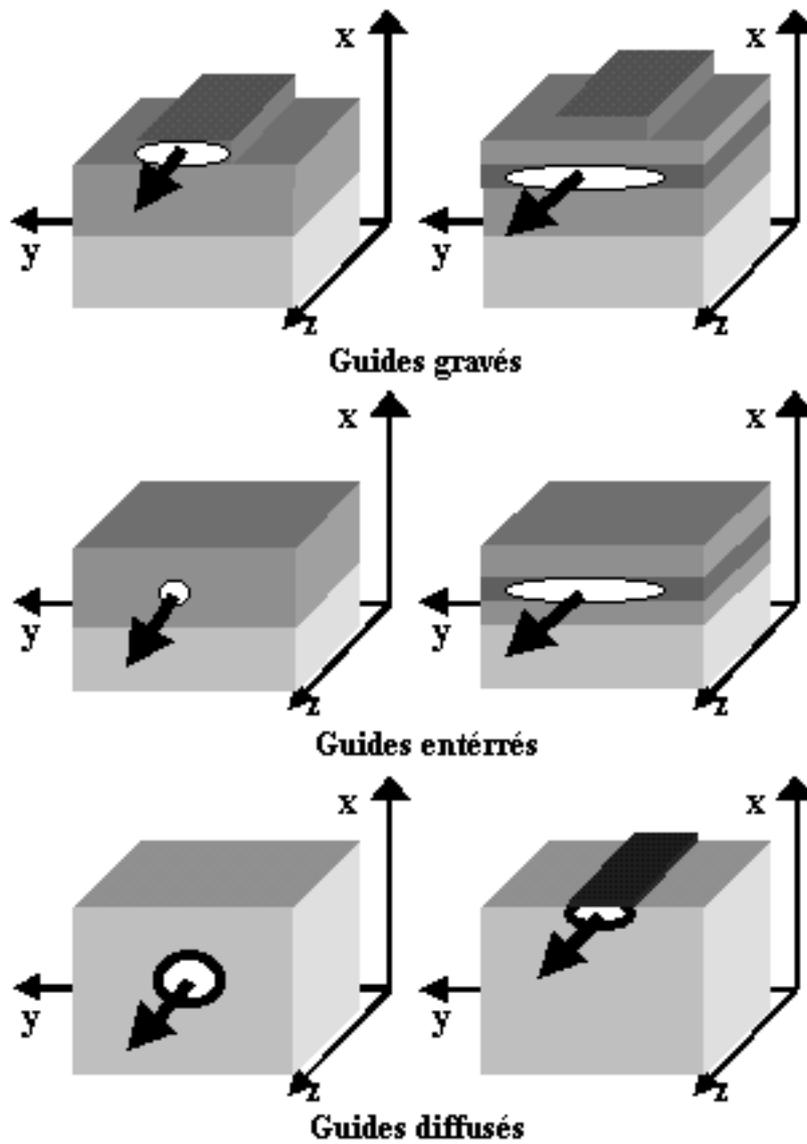


Figure C.7: Quelques types de guides d'onde planaires

# D

## AFM

Le microscope à force atomique a été développé dans les années '80 [157]. Depuis, la microscopie à force atomique (AFM) est devenue une technique de choix pour caractériser la morphologie des surfaces des matériaux avec une résolution presque atomique. Elle permet d'acquérir des images topographiques des surfaces analysées.

Le principe de l'AFM est la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe (idéalement atomique) fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) (voir figure D.1. Il s'agit d'amener, soit au contact de la surface à étudier, soit à une distance de quelques angströms, une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelques nm, et à lui faire balayer ligne par ligne la surface en évitant de la déformer. La pointe, généralement en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), se situe à l'extrémité d'un levier flexible, le cantilever. La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur sa face supérieure, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photo-détecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Le balayage en x,y peut aller de quelques nanomètres à 100  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Ainsi, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, cc'est l'objet et non la sonde qui subit le déplacement. Ceci est dû au fait que la position du micro-levier doit être fixe par rapport au détecteur. Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photo-diode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du micro-levier) ou à deux quadrants (détection

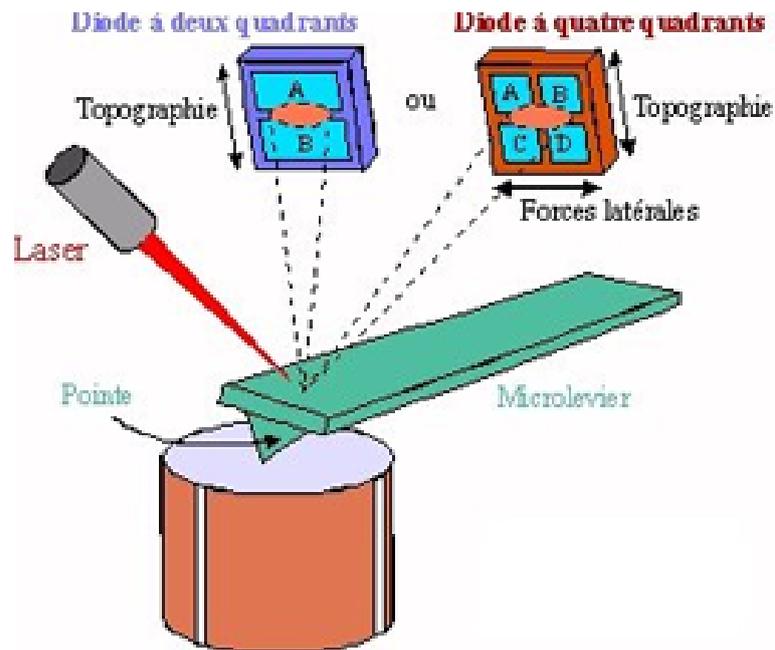


Figure D.1: Principe de mesure de l'AFM

des déplacements transversaux seulement). L'agrandissement peut aller de  $\times 10^3$  à plus de  $\times 10^7$ ; des résolutions atomiques (de l'ordre de 0,1-0,2 nm) peuvent être obtenues sur des surfaces très lisses. Le microscope travaille sous air; l'analyse sous vide est possible mais pas commune.

