HAL
open science

Conception d'un amplificateur optique a 1.3 um: spectroscopie de couches minces de LaF3 dope Nd3+ et developpement de procedes technologiques innovants

Benoit Viallet

To cite this version:

Benoit Viallet. Conception d'un amplificateur optique a 1.3 um: spectroscopie de couches minces de LaF3 dope Nd3+ et developpement de procedes technologiques innovants. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT : . tel-00009326

HAL Id: tel-00009326

https://theses.hal.science/tel-00009326v1

Submitted on 27 May 2005

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.

Éditée le 31 janvier 2005

Thèse

Préparée au

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université Paul Sabatier de Toulouse

Spécialité : **Matériaux, technologie et composants de l'électronique**

Par

Benoît VIALLET

Conception d'un amplificateur optique à 1,3 μm : spectroscopie de couches minces de LaF_3 dopé Nd^{3+} et développement de procédés technologiques innovants

Soutenue le 17 decembre 2004 devant la commission d'examen composée de :

Président du jury	Pierre DESTRUEL, professeur à l'UPS, Toulouse
Rapporteur	Yong CHEN, professeur, à l'ENS, Paris
Rapporteur	Jean-Louis DOUALAN, maître de conférence à l'ENSI, Caen
Examinateur	Yann BOUCHER, maître de conférence à l'ENI, Brest
Examinateur	Monique MAUZAC, directrice de recherche à l'IMRCP, Toulouse
Invitée	Luisa E. Bausa, enseignante à l'université autonome de Madrid
Directrice de thèse	Emmanuelle DARAN, chargée de recherche au LAAS-CNRS, Toulouse

Remerciements

Cette thèse c'est déroulée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS (LAAS-CNRS) dans deux groupes de recherche : "photonique" et "nano-adressage et nano-biotechnologies". Je remercie les directeurs du LAAS-CNRS Jean-Claude Laprie et Malik GHALLAB, ainsi que les responsables des deux groupes de recherche Antonio Muñoz-Yaguë, Chantale Fontaine et Christophe Vieu de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Emanuelle Daran pour m'avoir encadré, pour sa disponibilité et pour son investissement durant de cette thèse. Je la remercie plus particulièrement pour m'avoir initié au monde de la spectroscopie des terres rares et pour m'avoir fait partager sa rigueur et son étique scientifique.

Je remercie Pierre Destruel pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ainsi que Yong Chen et Jean-Louis Doualan pour avoir accepté le rôle de rapporteur. Je remercie Yann Boucher, Monique Mauzac et Luisa E. Bausa pour leur participation au jury.

Je remercie également Monique Mauzac et Anne-Françoise Mingotaud pour m'avoir guidé dans l'étude des polymères et pour m'avoir permis l'accès aux différents moyens de caractérisations chimique et physique. Je remercie une nouvelle fois Yann Boucher pour les différentes discussions sur la modélisation des réseaux de Bragg et du gain de l'amplificateur.

J'adresse ensuite de vifs remerciements à toutes les personnes du service Techniques et Equipements Appliqués à la Microélectronique (TEAM) sans qui nous n'aurions pas put développer les différents procédés de fabrication nécessaires à l'amplificateur. En particulier, je suis reconnaissant à Guy Lacoste pour la réalisation des couches minces de fluorure par épitaxie par jets moléculaires et à Franck Carcenac, pour m'avoir initié à l'observation et à la lithographie électronique ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble sur des sujets autant technologiques qu'humains. Je remercie Pascal Dubreuil pour le travail effectué lors du développement du procédé de gravure ionique réactive, Jean Baptiste Doucet pour ses conseils dans le domaine chimique et Hugues Granier et David Colin pour les études de découpe et de poliscilage du LaF_3/CaF_2.

Pour l'ambiance de travail chaleureuse et la musique (pas toujours à mon goût il est vrai) je remercie mes collègues de bureau Damien Ramis, Olivier Desplats, Cedric Amat et Hélène Carrère. Je remercie Pascal Gallo (aussi collègue de Bureau) et Laurent Malaquin pour avoir travaillé ensemble sur le développement de la nanoimpression. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai passé d'agréables moments : Charlotte Bringer, Guilhem Almuneau, Alexandre Arnoult, Véronique Bardinal-Delagnes, Thierry Camps et Eléna Bedel-Pereira.

Table des matières

Introduction générale **4**

1 Présentation et définition de l'amplificateur **8**

1.1 Rôle et fonctionnement d'un amplificateur optique 9

1.2 État de l'art des amplificateurs 15

1.3 Cahier des charges 17

1.4 Choix du matériau actif 18

1.5 Définition de la structure du guide d'onde 32

1.6 Conclusion du chapitre 34

2 Spectroscopie de l'ion néodyme **40**

2.1 Bref historique des terres rares 41

2.2 Intérêt des terres rares en spectroscopie 43

2.3 Structure énergétique et transitions optiques 45

2.4 Polarisation de l'émission 52

2.5 Effet de la température sur les niveaux d'énergie 65

2.6 Influence de la concentration en néodyme 66

2.7 Puissance de pompe 71

2.8 Conclusion sur la spectroscopie 71

3 Procédé technologique de réalisation **76**

3.1 Présentation générale du procédé 77

3.2 Épitaxie par jets moléculaire 78

3.3 Dépôt de BCB 81
3.4 Lithographie par nanoimpression 83
3.5 Transfert par gravure ionique réactive (RIE) 105
3.6 Traitements de surface promoteurs d'adhérence 110
3.7 Polisciage 117
3.8 Conclusion sur la technologie 118

4 Modélisation de l'amplificateur–réseau de Bragg 124

4.1 Calcul du gain de l'amplificateur 125
4.2 Analyse de l'amplificateur 135
4.3 Filtrage par réseau de Bragg 139
4.4 Résultats préliminaires 149
4.5 Conclusion 151

Conclusions–Perspectives 155

Conclusions 157
Perspectives 160

A Description des règles de sélection liées à la symétrie 162

B Procédé technologique complet 166

Introduction générale

Les télécommunications par fibre optique se sont développées principalement à deux longueurs d'ondes : 1,55 μm et 1,31 μm. La première longueur d'onde étant la longueur d'onde de moindre absorption des fibres optiques en silice et la seconde correspond à une dispersion nulle dans ces fibres. Le succès de l'utilisation de la longueur d'onde à 1,55 μm pour les communications longues distances est en partie dû au développement d'un amplificateur optique efficace : l'amplificateur à fibre dopée erbium ou EDFA.

Les amplificateurs à 1,31 μm sont encore peu employés dans les systèmes de communications et les dispositifs existants reposent sur trois technologies : les fibres dopées terre rare, les amplificateurs à semiconducteurs et les amplificateurs à effet Raman. Les amplificateurs présentant les performances les plus intéressantes sont les amplificateurs dopés terre rare et les amplificateurs à semiconducteurs. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux amplificateurs dopés terre rare.

Alors qu'autour de 1,55 μm il existe une terre rare, l'erbium, qui possède une bande d'émission efficace avec une possibilité de pompage autour de 980 nm, à 1,31 μm, aucune terre rare ne possède les mêmes qualités. Les deux ions praséodyme et néodyme qui ont donnés lieu à des amplificateurs souffrent de plusieurs désavantages. Tout d'abord, ils ne peuvent pas être incorporés dans la silice en vue de faire un amplificateur à cause de l'importance des émissions non radiatives par processus multiphonons, et ensuite ils ont chacun leurs inconvénients : un pompage peu efficace à une longueur d'onde supérieur à 1,01 μm pour le praséodyme, une émission concurrente plus intense ainsi qu'une possibilité d'absorption dans l'état excité pour le néodyme. L'ion ayant permis le gain le plus important étant le praséodyme.

Pour obtenir un amplificateur efficace, il y a donc un travail important à faire au niveau du matériau actif. Ce travail consiste à analyser et comprendre la spectroscopie fine de l'ion terre rare dans son environnement qui est une matrice vitreuse ou cristalline. Le choix de cette matrice se fait en fonction de paramètres physiques comme l'énergie des phonons, de paramètres chimiques : facilité d'incorporation de l'ion et de paramètres technologiques : le matériau actif doit pouvoir être mis en forme selon la structure choisie pour réaliser le dispo-

sitif, sous forme de fibre, en couche mince ou même sous forme de matériau massif, le choix final étant un compromis entre ses différentes propriétés spectroscopiques et technologiques.

Nous avons choisi de développer cet amplificateur en technologie planaire et non fibrée. Ce choix permet d'utiliser des matériaux cristallins et permet aussi d'intégrer dans un volume réduit différentes fonctions optiques. À 1,55 μm de nombreuses études ont eu lieu pour intégrer les amplificateurs dopés erbium dans une structure planaire et ces amplificateurs sont actuellement disponibles sur le marché. Par contre à 1,3 μm, les seuls amplificateurs dopés terre rare réalisés sont des amplificateurs fibrés.

L'élaboration de couches minces de fluorure a débutée au LAAS-CNRS par la croissance de couches de fluorure de strontium (SrF_2) par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats semi-conducteurs III/V [1]. Le travail sur les terres rares a débuté en 1990 par le croissance et l'étude spectroscopique de couches de CaF_2 dopé néodyme [2] et s'est poursuivi par l'étude de plusieurs terres rares (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+} et Yb^{3+}) et de différentes matrices (CaF_2, SrF_2 et LaF_3). Les faits les plus marquants de ces études ont été tout d'abord la démonstration de la possibilité d'incorporer ces terres rares pendant la croissance des couches minces puis l'obtention de couches de CaF_2 dopées Er^{3+} avec des concentrations de l'ordre de 35% [3] et la réalisation des premiers lasers à 1,06 μm et à 1,3 μm à partir de guides d'ondes de LaF_3 dopé Nd^{3+} [4].

Les composants guides d'ondes que nous développons sont élaborés à partir de l'association originale d'un matériau fluoré monocristallin pour réaliser les fonctions actives et d'un polymère pour réaliser les fonctions optiques passives. Le but de cette association est de pouvoir réaliser les différentes fonctions optiques sans endommager le matériau actif lors des différentes étapes du procédé technologique de fabrication.

L'étude de cet amplificateur a nécessité un important travail technologique avec notamment le développement d'un procédé de lithographie par nanoimpression. Cette technique de lithographie a pour objectif de permettre la réplication à faible coût de motifs de taille nanométrique. Différents domaines d'application sont visés dont certains à buts industriels, mais nous avons choisi de nous restreindre à un objectif moins contraignant, à savoir le développement d'un procédé de laboratoire sans contraintes de rendement. Nous visons un procédé simple et peu coûteux ne nécessitant pas de matériel important qui permette la diffusion des nanotechnologies dans les laboratoires de recherche. Ce procédé doit être aussi générique que possible pour pouvoir être utilisé dans différentes applications que ce soit de l'optique intégrée, de la structuration de surface ou des biopuces.

[1] C. Fontaine, *Hétéroépitaxie par jets moléculaires : système (Ca,Sr)*F_2-GaA*s.*, Thèse d'état soutenu au LAAS-CNRS, 1987

[2] L. E. Bausa, A. Muñoz-Yagüe, *Optimal growth conditions for molecular-beam epitaxy of* Nd^{3+} *doped* CaF_2, Applied Physics Letters, vol. 59, p. 3511 (1991)

[3] E. Daran, R. Legros, A. Muñoz-Yagüe, C. Fontaine, L. E. Bausa, *1.54 μm wavelength emission of highly* Er*-doped* CaF_2 *layers grown by molecular-beam epitaxy*, Journal of Applied Physics, vol. 76, p. 270 (1994)

[4] E. Daran, D.P. Shepherd, T. Bhutta, C. Serrano, *Laser operation of a* Nd *:*LaF_3 *thin film grown by molecular-beam epitaxy*, Electronics letters, vol. 35, p. 353 (1999)

Au cours de cette thèse, nous nous sommes appuyés sur une première étude de nanoimpression réalisée au laboratoire qui avait pour but de répliquer, avec du polydiméthylsiloxane, des nano-électrodes pour la détection de réactions biologiques. La philosophie de cette étude est identique à celle que nous développons dans cette thèse, à savoir : utiliser des oligomères fluides et les réticuler par activation thermique lors de l'impression. Nous nous sommes appuyés sur les résultats de cette étude qui a montré la difficulté d'utiliser le polydiméthylsiloxane (PDMS) pour imprimer des motifs de taille inférieure à 200 nm [5].

Le plan de cette thèse est divisée en quatre parties. Dans la première, nous allons présenter le rôle et le fonctionnement d'un amplificateur optique pour la seconde bande des télécommunications. Ensuite, après un état de l'art des amplificateurs développés à 1,3 μm, nous définirons nos objectifs quant aux performances de l'amplificateur, puis nous choisirons le matériau actif et définirons la structure de l'amplificateur.

Dans le second chapitre, nous étudierons en détail certains aspects de la spectroscopie de l'ion néodyme dans une matrice cristalline de LaF_3. Au cours de cette étude, nous présenterons les propriétés du matériau massif et des couches minces réalisées par épitaxie par jets moléculaires. Les points abordés lors de cette étude, à la fois théorique et expérimentale, sont la position des niveaux d'énergie, la polarisation de l'émission à 1,3 μm ainsi que les règles de sélection. Nous observerons ensuite l'effet de la température, de la concentration en néodyme et de la puissance de pompe sur les paramètres spectroscopiques d'émission qui sont la position des pics, l'intensité, et la durée de vie du niveau métastable.

Le troisième chapitre sera consacré à la mise au point du procédé de réalisation de l'amplificateur. Ce procédé comporte cinq étapes principales : la croissance par épitaxie par jets moléculaires de la couche de LaF_3 dopée Nd^{3+}, le dépôt d'une couche mince de polymère, la lithographie simultanée par nanoimpression d'un guide d'onde ruban et d'un réseau de Bragg, le transfert de ces motifs dans la couche de polymère par gravure ionique réactive, et pour finir, la découpe et le polissage des extrémités du guide d'onde. Ce procédé a aussi nécessité le développement de traitements de surface particuliers ayant pour but d'améliorer l'adhérence entre les différents matériaux utilisés. Lors de ces diverses étapes technologiques, nous avons pris soin d'utiliser des technologies qui n'endommagent pas le matériau actif par des pressions trop élevées, par un rayonnement ionisant ou par une augmentation de la rugosité.

La dernière partie nous permettra d'aborder un aspect composant avec la modélisation et l'analyse du gain dans l'amplificateur et le calcul des modes de propagation dans la structure guidante. À la suite de quoi, nous évaluerons l'effet du réseau de Bragg sur l'émission à 1,06 μm du néodyme et proposerons des solutions pour filtrer cette émission parasite.

[5] L. Malaquin, F. Carcenac, C. Vieu, M. Mauzac, *Using polydimethylsiloxane as a thermocurable-resist for a soft imprint lithography process*, Microelectronic Engineering, vol. 61-62, p. 379 (2002)

Sommaire

1.1 Rôle et fonctionnement d'un amplificateur optique 9
1.1.1 Quel est le rôle d'un amplificateur ? 9
1.1.2 Intérêt d'un amplificateur à 1,3 μm 10
1.1.3 Fonctionnement d'un amplificateur optique 11
1.1.4 Paramètres caractérisant un amplificateur 12
1.1.5 Les différents usages d'un amplificateur 14
1.2 État de l'art des amplificateurs 15
1.2.1 Amplificateurs optiques à semiconducteurs 15
1.2.2 Amplificateurs optiques à émission stimulée Raman 15
1.2.3 Amplificateurs dopés terre rare 16
1.2.4 Performances obtenues 16
1.3 Cahier des charges 17
1.4 Choix du matériau actif 18
1.4.1 Étude bibliographique des dopants utilisables 18
1.4.2 Choix de la matrice 28
1.5 Définition de la structure du guide d'onde 32
1.6 Conclusion du chapitre 34

Chapitre 1

Présentation et définition de l'amplificateur optique

Comme nous l'avons énoncé dans l'introduction générale, un des buts de ce travail est la conception d'un amplificateur optique pour la seconde bande des télécommunications optiques. L'objectif de ce premier chapitre est par conséquent de définir et de présenter cet amplificateur.

Nous commencerons par présenter quels sont le rôle et le fonctionnement d'un amplificateur optique en examinant brièvement la place d'un tel amplificateur dans un réseau de télécommunications. Nous ferons ensuite un état de l'art des amplificateurs existant dans la bande de télécommunications visée ainsi que de leurs performances. Puis, en nous appuyant sur la présentation de l'amplificateur et cet état de l'art, nous remplirons un cahier des charges concernant le choix du matériau et la structure de l'amplificateur. Finalement, à la lumière de ce cahier des charges, nous examinerons les qualités et les défauts des différents matériaux utilisables pour réaliser l'amplificateur et nous choisirons un matériau et une structure.

1.1 Rôle et fonctionnement d'un amplificateur optique

1.1.1 Quel est le rôle d'un amplificateur ?

L'amplificateur est inséré dans un système de télécommunications optiques et fait partie des moyens de régénérer un signal optique. Ce signal composé d'une porteuse modulée va être maltraité de diverses manières au cours de sa propagation. Il va subir des pertes qui vont atténuer son intensité. Il va aussi subir différents types de dispersion qui vont avoir pour effet de modifier la forme de la modulation et de décaler chaque impulsion. Pour corriger ces

défauts générés au cours de la propagation, différents systèmes existent comme le système «3R» qui consiste à réamplifier le signal pour corriger les pertes, le remettre en forme et le recaler temporellement.

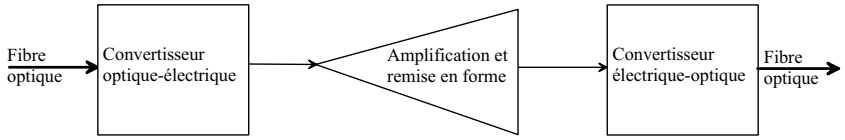


Figure 1.1 *Schéma de principe de régénération d'un signal optique.*

Pour cela, les systèmes existant sont des systèmes électroniques dont le fonctionnement est symbolisé figure 1.1. Le signal optique est transformé en signal électrique, amplifié, éventuellement remis en forme et synchronisé puis converti en signal optique et enfin réinjecté dans la fibre. Les défauts de ce système sont multiples.

- Il comporte de nombreux éléments et coûte donc cher en installation et en maintenance.
- Il fonctionne à une seule longueur d'onde. Pour une transmission utilisant un multiplexage en longueur d'onde (WDM), il faut donc autant de régénérateurs que de longueurs d'onde.
- Il n'est pas transparent au codage utilisé.

Des régénérateurs 3R tout-optiques ont été développés dans les laboratoires [1], mais pour le moment aucun système commercial n'a vu le jour.

Lorsqu'une régénération complète du signal n'est pas nécessaire et qu'une simple amplification est suffisante, on utilise un amplificateur optique qui réamplifie le signal sans le transformer en signal électrique. Cet amplificateur est donc transparent au codage utilisé et permet avec un seul composant d'amplifier plusieurs longueurs d'ondes. Mais il a le défaut de ne pas remettre en forme ni synchroniser le signal.

1.1.2 Intérêt d'un amplificateur à 1,3 μm

Actuellement, la seconde bande des télécommunications à 1,3 μm est utilisée dans les réseaux locaux et les réseaux de distribution. Pour les réseaux interurbains on utilise préférentiellement la bande à 1,55 μm car elle présente moins d'atténuation et parce qu'il existe des amplificateurs optiques efficaces dans cette bande.