L'AFM est dérivée de la microscopie à effet tunnel (STM). Son avantage est la possibilité de travailler sur des surfaces de matériaux isolants, tandis que la STM nécessite des surfaces conductrices capables de maintenir un courant de tunnel stable. L'information collectée pendant le balayage d'une surface est quantitative dans les trois dimensions. Quand cette information est présentée comme image topographique, la hauteur de chaque point est "encodée" selon une échelle de couleurs, comme celle présentée sur la figure D.2

L'AFM admet trois modes de détection :

1. Dans le mode contact, la pointe est appuyée contre l'échantillon avec une charge de l'ordre de  $10^{-8}$  N, qui est la charge de consigne pour la régulation. Les forces mesurées sont alors des forces de répulsion électronique (potentiel de Lennard-



Figure D.2: Échelle de couleurs pour les images topographiques obtenues par AFM. Cette échelle quantifie la position en hauteur des différents points.

Jones). Dans ce cas, en supposant que l'échantillon est indéformable, le profil isoforce correspond à une isodensité d'états totale ce qui est le reflet le plus fidèle du relief au sens commun du terme. Ce mode de fonctionnement s'apparente tout à fait au fonctionnement d'un profilomètre à stylet utilisé pour quantifier la rugosité à plus grande échelle. La microscopie de force par contact est en fait une profilométrie à haute résolution, obtenue en réduisant la force de contact en deçà de  $10^{-9}$  N soit 5 ordres de grandeur inférieure à la force de contact d'un profilomètre commercial. Outre l'imagerie de contact, qui reflète bien la topographie d'une surface, les développements instrumentaux ont permis d'accéder à une métrologie fine des forces (normales ou latérales) permettant d'étudier à l'échelle nanométrique les phénomènes de frottement ou d'adhésion. En effet, au cours du balayage en mode contact s'exercent, sur la pointe, des forces normales à la surface (charge de régulation), mais aussi des forces de friction latérales. En mesurant l'amplitude de la torsion exercée sur le levier au cours du balayage on peut alors dresser des cartographies de ces forces latérales. ;

2. Mode non-contact vibrant. Ce mode permet d'évaluer des forces à longue portée, à des distances pointe-surface  $d > 10$  nm, de plus faible intensité que les forces de contact. La mesure quasistatique des forces à partir de la déflexion du levier n'est pas assez sensible. On choisit de mesurer localement le gradient de force normale  $F' = dF/dz$  à partir des variations de la fréquence de résonance  $n$  du levier de raideur  $k$ , lorsque celui-ci est soumis à une oscillation forcée proche de sa fréquence de résonance. La fréquence propre de l'assemblage est en effet changée

en :

$$\nu'_0 = \nu_0 \left(1 - \frac{F'}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.1})$$

ce qui, pour  $F' \ll k$ , donne

$$\nu'_0 = \nu_0 \left(1 - \frac{F'}{2k}\right) \quad (\text{D.2})$$

avec  $\nu_0$  fréquence de résonance sans interaction.

Une force attractive ( $F' > 0$ ) donne naissance à une diminution de la fréquence de résonance. Cette méthode est très efficace pour la mesure locale du gradient de force. La force  $F$  est obtenue par intégration de  $F'$  sur  $z$ .

La méthode la plus utilisée consiste à mesurer les variations d'amplitude  $\Delta A$  de l'oscillation forcée du levier à une fréquence  $\nu_1$  proche de la fréquence propre  $\nu_0$  de résonance du levier. Cette amplitude  $\Delta A$  est proportionnelle à  $QF'/2k$ ,  $Q$  étant le facteur de qualité à la résonance. Une boucle d'asservissement ajuste la distance pointe-surface pour maintenir  $\Delta A$  constant et on obtient alors une nappe tridimensionnelle isogradient de force en balayant la surface.

La fréquence propre de résonance de l'assemblage levier-pointe doit être aussi élevée que possible pour ne pas être excitée par des vibrations extérieures ou par le balayage. À l'heure actuelle, on réalise des leviers AFM avec pointe intégrée dont la fréquence de résonance est de l'ordre de 100 kHz. Il est possible de mesurer alors, à des distances de l'ordre de 10 nm, des gradients  $F'$  de l'ordre de  $10^{-5}$  N/m correspondant à des forces de l'ordre de  $10^{-13}$  N. Il s'agit donc d'une métrologie fine extrêmement sensible particulièrement efficace dans le cas des forces attractives (van der Waals) à longue portée.

3. Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode de contact intermittent - "tapping mode" (ou mode résonant). La charge de contact et les frictions lors du balayage peuvent endommager la surface. De façon à ne pas modifier la surface par une charge permanente (ce qui est le cas pour la matière

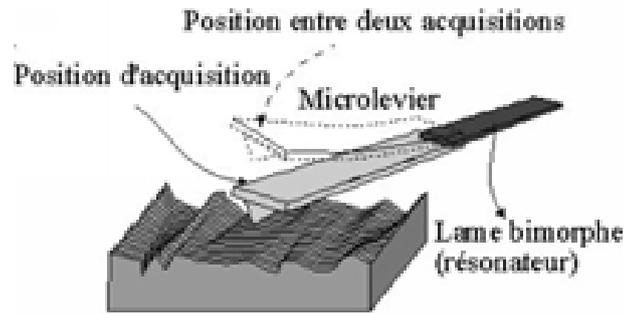


Figure D.3: Fonctionnement de l'AFM en mode "tapping"

molle), il existe un mode de contact intermittent (tapping mode) où le levier est soumis à une oscillation forcée à haute fréquence de l'ordre de 300 kHz proche de la fréquence propre de l'assemblage levier-pointe (donc bien supérieure à la fréquence de balayage). L'amplitude de l'oscillation est ajustée pour réaliser un contact pointe-échantillon intermittent. La mesure et la régulation des caractéristiques de cette oscillation (amplitude, phase) permettent de donner une image de la topographie et des variations locales des forces d'adhésion liées à la composition chimique en surface (figure D.3).

L'amplitude de vibration va dépendre de la distance séparant la position moyenne de la pointe par rapport à l'objet. En effet, lorsque la pointe va interagir avec la surface de l'objet, les forces résultantes auront tendance à modifier le facteur de qualité relatif à cette vibration. En asservissant, toujours par voie électronique, l'amplitude de la vibration à une valeur correspondant à une interaction due à la faible distance entre la pointe et l'objet, le signal enregistré est alors la tension appliquée sur le piézo-électrique permettant des déplacements de l'objet à amplitude de vibration constante. L'origine des forces intervenant dans ce processus n'est pas encore bien déterminée. Bien qu'à l'origine, ces forces étaient supposées être dues aux variations de la viscosité de l'air existant entre la pointe et l'objet par effet de compression, les dernières expériences effectuées dans le vide montrent un comportement similaire concernant l'amplitude de la vibration du micro-levier. Il est alors plus probable que ces forces soient dues à une interac-

tion directe entre l'objet et la pointe. Le tapping mode consiste donc à bouger la pointe d'un mouvement semblable à celui d'une aiguille d'une machine à coudre, la pointe ne touchant l'objet qu'aux points de mesure. Ce type de mesure est particulièrement adapté aux surfaces de faible dureté, comme c'est les cas des couches minces chalcogénures.

Une des plus importantes raisons pour laquelle l'AFM est devenue une technique microscopique très puissante est le fait que les données sont enregistrées sous un format digital ce qui permet leur traitement mathématique pour la détermination quantitative des caractéristiques d'une surface, et la comparaison quantitative, plutôt que qualitative entre deux surfaces.

**Rugosité.** La plus simple et commune méthode utilisée d'analyse d'une surface est le calcul de la *rugosité RMS* (root mean square). Ce calcul se fait par l'évaluation de la déviation standard par rapport au niveau médian de la surface. L'équation de calcul est :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (H(i, j) - \bar{H})^2} \quad (\text{D.3})$$

où  $i$  et  $j$  sont les coordonnées du pixel dans l'image AFM,  $\bar{H}$  est la valeur moyenne de la hauteur à travers l'image,  $N$  est le nombre de points de l'image.

La principale limitation de ce calcul est qu'il ne montre pas les espacements latéraux entre les différents groupements de la surface : la rugosité calculée ainsi peut être identique en valeur pour des surfaces composées de groupements différents, comme le montre la figure D.4.

**Densité de puissance spectrale PSD.** C'est une technique qui est basé sur le calcul de la puissance (le carré de l'amplitude de la rugosité) en fonction des longueurs d'onde spatiales des groupements qui contribuent à l'image de la surface. L'analyse PSD utilise une transformée de Fourier de l'image en fréquences spatiales. L'axe  $x$  d'une analyse PSD est une fonction des longueurs d'onde spatiales (ou des fréquences) alors que l'axe  $y$  est leur intensité sur une échelle logarith-

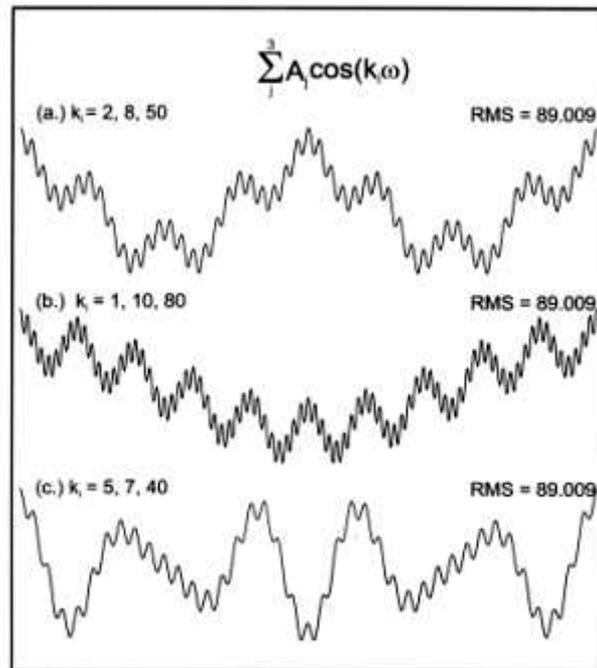


Figure D.4: Trois profils de surface simulées à partir de fonctions cosinusoidales, qui présentent la même valeur de rugosité.

mique. L'analyse PSD donne donc accès direct à la contribution de chaque formation présente à la rugosité d'une surface. C'est une information très importante pour les applications optiques car la fonction PSD est intimement liée à la quantité et la distribution de la lumière diffusée par une surface. En effet, la quantité de lumière diffusée par une surface dépend non seulement de la hauteur des différentes formations qui contribuent à la rugosité, mais aussi de leur distribution latérale selon l'équation D.4 :

$$\sin q = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{D.4})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau et  $d$  la longueur d'onde spatiale (qui correspond aux diamètres des formations présentes à la surface),  $f=1/d$  étant la fréquence spatiale correspondante.