Concernant les réseaux de distribution, les distances étant courtes, les pertes à la propagations ne nécessitent pas l'utilisation d'un amplificateur. L'amplificateur optique aurait un intérêt pour compenser les pertes dues à la distribution d'un signal. Pour distribuer un même signal à une série d'abonnés (par exemple dans le cas d'un signal de télévision) il faut utiliser des coupleurs. Chacun d'eux génère des pertes à cause de l'extraction d'une partie du signal, il est alors utile d'amplifier ce signal pour permettre d'augmenter le nombre d'abonnés. Cette utilisation est toutefois limitée. Dans le cas général, l'abonné a besoin de récupérer et d'ajouter des données dans la fibre. De plus son besoin en bande passante ne

nécessite pas l'attribution d'une longueur d'onde entière mais d'une fenêtre temporelle. On est alors obligé d'utiliser un système électronique pour extraire et ajouter des données dans la boucle de distribution.

Pour les réseaux locaux et interurbains, les distances peuvent être assez longues pour nécessiter l'utilisation d'un amplificateur optique. Un amplificateur à 1,3 μm permettrait d'utiliser cette longueur d'onde pour les communications à grandes distances rajoutant ainsi une possibilité au système existant. Un tel amplificateur serait d'autant plus utile à 1,3 μm que dans cette fenêtre spectrale, les fibres optiques sont conçues pour avoir une dispersion nulle mais présentent une absorption plus importante qu'à 1,55 μm.

1.1.3 Fonctionnement d'un amplificateur optique

L'amplificateur optique fonctionne par émission stimulée à partir de l'état excité d'un atome ou d'un ion. Le plus souvent, on utilise un ion terre rare inclus comme dopant dans une matrice qui peut être un verre, un monocristal ou même une céramique [2]. Cet ion est pompé optiquement pour que ses électrons passent d'un état fondamentale à un état métastable. Le signal à amplifier génère alors une émission stimulée à partir de ce niveau métastable comme le montre la figure 1.2. Les photons ainsi créés vont en générer de nouveaux et par un effet de cascade, on peut atteindre un gain très important.

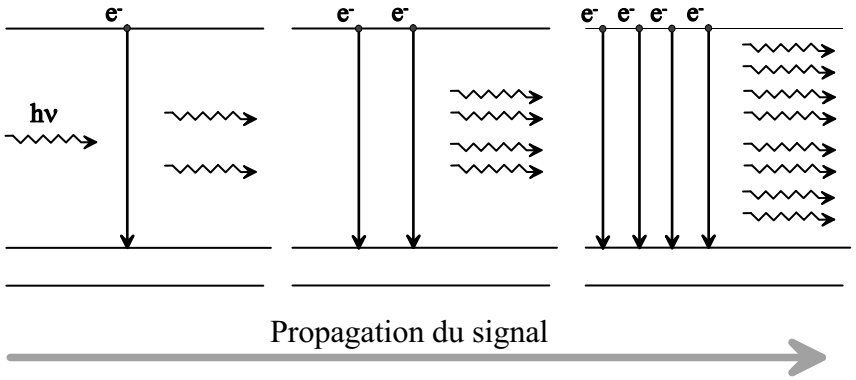


Figure 1.2 *Schéma de principe de l'émission stimulée.*

Les conditions pour obtenir un gain net sont :
- d'avoir un recouvrement spectral entre la bande d'émission stimulée de l'ion et le signal à amplifier,
- d'inverser la population entre le niveau métastable et le niveau terminal de l'émission (qui n'est pas forcément le niveau fondamental),
- d'obtenir un bon confinement et un recouvrement spatial entre le signal à amplifier et les ions dans l'état métastable,
- d'avoir un gain plus important que les pertes à la propagation.

C'est pourquoi les amplificateurs fonctionnent en configuration guidé, soit dans une fibre optique, soit dans un guide réalisé à partir d'une structure planaire. Le fonctionnement

d'un amplificateur optique ressemble donc à celui d'un laser à la différence qu'il n'y a pas de cavité résonnante. Par conséquent, le rapport d'intensité entre le signal à amplifier et l'émission spontanée amplifiée n'est pas aussi favorable que dans le cas d'un laser. Et dans certains cas il est possible d'obtenir une émission spontanée amplifiée plus intense que le signal à amplifier (voir chapitre 4.2.1).

Il existe aussi des amplificateurs à semiconducteurs pour lesquels les niveaux d'énergie sont remplacés par les bandes de valence et de conduction.

1.1.4 Paramètres caractérisant un amplificateur

Les paramètres les plus importants caractérisant un amplificateur sont présentés ci-dessous :

- la bande spectrale dans laquelle il y a du gain,
- le gain (en dB),
- l'efficacité du gain : c'est-à-dire le rapport entre le gain et la puissance de pompe (en dB/mW),
- la puissance de saturation (puissance maximum de sortie de l'amplificateur),
- le facteur de bruit,
- la sensibilité du gain à la polarisation du signal,
- la longueur d'onde de pompe,
- l'efficacité du couplage de la pompe et du signal,
- la sensibilité aux fluctuations du signal (modulation) et de la pompe,
- la diaphonie dans le cas de communications multiplexées en longueur d'onde.

Bande spectrale

Ce paramètre est très important à respecter car il est évident qu'un amplificateur dont la bande spectrale de gain ne correspondrait pas aux normes de télécommunications optiques ne servirait à rien.

La seconde fenêtre de télécommunications (bande S) est définie entre 1280 nm et 1350 nm. Une cinquième bande (nouvelle bande) est définie de 1350 nm à 1450 nm [3]. Dans la seconde bande, l'Union Internationale des Télécommunications (UIT) recommande, dans la norme G.652, de fixer la longueur d'onde de dispersion nulle entre 1300 nm et 1324 nm.

La majorité des fabricants de fibres optiques donnent les spécifications de leurs fibres entre 1300 nm et 1324 nm comme le montrent les exemples du tableau 1.1. Pour être intéressant, l'amplificateur optique devra donc avoir un gain dans une fenêtre autour de 1310 nm, si possible entre 1280 nm et 1350 nm et obligatoirement entre 1300 nm et 1324 nm.

Fabricant	référence	λ nominal	λ de dispersion nulle
SEDI	P3000	1310 nm	1304 nm - 1324 nm
Alcatel	6900	1310 nm	1310 $\pm$ 10 nm

Tableau 1.1 *Exemples de spécifications de longueur d'onde de fibres optiques.*

Longueur d'onde de pompe

Les caractéristiques de la pompe vont influencer le rendement de l'amplificateur. Il faut donc que la longueur d'onde de pompe respecte deux critères : qu'il y ait une grande efficacité de pompage et qu'il existe sur le marché des dispositifs peu coûteux permettant d'obtenir une puissance suffisante. Par exemple les amplificateurs à fibre dopée erbium peuvent être pompés entre autres à 980 nm ou 1480 nm. La bande à 980 m est la bande plus utilisée car les diodes laser existantes à 980 nm sont plus puissantes et moins onéreuses que celles à 1480 nm [4].

Sensibilité à la polarisation

Les signaux transmis par les fibres optiques ne sont pas polarisés. En effet, à moins d'utiliser une fibre à maintien de polarisation, au bout d'une certaine distance de propagation, les différents états de polarisation injectés dans la fibre se trouvent mélangés. Si les spectres de gain de l'amplificateur sont différents en fonction de la polarisation, la moitié du signal injecté peut être perdu. Le gain de l'amplificateur est alors divisé par deux par rapport à un signal correctement polarisé. Il est donc préférable que le gain de l'amplificateur ne soit pas sensible à la polarisation du signal.

Autres paramètres

Les autres paramètres (gain, facteurs de bruit, efficacité de couplage, encombrement, ...) doivent être optimisés. Il existe des normes (ITU-T G.662) fixant certains de ces paramètres (au moins pour les amplificateurs à 1550 nm).

L'optimisation de toutes les caractéristiques citées nécessite beaucoup de temps et de moyens. Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur la bande spectrale, l'efficacité de pompage, le gain et la sensibilité à la polarisation. Sur ces points nous chercherons à obtenir les meilleurs paramètres possibles ou à situer notre travail par rapport à ce qu'il est possible de faire. De plus, en fonction de l'utilisation de l'amplificateur, certaines de ces caractéristiques sont plus ou moins importantes, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

1.1.5 Les différents usages d'un amplificateur

Il existe différents types d'applications des amplificateurs optiques et chaque application demande des caractéristiques différentes. Voici un classement des principales utilisations d'un amplificateur optique : amplificateur de puissance, pré-amplificateur ou amplificateur en ligne.

Amplificateur de puissance

L'amplificateur de puissance est placé juste après le modulateur ou la diode d'émission. Son rôle est d'amplifier le signal de l'émetteur pour lui permettre d'être transmis sur une longue distance. Il est comparable dans le domaine hyperfréquence à un amplificateur de puissance placé juste avant l'antenne.

Il reçoit un signal de puissance relativement élevée et de grand rapport signal sur bruit. Son but est d'amplifier ce signal à un niveau de -10 dBm ou plus [3]. Il doit donc avoir une puissance de saturation élevée, le facteur de bruit ayant dans ce cas un rôle moins important.

Pré-amplificateur

Le pré-amplificateur est placé juste avant le détecteur pour permettre au signal d'avoir une puissance suffisante pour être détecté dans de bonnes conditions. Il est comparable à un pré-amplificateur placé juste après l'antenne lors d'une détection hyperfréquence.

Il reçoit un signal de très faible puissance et doit donc avoir un très faible facteur de bruit et être capable d'amplifier un signal de faible puissance. Les pertes lors du couplage en entrée de l'amplificateur doivent être réduites vu que l'on a un signal faible en entrée et que l'on veut minimiser le bruit.

Amplificateur en ligne

Cet amplificateur est placé sur une ligne de transmission, il est destiné à amplifier le signal après une certaine distance de propagation pour lui permettre de parcourir une autre distance.

Il doit donc avoir un faible facteur de bruit et un gain important. Pour une utilisation sous-marine, il doit aussi avoir une bonne efficacité de pompage pour minimiser la consommation électrique.

Comme on le voit, en fonction de l'utilisation possible de l'amplificateur, il n'est pas nécessaire d'avoir des performances poussées pour toutes les caractéristiques. Par contre, il y a certains critères qui sont communs à toutes les utilisations et qui devront donc être absolument respectés.

1.2 État de l'art des amplificateurs à 1,3 μm

Dans ce chapitre sont décrits les différents types d'amplificateurs optiques existant à 1,3 μm ainsi que les performances atteintes. Ces différents types sont les amplificateurs à semiconducteurs, les amplificateurs Raman et les amplificateurs à fibre dopée.

1.2.1 Amplificateurs optiques à semiconducteurs

Voici les principaux avantages et inconvénients des amplificateurs à semiconducteurs [3] :
- ils ont un gain assez élevé (20–30 dB),
- leur puissance de saturation varie entre 5 et 20 dBm,
- ils étaient sensibles à la polarisation du signal, mais de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine [5],
- à cause d'effets non linéaires (mélange à 4 ondes) ils ont un facteur de bruit important et un grand niveau de diaphonie,
- ils ont une grande bande passante,
- ils fonctionnent dans toutes les fenêtres de télécommunications (0,8 μm, 1,3 μm et 1,5 μm),
- ils sont compacts et peuvent être intégrés à d'autres systèmes optoélectroniques.

Les amplificateurs à semiconducteur restent pour le moment les meilleurs candidats à 1,3 μm [4].

1.2.2 Amplificateurs optiques à émission stimulée Raman

Dans un matériau Raman et Brillouin, les photons de pompe sont absorbés par les molécules du milieu, et sont réémis à une longueur d'onde décalée en faisant appel à un ou plusieurs phonons. Ces phonons peuvent être des phonons acoustiques pour l'effet Brillouin ou optiques pour l'effet Raman. Les phonons optiques et acoustiques se distinguent par leur fréquence de vibration et par leur courbe de dispersion. Pour que ces effets puissent avoir lieu, il faut respecter les règles de conservation du moment et de l'énergie, ce qui impose une différence de fréquence entre les photons de pompe et réémis dans la silice de 13 THz pour l'effet Raman et de 11 GHz pour l'effet Brillouin à 1,55 μm [4].

Dans les amplificateurs à fibre dopée Er^{3+}, ces effets peuvent générer des problèmes de diaphonie lors de communications multiplexées en longueur d'onde (WDM). Dans d'autres cas ils peuvent être utilisés pour amplifier un signal par émission stimulée. Les principaux inconvénients des amplificateurs à effet Raman sont qu'ils nécessitent une fibre optique longue de quelques kilomètres et une puissance de pompe supérieure à 1 W [3]. Un autre problème important est la forte diaphonie due à l'effet Raman [6].

Un gain de 22 dB a été obtenu à 1310 nm avec un facteur de bruit de 6 dB pour une puissance en entrée de -18 dBm et une puissance de pompe de 1,5 W à 1,24 μm en utilisant une fibre Raman dopée Germanium [7]. On ne dispose pas de diodes lasers permettant un tel pompage. Une solution est d'employer un laser à fibre Raman lui même pompé par un laser à 1,06 μm [8]. Les chances de succès commercial d'un tel système sont quasiment nulles à cause de la puissance et de la longueur d'onde de pompe nécessaires.

1.2.3 Amplificateurs dopés terre rare

Les amplificateurs à fibre dopée terre rare sont réalisés à partir d'un verre dans lequel ont été incluses différentes terres rares pouvant donner une émission vers 1,3 μm. Des amplificateurs ont ainsi été réalisés avec du praséodyme (Pr^{3+}) et du néodyme (Nd^{3+}). Le dysprosium et le samarium sont des candidats possibles pour un amplificateur à 1,3 μm [9] mais aucune réalisation n'a encore été faite.

L'avantage des amplificateurs fibrés sur les amplificateurs à semiconducteur est leur facilité d'utilisation. Il est en effet aisé de raccorder un amplificateur fibré à une fibre optique car on conserve le même type de guide d'onde. En utilisant un bon connecteur, les pertes d'insertion sont réduites au minimum. Par contre, dans le cas d'un amplificateur à semiconducteur, le profil du mode sera différent de celui de la fibre. L'injection du signal de la fibre à l'amplificateur et de l'amplificateur à la fibre nécessite une adaptation et les pertes sont plus importantes.

1.2.4 Performances obtenues

Le tableau 1.2 récapitule les caractéristiques de ces amplificateurs. À ce tableau, volontairement synthétique, il faut rajouter certaines caractéristiques fondamentales du point de vue de l'utilisateur comme la longueur d'onde et la puissance de la pompe.

Les amplificateurs dopés praséodyme (PDFA) ont des gains importants (jusqu'à 40 dB) mais n'ont pas réussi à s'imposer. Leur principal défaut vient du pompage. La longueur de pompe la plus efficace est 1017 nm et nécessite une puissance relativement élevée (jusqu'à 300 mW [3]). En utilisant un co-dopant on peut réduire la longueur d'onde à 1 μm [10] mais même alors, il est difficile de trouver des diodes lasers de puissance suffisante.

Les amplificateurs dopés néodyme (NDFA) montrent des gains nettement plus faibles et une longueur d'onde pas toujours bien adaptée à la bande de télécommunications.

Les amplificateurs à semiconducteur (SOA) ont des gains comparables aux amplificateurs à fibres dopées Pr. La différence entre les deux se fait sur les caractéristiques de non linéarité, de diaphonie, d'efficacité de pompage, de polarisation et sur la facilité d'utilisation.

Il existe donc une marge pour les performances des amplificateurs. Concernant les amplificateurs dopés terres rares, on peut jouer sur la matrice dans laquelle sont incorporés les ions ainsi que sur la structure du guide d'onde. Mais avant de choisir ces paramètres, il faut définir quels sont les buts que l'on se fixe.

Type	λ_{max}	**Bande passante**	**Gain maximum**	**Puissance de saturation**	**Facteur de bruit**	**Ref.**
SOA	1280-1330 nm	60 nm	30 dB	10-18 dBm	6.5-9 dB	[11]
SOA	1308 nm	55 nm	22,5dB	6,5 dBm		[5] 2004
PDFA	1310 nm	40 nm	13 dB	9 dBm		[12] 1991
PDFA	1310 nm	30 nm	38,2 dB	9 dBm		[13] 1991
PDFA	1305 nm	30 nm	29,5 dB	24 dBm		[14] 1993
PDFA	1335 nm	25 nm	40 dB	13-20 dBm	4 dB	[11] 1995
PDFA	1300 nm		27,6 dB	14 dBm	7 dB	[15] 1997
PDFA	>1300 nm		21 dB	13.5 dBm	6,7 dB	[10] 1998
NDFA	1345 nm	30 nm	4,5 dB	≈ 13 dBm		[16] 1990
NDFA	1343 nm		10 dB			[17] 1990
NDFA	1320 nm		6,5 dB			[18] 1991
NDFA	1320 nm		3,5 dB			[19] 1992
NDFA	1328 nm		9,2 dB			[20] 1992
NDFA	1327 nm		8,5 dB			[21] 1997
NDFA	1317 nm	35 nm	4,5 dB			[22] 1998

Tableau 1.2 *caractéristiques d'une sélection d'amplificateurs à 1,3 μm. PDFA : praséodymium doped fibre amplifier, NDFA : néodymium doped fibre amplifier, SOA : semiconductor optical amplifier*

1.3 Cahier des charges

Les différents critères définissant un amplificateur sont nombreux. Dans le cadre de cette thèse, il n'est pas possible de tous les optimiser. Nous nous fixerons donc sur certains points importants et considérerons les autres critères comme secondaires. Ces critères pourront être pris en compte une fois qu'un prototype sera réalisé et testé.

- Comme nous l'avons vu au chapitre 1.1.4, le critère le plus important est la bande spectrale de gain. Il faut qu'elle soit la plus plate et la plus large possible et obligatoirement qu'elle comprenne la bande 1300 nm – 1324 nm.
- Il faut ensuite tenir compte de la longueur d'onde de pompe et de son efficacité.

- Le critère suivant est le gain qui doit être maximum, si possible supérieur à 20 dB.
- Il faut ensuite tenir compte de la technique d'élaboration du matériau. Selon la configuration envisagée (fibre ou couche mince) les techniques d'élaboration du matériau sont différentes. Le matériau doit être compatible avec ces techniques.
- Une fois le matériau élaboré selon la configuration choisie, l'amplificateur devra subir différents procédés technologiques pour lui ajouter certaines fonctionalités (couplage de la pompe et du signal, filtrage par exemple). À l'ensemble des fonctionalités est associée une structure de l'amplificateur. Cet assemblage matériau–configuration–structure doit être cohérent et compatible avec la technologie de réalisation choisie.
- Le choix du matériau se fera en tenant compte du savoir-faire acquis par l'équipe de recherche ainsi que des possibilités de réalisation. Ce savoir-faire concerne l'épitaxie par jets moléculaires de fluorures dopés terres rares.
- La technologie de réalisation doit être la plus générique possible permettant de faire en même temps que l'amplificateur différentes fonctions optiques.

1.4 Choix du matériau actif

Le but de ce chapitre est de décrire les différents matériaux actifs permettant de faire un amplificateur optique dans la seconde bande de télécommunications optiques afin d'éclairer notre choix.