Cette fonction statistique fournit une décomposition du profil de la rugosité de la surface en ses longueurs d'onde spatiales. Pour une surface périodique la PSD

consiste seulement en un pic fondamental ; pour une surface aléatoire la fonction PSD est composée d'un domaine de fréquences spatiales (voir figure D.5).

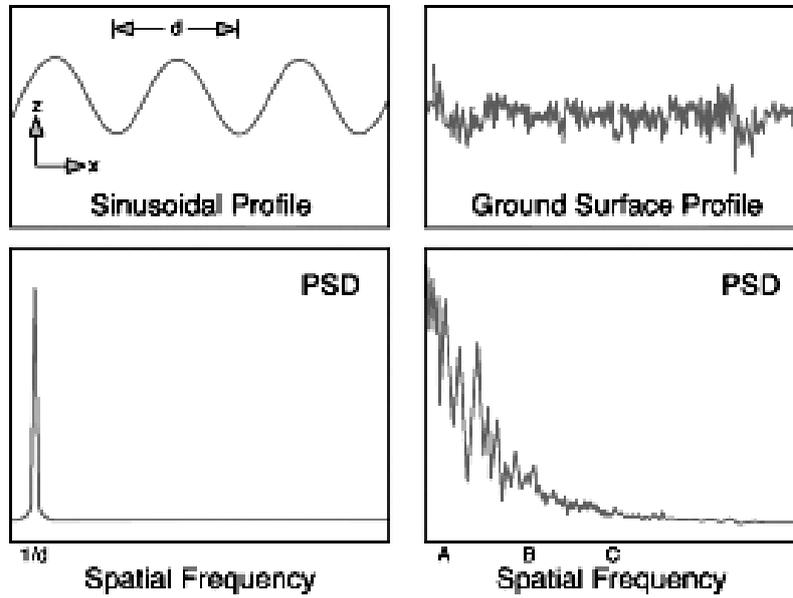


Figure D.5: Comparaison des courbes PSD pour un profil sinusoïdal (à gauche) et pour un profil aléatoire (à droite).

# Bibliographie

- [1] Keirsse, J., Boussard-Plédel, C., Loreal, O., Sire, O., Bureau, B., Turlin, B., Leroyer, P., et Lucas, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **326-327**, 430–433 (2003).
- [2] Le Coq, D., Boussard-Plédel, C., Fonteneau, G., T., P., Bureau, B., Turlin, B., et Lucas, J. *Materials Research Bulletin* **326-327**, acceptée (2003).
- [3] Michel, K. *Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau*. Thèse, Université de Rennes I, (2003).
- [4] Garces, I., Villuendas, F., Salinas, I., Alonso, J., Puyol, M., Dominguez, C., et Llobera, A. *Sensors and Actuators B : Chemical* **60**(2-3), 191–199 (1999).
- [5] Kenyon, A. J. *Progress in Quantum Electronics* **26**, 225 (2002).
- [6] Shinn, M., Sibley, W., Drexhage, M., et Brown, R. *Physical Review*. **B27**, 6635 (1983).
- [7] Fick, J., Knystautas, E. J., Villeneuve, A., Schiettekatte, F., Roorda, S., et Richardson, K. A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **272**, 200–208 (2000).
- [8] Lihui, H., Xingren, L., Baojiu, C., et Jiuling, L. *Chemical Physics Letters* **345**, 235–238 (2001).
- [9] Boye, D. M., Silversmith, A. J., Nolen, J., Rumney, L., Shaye, D., Smith, B. C., et Brewer, K. S. *Journal of Luminescence* **94-95**, 2329–2332 (2001).
- [10] Losurdo, M., Cerqueira, M. F., Stepikhova, M. V., Alves, E., Giangregorio, M. M., Pinto, P., et Ferreira, J. A. *Physica B* **308-310**, 374–377 (2001).
- [11] Caricato, A., De Sario, M., Fernandez, M., Leggieri, G., Luches, A., Martino, M., et Prudenzeno, F. *Applied Surface Science* **197-198**, 458 (2002).
- [12] Tanabe, S. *Journal of Non-Crystalline Solids* **259**, 1 (1999).

- 
- [13] Reisfeld, R. et Bornstein, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **27**, 143–145 (1978).
- [14] Ye, C. C., Hewak, D. W., Hempstead, M., Samson, B. N., et Payne, D. N. *Journal of Non-Crystalline Solids* **208**, 56–63 (1996).
- [15] Pearson, A. et Brocklesby, W. S. *Journal of Luminescence* **60-61**, 208–211 (1994).
- [16] Turnbull, D. A., Aitken, B. G., et Bishop, S. G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **244**, 260 (1999).
- [17] Quimby, R. S. et Aitken, B. G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **320**, 100 (2003).
- [18] Choi, Y. G., Kim, K. H., Lee, B. J., Shin, Y. B., Kim, Y. S., et Heo, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **278**, 137–144 (2000).
- [19] Mori, A., Ohishi, Y., Kanamori, T., et Sudo, S. *Applied Physics Letters* **70**(10), 1230–1232 (1997).
- [20] Yu, T., Man'shina, A., Kurochkin, A., Tver'yanovich, Y., et Smirnov, V. *Journal of Non-Crystalline Solids* **326-327**, 320 (2003).
- [21] Tver'yanovich, A., Grigoriev, Y., Degtyarev, S., Kurochkin, A., Man'shina, A., Ivanova, T., Povolotskyi, A., et Tver'yanovich, Y. *Journal of Non-Crystalline Solids* **326-327**, 311 (2003).
- [22] Ivanova, Z. G., Vassilev, V. S., Cernoskova, E., et Cernosek, Z. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 107–110 (2003).
- [23] Nemeč, P., Frumarova, B., Frumar, M., et Oswald, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**(10), 1583–1589 (2000).
- [24] Nemeč, P., Frumarova, B., et Frumar, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **270**(1-3), 137–146 (2000).
- [25] Santos, P. V. d., Araujo, M. T. d., Neto, A. S. G., Neto, J. A. M., et Sombra, A. S. B. *Applied Physics Letters* **73**(5), 578–580 (1998).
- [26] Oliveira, A. S., Araujo, M. T. d., Neto, A. S. G., Neto, J. A. M., Sombra, A. S. B., et Messaddeq, Y. *Applied Physics Letters* **72**(7), 753–755 (1998).

- 
- [27] Amorim, H. T., Araujo, M. T. d., Gouveia, E. A., Gouveia-Neto, A. S., Medeiros-Neto, J. A., et Sombra, A. S. B. *Journal of Luminescence* **78**, 271–277 (1998).
- [28] Aitken, B. G., Ponader, W., et Quimby, R. S. *C.R. Chimie* **5**, 865 (2002).
- [29] Gu, S. Q., Ramachandran, S., Reuter, E. E., Turnbull, D. A., Verdeyen, J. T., et Bishop, S. G. *Applied Physics Letters* **66**(6), 670–672 (1995).
- [30] Ramachandran, S. et Bishop, S. G. *Applied Physics Letters* **73**(22), 3196–3198 (1998).
- [31] Gu, S. Q., Ramachandran, S., Reuter, E. E., Turnbull, D. A., Verdeyen, J. T., et Bishop, S. G. *Applied Physics* **77**(7), 3365–3370 (1995).
- [32] Simons, D. R., Faber, A. J., et Waal, H. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **185**, 283–288 (1995).
- [33] Nemeč, P., Frumar, M., Frumarova, B., Jelinek, M., Lancok, J., et Jedelsky, J. *Optical Materials* **15**, 191–197 (2000).
- [34] Borisov, E., Smirnov, V., Tver'yanovich, A., et Tver'yanovich, Y. *Journal of Non-Crystalline Solids* **326-327**, 316 (2003).
- [35] Broquin, J.-E. *Etude de guides d'onde dopés terres rares en optique intégrée sur verre en vue de réaliser un amplificateur optique*. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1997).
- [36] Dianov, E. *Quantum Electronics URSS* **9**, 2109 (1982).
- [37] Adrianov, S., Zalilova, N., Makeeva, E., et Mirumyants, S. *Sovietic Journal of Optical Technology* **60**(9), 629 (1993).
- [38] Laurent, E. *Premiers développements de l'optique intégrée planaire monomode pour les longueurs d'onde entre 2 et 20  $\mu\text{m}$ . Applications à l'interférométrie stellaire*. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [39] Chang, M., Chang, W., Sopori, B., et Vann, H. *Applied Optics* **14**, 1572 (1975).
- [40] Himmel, M., Ruffner, J., et Gibson, U. *SPIE* **835**, 32–38 (1987).
- [41] Viens, J. F., Meneghini, C., Villeneuve, A., Galstian, T. V., Knystautas, E. J., Duguay, M. A., Richardson, K. A., et Cardinal, T. *Journal of Lightwave Technology* **17**, 1184–1191 (1999).

- 
- [42] Nikonorov, N. V., Glebov, L. B., Petrovsky, G. Y., et Cerqua-Richardson, K. A. *SPIE* **2287**, 200 (1994).
- [43] Turnbull, D. A., Sanghera, J. S., Nguyen, V. Q., et Aggarwal, I. D. *Materials Letters* **58**(1-2), 51–54 (2004).
- [44] Tanaka, K. *Journal of Applied Physics* **65**, 2042–2046 (1989).
- [45] Nishihara, H., Handa, Y., Suhara, T., et Koyama, J. *Applied Optics* **17**(15), 2342–2345 (1978).
- [46] Franta, D., Ohlidal, I., Frumar, M., et Jedelsky, J. *Applied Surface Science* **175-176**, 555–561 (2001).
- [47] Saliminia, A., Villeneuve, A., Galstyan, T. V., LaRochelle, S., et Richardson, K. *Journal of Lightwave Technology* **17**(7), 837–842 (1999).
- [48] Cerqua-Richardson, K. A., McKinley, J. M., Lawrence, B., Joshi, S., et Villeneuve, A. *Optical Materials* **10**, 155–159 (1998).
- [49] Ticha, H., Tichy, L., Nagels, P., Sleenckx, E., et Callaerts, R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 245–550 (2000).
- [50] Dikova, J., Sharlandjiev, P., Gushterova, P., et Babeva, T. *Vacuum* **69**, 395–398 (2003).
- [51] Dale, G. et Ewen, P. J. S. *Solid State Communications* **93**(8), 685–689 (1995).
- [52] Dale, G., Ewen, P. J. S., et Owen, A. E. *Journal of Non-Crystalline Solids* **256-257**, 348–352 (1999).
- [53] Kuzukawa, Y., Ganjoo, A., et Shimakawa, K. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 715 (1998).
- [54] Rivero, C., Sharke, P., Li, W., Richardson, K., Schulte, A., Braunstein, G., Irwin, R., Hamel, V., Turcotte, K., et Knystautas, E. J. *Thin Solid Films* **425**, 59–67 (2003).
- [55] Marquez, E., Gonzales-Leal, J. M., Prieto-Alcon, R., Vlcek, M., Stronski, A., Wagner, T., et Minkov, D. *Applied Physics A* **67**, 371–378 (1998).