Le matériau amplificateur est composé d'un couple matrice-ion dopant. Le choix de l'ion dopant détermine les principales caractéristiques spectroscopiques. La matrice apporte ensuite des modifications de second ordre à ces propriétés. Nous examinerons donc d'abord les dopants puis ensuite les matrices possibles. Les propriétés générales des terres rares sont présentées dans le chapitre 2.1.

1.4.1 Étude bibliographique des dopants utilisables

Quatre ions terres rares ont une émission possible vers 1300 nm : Nd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+} et Dy^{3+}. Voici les principales caractéristiques de ces ions.

Samarium : Sm^{3+}

Le samarium a une émission à 1293 nm [23]. Cette émission a été obtenue en pompant à 488 nm grâce à un transfert d'énergie du niveau $^4G_{5/2}$ vers le niveau $^6F_{7/2}$ (voir figure 1.3). Elle est un peu décalée vers les basses longueurs d'ondes par rapport à la seconde bande de télécommunications. De plus elle est assez peu intense dans la plupart des matrices.

Le pompage du niveau $^6F_{7/2}$ peut se faire de différentes manières : comme expliqué précédemment, par pompage du niveau $^4G_{5/2}$ ou un niveau supérieur suivi d'un transfert

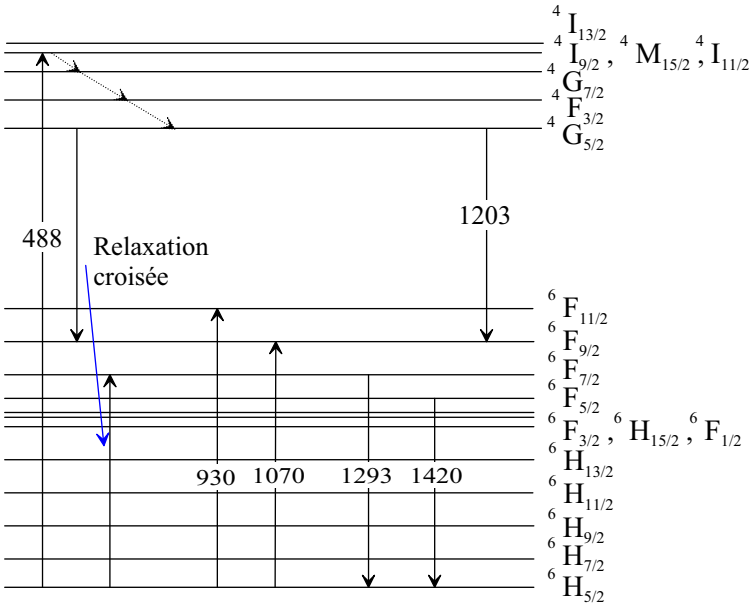


Figure 1.3 *Niveaux d'énergie et transitions électroniques dans le samarium. Les longueurs d'ondes sont en nm.*

d'énergie, par pompage sur les niveaux $^6F_{7/2}$ ou $^6F_{9/2}$ à des longueurs d'onde peu adaptées aux diodes de puissance ou par pompage vers le niveau $^6F_{11/2}$ à 930 nm environ, mais la désexcitation vers le niveau $^6F_{7/2}$ n'est pas directe et reste à étudier. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature scientifique à propos de cette transition, il ne nous paraît par conséquent pas opportun de choisir le samarium pour réaliser un amplificateur optique.

Néodyme : Nd^{3+}

Le néodyme pompé à 790 nm émet dans plusieurs longueurs d'onde dont les principales sont : 1300 nm, 1060 nm, et 860 nm. Son diagramme d'énergie est présenté figure 1.4.

Les transitions mises en jeu dans le processus d'amplification optique sont les suivantes :

- l'absorption de la pompe entre les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$. Les niveaux de pompe $^4F_{5/2}$ et $^2H_{9/2}$ sont thermiquement couplés à température ambiante et forment donc un spectre continu d'absorption entre 775 nm et 810 nm. Le niveau $^4I_{9/2}$ est le niveau fondamental.
- Les niveaux $^4F_{5/2}$ et $^2H_{9/2}$ ayant une durée de vie très courte, l'ion relaxe rapidement sur le niveau métastable $^4F_{3/2}$ de manière non radiative.
- De ce niveau métastable plusieurs transitions radiatives sont possibles :
  - $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ qui donne une émission à 1,3 μm,
  - $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ qui donne une émission à 1,06 μm,
  - $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ qui donne une émission à 0,86 μm,
- À partir du niveau métastable $^4F_{3/2}$ il y a une absorption du signal à 1,3 μm selon la transition : $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$.

– D'autres phénomènes ont lieu et leur influence sur le fonctionnement de l'amplificateur est de consommer une partie de la puissance de pompe. Ce sont les phénomènes d'up-conversion [24]. Ce terme (up-conversion) regroupe l'ensemble des processus qui conduisent à une émission d'énergie supérieure à celle de la pompe. Cela se passe soit par absorption à l'état excité soit par transfert d'énergie entre ions. Ces phénomènes ne seront pas développés dans le cadre de cette thèse.

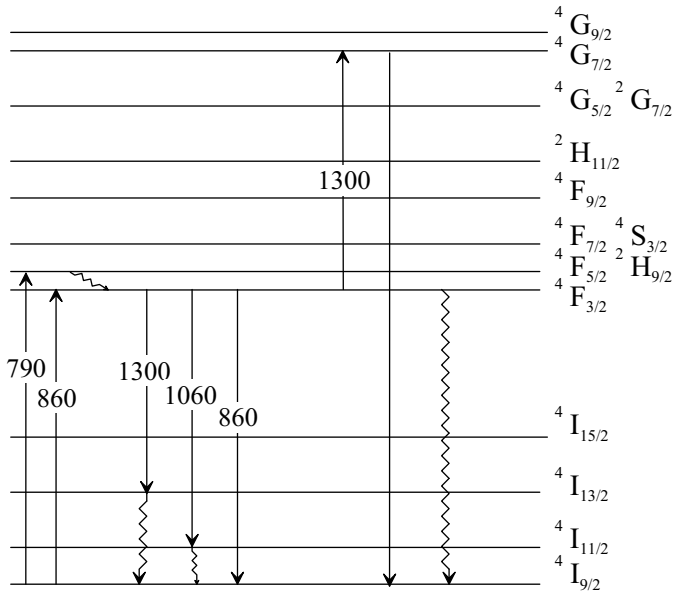


Figure 1.4 *Niveaux d'énergie et transitions électroniques dans le néodyme. Les longueurs d'onde sont en nm.*

Le tableau 1.3 donne le "taux de branchement" pour les différentes émissions radiatives du néodyme à partir du niveau $^4F_{3/2}$ et pour différents matériaux [25]. L'émission spontanée à 1,3 μm est donc environ 5 fois moins probable que celle à 1,06 μm et de 3 à 5 fois plus faible que celle à 0,86 μm. L'émission spontanée à 1,06 μm sera amplifiée lors de sa propagation dans le guide et pourra donner en sortie une puissance plus importante que la puissance du signal que l'on souhaite amplifier, ce qui entraîne une perte d'efficacité de l'amplificateur. L'émission à 0,86 μm est aussi gênante cependant, lors de sa propagation dans le guide elle peut être partiellement réabsorbée pour repeupler le niveau métastable.

Matrice	$\beta_{0,86\ \mu m}$	$\beta_{1,06\ \mu m}$	$\beta_{1,3\ \mu m}$
YAG	0,366	0,5	0,13
$LiNbO_3$	0,451	0,444	0,102
LaF_3	0,479	0,427	0,093

Tableau 1.3 *Taux de branchement à partir du niveau $^4F_{3/2}$ du néodyme [25].*

L'absorption dans l'état excité est un autre problème majeur du néodyme. Ce phénomène dépeuple le niveau métastable $^4F_{3/2}$ tout en absorbant le signal à amplifier. Son importance

varie beaucoup en fonction de la matrice. En effet, il peut y avoir une plus ou moins bonne concordance spectrale entre l'émission à 1,3 μm et l'absorption dans l'état excité. De plus, la section efficace d'absorption dépend de la matrice. En choisissant convenablement cette dernière, on peut donc minimiser l'influence de l'absorption dans l'état excité.

Les paramètres caractérisant l'efficacité de ces transitions et donc l'intérêt du néodyme pour réaliser un amplificateur sont résumés dans le tableau 1.4. Il s'agit des paramètres suivants :

- la fenêtre spectrale (bande dans laquelle l'émission stimuilée est supérieure à 50% du maximum),
- la section efficace d'absorption maximum autour de 790 nm : σ_{abs},
- la section efficace d'émission maximum autour de 1,3μm : σ_{em},
- le rapport entre les sections efficaces d'émission et d'absorption dans l'état excité,
- la durée de vie du niveau métastable τ.

Matrice	bande (nm)	σ_{abs} (x 10^{-20}cm^2)	$\sigma_{em} - \sigma_{esa}$ (x 10^{-20}cm^2)	σ_{em}/σ_{esa}	τ (μs)	ref.
AlF V M F	1300-1350			3	530	[26–28]
ZBLAN V F	1310-1360		0,4	2		[29]
ZBLAN V F	1307-1355		0,25	1,63		[30]
Ba-In-Ga fluoré BIG V F	1310-1360		0,35	1,90		[30]
Chlorosulfide GGSC V F	1345-1385		0,25	0,78		[30]
fluorophosphate V F	1310-1370		0,3			[29]
silice LG680 V M	1340-1370		0,1	1,1		[31]
phosphate LG760 V M	1325-1370		0,4	1,1		[31]
Phosphate 3% V M	1305-1345	2,4	0,41		260	[32]
Hoya LHG5 V M	1330-1370		0,4	1,1		[31]
$Yal_3(BO_3)_4$ C M	1330-1340		2,4	0,3-7		[33]
$LaBGeO_5$ C M	1310-1320		9			[34]
$LiNBO_3$ 0,22% C M	1370-1390	8,8	9		100	[35]
YAG 1% C M	1319		9,5		250	[36]
$YAlO_3$ 1% C M	1339		9,8		170	[36]
YVO_4 1% C M	1342		36		90	[36]
LaF_3 1% C CM	1315-1340	2,1	0,3	2,6	520	[37]

Tableau 1.4 *Paramètres spectroscopiques du néodyme dans différentes matrices (V : Verre, C : Cristal, M : Massif, F : Fibre CM : Couche Mince.*

Il faut être prudent lors de la comparaison des données de ce tableau car la concentration en dopants n'est pas la même d'un matériau à l'autre. De plus, pour une comparaison plus précise, il faut non seulement tenir compte des sections efficaces mais aussi de la forme des spectres d'absorption et d'émission.

Praséodyme : Pr^{3+}

Dans un amplificateur optique, le praséodyme est pompé vers 1,01 μm, et émet vers 1,3 μm selon le schéma suivant :

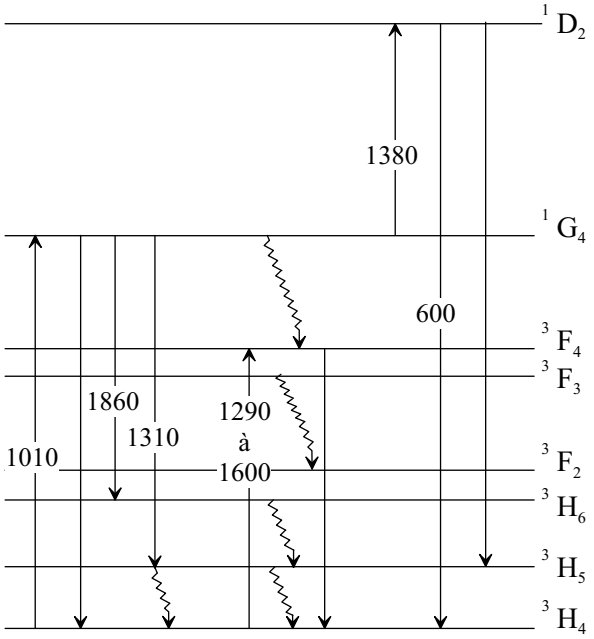


Figure 1.5 *Niveaux d'énergie et transitions dans le praséodyme. Les longueurs d'ondes sont en nm.*

Les transitions mises en jeu dans ce processus Fig. 1.5 sont les suivantes :

- La pompe est absorbée autour de 1,01 μm entre le niveau fondamental et le niveau métastable : $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$,
- A partir du niveau $^1G_4$ plusieurs transitions peuvent avoir lieu :
  - une émission radiative vers 1310 nm entre les niveaux $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ suivie d'une transition non radiative vers le niveau fondamental $^3H_4$,
  - une transition non radiative vers les niveaux $^3F_4$ et $^3F_3$ qui sont thermiquement couplés à température ambiante,
  - une transition vers 1860 nm entre les niveaux $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$
  - une désexcitation directement sur le niveau fondamental selon la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$
  - une transition entre les niveaux : $^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ qui donne lieu à une absorption à l'état excité dont la longueur d'onde dépend de la matrice hôte. Le maximum de cette absorption se situe entre 1380 nm et 1400 nm [38, 39]. Cette absorption est un peu moins gênante que dans le cas du néodyme car elle est légèrement décalée vers les grandes longueur d'onde par rapport à la bande de télécommunications.
- A partir du niveau fondamental, il y a une absorption vers les niveaux couplés $^3F_4$ et $^3F_3$ avec un spectre large entre 1290 nm et 1600 nm.

Les transitions à partir du niveau métastable n'ont pas toutes la même importance. Le tableau 1.5 donne le taux de branchement pour les différentes émissions radiatives du

praséodyme à partir du niveau $^1G_4$ dans un verre au tellurium [40] :

Transition	Longueur d'onde	taux de branchement
$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	3355 nm	0,037
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3$	2920 nm	0,006
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	2090 nm	0,007
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	1855 nm	0,27
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	1295 nm	0,59
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1000 nm	0,095

Tableau 1.5 *Taux de branchement à partir du niveau $^1G_4$ du praséodyme dans un verre au tellurium [40].*

L'émission à 1,3 μm à partir du niveau $^1G_4$ est donc la plus probable, mais il existe une autre émission vers 1,9 μm qui est deux fois moins importante et qui peut avoir une influence pour faire un amplificateur à 1310 nm. Les autres émissions radiatives ont une probabilité relativement faible par rapport à l'émission à 1310 nm et peuvent donc être négligées. Par contre la transition non radiative $^1G_4 \rightarrow$ ($^3F_4$ - $^3F_3$) est très probable et dépeuple le niveau métastable. Cette transition se fait par un processus multiphonons et sa probabilité dépend donc fortement de la nature de la matrice dans laquelle est incorporée le praséodyme. La silice ayant une énergie maximum de phonons importante, elle ne peut pas être utilisée comme matrice pour obtenir un amplificateur à 1,3 μm. L'efficacité quantique radiative du niveau $^1G_4$ varie entre quelques % et 60 % [41] en fonction de la matrice.

La durée de vie du niveau métastable étant liée à l'énergie maximum des phonons de la matrice, il est intéressant de choisir une matrice ayant une faible énergie de phonons. Mais, comme pour le néodyme, le fait de trop réduire l'énergie de phonons peut avoir un effet négatif en augmentant la durée de vie du niveau $^3H_5$ et en créant une absorption à partir de ce niveau, ce qui a pour conséquence de diminuer le gain en dessous de 1320 nm [42, 43].

Matrice	bande (nm)	$\sigma_{abs\,max}$ (x 10^{-20}cm^2)	$\sigma_{em\,max}$ (x 10^{-20}cm^2)	τ (μs)	ref.
Verre au tellurium 0,5%	1285-1305		2,44	917 (radiadive)	[40]
Verre Cd : Na : K : Ba : F : Cl	1280-1380		0,4	300	[44]
Verre Cs : Ga : S : Cl 0,09%	1305-1330		0,2	2460	[45]
ZBLAN	1290-1334	0,02	0,35	100	[12]

Tableau 1.6 *Paramètres spectroscopiques du praséodyme dans différentes matrices.*

Une autre limitation du praséodyme, et peut-être la plus importante, est l'efficacité de pompage qui est très faible à cause d'une section efficace d'absorption inférieure à $0{,}05\times10^{-20}$cm^2. Pour compenser cette faible absorption, on ne peut pas trop augmenter la concentration

d'ions sinon on diminue la durée de vie du niveau métastable. On est donc obligé d'augmenter la longueur de l'amplificateur. De plus, à la longueur d'onde de pompe (autour de 1015 nm), il n'existe pas de diodes laser de puissance efficaces. Une possibilité consiste à co-doper le praséodyme avec de l'ytterbium pour pomper vers 980 nm [46, 47]. Dans les matériaux permettant un pompage plus efficace (verres chalcogénides) le maximum de gain est repoussé vers 1340 nm loin du zéro de dispersion des fibres [42, 48]. Le tableau 1.6 récapitule les paramètres spectroscopiques du praséodyme dans différentes matrices.

Dysprosium : Dy^{3+}

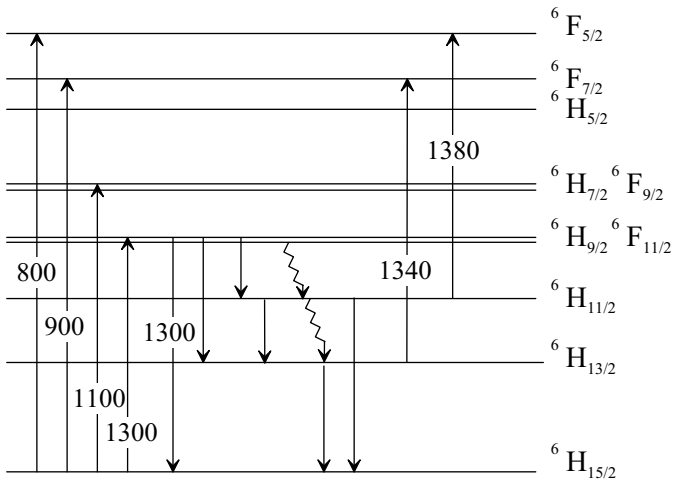


Figure 1.6 *Niveaux d'énergie du dysprosium. Les longueurs d'ondes sont en nm.*

Le schéma énergétique du dysprosium est présenté figure 1.6. Les transitions ayant un intérêt pour faire un amplificateur sont les suivantes :

- Les différentes absorption de la pompe sont possibles aux longueurs d'ondes suivantes :
  - 800 nm selon la transition $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$
  - 900 nm selon la transition $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$
  - 1100 nm selon la transition $^6H_{15/2} \rightarrow (^6H_{7/2}{}^6F_{9/2})$
  - 1300 nm selon la transition $^6H_{15/2} \rightarrow (^6H_{9/2}{}^6F_{11/2})$. Cette transition génère aussi une absorption du signal à amplifier à partir du niveau fondamental.
- L'émission vers 1300 nm à partir du niveau métastable : $(^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}) \rightarrow ^6H_{15/2}$
- Les désexcitations radiatives ou non des niveaux couplés $(^6H_{9/2}{}^6F_{11/2})$ vers le niveau $^6H_{15/2}$ avec plusieurs étapes.
- L'absorption à l'état excité du niveau $^6H_{13/2}$ vers le niveau $^6F_{7/2}$.
- L'absorption à l'état excité du niveau $^6H_{11/2}$ vers le niveau $^6F_{5/2}$.
- Il existe de nombreuses possibilités pour désexciter les niveaux $^6F_{5/2}$, $^6F_{7/2}$ et $(^6H_{7/2}$ $^6F_{9/2})$ par voies radiatives ou non radiatives.

Le niveau $^6H_{5/2}$ ne donne généralement pas lieu à une émission facilement détectable [49].

Le tableau 1.7 donne le taux de branchement pour les différentes émissions radiatives du

dysprosium à partir des niveaux couplés $^6H_{9/2}$,$^6F_{11/2}$ dans un verre GeAsSe [9]. La transition $^6H_{9/2}$,$^6F_{11/2}$ $\rightarrow$$^6H_{15/2}$ est largement majoritaire et rend négligeable les autres transitions à partir des niveaux métastables. L'efficacité quantique de la transition $^6H_{9/2}$,$^6F_{11/2}$ $\rightarrow$$^6H_{15/2}$ dépasse 90% dans certains matériaux [9, 50].

Niveau	Longueur d'onde	taux de branchement
$^6H_{15/2}$	1,3 μm	0,935
$^6H_{13/2}$	2,4 μm	0,062
$^6H_{11/2}$		0,003

Tableau 1.7 *Taux de branchement du dysprosium à partir des niveaux couplés $^6H_{9/2}$,$^6F_{11/2}$ dans un verre GeAsSe [9].*

La durée de vie des niveaux couplés métastables ($^6H_{9/2}$–$^6F_{11/2}$) varie en fonction du matériau entre 59 μs [51] et plus de 1 ms [52]. La principale origine de cette différence provient de l'importance de la probabilité de transition non radiative à partir des niveaux métastables. Ce qui oblige à choisir le matériau en fonction de l'énergie de ses phonons.

Différentes longueurs d'ondes (0,8 μm, 0,9 μm, 1,1 μm et 1,3 μm) sont absorbées à partir du niveau fondamental et peuvent être envisagées pour pomper le dysprosium. Une émission à 1,3 μm a été obtenue en pompant vers 800 nm [50, 52] et vers 900 nm [52]. La section efficace d'absorption est maximum à 1300 nm, mais il serait plus commode de pomper vers 800 nm où il existe des diodes lasers de puissance. L'inconvénient de pomper vers le niveau $^6F_{5/2}$ est qu'il possède un taux de branchement faible vers le niveau métastable (18% selon le tableau 1.8), les autres désexcitations radiatives successives pouvant déboucher sur le niveau métastable sont inférieures à 1%. Le seul autre chemin possible est une succession de désexcitations non radiatives [53]. Mais, si l'on choisit un matériau avec une faible énergie de phonons pour augmenter la durée de vie du niveau métastable, on réduit la probabilité de telles désexcitations. En pompant vers 800 nm, on perd donc environ 80% de l'énergie de pompe.

Niveau d'émission	$\beta_{^6H_{15/2}}$	$\beta_{^6H_{13/2}}$	$\beta_{^6H_{11/2}}$	$\beta_{^6H_{9/2}}$	$\beta_{^6F_{11/2}}$	$\beta_{^6F_{9/2}}$	$\beta_{^6H_{7/2}}$	$\beta_{^6F_{7/2}}$
$^6F_{5/2}$	41	28	8	17	1	0	4	0
$^6F_{7/2}$	58	14	23	4	1	0	0	-
$^6H_{7/2}$–$^6F_{9/2}$	54	41	5	0	0	-	-	-

Tableau 1.8 *Taux de branchement du dysprosium à partir de différents niveaux dans le verre $Ge_{30}Ga_5Se_{65}$:Dy_2Se_3 [49].*

Le schéma d'émission du dysprosium n'est pas un schéma à quatre niveaux comme pour le néodyme et le praséodyme où l'émission à 1,3 μm est suivie d'une désexcitation non radiative

vers le niveau fondamental. Dans le cas du dysprosium, l'émission se fait directement vers le niveau fondamental selon un schéma à trois niveaux. Il est donc sensible à l'absorption à partir du niveau fondamental et donc à l'inversion de population entre le niveau métastable et fondamental. Il faudra alors calculer avec soin la longueur optimale de l'amplificateur.

Un autre point important de la spectroscopie du dysprosium est la très longue durée de vie des niveaux $^6H_{13/2}$ et $^6H_{11/2}$ (respectivement 8,3 ms et 4,2 ms dans le verre GaAsSe [9]). Cette durée de vie peut entraîner deux inconvénients : l'accumulation d'ions dans un niveau qui ne favorise pas l'émission à 1,3 μm et l'apparition de deux bandes d'absorption à l'état excité. Mais, l'influence de ces deux phénomènes est limitée par le faible taux de branchement du niveau métastable vers ces niveaux et le fait que les bandes d'absorption à l'état excité ne correspondent pas exactement à la bande d'émission.

Le tableau 1.9 récapitule les paramètres spectroscopiques du dysprosium dans différentes matrices.

Matrice	bande (nm)	$\sigma_{abs\,max}$ (x 10^{-20}cm^2)	$\sigma_{em\,max}$ (x 10^{-20}cm^2)	τ (μs)	ref.
verre GeAsSe 500-1100ppm	1315-1380	4,1 (1,3 μm)	2,7	300	[9]
verre Ga :La :S	1280-1360	2,5 (1,3 μm)	2,7	59	[51]
Ge :As :S :$GaS_{3/2}$:CsBr 0,05 mol%				1070	[50]
Crystal $LaCl_3$	1290-1340	0,8 (917 nm) 1,3 (1,3 μm)	1,4	1190	[52]

Tableau 1.9 *Paramètres spectroscopiques du dysprosium dans différentes matrices.*

Comparaison entre les différents dopants

Le choix de l'ion dopant est fait selon les critères définis au chapitre 1.3 en s'appuyant sur l'analyse précédente ainsi que sur deux articles [38, 54] dans lesquels sont résumées les propriétés des dopants Nd^{3+}, Pr^{3+} et Dy^{3+}.

Bande passante

Il faut que le matériau choisi puisse avoir du gain entre 1300 nm et 1324 nm.

Les dopants respectant le mieux ce critère sont le praséodyme et le dysprosium. Le néodyme a une bande d'émission qui n'est pas bien centrée sur la seconde bande de télécommunications. Mais, dans certains matériaux elle est translatée vers le rouge pour atteindre 1300 nm (verre AlF ou LaF_3 en fonction de la polarisation par exemple).

Pompage

Pour être efficace vis-à-vis de la pompe, le matériau doit avoir :
- une section efficace de pompe la plus grande possible,
- un rendement de transfert du niveau de pompe vers le niveau métastable élevé,
- une longueur d'onde de pompe pour laquelle il existe des diodes lasers de puissance.

Le néodyme est l'ion le plus interessant selon ces critères : il a une section efficace d'absorption entre 1,5 10^{-24}m^2 et 9 10^{-24}m^2 pour une longueur d'onde de 790 nm compatible avec les diodes lasers de puissance. Le taux de transfert vers le niveau métastable est proche de 100% avec une durée de vie du niveau de pompe de l'ordre de 1 ns.

Gain possible

Pour comparer les matériaux du point de vue du gain possible, on compare les sections efficaces d'émission, la durée de vie du niveau excité, le taux de branchement de la radiation à 1,3 μm, la présence d'absorption à l'état excité ou fondamental.

Comme nous pouvons le constater dans les tableaux 1.4, 1.6 et 1.9, les sections efficaces d'émission dépendent plus de la matrice que de l'ion. De la même manière, les durées de vies varient entre : 0,1 ms-1,5 ms pour le Nd, 0,3 ms-2,4 ms pour le Pr et 0,05 ms-1,2 ms pour le Dy en fonction de la matrice. Il est donc difficile de prendre en compte ces deux paramètres dans le choix de l'ion.

Les inconvénients du néodyme sont l'absorption à l'état excité et le faible taux de branchement de la radiation à 1,3 μm. Dans certains matériaux, la section efficace d'absorption à l'état excité est 5 fois plus faible que l'émission [55], et ne constitue alors pas un obstacle majeur. L'influence de l'émission à 1,06 μm peut être minimisée grace à un dispositif sélectif en longueur d'onde [16, 20, 22, 56], ce qui fait partie des objectifs de cette thèse.

Par contre, dans le cas du praséodyme et du dysprosium, l'absorption dans l'état excité et l'émission spontanée amplifiée parasite ne constituent pas d'obstacle important à la réalisation d'un amplificateur.

Choix de l'ion

Notre choix s'est porté sur le néodyme à cause de :
- sa bande d'émission possible vers 1310 nm,
- sa bonne capacité de pompage vers 790 nm,
- son gain important possible à condition de filtrer l'émission à 1,06 μm,
- la posibilité de réaliser un dispositif de filtrage optique de l'émission à 1,06 μm.

1.4.2 Choix de la matrice

Avant de choisir la matrice dans laquelle est incorporé l'ion, il faut préciser un choix que nous avons fait concernant la structure de l'amplificateur. Nous avons choisi de travailler avec un guide d'onde planaire. Une telle structure permet d'intégrer des fonctions optiques complexe dans un volume réduit. Pour réaliser cette structure, différents matériaux de type verre ou monocristal peuvent être utilisés. Dans un premier temps, nous examinerons les propriétés des verres puis celles des monocristaux.

Les verres

Les verres dopés terre rare sont couramment employés pour réaliser des dispositifs actifs comme des lasers et des amplificateurs optiques. Ceci grâce à leur capacité à être étirés en fibres optiques ainsi qu'à leurs propriétés spectroscopiques. En effet, les fibres en verre présentent de bonnes qualités de guidage et de faibles pertes à la propagation. De plus il existe une grande diversité de verres (silice, fluorés, au phosphore, au tellure, au germanium, au gallium, ...). Cette diversité permet d'obtenir des verres ayant des propriétés adaptées aux différentes terres rares.

Ces verres ont des propriétés communes. Ils ont une bande d'émission plus large et moins accidentée que les cristaux, ce qui est intéressant pour réaliser un amplificateur pour les communications multiplexées en longueur d'onde. Par contre, pour la pluspart des applications, la concentration en dopant utilisée dans les verres est faible, de l'ordre de 0,1 % molaire [57] car lorsque l'on augmente cette concentration, la durée de vie diminue.

Cet effet d'extinction de la fluorescence intervient à plus faible concentration dans les verres que dans les cristaux car dans les verres la position des ions terre rare est moins bien contrôlée et il se forme assez rapidement des agrégats d'ions néfastes aux propriétés spectroscopiques. Dans le cas des cristaux, il se forme aussi ces agrégats mais généralement à des concentrations plus élevées.

Comme nous l'avons dit en préambule à ce paragraphe, pour réaliser un amplificateur intégré il est important que le matériau actif puisse être élaboré en couche mince. Ce dépôt de couches minces de verre est possible selon un grand nombre de techniques : par évaporation sous vide [58], par laser pulsé [59], par échange d'ions [58], par implantation ionique [60] ou par voie sol-gel [61, 62]. Certaines de ces méthodes permettent d'obtenir des couches minces de bonnes propriétés optiques et spectroscopiques. Mais, à notre connaissance, aucun amplificateur à 1,3 μm n'a été réalisé à partir d'une couche mince de verre. Alors que de nombreuses études ont été menées pour réaliser des amplificateurs intégrés dopés erbium [63].

Les cristaux

Dans les cristaux, les sites d'incorporation des ions sont plus homogènes que dans les verres, ce qui donne des pics d'émission plus étroits et des bandes d'émission plus accidentées. Par contre, des sections efficaces d'émission plus importantes ont été obtenues dans les cristaux que dans les verres comme le montre les tableaux 1.4 et 1.10.

Matrice	Conc.	$\Delta\lambda$ (nm)	λ (nm)	σ_{em} ($\times 10^{-20}$cm^2)	τ (μs)	Anis.	Ref.
Oxyde							
$Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$		1310-1420	1349	1,5		oui	[64]
$GdAl_3(BO_3)_4$	3%	1326-1375	1338	5,5		oui	[65]
$Gd_{0,2}Y_{0,8}Al_3(BO_3)_4$	3,4%	1325-1375	1338	3,98	167	oui	[66]
$Gd_3Ga_5O_{12}$	0,3%	1324-1424	1331	15	270	non	[36, 67]
$K_{1,5}BiNb_{5,1}O_{15}$	2%	1300-1420		0,58	240	non	[68]
$KGd(WO_4)_2)$	3%	1330-1380	1351	8,2	120	oui	[69]
$La_2Be_2O_5$	0,3%	1314-1424	1350	23	155	oui	[70]
$LaBGeO_5$	1,4%	1278-1408	1314	9		oui	[34]
$LiNbO_3$	0,22%	1330-1440	1375	9	100	oui	[35]
$Lu_3Al_5O_{12}$	0,6%			10	245	non	[36, 71]
$NaYGeO_4$	2-3%	1295-1437		20	200		[72]
$NdGaGe_2O_7$	100%	1321-1381	1330	8			[73]
$Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$		1306-1406	1351	1,4		oui	[64]
YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)	1%	1319-1444	1319	9,5	250	non	[36]
YAG	1,1%		1319	5,2	255	non	[69]
$YAl_3(BO_3)_4$	5,5%		1338	2,4		oui	[33]
$YAlO_3$	1%	1317-1434	1339	9,8	170	oui	[36]
$YAlO_3$			1341	22	170	oui	[74, 75]
$YAlO_3$	0,77%		1340	12	180	oui	[69]
YVO_4	1%		1342	36	90	oui	[36]
Fluorure							
BaF_2	0,3%	1270-1430	1340	0,08		non	[55]
LaF_3	1%	1298-1368	1331	0,3	480	oui	[37]
SrF_2	0,5%	1280-1400	1308	0,38	1340	non	[55]
Mixte							
$Ba_5(PO_4)_3F$	0.4%	1310-1463		19,6	315	oui	[76]

Tableau 1.10 *Paramètres spectroscopiques de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ du néodyme dans différentes matrices cristallines.*

Ce tableau présente les principales caractéristiques spectroscopiques d'émission de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les matrices cristallines. La liste de matériaux

présentée ici n'est pas exhaustive mais représente les différentes familles de cristaux dopés Nd^{3+}. Tous ces données proviennent de matériaux massifs sauf celles sur le LaF_3 qui proviennent de couches minces élaborées au LAAS-CNRS. Dans ce tableau, la concentration (conc). est en % atomique, $\Delta\lambda$ est la largeur totale de la bande d'émission, σ_{em} est la section efficace d'émission maximum et est obtenue à la longueur d'onde λ. τ est la durée de vie de luminescence et (anis.) indique si le cristal est anisotrope ou non.

Le premier critère pour choisir la matrice est la bande spectrale. Dans le tableau 1.10 peu de matériaux respectent ce critère : quelques oxydes ($K_{1,5}BiNb_{5,1}O_{15}$, $La_2Be_2O_5$ et $NaYGeO_4$) et les fluorures (BaF_2, LaF_3 et SrF_2).

Le second critère est le section efficace d'émission. On observe une grande disparité de section efficace allant de 8×10^{-22} cm^2 à $3,6 \times 10^{-19}$ cm^2 soit un facteur 450. Selon ce critère, les cristaux fluorés sont les moins intéressants avec des sections efficaces de l'ordre de $\times 10^{-21}$ cm^2 qui sont comparables à celles des verres. Ils ont par contre une durée de vie importante car ils ont une énergie maximum de phonon plus faible que les oxydes et une faible durée de vie radiative.

Le dernier critère est l'anisotropie qui doit être la plus faible possible pour réaliser un amplificateur optique.

Du point de vue spectroscopique, le matériau le plus intéressant du tableau est donc $NaYGeO_4$. Mais si l'on considère la forme du spectre d'émisson, ce n'est pas le matériau idéal car son maximum est à 1333 nm et l'intensité émise à 1310 nm est au moins dix fois plus faible.

Les matrices fluorées

Même si ce ne sont pas les matériaux présentant les meilleures sections efficaces d'émission, nous avons cependant choisi de travailler avec un des matériaux fluorés suivants : LaF_3, CaF_2 et SrF_2. Nous pouvons ainsi profiter du savoir-faire du laboratoire concernant l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) de ces matériaux.

matériau	indice	σ_e/σ_{ESA}	Durée de vie en μs
CaF_2 :0,3%Nd^{3+}	1,43	5,4	1160
LaF_3 :1%Nd^{3+}	1,60	2,6	670
SrF_2 :0,5%Nd^{3+}	1,44	3,5	1340
86,5%$LaF_3$12%SrF_2 :1,5%Nd^{3+}	1,58	3,5	570

Tableau 1.11 *Paramètres spectroscopiques du néodyme dans différents cristaux fluorés massifs [55].*

L'épitaxie se fait sur un substrat de CaF_2. La couche mince ainsi déposée réalise un guide plan à la condition que l'indice de réfraction de la matrice active soit supérieur à celui du CaF_2

soit 1,4272 à 1310 nm. Après une étude bibliographique complémentaire sur les matériaux massifs, quelques-uns sont apparus intéressants notamment 87%$LaF_3$12%SrF_2 car il permet de déplacer vers le rouge la bande d'émission et il a un rapport σ_e/σ_{ESA} important (voir tableau 1.11).

Pour compléter ces données bibliographiques sur les cristaux massifs, nous avons réalisé une couche mince de chacun de ces matériaux dopés néodyme puis fait un spectre d'émission vers 1,3 μm (Figure 1.7).

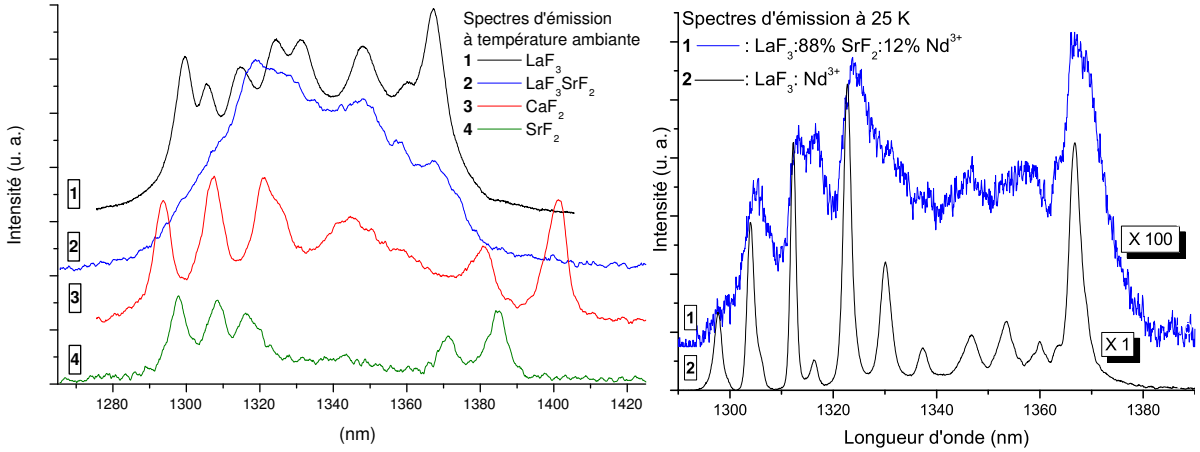


Figure 1.7 *Spectres d'émission du néodyme dans une matrice : LaF_3 :Nd^{3+}2%, CaF_2 :Nd^{3+}1%, SrF_2 :Nd^{3+}1% et $LaF_3$87%$SrF_2$12% :Nd^{3+}1% réalisés à 25 K et à température ambiante.*

La matrice CaF_2 permet d'obtenir un pic en dessous de 1300 nm. La matrice SrF_2 permet un premier pic à 1300 nm et trois maxima d'émission dans la bande des télécommunications. Le LaF_3SrF_2 a un pic a 1320 nm qui est juste au-dessus de la fenêtre des télécommunications. De plus, comme le lanthane est trivalent et le strontium divalent, le matériau résultant est assez désordonné comme en témoigne le spectre réalisé à 25 K. Ce désordre est intéressant pour obtenir une bande d'émission plus large. Mais dans le cas présent, le résultat ne montre pas un gain réel de bande spectrale : le spectre de la couche mince est décalé de 10 nm vers les grandes longueurs d'ondes par rapport au matériau massif [55]. De plus, l'intensité d'émission est faible : il existe un facteur 100 entre l'intensité des spectres du LaF_3 :Nd^{3+}2% et du $LaF_3$87%$SrF_2$12% :Nd^{3+}1% réalisés à basse température.