- [56] Marquez, E., Gonzales-Leal, J. M., Bernal-Oliva, A. M., Prieto-Alcon, R., Navarro-Delgado, J. C., et Vlcek, M. *Surface and Coating Technology* **122**, 60–66 (1999).
- [57] Marquez, E., Gonzalez-Leal, J. M., Jimenez-Garay, R., et Vlcek, M. *Thin Solid Films* **396**, 183–190 (2001).
- [58] Gonzalez-Leal, J. M., Prieto-Alcon, R., Angel, J. A., et Marquez, E. *Journal of Non-Crystalline Solids* **315**, 134–143 (2003).
- [59] Tichy, L., Ticha, H., Nagels, P., Callaerts, R., Mertens, R., et Vlcek, M. *Materials Letters* **39**, 122–128 (1999).
- [60] Gonzalez-Leal, J. M., Ledesma, A., Bernal-Oliva, A. M., Prieto-Alcon, R., Marquez, E., Angel, J. A., et Carabe, J. *Materials Letters* **39**, 232–239 (1999).
- [61] Marquez, E., Bernal-Oliva, A. M., Gonzales-Leal, J. M., Prieto-Alcon, R., Ledesma, A., Jimenez-Garay, R., et Martil, I. *Materials Chemistry and Physics* **60**, 231–239 (1999).
- [62] Dovgoshey, N., Kondrat, O., Shchurova, T., et Savchenko, N. *SPIE - The International Society for Optical Engineering* **3890**, 512–518 (1999).
- [63] Savchenko, N. In *11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds*, 723–726 (IOP, Salford, 1997).
- [64] Savchenko, N. *SPIE - The International Society for Optical Engineering* **3890**, 385–390 (1999).
- [65] El-Rahman, A. A. A., Eid, A. M., Sanad, M., et Ocker, R. M. E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **5**(5), 825–829 (1998).
- [66] Ivanova, Z. G., Pamukchieva, V., et Vlcek, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **293-295**, 580–585 (2001).
- [67] Pamukchieva, V. et Savova, E. *Thin Solid Films* **347**, 226–228 (1999).
- [68] Jiang, L., Fitzgerald, A., Rose, M., Christova, K., et Pamukchieva, V. *Journal of Non-Crystalline Solids* **297**, 13–17 (2002).
- [69] Abu-Sehly, A. et Soltan, A. *Applied Surface Science* **199**, 147–159 (2002).

- [70] Marquez, E., Nagels, P., Gonzalez-Leal, J. M., Bernal-Oliva, A. M., Sleenckx, E., et Callaerts, R. *Vacuum* **52**, 55–60 (1999).
- [71] Hafiz, M., Abdel-Rahim, M., et Abu-Sehly, A. A. *Physica B* **252**, 207–215 (1998).
- [72] Abdel-Rahim, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 29–39 (1999).
- [73] Afifi, M., Abdel-Aziz, M., Labib, H., Fadel, M., et El-Metwally, E. *Vacuum* **61**, 45–53 (2001).
- [74] Fayek, S. A., El-Ocker, M., et Hassanien, A. S. *Materials Chemistry and Physics* **70**, 231–235 (2001).
- [75] Fayek, S. A. et El-Sayed, S. *Materials Chemistry and Physics* **71**, 226–234 (2001).
- [76] Arun, P., Tyagi, P., Vedeshwar, A., et Paliwan, V. *Physica B* **307**, 105–110 (2001).
- [77] Merino, J., Leon, M., Rueda, F., et Diaz, R. *Thin Solid Films* **361-362**, 22–27 (2000).
- [78] Kawamura, J., Iriyama, J., et Nakamura, Y. *Solid States Ionics* **90**, 303–306 (1996).
- [79] Asal, R. et Rutt, H. N. *Optical Materials* **8**, 259–268 (1997).
- [80] Martino, M., Caricato, A., Fernandez, M., Leggieri, G., Jha, A., Ferrari, M., et Mattarelli, M. *Thin Solid Films* **433**, 39 (2003).
- [81] Caricato, A., Sario, M. D., Fernandez, M., Ferrari, M., Leggieri, G., Luches, A., Martino, M., Montagna, M., Prudeniano, F., et Jha, A. *Applied Surface Science* **208-209**, 632–637 (2003).
- [82] Rode, A., Zakery, A., Samoc, M., Charters, R., Gamaly, E., et Luther-Davies, B. *Applied Surface Science* **8052**, 1–5 (2002).
- [83] Nemeč, P., Frumar, M., Jedelsky, J., Jelinek, M., Lancok, J., et Gregora, I. *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302**, 1013–1017 (2002).
- [84] Gill, D., Eason, R., Zaldo, C., Rutt, H. N., et Vainos, N. *Journal of Non-Crystalline Solids* **191**, 321–326 (1995).

- 
- [85] De Sario, M., Leggieri, G., Luches, A., Martino, M., Prudenzeno, F., et Rizzo, A. *Applied Surface Science* **186**(216-220) (2002).
- [86] Serna, R., Afonso, C. N., Ballesteros, J. M., et Zschocke, A. *Applied Surface Science* **109-110**, 524–527 (1997).
- [87] De Giacomo, A., Shakhmatov, V., Senesi, G., Pascale, O. D., et Prudenzeno, F. *Applied Surface Science* **186**, 533–537 (2002).
- [88] Zembutsu, S. *Applied Physics Letters* **39**(12), 969–971 (1981).
- [89] Funakoshi, N., Fujimori, S., Zembutsu, S., et Kasai, T. *Japanese Journal of Applied Physics Letters* **21**, 40 (1981).
- [90] Zembutsu, S. et Fukunishi, S. *Applied Optics* **18**(3), 393–399 (1979).
- [91] Ramachandran, S. et Bishop, S. G. *Applied Physics Letters* **74**, 13 (1999).
- [92] Tada, K., Tanido, N., Murai, T., et Aoki, M. *Thin Solid Films* **96**, 141–147 (1982).
- [93] Watts, R. K., Wit, M. d., et Holton, W. C. *Applied Optics* **13**(10), 2329–2332 (1974).
- [94] Mytilineou, E., Chao, B., et Papadimitriou, D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **195**, 279–285 (1996).
- [95] Mathew, G., Madhusoodanan, K. N., et Philip, J. *Physica Status Solidi (a)* **168**(249), 239–248 (1998).
- [96] Nagels, P., Sleenckx, E., Callaerts, R., Marquez, E., Gonzales-Leal, J. M., et Bernal-Oliva, A. M. *Solid States Ionics* **102**(7), 539–543 (1997).
- [97] Cros, B., Camon, H., Brocheton, Y., Gonchond, J., Tissier, A., Balladore, J., et Ribes, M. *Journal de Physique* **50**, C5–343–C5–351 (1989).
- [98] Shtutina, S., Klebanov, M., Lyubin, V., Rosenwaks, S., et Volterra, V. *Thin Solid Films* **261**, 263–265 (1995).
- [99] Kase, K., G.C., C., et K., L. *Thin Solid Films* **116**, L53–L54 (1984).
- [100] Chern, G. C. et Lauks, I. *Journal of Applied Physics* **53**(10), 6979–6982 (1982).