Le LaF_3 :Nd^{3+} est un cristal biréfringent et son spectre d'émission dépend de la polarisation. Le spectre présenté ici est réalisé avec un vecteur d'onde parallèle à l'axe cristallographique, il est donc polarisé σ (voir chapitre 2.4.4). Sous cette polarisation, sa bande spectrale part légèrement en-dessous de 1300 nm et monte jusqu'à 1370 nm. Elle correspond à la bande des télécommunications. De plus, le spectre obtenu est plus plat qu'avec les autres matrices.

Nous avons finalement choisi le LaF_3 pour des raisons spectroscopiques et parce qu'il permet de réaliser un guide d'onde plan. En effet, sa différence d'indice avec le CaF_2 (11%)

est supérieure à celle des autres matériaux. Dans le cas d'un guide CaF_2 :Nd^{3+}/CaF_2, la différence d'indice ne peut être obtenue que par le dopage en Nd^{3+}. Nous n'avons pas de données sur l'indice du CaF_2 dopé Nd^{3+}, mais dans le cas de l'erbium, un dopage à 4% induit une augmentation d'indice de 0,61% [77], ce qui est trop faible. De plus, le lanthane étant trivalent avec un rayon ionique très proche de celui de l'ion Nd^{3+}, on peut espérer obtenir un taux de dopage important tout en minimisant la formation d'agrégats.

1.5 Définition de la structure du guide d'onde

Les fonctions de la structure de l'amplificateur sont d'assurer un confinement optique du signal à amplifier et de la pompe, de filtrer les émissions spontanées amplifiées, de permettre l'injection de la pompe et du signal à 1,3 μm ainsi que de récupérer ce signal. La fonction de gain est assurée par le matériau actif. Pour cela, nous présentons une structure figure 1.8.

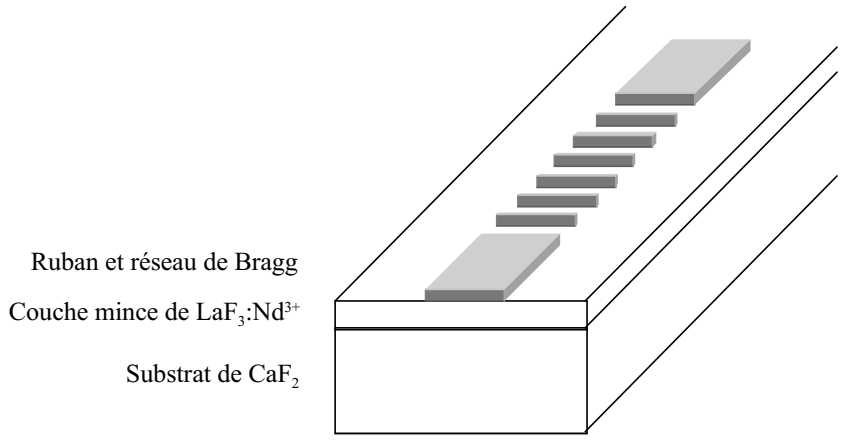


Figure 1.8 *Structure de l'amplificateur optique*

Cette structure est composée des éléments suivants :

- Un guide d'onde plan diélectrique qui est obtenu par la couche mince de LaF_3 d'indice optique supérieur à celui du CaF_2.
- Un ruban qui induit un guidage latéral de l'onde se propageant dans la couche de LaF_3.
- Le réseau de Bragg, avec un pas d'environ 335 nm, empêche la propagation de l'émission à 1,06 μm.
- Les deux faces du guide d'onde servent à l'injection et à la récupération des signaux. Elles doivent donc avoir une bonne qualité optique et notamment une très faible rugosité.

Le rôle du réseau de Bragg est de découpler à l'extérieur du guide d'onde l'émission spontanée amplifiée à 1,06 μm. Pour cela, il doit être réparti sur toute la longueur du guide. Lors de la conception de ce réseau, il faut faire particulièrement attention à ne pas créer d'ondes stationnaires autour de 1,06 μm. Si l'on réalise un réseau simple d'ordre 1, il y a de fortes chances de créer de telles ondes qui auront pour effet non pas d'éliminer l'émission

spontanée amplifiée mais de l'exacerber pour conduire éventuellement à un effet laser. C'est le principe des cavités DFB. Différentes solutions sont envisageables comme d'utiliser un réseau d'ordre 2 ou un réseau incliné. Ces solutions seront présentées plus en détail lors de l'étude du réseau dans le chapitre 4.3.

Pour réaliser les fonctions passives de guidage latéral et de filtrage, nous avons décidé d'utiliser une structure ruban dans laquelle est gravé un réseau de Bragg. Pour faire ce ruban, il est possible soit d'utiliser la couche de LaF_3, soit d'induire le guidage et le filtrage en utilisant un autre matériau, de type polymère par exemple. Burkhalter et al. ont réalisés un rapport important sur les différentes techniques de croissance et de structuration des matériaux fluorés [78]. Les techniques utilisant des faisceaux d'ions (gravure par faisceau d'ions ou implantation) créent une rugosité importante et des centres colorés qui ne sont pas compatibles avec un amplificateur optique. Après une série de tests réalisés au LAAS-CNRS et à l'université de Southampton [37] avant cette thèse, il est apparu que l'inconvénient de la gravure ionique du LaF_3 est qu'elle génère une rugosité importante. De plus, après la gravure, il s'est révélé impossible d'éliminer la résine de masquage.

C'est pourquoi nous avons préféré réaliser ces fonctions dans un autre matériau. En découplant les fonctions passives du matériau actif, on évite de dégrader les propriétés d'émission, et on peut utiliser des techniques plus appropriées pour structurer le guide d'onde. Le matériau choisi devra être transparent aux longueurs d'ondes de travail (1300 nm et 790 nm), avoir un indice de réfraction inférieur à celui du LaF_3. Il doit être assez résistant à la température pour éviter une dégradation lors du fonctionnement, et il doit aussi être résistant aux solvants organiques et aux acides pour permettre les différentes étapes technologiques. C'est pourquoi nous avons choisi un polymère le benzocyclobutène ou BCB. Ce polymère est transparent à 1,3 μm et son indice de réfraction est de 1,542. Le BCB existe en version photosensible ou non. Les pertes optiques mesurées à 1300 nm sont comprises entre 0,04 dB/cm et 0,4 dB/cm [79] pour la version non photosensible et 0,8 dB/cm [80] pour la version photosensible. Ce polymère est stable jusqu'à 350°C, et a un faible taux d'absorption d'humidité. Comme c'est un polymère fortement réticulé, il n'est pas sensible aux solvants organiques. D'autres polymères existent ayant aussi des caractéristiques intéressantes [81, 82], mais le BCB nous a semblé le plus facile d'utilisation.

1.6 Conclusion du chapitre

Après une présentation générale du rôle et du fonctionnement des amplificateurs optiques pour la seconde bande de télécommunications optiques (entre 1280 nm et 1350 nm), nous avons fait un état de l'art des amplificateurs existants. Cet état de l'art nous a permis d'identifier des amplificateurs à fibre dopée praséodyme ayant un gain jusqu'à 40 dB et une importante puissance de saturation (20 dBm). L'inconvénient de ces amplificateurs est qu'ils nécessitent une puissance de pompe importante (jusqu'à près de 2 W pour les amplificateurs de puissance [14] ou 300 mW pour des applications petits signaux) à une longueur d'onde de 1017 nm difficilement accessible pour les diodes laser de puissance.

Après une étude des différentes terres rares ayant une bande d'émission vers 1310 nm, et pour obtenir un pompage plus efficace que le praséodyme, nous avons choisi d'utiliser une autre terre rare : le néodyme. L'inconvénient majeur de cette terre rare est la concurrence qui existe entre l'émission souhaitée à 1,3 μm et l'émission spontanée amplifiée parasite à 1,06 μm qui provient du même niveau métastable. Cet inconvénient a limité jusqu'à présent les performances des amplificateurs optiques dopés néodyme à un gain de 10 dB. Durant cette thèse, nous proposons de réaliser un filtre pour supprimer la propagation de cette émission parasite. Ce filtre est constitué d'un réseau de Bragg réparti sur toute la longueur de l'amplificateur.

Le choix de la matrice dans laquelle est incorporé le néodyme s'est porté sur le LaF_3. Ce matériau n'est pas celui qui permet d'obtenir le meilleur gain, mais nous l'avons choisi pour sa bande spectrale (entre 1298 nm et 1368 nm) et parce que nous pouvons l'élaborer au LAAS-CNRS sous forme de couche mince par épitaxie par jets moléculaires. Ce matériau nous permettra de valider le concept de filtrage réparti pour éliminer l'émission autour de 1,06 μm.

Après avoir choisi le matériau actif, nous avons défini la structure de l'amplificateur. Tout d'abord, un guide plan est constitué par la couche de LaF_3 épitaxiée sur un substrat de CaF_2. Les autres fonctions passives : guidage latéral et filtrage sont réalisées dans un matériau polymère. Cette association originale, cristal dopé terre rare pour les fonctions actives et polymère pour les fonctions passives permet de réaliser ces dernières sans dégrader les propriétés du matériau actif. De plus, les technologies de fabrication qui seront développées pour structurer ce matériau polymère seront des technologies génériques. Il sera alors aisé d'adapter la structure et les technologies à un autre matériau actif pour obtenir un gain plus important.

Bibliographie

[1] J. Slovak, C. Bornholt, B. Sartorius, and H. P. Nolting. Novel all-optical 3R signal regenerator at 10Gbits/s. In *CLEO Europe EQEC*, Munich, 2003.

[2] M. Braglia, C. Brushi, G. Dai, J. Kraus, S. Mosso, M. Baricco, L. Battezzati, and F. Rossi. Glass ceramics for optical amplifiers : rheological, thermal, and optical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257 :170, 1999.

[3] Stamatios V. Kartalopoulos. *Introduction to DWDM Technology Data in a Rainbow.* IEEE Press, 2000.

[4] Irène Joindot and Michel Joindot. *Les télécommunications par fibres optiques.* DUNOD, 1996.

[5] H. Ma, X. Yi, and S. Chen. 1310 nm AlGaInAs–InP polarization insensitive multiple quantum well optical amplifier. *Intrared Physics & Technology*, 45 :9, 2004.

[6] H. S. Seo, K. Oh, and U. C. Paek. Simultaneous amplification and chanel equalization using raman amplifier for 30 channels in 1.3μm band. *Journal of Lightwave Technology*, 19(3) :391, 2001.

[7] D. V. Gapontsev, S. V. Chernikov, and J. R. Taylor. Fiber raman amplifiers for broadband operation at 1.3 μm. *Optics Communications*, 166 :85, 1999.

[8] S. V. Chernikov, N. S. Platonov, D. V. Gapontsev, Do Ill Chang, M. J. Guy, and J. R. Taylor. Raman fiber laser operating at 1.24 μm. *Electronics Letters*, 34(7) :680, 1998.

[9] D. T. Schaafsma, L. B. Shaw, B. Cole, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal. Modeling of Dy^{3+}-doped GeAsSe glass 1.3 μm optical fiber amplifier. *IEEE Photonics Technology Letters*, 10(11) :1548, 1998.

[10] KunihikoIsshiki, Masao Kubota, Yusuke Kuze, Shoichiro Yamaguchi, Hiromitsu Watanabe, and Kumio Kasahara. 1.3-μm Pr-doped In-Ga-based fluoride fiber amplifiers pumped by grating-fiber-pigtailed 0.98-μm-band laser diodes with a detuned wavelength of 1 μm. *IEEE Photonics Technology Letters*, 10(8) :1112, 1998.

[11] Jean G. L. Jennen, Twan W. H. van Osch, and Dennis R. Simons. Comparaison between semiconductor and fibre optical amplifiers operating in the 1300 nm telecommunications window. *Proceedings IEEE third Symposium on Communications and Vehicular Technology*, page 191, 1995.

[12] Tomoki Sugawa and Yoshiaki Miyajima. Gain and output-saturation limit evaluation in Pr^{3+}-doped fluoride amplifier operating in the 1.3μm band. *IEEE Photonics Technology Letters*, 3(7) :616, 1991.

[13] Y. Miyajima, T. Sugawa, and Y. Fukasaku. 38.2dB amplification at 1.31μm and possibility of 0.98μm pumping in Pr^{3+}-doped fluoride fibre. *Electronics Letters*, 27(19) :1706, 1991.

[14] Tim Whitley, Richard Wyatt, Daryl Szebesta, Steve Davey, and John R. Williams. Quarter-watt output at 1.3μm from a praseodymium-doped fluoride fiber amplifier pumped with a diode-pumped Nd :YLF laser. *IEEE Photonics Technology Letters*, 4(4) :399, 1993.

[15] M. Potenza and T. Tambosso. Fiber amplifiers for the second telecommunication window : development and characterization. *CSELT-Technical Reports*, XXV(1) :139, 1997.

[16] T. Sugawa, Y. Miyajima, and T. Komukai. 10dB gain and high saturation power in a Nd^{3+}-doped fluorozirconate fibre amplifier. *Electronics Letters*, 26(24) :2042, 1990.

[17] M. Brierley, S. Carter, P. France, and J. E. Pedersen. Amplification in the 1300 nm telecommunications window in a Nd-doped fluoride fibre. *Electronics Letters*, 26(5) :329, 1990.

[18] G. M. Davis, I. Yokohama, S. Sudo, and K. Kubodera. 1.3μm Nd :YAG crystal fiber amplifiers. *IEEE Photonics Technology Letters*, 3(5) :459, 1991.

[19] E. Ishikawa, H. Aoki, T. Yamashita, and Y. Asahara. Laser emission and amplification at 1.3μmin neodynium-doped fluorophosphate fibres. *Electronics Letters*, 28(16) :1497, 1992.

[20] M. Øbro, J. E. Pedersen, and M. C. Brierley. Gain enhancement in Nd^{3+} doped ZBLAN fibre amplifier using mode coupling filter. *Electronics Letters*, 28(1) :99, 1992.

[21] Rui hua Cheng, Zhang hong Qi, Tie jiang Wu, and He fang Hu. Study of the amplification characteristics of Nd-doped fluoride glass fiber at 1.3μm wavelength. *Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 2996 :207, 1997.

[22] E. R. M. Taylor, B. N. Samson, M. Naftaly, A. Jha, and D. N. Payne. A 1300 nm Nd^{3+}-doped glass amplifier. In *ECOC'98*, Madrid, Spain, 1998.

[23] H. Lin, E. Y. B. Pun, L. H. Huang, and X. R. Liu. Optical and luminescence properties of Sm^{3+}-doped cadmiumm-aluminium-silicate glasses. *Applied Physics Letters*, 80(15) :2642, 2002.

[24] C. Serrano. *Caractérisation de couches minces de LaF_3 dopées néodyme élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Conception et réalisation de lasers guides d'ondes.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000.

[25] T. S. Lomheim and L. G. DeShazer. New procedure of determining neodynium fluorescence branching ratios as applied to 25 crystals and glass hosts. *Optics Communications*, 24(1) :89, 1978.

[26] M. Naftaly and A. Jha. Nd^{3+}-doped fluoroaluminate glasses for 1.3μm amplifier. *Journal of Applied Physics*, 87(5) :2098, 2000.

[27] M. Naftaly, A. Jha, and E. R. Taylor. Spectroscopic properties of Nd^{3+} in fluoroaluminate glasses for an efficient 1.3μm optical amplifier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256 & 257 :248, 1999.

[28] A. Jha, M. Naftaly, E. R. Taylor, B. N. Samson, D. Marchese, and D. N. Payne. 1310-1320 nm emission in Nd^{3+}-ion doped fluoroaluminate glasses. In *Conference on Infrared Glass Optical Fibers and their Applications, Proceeding SPIE vol. 3416*, Québec, Canada, 1998.

[29] S. Zemon, B. Pederden, G. Lambert, W. J. Miniscalco, B. T. Hall, R. C. Folweiler, B. A. Thompson, and L. J. Andrews. Excited-state-absoption cross section and amplifier modeling in the 1300-nm region for Nd-doped glasses. *IEEE Photonics Technology Letters*, 4(3) :244, 1992.

[30] J.-L. Adam, J.-L. Doualan, L. Griscom, S. Girard, and R. Moncorge. Excitated-state absorption at 1.3 μm in Nd^{3+}-doped fluoride and sulfide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257 :276, 1999.

[31] J. Furthner and A. Penzkofer. Emission spectra and cross-section spectra of neodymium laser glasses. *Optical and Quantum Electronics*, 24 :591, 1992.

[32] J. M. Jouanno. *Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.

[33] D. Jaque, J. Garcia Solé, A. Bernier, G. Boulon, and Z. D. Luo. Excited state absorption of pump and laser radiations in NYAB non-linear crystal operating at 1.3 μm for visible laser light generation. *European Physical Journal Applied Physics*, 10 :29, 2000.

[34] J. Capmany, D. Jacque, and J. Garcia Solé. Continuous wave laser radiation at 1314 and 1386 nm and infrared to red self-frequency doubling in nonlinear $LaBGeO_5$:Nd^{3+} crystal. *Applied Physics Letters*, 75(18) :2722, 1999.

[35] E. Lallier. *Lasers guides d'ondes dans le niobate de lithium dope néodyme.* Thèse de doctorat, Université de Paris-sud, 1992.

[36] A. Kaminskii. *Laser Crystals, their physics and properties.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, HongKong, 1990.

[37] T. Bhutta, A. M. Chardon, D. P. Shepherd, E. Daran, C. Serrano, and A. Moñoz-Yagüe. Low phonon energy, Nd :LaF_3 channel waveguide lasers fabricated by molecular beam epitaxy. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37(11) :1469, 2001.

[38] T. Georges. Amplificateurs optiques à fibre dopée centrés autour de 1300 nm : état de l'art. *Opto*, 69 :17, 1992.

[39] R. Di Muro, F. Di Pasquale, and P. Bayvel. Praseodymium-doped fibre amplifiers for WDM applications. In *Colloquium on WDM Technology and Applications*. IEEE, 1997.

[40] S. Q. Man, H. W. Liu, Y. H. Wong, E. Y. B. Pun, and P. S. Chung. Tellurite glasses for 1.3μm optical amplifiers. In *LEOS 98 ; 11th Annual Meeting IEEE Lasers and Electro Optics Society*. IEEE, 1998.

[41] M. Naftaly, A. Jha, and W. G. Jordan. 1.3 μm fluorescence quenching in Pr-doped glasses. *Journal of Applied Physics*, 84(4) :1800, 1998.

[42] R. S. Quimby and B. G. Aitken. Effect of population bottlenecking in Pr fiber amplifiers with low-phonon hosts. *IEEE Photonics Technology Letters*, 11(3) :313, 1999.

[43] R. S. Quimby, B. N. Samson, and B. G. Aiken. Recent developments in Pr amplifiers. In *OSA TOPS Optical Amplifiers and their Applications vol. 44*. Optical Society of America, 2001.

[44] M. A. Newhouse, R. F. Bartholomew, B. G. Aitken, L. J. Button, and N. F. Borrelli. Pr-doped mixed-halide glasses for 1300 nm amplification. *IEEE Photonics Technology Letters*, 6(2) :189, 1994.

[45] B. Dussardier, D. W. Hewak, B. N. Samson, H. J. Tate, J. Wang, and D. N. Payne. Pr^{3+}-doped Cs :Ga :S :Cl glass for efficient 1.3μm optical fibre amplifier. *Electronics Letters*, 31(3) :206, 1995.

[46] J. Y. Allain, M. Monerie, and H. Poignant. Energy transfer in Pr^{3+}/Yb^{3+}-doped fluorozirconate fibres. *Electronics Letters*, 27(13) :1012, 1991.

[47] P. Xie and T. R. Gosnell. Efficient sensitisation of praseodynium 1.31μm fluorescence by optically pumped ytterbium ions in ZBLAN glass. *Electronics Letters*, 31(3) :191, 1995.

[48] D. N. Payne, D. Hewak, and E. Taylor. Progress in the development of efficient 1.3μm fibre amplifiers. In *ECOC'98*, Madrid, Spain, 1998.

[49] P. Němec, B. Frumarová, M. Frumar, and J. Oswald. Optical properties of low-phonon-energy $Ge_{30}Ga_5Se_{65}$:Dy_2Se_3 chalcogenide glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 :1583, 2000.

[50] Y. Beom Shin, C. Kuk Yang, and J. Heo. Optimization of Dy^{3+}-doped Ge-Ga-As-S-CsBr glass composition and its 1.31 μm emmission properties. *Journal of Non-Cristalline Solids*, 298 :153, 2002.

[51] B. N. Samson, J. A. Medeiros Neto, R. I. Laming, and D. W. Hewak. Dysprosium doped Ga :La :S glass for an efficient optical fibre amplifier operating at 1.3μm. *Electronics Letters*, 30(19) :1617, 1994.

[52] R. H. Page, K. I. Schaffers, S. A. Payne, and W. F. Krupke. Dy-doped chlorides as gain media for 1.3 μm telecommunications amplifiers. *Journal of Lightwave Technology*, 15(5) :786, 1997.

[53] D. W. Hewak, B. N. Samaon, J. A. Medeiros Neto, R. I. Laming, and D. P. Payne. Emission at 1.3μm from dysprosium-doped Ga :La :S glass. *Electronics Letters*, 30(12) :968, 1994.

[54] J. S. Wilkinson and M. Hempstead. Advanced materials for fibre and waveguide amplifiers. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2 :194, 1997.

[55] T. T. Basiliev, V. B. Sigachev, M. E. Dorochenco, A. G. Papashvili, and V. V. Osiko. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} doped fluoride crystals in 1.3μm region. In *SPIE proceeding vol. 2498*.

[56] M. Øbro, B. Pedersen, A. Bjarklev, J. H. Povlsen, and J. E. Pedersen. Hyghly improved fibre amplifier for operation around 1300 nm. *Electronics Letters*, 27(5) :470, 1991.

[57] Michel J. F. Digonnet. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*. Marcel Dekker, Inc, Standford, California, 2001.

[58] J. Lucas, F. Smektala, and J. L. Adam. Fluorine in optics. *Journal of Fluorine Chemistry*, 114 :113, 2002.

[59] C. N. Afonso, J. M. Ballesteros, J. Gonzalo, G. C. Righini, and S. Pelli. Rear-earth doped glass waveguides prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 96–98 :760, 1996.

[60] F. Chen, X.-L. Wang, X.-S. Li, L.-L. Hu, Q.-M. Lu, K.-M. Wang, B.-R. Shi, and D.-Y. Shen. Ion-implanted waveguides in Nd^{3+}-doped silicate glass and Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped phosphate glass. *Applied Surface Science*, 193(1-4) :92, 2002.

[61] B. T. Stone and K. L. Bray. Fluorescence properties of Er^{3+}-doped sol–gel glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197 :136, 1996.

[62] M. Dejnaka, E. Snitzer, and R. E. Riman. Spectroscopic characterization of Eu^{3+}-doped inorganic and alkoxide sol–gel derived fluorozirconate glass and zirconium fluoride gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202 :23, 1996.

[63] A. J. Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26(4-5) :225, 2002.

[64] A. A. Kaminskii, E. L. Belokoneva, B. V. Mill, Y. V. Pisarevskii, S. E. Sarkisov, I. M. Silvestrova, A. V. Butashin, and G. G. Khodzhabagyan. Pure and Nd^{3+}-doped $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ single crystals, their structure, optical, spectral luminescence, electromechanical properties, and stimulated emission. *Physica Status Solidi A.*, 86 :345, 1984.

[65] A. Brenier, C. Tu, J. Li, Z. Zhu, and B. Wu. Spectroscopy, laser at 1.3 μm and self-frequency doubling in $GdAl_3(BO_3)_4$:Nd^{3+}. *Optics Communications*, 200 :355, 2001.

[66] C. Tu, Z. Zhu, J. Li, Y. Huang, B. Wu, M. Huang, and Z. Chen. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} :$Gd_{0.2}Y_{0.766}Al_3(\widehat{\text{extsc}}BO_3)_4$ laser crystal. *Optical Materials*, 27(2) :167, 2004.

[67] A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, S. E. Sarkisov, M. I. Timoshechkin, E. V. Zharikov, J. Bohm, P. Reiche, and D. Shultze. Growth, spectroscopic investigation, and some new stimulated emission data of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Nd^{3+} single crystals. *Physica Status Solidi A.*, 49(1) :305, 1978.

[68] K. Kurbanov, E. S. Dosmagambetov, R. Ehlert, D. Schultze, and A. A. Kaminskii. Crystal groth and spectroscopic properties of nd^{3+} ions in potassium bismuth niobate. *Physica Status Solidi A.*, 98 :K175, 1986.

[69] R. Moncorgé, B. Chambon, J. Y. Rivoire, N. Garnier, E. Descroix, P. Laporte, H. Guillet, S. Roy, J. Marechal, D. Pelenc, J. Doury, and P. Farge. Nd doped crystals for medical laser applications. *Optical Materials*, 8 :109, 1997.

[70] A. A. Kaminskii, Tran Ngoc, S. E. Sarkisov, V. N. Matrosov, and M. I. Timoshechkin. Growth, spectral and laser properties of $La_2Be_2O_5$:Nd^{3+} crystals in the $^4f_{3/2} \rightarrow ^4i_{11/2}$ and $^4f_{3/2} \rightarrow ^4i_{13/2}$ transitions. *Physica Status Solidi A.*, 59 :121, 1980.

[71] A. A. Kaminskii. Achievements in yhe field of physics and spectroscopy of activated laser crystals. *Physica Status Solidi A.*, 87 :11, 1985.

[72] A.A. Kaminskii, V. A. Timofeeva, A. B. Bykov, and S. E. Sarkisov. Luminescence and stimulated emission in the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ channels of Nd^{3+} ions in orthorombic $NaYGeO_4$ crystals. *Physica Status Solidi A.*, 83 :K165, 1984.

[73] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, A. V. Butashin, E. L. Belokoneva, and K. Kurbanov. Germanates with $NdAlGe_2O_7$-type structure. *Physica Status Solidi A.*, 703 :575, 1987.

[74] H. Shen, T. Lian, R. Zheng, Y. Zhou, G. Yu, C. Huang, H. Liao, and Z. Zheng. Measurement of the stimulated emission cross section for the $^4f_{3/2}$–$^4i_{13/2}$ transition of Nd^{3+} in $YAlO_3$ crystal. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 25(2) :144, 1989.

[75] H. Shen, Y. Zhou, R. Zheng, G. Yu, C. Huang, Z. Zheng, W. Zhang, W. Lin, and Q. Ye. Laser action of Nd^{3+} in $YAlO_3$ at 1300 nm. *Journal of Applied Physics*, 70(6) :3373, 1991.

[76] S. M. Stefanos, C. E. Bonner, C. Meegoda, W. J. Rodriguez, and G. B. Loutts. Energy levels and optical properties of neodymium-doped barium fluorapatite. *Journal of Applied Physics*, 88(4) :1935, 2000.

[77] L.E. Bausa, G. Lifante, E. Daran, and P. Pernas. CaF_2 :Er molecular beam epitaxial layers as optical waveguides. *Applied Physics Letters*, 68(23) :3242, 1996.

[78] R. Burkhalter, I. Dohnke, and J. Hulliger. Growing of bulk crystals and structuring waveguides of fluoride materials for laser applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 42 :1, 2001.

[79] R. Moosburger, G. Fischbeck, C. Kostrzawa, and K. Petermann. Digital optical switch based on 'oversized' polymer rib waveguides. *Electronics Letters*, 36(6) :544, 1996.

[80] C. F. Kane and R. R. Krchnavek. Benzocyclobutene optical waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, 7(5) :535, 1995.

[81] L. Eldada and L. W. Shacklette. Advanced in polymer integrated optics. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6(1) :54, 2000.

[82] W. H. Wong, J. Zhou, and E. Y. B. Pun. Low–loss polymeric optical waveguides using electron-beam direct writing. *Applied Physics Letters*, 78(15) :2110, 2001.

Sommaire

2.1 Bref historique des terres rares 41
2.2 Intérêt des terres rares en spectroscopie 43
2.3 Structure énergétique et transitions optiques 45
2.3.1 Hamiltonien de l'ion libre 45
2.3.2 Hamiltonien de l'ion dans le cristal 46
2.3.3 Caractérisation expérimentale du matériau 48
2.4 Polarisation de l'émission 52
2.4.1 Détermination des règles de sélection dipolaires électriques 53
2.4.2 Transitions dipolaires magnétiques 57
2.4.3 Transitions quadripolaires électriques 58
2.4.4 Étude expérimentale 58
2.4.5 Discussion sur les règles de sélection 64
2.5 Effet de la température sur les niveaux d'énergie 65
2.6 Influence de la concentration en néodyme 66
2.6.1 Intensité d'émission 66
2.6.2 Largeur des raies 67
2.6.3 Durée de vie du niveau $^4F_{3/2}$ 68
2.7 Puissance de pompe 71
2.8 Conclusion sur la spectroscopie 71

Chapitre 2

Spectroscopie de l'ion néodyme dans le LaF_3

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques spectroscopiques du LaF_3 dopé Nd^{3+}. Il débute par un historique des terres rares puis par une description générale de leurs intérêts pour réaliser des composants optiquement actifs. Nous continuerons ensuite par une étude de certains points pouvant avoir une importance pour l'amplificateur : la position des niveaux d'énergie et la longueur d'onde des transitions optiques, la polarisation de l'émission autour de 1,3 μm, l'effet de la température, l'influence de la concentration en ions et puissance de pompage. Nous n'aborderons pas certains points déjà étudiés au laboratoire et lors d'une précédente thèse [1] et déjà publiés [2–5] comme par exemple le calcul des sections efficaces d'émission et d'absorption, l'émission par up-conversion et l'influence du substrat.

L'esprit dans lequel ont été faites ces études est double :
- Tout d'abord comprendre les phénomènes physiques observés,
- Puis caractériser ce matériau et étudier l'influence que peuvent avoir ses paramètres sur l'amplificateur.

2.1 Bref historique des terres rares

En 1794 Gadolin signala une nouvelle terre (élément sous forme d'oxyde) dans un minerai provenant de la carrière d'Ytterby prés de Stockholm. Cette terre fut nommée yttria. Ce fut le point de départ de la découverte des terres rares. À la fin du XIXe siècle, on désigne sous ce vocable *Terres Rares* «un certain nombre de sesquioxydes difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques diffèrent extrêmement peu» [6]. Cette forte ressemblance chimique a rendu difficile la découverte et l'analyse des différentes terres rares qui ne sont possibles

que si l'on arrive à isoler et purifier suffisamment les différents éléments contenus dans un minerai. À ce titre, M.G. Urbain a écrit en 1900 : «Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances !» [7]. L'histoire de la découverte du néodyme est un exemple de ces difficultés.

En 1842, Mosander découvre un élément le didyme du grec $\delta\iota\delta\upsilon\mu o\iota$ qui signifie jumeau. Il a été nommé ainsi car il se trouve toujours en présence d'une autre terre rare soit le lanthane soit le cérium. Longtemps, le didyme fut considéré comme un élément unique auquel Zsciesche a attribué un poids atomique de 142 g/mol en 1869 [6]. Mendeleev a de son côté proposé une formule chimique pour l'oxyde de didyme : Di_2O_3. En 1878 M. Delafontaine émit l'hypothèse selon laquelle le didyme est probablement un mélange de plusieurs corps [8]. Et par la suite, du minerai dont est extrait ce didyme plusieurs éléments ont été isolés [9] :

- la samarskite (oxyde de samarium) par M. Lecoq de Boisbaudran,
- le decepium par Delafontaine qui s'est avéré être une fausse piste,
- Y_α et Y_β par Marignac qui seront identifiés comme étant le gadolinium et le samarium.

Enfin, en 1885, M. Auer de Welsbach décomposa le didyme exempt de samarium en néodyme et praséodyme. Néodyme signifiant nouveau jumeau (du grec $\nu\epsilon o$) et praséodyme jumeau vert ($\pi\rho\alpha\sigma\iota o\sigma$: vert) car les sels de praséodyme sont verts tandis que ceux de néodyme sont rouges. Par la suite, différentes hypothèses ont été émises selon lesquelles le néodyme et le praséodyme ne seraient pas des corps simples. Une décomposition du praséodyme en 3 éléments et du didyme en 9 autres éléments a même été proposée [7]. Ces exemples montrent les nombreuses fausses routes et les difficultés qui ont jalonné la découverte des terres rares. Elles sont dues aux moyens limités disponibles à l'époque pour faire ces études : la chimie et la spectroscopie à l'étincelle ou par absorption. Or les propriétés chimiques des terres rares sont très voisines et les spectres d'absorption et de fluorescence des terres rares sont complexes. Ils n'ont pu être réellement compris qu'avec l'avènement de la mécanique quantique.

En 1900 [7], le groupe des terres rares comprenait les lanthanides sans le promethium (découvert en 1945), l'europium (découvert en 1901), et le lutetium (découvert en 1907) mais avec l'yttrium, et le scandium qui sont dans la même colonne atomique que lanthane et le thorium, le premier actinide. La définition des terres rares a ensuite évolué dans la première moitié du XXe siècle. Avec l'avènement de la description quantique des atomes, une nouvelle définition des terres rares a vu le jour. On considère comme terre rare [10] les éléments caractérisés par le remplissage progressif des orbitales électroniques $4f$ et $5f$. Selon cette définition, utilisée par les spectroscopistes, les terres rares comprennent la série des lanthanides commençant par le cérium ($Z = 58$) et se terminant par le lutecium ($Z = 71$) ainsi que la série des actinides commençant par le thorium ($Z = 90$) et se terminant par le lawrencium ($Z = 103$). Les chimistes ajoutent le lanthane dans les lanthanides et l'actinium dans les actinides bien qu'ils ne possèdent pas d'électron $4f$ ni $5f$. L'yttrium et le scandium peuvent être aussi considérés comme terres rares. On a ainsi une définition des terres rares d'un point de vue chimique qui comprend les éléments de la colonne IIIA du tableau périodique, auxquels on ajoute les lanthanides et parfois les actinides.

Les terres rares ont de nombreuses utilisations industrielles [11] liées à leurs propriétés chimiques, optiques et nucléaires. Les utilisations optiques regroupent la coloration des verres et des céramiques ainsi que la fabrication de verres transparents à hauts indices comprenant du lanthane. Leurs propriétés de luminescence sont mises en œuvre dans des produits courants. Par exemple, les luminophores rouges des téléviseurs sont réalisés avec de l'oxysulphure d'yttrium activé par des ions europium et les manchons candoluminescents des lampes à gaz de camping sont faits de nitrates de cerium et de thorium qui se transforment en oxydes lors de la première utilisation. Ce fut, avec la pierre à briquet faite en alliage de fer et de mischmétal (un mélange de terres rares) la première application industrielle des terres rares mise au point en 1891. À tous ces exemples, il ne faut pas oublier d'ajouter l'utilisation des ions terres rares comme éléments actifs dans les lasers solides et les amplificateurs optiques.

Peu après l'obtention de l'effet laser par Maiman [12] en 1960 dans un cristal de rubis dopé au chrome, Sorokin et al. [13] ont obtenu en 1961 la première émission laser d'une terre rare en utilisant un cristal de CaF_2 dopé avec des ions samarium divalents Sm^{2+}. La même année, l'ion Nd^{3+} fut employé dans une matrice de $CaWO_4$ pour obtenir un laser à 4 niveaux et à faible seuil d'excitation par Johnson et Nassau [14]. Actuellement, le cristal YAG :Nd^{3+} est le matériau le plus utilisé pour réaliser des lasers solides en dehors des semiconducteurs. Ceci résulte de ses propriétés spectroscopiques et thermiques ainsi que de sa stabilité chimique.

2.2 Intérêt des terres rares en spectroscopie

L'intérêt que suscitent les propriétés spectroscopiques des terres rares est une conséquence de leur structure électronique. Les lanthanides ont la structure du xenon ($1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}\ 5s^2 5p^6$) à laquelle s'ajoute des électrons $4f$, $5d$ et $6s$. Ce qui veut dire que le remplissage de la couche $4f$ se fait alors que les couches externes $5d$ et $6s$ sont totalement ou partiellement remplies.

Le tableau 2.1 récapitule les configurations de l'atome neutre et celles de l'ion au degré III d'ionisation. Cet ion est obtenu à partir de l'atome en retirant les électrons externes $6s^2$ et un électron $4f$ ou $5d$. Le remplissage de la couche $4f$ de l'ion Ln^{3+} est alors régulier en fonction de la série, ce qui n'est pas le cas des atomes.

Les électrons $4f$, impliqués dans les transitions donnant lieu à une émission optique, ne sont donc pas les électrons de valence. De plus, comme le montre la figure 2.1, leur fonction d'onde est partiellement écrantée par les électrons $5s$ et $5p$. L'écrantage est dû à une contraction de la fonction d'onde des électrons $4f$ à partir du début de la série des lanthanides. Dans le lanthane, la fonction d'onde $4f$ est essentiellement en dehors de la structure du xenon, tandis que dans le néodyme, son maximum est à l'intérieur des fonctions $5s^2 5p^6$. Cette contraction des fonctions d'onde est causée par le développement d'un puits de potentiel près du noyau atomique et par l'écrantage imparfait des électrons $4f$ entre eux.