- 
- [101] Chern, G. C. et Lauks, I. *Journal of Applied Physics* **54**(5), 2701–2705 (1982).
- [102] Ohring, M. *The materials science of thin films*. Academic Press, Inc, San-Diego, (1991).
- [103] Richardt, A. et Durand, A.-M. *Les interactions ions énergétiques-solides*. In Fine, Paris, (1997).
- [104] Harshavardhan, K., Rajagopalan, S., Malhotra, L. K., et Chopra, K. L. *J. Appl. Phys.* **54**(2), 1048–1052 (1983).
- [105] Skordeva, E. et Arsova, D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **192-193**, 665–668 (1995).
- [106] Nikolic, P., Vujatovic, S., et Milosevic, L. *Solid State Communications* **72**(6), 621–624 (1989).
- [107] Arsova, D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **57**(9), 1279–1283 (1996).
- [108] Srinivasan, A., Madhusoodanan, K. N., et Gopal, E. S. R. *Physical Review B* **45**(14), 8112–8115 (1992).
- [109] Bicerano, J. et Ovshinsky, S. *Journal of Non-Crystalline Solids* **74**, 75 (1985).
- [110] Tichy, L. et Tichà, H. *Journal of Non-Crystalline Solids* **189**, 141–146 (1995).
- [111] Pauling, L. *The Chemical Bond*. Cornell University, New York, (1976).
- [112] Quiroga, I., Corredor, C., Bellido, F., Vazquez, J., Villarez, P., et Garay, R. J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **196**, 183–186 (1996).
- [113] G., L., F., G., R., K., et H., S. *Physical Review* **B10**, 5134 (1974).
- [114] Tichy, L., Triska, A., Barta, C., Ticha, H., et Frumar, M. *Philosophical Magazine* **B46**, 365 (1982).
- [115] Philips, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **43**, 37 (1981).
- [116] Tanaka, K. *Phys. Rev* **B39**, 1270 (1989).
- [117] Fouad, S. *Physica B* **215**, 213–216 (1995).
- [118] Vlcek, M., Tichy, L., et Klikorka, J. *Journal of Materials Science* **24**, 2508–2512 (1989).

- 
- [119] Wakkad, M. M., Shokr, E. K., et Mohamed, S. H. *Journal of Non-Crystalline Solids* **256**, 157–166 (2000).
- [120] Wakkad, M. M., Shokr, E. K., et Mohamed, S. H. *Physica Status Solidi (a)* **183**(2), 399–411 (2001).
- [121] Pamukchieva, V., Szekeres, A., Savova, E., et Vlaikova, E. *Journal of Non-Crystalline Solids* **242**, 110–114 (1998).
- [122] Tauc, J., Grigorovici, R., et Vancu, A. *Physica Status Solidi* **15**, 627 (1966).
- [123] Abu-Sehly, A. A. et Abd-Elrahman, M. I. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 163–170 (2002).
- [124] El-Samanoudy, M. M. et Fadel, M. *J. Mat. Sci.* **27**, 646–652 (1992).
- [125] El-Sayed, S. et Amin, G. *Vacuum* **62**, 353–360 (2001).
- [126] Mott, N. et Davis, E. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Academic Press, New York, (1971).
- [127] Elliott, S. *The Physics and Chemistry of Solids*. Wiley, (1998).
- [128] Marquez, E., Bernal-Oliva, A. M., Gonzalez-Leal, J. M., Prieto-Alcon, R., et Jimenez-Garay, R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **222**, 250–257 (1997).
- [129] Shimakawa, K. et Ganjoo, A. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **3**(2), 167–176 (2001).
- [130] Wemple, S. et DiDomenico, W. *Physical Review* **B3**, 1338 (1971).
- [131] Tanaka, K. *Thin Solid Films* **66**, 271–279 (1980).
- [132] Betz, G. et Wehner, G. *Sputtering by particle bombardment II*. Springer-Verlag, (1983).
- [133] Gu, S. Q., Ramachandran, S., Reuter, E. E., Turnbull, D. A., Verdeyen, J. T., et Bishop, S. G. *Journal of Applied Physics* **77**(7) (1994).
- [134] Gu, S. Q., Turnbull, D. A., et Bishop, S. G. *IEEE Photonics Technology Letters* **8**(2), 260 (1996).