Élément	No. Atomique	Élément neutre [Xe]+	Ion Ln^{3+} [Xe]+
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$
Pr	59	$4f^3 6s^2$	$4f^2$
Nd	60	$4f^4 6s^2$	$4f^3$
Pm	61	$4f^5 6s^2$	$4f^4$
Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^5$
Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^6$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$
Tb	65	$4f^9 6s^2$	$4f^8$
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$
Er	68	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$

Tableau 2.1 *Configuration électronique des lanthanides neutres et des ions Ln^{3+}*

Lorsque l'on parcourt la série des lanthanides, on augmente la charge du noyau ainsi que le nombre d'électrons $4f$. Mais comme l'écrantage de cette charge n'est pas parfait, on va augmenter la contraction des fonctions d'ondes.

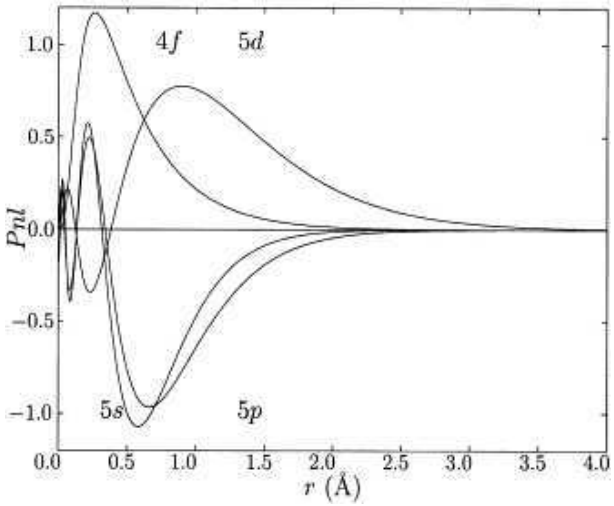


Figure 2.1 *Fonctions radiales P_{nl} de l'ion Pr^{3+} montrant l'écrantage de la configuration $4f$. La fonction $5s$ a été multipliée par -1. Source : [15]*

Ces propriétés électroniques particulières donnent aux lanthanides une faible sensibilité de leurs paramètres spectroscopiques (mis à part la probabilité d'émission) vis-à-vis de leur

environnement. Cela se traduit par une faible séparation des sous-niveaux d'énergie Stark ainsi qu'une faible différence du barycentre de ces sous-niveaux en fonction de la matrice hôte. Le couplage avec les phonons est aussi réduit et on obtient alors peu ou pas de transitions assistées par des phonons (pour des transitions inter–$4f$) et des durées de vie longues.

2.3 Structure énergétique et transitions optiques

Le but de ce chapitre est de décrire la structure énergétique de l'ion néodyme ainsi que les différentes transitions optiques possibles. Pour cela, nous commencerons par examiner les différentes interactions physiques qui conduisent à cette structure en étudiant l'Hamiltonien de l'ion libre puis celui de l'ion dans une matrice. Nous terminerons par une analyse des spectres obtenus expérimentalement.

2.3.1 Hamiltonien de l'ion libre

L'Hamiltonien H_l décrivant les électrons $4f$ de l'ion terre rare isolé de tout environement (ion libre) se décompose en plusieurs parties selon l'équation 2.1.

$$H_l = H_0 + H_{int} \tag{2.1}$$

Dans cette équation :
- H_0 est l'Hamiltonien à une particule décrivant les électrons selon le modèle hydrogénoïde,
- H_{int} regroupe les interactions entre les électrons.

Du fait de la faible séparation des niveaux d'énergie due au champ cristallin, la diagonalisation de l'Hamiltonien décrivant l'ion peut se faire en deux étapes. On calcule d'abord les niveaux en ne considérant que l'ion libre (sans interaction avec son environnement) puis on traite l'influence du champ cristallin comme une perturbation.

Selon les auteurs, différents termes ont été inclus dans H_{int} pour tenir compte de différents couplages. Crosswhite [16] a détaillé ces interactions et a montré que l'utilisation d'un Hamiltonien comprenant des opérateurs de rang élevé permet d'améliorer la précision des calculs des niveaux d'énergie. Voici l'Hamiltonien correspondant pour les configurations f^N :

$$\begin{aligned} H_{int} &= \sum_{k=0,2,4,6} F^k(nf,nf)f_k + \zeta_{4f}A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \\ &+ \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i + \sum_{h=0,2,4} m_h M^h + \sum_{u=2,4,6} p_u P^u \end{aligned} \tag{2.2}$$

Les deux premiers termes de l'équation 2.2 correspondent aux couplages électrostatiques et spin-orbite. Ils se décomposent chacun en une partie radiale composée des coefficients $F^k(nf,nf)$ et ζ_{4f} et une partie orbitale représentée par les opérateurs f_k et A_{SO}. Les

opérateurs angulaires peuvent être calculés dans une base de Russell-Saunders (SLJ) [10]. Par contre les coefficients radiaux sont le produit d'intégrales de Slater dont les valeurs précises sont difficiles à obtenir par un calcul ab initio. Habituellement, les coefficients $F^k(nf, nf)$, ζ_{4f}, α, β, γ, T^i, M^h et P^u sont considérés comme semi-empiriques et sont obtenus par ajustement entre les niveaux d'énergie calculés et expérimentaux.

Aux couplages électrostatiques et spins-orbites, différentes corrections sont apportées. Les corrections de couplage entre deux configurations sont en partie incluses dans les termes $F^k(nf, nf)$ et en partie prises en compte par l'expression $\alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7)$. $G(G_2)$ et $G(R_7)$ sont les valeurs propres des opérateurs de Casimir des groupes G_2 et R_7 et ont été tabulées par Wybourne [10]. Les interactions à trois particules sont exprimées par les termes $t_i T^i$, où t_i représente l'opérateur à trois particules. Les autres corrections magnétiques sont traitées par $m_h M^h$ et $p_u P^u$. Les M^h sont les intégrales de Marvin et représentent les corrections relativistes des couplages spin-spin et spin autres orbites. $p_u P^u$ correspond aux corrections spins-orbites corrélées aux interactions électrostatiques.

La séparation des niveaux due aux interactions électrostatiques et spins-orbites sont du même ordre de grandeur. On ne peut donc pas en toute rigueur traiter l'un comme une perturbation de l'autre mais il faut diagonaliser en une seule fois l'Hamiltonien en utilisant un schéma de couplage intermédiaire.

Les niveaux d'énergie ainsi obtenus sont désignés par les nombres quantiques de spin total S, d'orbitale totale L et de moment total J. La notation habituelle est la suivante : ${}^{2S+1}L_J$. L étant représenté par les lettres *S, P, D, F, G, H, I, ...*

2.3.2 Hamiltonien de l'ion dans le cristal

Lorsque l'ion terre rare se trouve plongé dans une matrice, il va subir l'influence de son champ cristallin. Comme les électrons $4f$ ne sont pas des électrons de valence et sont partiellement écrantés par les électrons des configurations $5s$ et $5p$, cette influence sera faible mais non négligeable. Les conséquences seront doubles :

- tout d'abord, une séparation des niveaux d'énergie par effet Stark,
- ensuite, une modification du centre de gravité des sous-niveaux ainsi créés.

Cette modification du centre de gravité est appelé «effet néphélauxétique». Elle est due à une modification des fonctions radiales par l'environnement de l'ion. Cet effet est contrôlé par le caractère covalent de la liaison entre l'ion et son ligand. Si la liaison a un caractère covalent prononcé, il y aura un déplacement des orbitales des électrons externes entraînant une modification de l'écrantage de la charge du noyau. Les électrons $4f$ ne verront alors pas la même charge effective, ce qui déplace tous les niveaux d'énergie. Ce phénomène est responsable du déplacement de la bande d'émission entre différentes matrices hôtes qui a été évoqué au chapitre 2. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement par Naftaly et al. [17] pour le cas du néodyme. Ils ont corrélé la longueur d'onde du maximum d'émission dans des verres avec leur indice de réfraction et le caractère covalent du verre. Ils ont ainsi

observé une augmentation de la longueur d'onde d'émission avec l'indice et avec la covalence des liaisons. Le LaF_3 ayant un caractère ionique supérieur à 90% [18], on obtient donc une longueur d'onde d'émission assez faible.

Les paramètres définis précédemment pour l'ion libre sont donc modifiés par la matrice dans laquelle est incorporée la terre rare [19]. Lors du calcul des niveaux d'énergie il faut les modifier pour qu'ils correspondent à l'environnement de l'ion [20]. Une fois ces paramètres définis, on peut calculer la séparation en sous-niveaux Stark.

L'Hamiltonien H décrivant les électrons $4f$ de l'ion terre rare dans une matrice est maintenant donné par l'équation 2.3. Dans cette équation, H_{cr} est l'Hamiltonien décrivant l'interaction entre l'ion et le cristal.

$$H = H_l + H_{cr} = H_0 + H_{int} + H_{cr} \tag{2.3}$$

Dans l'approximation de la théorie des perturbations au premier ordre, les écarts en énergie entre les sous-niveaux sont définis par les éléments de matrices 2.4 où $|f^N \alpha' S' L' J' J'_z\rangle$ et $\langle f^N \alpha S L J J_z|$ sont les fonctions d'onde de l'ion libre.

$$\langle f^N \alpha S L J J_z | \mathbf{H}_{cr} | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle \tag{2.4}$$

Ces fonctions d'onde sont développées dans la base des harmoniques sphériques Y_q^k. Il est alors commode de développer l'Hamiltonien décrivant le champ cristallin dans cette même base.

$$H_{cr} = \sum_{i,k,q} B_q^k \left[C_q^k\right]_i \tag{2.5}$$

$$C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_q^k \tag{2.6}$$

Les coefficients B_q^k sont les composantes du champ cristallin et les C_q^k sont les opérateurs tensoriels définis par l'équation 2.6. La sommation i se fait sur tous les électrons $4f$ de l'ion terre rare. Comme les fonctions d'ondes des électrons f^N sont paires, seuls les termes définis par k pair donneront des éléments de matrices 2.4 non nuls. De plus, pour les électrons f seul les termes $k \leq 6$ sont à considérer.

Le nombre de sous-niveaux Stark créés par ce champ peut ensuite être calculé en utilisant la théorie des groupes. L'Hamiltonien de l'ion libre est de symétrie sphérique, il est donc invariant dans les opérations du groupe de rotation R3. L'Hamiltonien du champ cristallin doit être invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel correspondant à l'environnement de l'ion, (ce qui restreindra le nombre de termes B_q^k non nuls). Le nombre de représentations irréductibles du groupe ponctuel dans la représentation de R3 donne le nombre de sous-niveaux Stark possibles. Pour des ions ayant un nombre impair d'électrons, et pour une symétrie plus faible que cubique, les niveaux caractérisés par le nombre orbital

total J se séparent en $J + 1/2$ niveaux qui sont deux fois dégénérés. Ainsi les niveaux $^4F_{3/2}$ et $^4I_{13/2}$ du néodyme dans le LaF_3 se séparent respectivement en 2 et 7 doublets.

Comme nous le constaterons par la suite, l'ion Nd^{3+} n'a qu'un site d'incorporation dans le LaF_3 et se place en substitution du lanthane. La détermination de la symétrie du LaF_3 a fait l'objet de nombreuses controverses mais est maintenant bien connue. Le LaF_3 adopte une structure trigonale [21] mais assez proche d'une structure hexagonale. La différence étant due à la position légèrement décalée de certains ions fluor. Le groupe ponctuel de l'ion Nd^{3+} est C_2 mais est voisin du groupe C_{2v}. En faisant une approximation encore plus importante, on peut aussi approcher ce groupe par D_{3h}. Aucun de ces groupes n'étant cubique, ils donneront le même nombre de niveaux. Des calculs effectués en utilisant la symétrie C_2 [22], C_{2v} [23, 24] ou D_{3h} [24, 25] ont donné des résultats avec une précision variant entre 20 cm^{-1} dans le pire des cas et inférieure à 10 cm^{-1} dans les meilleurs. Les calculs effectués dans une symétrie C_2 ou C_{2v} donnent des résultats plus proches des mesures expérimentales que ceux effectués dans la symétrie D_{3h} même si les Hamiltoniens utilisés par ces auteurs sont légèrement différents.

Le champ cristallin peut aussi avoir un autre effet qui est de mélanger les états ayant des nombres quantiques J différents. Le nombre J n'est alors plus un bon nombre quantique. En particulier dans le cas d'un nombre pair d'électrons, les nombres J et J_z ne sont pas de bons nombres quantiques. Pour identifier les états, il faut alors utiliser comme base la représentation irréductible du groupe ponctuel de symétrie qui reste unique et caractérise bien chaque état.

2.3.3 Caractérisation expérimentale du matériau

Le diagramme énergétique de l'ion Nd^{3+} est rappelé figure 2.2. Dans la suite de l'étude, nous nous focaliserons plus particulièrement sur l'absorption à partir du niveau fondamental vers les niveaux $^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$ et $^4F_{3/2}$ à 860 nm et 790 nm ainsi que sur les transitions à 1300 nm entre le niveau métastable $^4F_{3/2}$ et $^4I_{13/2}$.

Le dispositif expérimental permettant la caractérisation spectroscopique est présenté figure 2.3. La source est constituée d'un laser titane-saphir accordable pompé par un laser Argon. Le faisceau est ensuite injecté dans une fibre optique après filtrage de l'émission de l'Argon par le filtre F1. La fonction de la fibre est de permettre le transport de la pompe entre le laser et l'échantillon qui peuvent être éloignés. En sortie de fibre, le signal de pompe est focalisé sur l'échantillon à l'aide de la lentille L1 et d'un prisme de petite taille. La luminescence de l'échantillon est alors collimatée par la lentille L2 et focalisée sur l'entrée du monochromateur par la lentille L3. Le filtre F2 élimine le signal de pompe avant l'entrée du monochromateur. La détection est assurée par une photodiode GaInAs. Pour filtrer le bruit de mesure un hacheur optique, un pré-amplificateur et une détection synchrone ont été inclus dans la boucle de traitement du signal. Ce banc de mesure est piloté par un ordinateur qui a pour rôle de commander la rotation du réseau du monochromateur et le filtre de Lyot qui sélectionne la longueur d'onde d'émission du laser titane-saphir. Cet ordinateur permet aussi

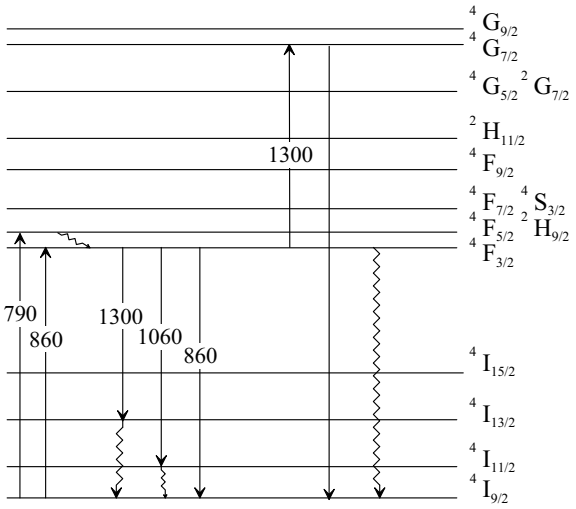


Figure 2.2 *Diagramme d'énergie simplifié de l'ion Nd^{3+}. Les longueurs d'ondes sont en nm.*

l'acquisition et le stockage des données provenant de la détection synchrone. L'échantillon est collé dans un cryostat qui permet de faire varier la température entre 25 K et plus de 300 K.

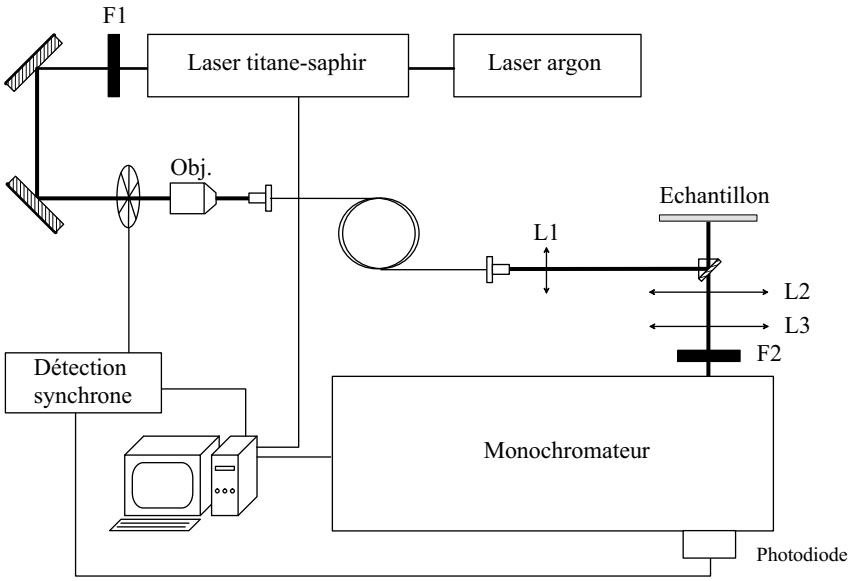


Figure 2.3 *Dispositif expérimental permettant l'étude spectroscopique.*

En utilisant ce banc, différents types de mesures vont être effectués :

- la photoluminescence qui consiste à exciter le matériau à une longueur d'onde fixe et analyser le signal réémis par l'échantillon,
- l'excitation de luminescence pour laquelle la longueur d'onde de détection est fixe mais

la longueur d'onde d'excitation varie.

– les durées de vie dans l'état excité peuvent être mesurées en remplaçant la détection synchrone par un oscilloscope.

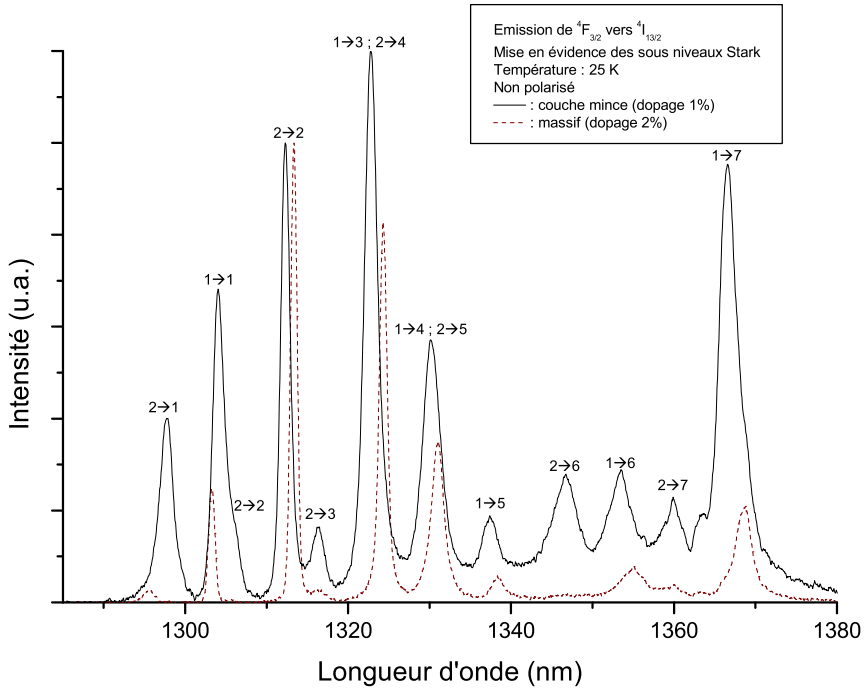


Figure 2.4 *Spectres d'émission du LaF_3 :Nd^{3+} en couche mince et en massif.*

Les spectres figure 2.4 représentent l'émission à 1,3 μm de deux échantillons de LaF_3 dopé Nd^{3+} : un cristal massif dopé à 2% et une couche mince dopée à 1%. Les couches minces sont réalisées par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de CaF_2 orienté (111). Plus de détail sur ces hétéro-épitaxies sont données dans le chapitre 3.2. Ces spectres sont réalisés à basse température (25 k). La longueur d'onde de pompe est 788 nm et correspond à un maximum du spectre d'excitation de la luminescence à 1,3 μm. Chaque pic a pu être identifié et associé à un sous niveau-Stark indiquant qu'il n'y a qu'un seul type de site d'incorporation du néodyme qui se place en substitution d'un ion La^{3+}. On observe cependant un décalage de longueur d'onde entre la couche mince et le matériau massif ainsi qu'une différence du rapport d'intensité entre les pics.