- 
- [135] Meneghini, C., Viens, J. F., Villeneuve, A., Knystautas, E. J., Duguay, M. A., et Richardson, K. *J. Opt. Soc. Am. B* **15**(4), 1305–1308 (1998). \* As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (substrat Si/SiO<sub>2</sub>) \* épaisseur = 1 μm \* Vitesse = 3 nm/s.
- [136] Briedenbaugh, P. M. *Physical Review B* **20**(10), 4140–4144 (1979).
- [137] Hisakuni, H. et Tanaka, K. *Applied Physics Letters* **65**(8), 2925–2927 (1994).
- [138] Meneghini, C. et Villeneuve, A. *Journal of Optical Society of America B* **15**, 2946–2950 (1998).
- [139] Marquez, E., Wagner, T., Gonzales-Leal, J. M., Bernal-Oliva, A. M., Prieto-Alcon, R., Jimenez-Garay, R., et Ewen, P. J. S. *Journal of Non-Crystalline Solids* **274**, 62–68 (2000).
- [140] Vlcek, M., Ewen, P. J. S., et Wagner, T. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 743–747 (1998).
- [141] Fick, J., Nicolas, B., Rivero, C., Elshot, K., Richardson, K., Fischer, M., et Vallee, R. *Thin Solid Films* **418**, 215–221 (2002).
- [142] Fuchs, A. et Fick, J. In *JNOG* (, Dijon, 2002).
- [143] Najafi, S. *Introduction to glass integrated optics*. Artech House Inc., Norwood, MA02062, (1990).
- [144] Chang, M. S. et Cheng, J. T. *Applied Physics Letters* **33**(10), 892–895 (1978).
- [145] Chang, M. S., Hou, T. W., Chen, J. T., Kolwicz, K. D., et Zemel, J. N. *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(6), 1973–1976 (1979).
- [146] Huggett, P. et Lehman, H. W. *Journal of Electronic Materials* **14**(3), 205–229 (1985).
- [147] Ivanova, Z., Atanassova, E., et Toneva, A. *Thin Solid Films* **136**, 123–127 (1986).
- [148] Nagai, H., Yoshikawa, A., Toyoshima, Y., Ochi, O., et Mizushima, Y. *Applied Physics Letters* **28**(3), 145–147 (1976).
- [149] Roosmalen, A. J. v., Hoek, W. G. M. v. d., et Kalter, H. *Journal of Applied Physics*. **58**(2), 653–658 (1985).

- 
- [150] Wang, D. N. K., Mayday, D., et Levinstein, H. J. *Solid States Technology* **August**, 122–126 (1980).
- [151] Baba, T., Kokubun, Y., Sakaki, T., et Iga, K. *Journal of Lightwave technology* **6**, 1440–1445 (1988).
- [152] Koenig, h. et Maissel, l. *IBM J. Res. Dev.* **14**, 168–171 (1970).
- [153] Richardt, A. et Durand, A.-M. *Le vide. Les couches minces, les couches dures*. In Fine, Paris, (1994).
- [154] Hunsperger, R. *Integrated Optics. Theory and Technology*. Springer, Berlin, (1990).
- [155] Duguay, M. A., Kokobun, Y., Koch, T. L., et Pfeiffer, L. *Applied Physics Letters* **49**(1), 13–15 (1986).
- [156] Delisle, V. *Guide d'ondes antirésonants comme éléments sélectifs dans les communications multi-longueurs d'onde*. Thèse, Université Laval, (1997).
- [157] Binnig, G., Quate, C., et Gerber, C. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).

## ABSTRACT

The interest of the chalcogenide planar waveguides for infrared applications like environmental metrology, optical amplification or spatial interferometry is shown. The realisation of such waveguides by stacking and etching un-doped or doped films is than described, stage by stage. The first one consisted in acquiring the control of the radio-frequency chalcogenide thin film sputtering. Good quality and reproducible thin films were obtained. The relation between the optical properties and the films thickness was shown. The second stage was the erbium-doped chalcogenide thin film deposition. The presence of  $\text{Er}^{3+}$  ions was highlighted by the photoluminescence measurements. Photoluminescence lifetime values are encouraging. The third stage of the planar waveguide realisation was the thin film etching : three different etching ways (chemical, plasma and reactive plasma etchings) were tested and compared. Good quality ribs were obtained whatever the method employed. The last stage described in this manuscript is the realisation and characterisation of the waveguides : two types of waveguide (TIR and ARROW) were realised and tested successfully.

**KEYWORDS:** Chalcogenides, RF sputtering, thin films, etching, erbium doping, waveguides

# RÉSUMÉ

L'intérêt des guides d'onde à base de couches minces chalcogénures pour des applications dans l'infrarouge comme la métrologie de l'environnement, l'amplification optique ou l'interférométrie spatiale est démontré. La réalisation de ces guides par empilement et gravure de couches non dopées ou dopées erbium est ensuite décrite, étape par étape. La première d'entre elles a consisté à acquérir la maîtrise du dépôt des verres chalcogénures purs par pulvérisation cathodique radiofréquence. Des films de bonne qualité et aux propriétés reproductibles ont pu être obtenus. La dépendance des propriétés des films en fonction de leur épaisseur a été mise en évidence. La deuxième étape concerne le dopage erbium des couches minces chalcogénures, pour la réalisation de composants actifs. L'introduction de l'erbium sous sa forme optiquement active  $\text{Er}^{3+}$  a pu être mise en évidence par la présence du phénomène de photoluminescence dans les couches. Les premières mesures de durées de vie sont par ailleurs très encourageantes. La troisième étape de la réalisation des guides d'onde est la gravure des couches guidantes : trois types de gravure (gravures chimique, sous plasma inerte et sous plasma réactif) ont été testés et comparés. Des marches de bonne qualité ont pu être obtenues par chacune de ces trois méthodes. La dernière étape décrite dans ce manuscrit est la réalisation et la caractérisation des guides proprement dits : deux types de guide (TIR et ARROW) ont été réalisés et testés avec succès.

**MOTS-CLÉS:** Chalcogénures, pulvérisation cathodique radiofréquence, couches minces, gravure, dopage erbium, guides d'onde.