La largeur à mi-hauteur est aussi différente. Pour le pic à 1312 nm, elle est de 1,34 nm pour la couche mince et de 0,96 nm pour le matériau massif malgré que la concentration en ions Nd^{3+} soit supérieure dans le cristal massif. Une étude plus complète de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission à 1040 nm a été menée au LAAS [1, 5]. Les conclusions de cette étude ont permis un classement des matériaux selon cette largeur à mi-hauteur qui est plus faible dans le cristal massif, puis dans l'homoépitaxie LaF_3 :Nd^{3+}/LaF_3, dans l'hétéroépitaxie de LaF_3 :Nd^{3+} sur CaF_2 orienté (111) et enfin dans l'hétéroépitaxie de LaF_3 :Nd^{3+} sur CaF_2 orienté (110). Pour cette dernière orientation il a été observé deux sites d'incorporation de

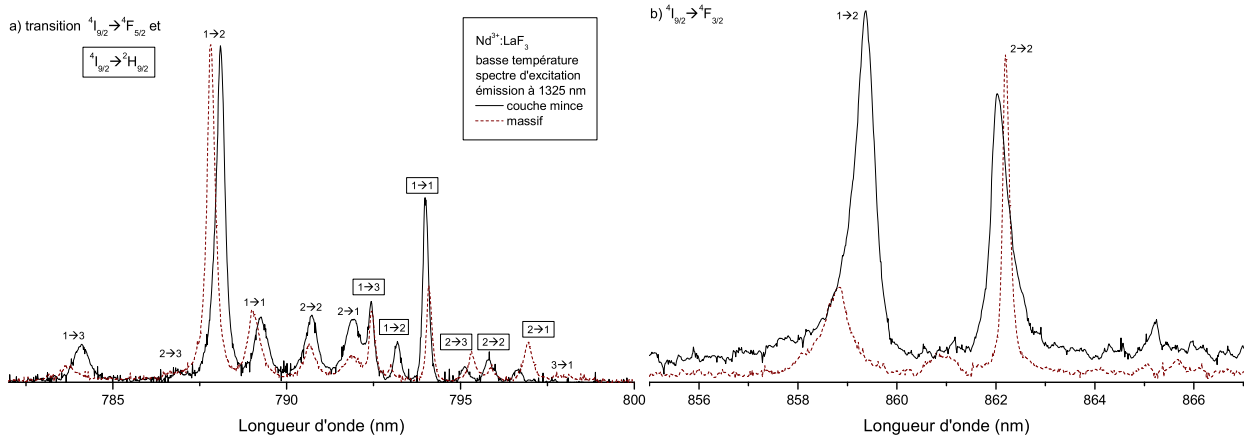


Figure 2.5 *Spectres d'excitation de la luminescence du LaF_3 :Nd^{3+} en couche mince et en massif.*

l'ion Nd^{3+}. De cette étude, on peut en déduire un classement selon l'hétérogénéité de l'environnement de l'ion et donc selon la qualité cristallographique, soit en partant de la meilleure : le cristal massif, l'homoépitaxie LaF_3 :Nd^{3+}/LaF_3, l'hétéroépitaxie LaF_3 :Nd^{3+}/CaF_2(111) et l'hétéroépitaxie LaF_3 :Nd^{3+}/CaF_2(110). La qualité cristallographique de l'hétéroépitaxie LaF_3 :Nd^{3+}/CaF_2(111) étant tout à fait correcte comme en témoignent les spectres des figures 2.4 et 2.5. C'est pourquoi, nous avons choisi cette orientation cristallographique pour le substrat de CaF_2.

L'exploitation conjointe des spectres d'émission à 1,3 μm (figure 2.4), et d'excitation de la fluorescence vers 790 nm et 860 nm (figure 2.5) ont permis de déterminer l'énergie des sous-niveaux Stark pour la couche mince et pour le matériau massif (tableau 2.2). Dans ce tableau sont aussi représentés les niveaux d'énergie mesurés par différents auteurs. Les différences entre toutes ces sources sont du même ordre de grandeur que celles observées entre la couche mince épitaxiée et le matériau massif et sont rarement supérieures à 10 cm^{-1}. Ce qui veut dire que la croissance par épitaxie par jets moléculaires d'une hétéro-structure de LaF_3 sur un substrat de CaF_2 orienté (111) n'induit pas une différence plus grande que celle induite par d'autres modes de croissance du matériau massif.

Dans cette étude, tous les niveaux n'ont pu être déterminés expérimentalement parce qu'ils ne sont pas assez peuplés. En effet à la température de caractérisation (25 K), KT vaut 17 cm^{-1}. Ce qui fait que seuls les deux premiers (et très peu le troisième) sous-niveaux du niveau $^4I_{9/2}$ sont peuplés. Une étude à plus haute température permettrait cette détermination.

En résumé, les spectres obtenus à basse température sont constitués de pics fins et bien définis indiquant une bonne qualité cristallographique. Les différences existant avec le matériau massif sont peu importantes et peuvent être reliées aux conditions d'élaboration.

Niveau	Sous-niveau	Massif[a]	Couche mince[a]	Massif [26]	Massif [20]	Massif [27]
$^2H_{9/2}$	5	-	-	12904	-	-
	4	-	-	12842	-	-
	3	12753	12758	12753	12755	-
	2	12690	12694	12694	12693	-
	1	12671	12674	12676	12675	-
						-
$^4F_{5/2}$	3	12620	12619	12622	12621	-
	2	12608	12610	12615	12613	-
	1	12593	12693	12696	12596	-
						-
$^4F_{3/2}$	2	11636	11644	-	11634	11637
	1	11601	11598	-	11592	11594
$^4I_{13/2}$	7	4283	4291	4279	4278	4277
	6	4212	4217	4206	4213	4213
	5	4123	4125	4121	4120	4119
	4	4082	4084	4078	4078	4077
	3	4040	4047	4039	4039	4039
	2	3980	3984	3982	3979	3973
	1	3931	3925	3921	3919	3919
$^4I_{9/2}$	5	-	-	500	-	502
	4	-	-	291	-	297
	3	-	-	139	-	140
	2	43	45	45	-	44
	1	0	0	0	-	0

Tableau 2.2 *Niveaux d'énergie de l'ion néodyme dans le LaF_3. ([a] travail présent)*

2.4 Polarisation de l'émission, étude théorique et expérimentale

Comme nous l'avons exprimé au chapitre 1.1.4, la polarisation de la luminescence de l'ion Nd^{3+} a une importance pour le fonctionnement de l'amplificateur. Or, l'émission du LaF_3 :Nd^{3+} est polarisée. Dans ce chapitre, nous nous attacherons à étudier l'origine de

cette polarisation, nous caractériserons la polarisation de l'émission de l'ion Nd^{3+} dans un cristal massif de LaF_3 et dans une couche mince et finalement, nous discuterons de l'accord entre les études théoriques et expérimentales.

Les règles de sélection de l'émission polarisée sont obtenues en analysant l'intensité d'émission entre deux niveaux d'énergie. Dans un premier temps, nous exposerons donc la théorie de Judd-Ofelt qui permet de calculer l'intensité d'émission entre deux niveaux de l'ion terre rare, puis de ce résultat théorique, nous déduirons les règles de sélection en fonction de la polarisation.

L'intensité d'émission entre un niveau d'énergie initial in et final fi est calculée par l'équation 2.7. Le niveau d'énergie initial est défini par une combinaison linéaire d'états : αJ_z et final par $\alpha' J'_z$. α représente ici les nombres quantiques, en plus de J_z, nécessaires à identifier l'état.

$$\begin{aligned} I(in, fi) &= N(in)hc\sigma\mathcal{A}(in, fi) && (2.7)\\ &= N(\alpha J_z)hc\sigma \sum_{J_z, J_{z'}} \mathcal{A}(\alpha J_z, \alpha' J'_z) && (2.8) \end{aligned}$$

$N(\alpha J_z)$ est la densité d'ions dans l'état αJ_z, σ est le nombre d'onde et $\mathcal{A}(\alpha J_z, \alpha' J'_z)$ est la probabilité de transition spontanée entre les deux états définie par l'équation 2.9. $\mathbf{J}_z$ est la projection de l'opérateur moment total $\mathbf{J}$ sur l'axe principal cristallographique qui est choisi comme étant l'axe z. J_z est le nombre quantique correspondant.

$$\mathcal{A}(\alpha J_z, \alpha' J'_z) = \frac{64\pi^4\sigma^3}{3h} \left|\langle \alpha J_z | \mathbf{O} | \alpha' J'_z \rangle\right|^2 \tag{2.9}$$

$\mathbf{O}$ est soit l'opérateur dipolaire électrique, soit l'opérateur quadripolaire électrique ou soit l'opérateur dipolaire magnétique selon le type de transition envisagé. Pour déterminer l'intensité d'émission et donc les règles de transitions, il faut donc évaluer cet opérateur.

2.4.1 Détermination des règles de sélection dipolaires électriques

Probabilité de transition dipolaire électrique–théorie de Judd-Ofelt

L'opérateur dipolaire électrique $\mathbf{P}$ est développé sous forme de tenseurs :

$$\mathbf{P}_\rho = -e \sum_i r_i \left(\mathbf{C}^1_\rho\right)_i \tag{2.10}$$

Le terme $\mathbf{P}_{\rho=0}$ correspond à la composante z et donc à une émission polarisée π tandis que les termes $\mathbf{P}_{\rho=\pm1}$ donnent les composantes $x \pm \imath y$. Comme le LaF_3 est un cristal uniaxe, les directions x et y sont équivalentes et la polarisation σ est définie par la somme des termes $\mathbf{P}_{\rho=1}$ et $\mathbf{P}_{\rho=-1}$.

Les fonctions d'ondes $|\alpha J_z\rangle$ des électrons $4f$ ont la même parité et comme $\mathbf{P}$ est impair ($\mathbf{P}(-r_i) = -\mathbf{P}(r_i)$), on en déduit que :

$$\langle \alpha J_z|\mathbf{P}|\alpha' J'_z\rangle = 0 \tag{2.11}$$

Cette conclusion correspond à la règle de Laporte qui interdit toute transition dipolaire électrique entre états de même nombre quantique orbital l. Comme l'ont montré Judd et Ofelt dans leur théorie [28, 29], cette règle est contournée par le couplage entre configurations de parité opposée.

Les deux états $\langle \alpha J_z|$ et $|\alpha' J'_z\rangle$ qui appartiennent à la configuration $4f^N$ vont être couplés à des états $|\kappa\rangle$ appartenant aux configurations $4f^{N-1}n'l'$ ou $n''l''^{4l'+1}4f^{N+1}$ par le champ cristallin pour donner deux états de parité mixte $\langle A|$ et $|B\rangle$ tels que :

$$\langle A| = \langle \alpha J_z| - \sum_\kappa \frac{\langle \alpha J_z|\mathbf{H}_{cr}|\kappa\rangle\langle\kappa|}{E(\alpha J_z) - E(\kappa)} \tag{2.12}$$

$$|B\rangle = |\alpha' J'_z\rangle - \sum_\kappa \frac{|\kappa\rangle\langle\kappa|\mathbf{H}_{cr}|\alpha' J'_z\rangle}{E(\alpha' J'_z) - E(\kappa)} \tag{2.13}$$

Pour calculer la probabilité de transition, il faut maintenant résoudre l'équation 2.14 dans laquelle les éléments nuls n'ont pas été représentés. La sommation se fait sur tous les états perturbateurs.

$$\langle A|\mathbf{P}_\rho|B\rangle = -\sum_\kappa \frac{\langle \alpha J_z|\mathbf{H}_{cr}|\kappa\rangle\langle\kappa|\mathbf{P}_\rho|\alpha' J'_z\rangle}{E(\alpha J_z) - E(\kappa)} - \sum_\kappa \frac{\langle \alpha J_z|\mathbf{P}_\rho|\kappa\rangle\langle\kappa|\mathbf{H}_{cr}|\alpha' J'_z\rangle}{E(\alpha' J'_z) - E(\kappa)} \tag{2.14}$$

Ce calcul a été fait par Judd et Ofelt et le résultat est présenté dans l'équation 2.15 sous la forme définie par Wybourne [10]. Les paramètres A_q^k utilisés par Judd ont été remplacés par les B_q^k déjà présentés qui sont les paramètres les plus couramment utilisés dans la littérature pour calculer les niveaux d'énergie. Ce remplacement a pour conséquence de supprimer l'intégrale radiale d'ordre k : $\langle nl|r^k|n'l'\rangle$. Pour que l'élément de matrice $\langle \alpha J_z|\mathbf{H}_{cr}|\kappa\rangle$ ne soit pas nul, il faut que $\mathbf{H}_{cr}$ soit impair. Seuls les B_q^k ayant une valeur de k impaire ont donc une importance dans le calcul de l'intensité d'émission.

$$\langle A|\mathbf{P}_\rho|B\rangle = \sum_{\lambda,q} Y(\lambda,q,\rho)\langle l^N \alpha SLJJ_z|\mathbf{U}^\lambda_{\rho+q}|l^N \alpha S'L'J'J'_z\rangle \tag{2.15}$$

Avec

$$\begin{aligned} Y(\lambda,q,\rho) &= -\tfrac{2}{\Delta E(n'l')}\textstyle\sum_k \quad (-1)^{\rho+q}(2\lambda+1)\begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ \rho & -(\rho+q) & q \end{pmatrix}\begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ 1 & k & l' \end{Bmatrix} \\ &\quad \times\langle l\|\mathbf{C}^1\|l'\rangle\langle l'\|\mathbf{C}^k\|l\rangle B_q^k e\langle nl|r|n'l'\rangle \end{aligned} \tag{2.16}$$

Les éléments de matrice des opérateurs tensoriels $\mathbf{C}^k$ et $\mathbf{U}^{\lambda}_{\rho+q}$ sont explicités dans les équations 2.17 et 2.18. Le symbole $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ est le symbole 3–j associé aux coefficients de Clebsch-Gordon définissant le couplage entre deux moments angulaires, $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{Bmatrix}$ est le symbole 6–j associé au couplage de trois moments angulaires.

$$\langle l \| \mathbf{C}^k \| l' \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

$$\begin{aligned} \langle l^N \alpha SLJJ_z | \mathbf{U}^{\lambda}_{\rho+q} | l^N \alpha S'L'J'J'_z \rangle &= \delta(S,S')(-1)^{(J-J_z)} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -J_z & \rho+q & J'_z \end{pmatrix} \\ &\quad \times \langle l^N \alpha SLJ | \mathbf{U}^{\lambda} | l^N \alpha SL'J' \rangle \end{aligned} \tag{2.18}$$

$$\begin{aligned} \langle l^N \alpha SLJ | \mathbf{U}^{\lambda} | l^N \alpha SL'J' \rangle &= (-1)^{S+\lambda+J+L'} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & \lambda \end{Bmatrix} \\ &\quad \times \langle l^N \alpha SL | \mathbf{U}^{\lambda} | l^N \alpha SL' \rangle \end{aligned} \tag{2.19}$$

Les éléments de matrice $\langle l^N \alpha SL | \mathbf{U}^{\lambda} | l^N \alpha SL' \rangle$ ont été tabulés par Judd [30] pour les configurations $4f$. L'approximation faite par Judd et Ofelt consiste à considérer que les configurations $4f^{N-1}n'l'$ ou $n''l''^{4l'+1}4f^{N+1}$ sont complètement dégénérées et donc que $E(\kappa)$ est une constante. Ils considèrent aussi que la différence entre les niveaux αJ_z et $\alpha' J'_z$ est faible comparée avec $E(\kappa)$. Les dénominateurs $E(\alpha J_z) - E(\kappa)$ sont donc remplacés par la différence d'énergie moyenne entre $4f^{N-1}n'l'$ ou $n''l''^{4l'+1}4f^{N+1}$ et αJ_z qui est appelée $\Delta E(n'l')$. L'utilisation d'un tel dénominateur commun permet de calculer la sommation sur tous les états perturbateurs.

Les équations présentées ici correspondent à des configurations perturbatrices de type $4f^{N-1}n'l'$. Mais celles correspondant aux configurations $n''l''^{4l'+1}4f^{N+1}$ ne diffèrent que d'un facteur de phase. Judd a fait la remarque que pour les configurations $n''l''^{4l'+1}4f^{N+1}$ l'énergie $\Delta E(n''l'')$ nécessaire pour retirer un électron de la couche interne $n''l''$ est très importante et que l'intégrale radiale $\langle nl|r|n''l'' \rangle$ doit être faible. Ce qui fait que les configurations perturbatrices de type $n''l''^{4l'+1}4f^{N+1}$ n'ont que très peu d'influence et peuvent être négligées.

Les configurations $4f^{N-1}n'l'$ qui peuvent intervenir sont les configurations $4f^{N-1}5d$ ou $4f^{N-1}5g$. Les configurations de type ng sont souvent négligées mais certains auteurs [31, 32] ont montré que leur influence peut être plus importante que ne le prévoient les calculs effectués sur l'ion libre. Cette influence est difficile à quantifier à cause de la forte interaction qu'il peut y avoir entre ces configurations et les ligands de l'ion.

Maintenant que nous avons explicité la fonction décrivant l'intensité d'émission et ses différents termes, en cherchant les conditions dans lesquelles cette fonction s'annule nous déterminerons les règles de sélection.

Analyse des règles de sélection

Les règles de sélection sont la conséquence des symboles 3–j et 6–j des équations 2.16 à 2.19 ainsi que de l'annulation de certains paramètres B_q^k liée à la symétrie du champ cristallin entourant l'ion terre rare. Examinons d'abord ces dernières règles.

Le groupe ponctuel de symétrie correspondant à l'environnement de l'ion Nd^{3+} est C_2 mais peut être approché par C_{2v} ou D_{3h}. Le détail du calcul des règles est présenté en annexe A. En résumé la condition pour avoir B_q^k non nul, pour le groupe C_2, est que q soit pair quel que soit k. Pour C_{2v}, on a en plus B_q^k réel. Pour D_{3h}, il faut que q soit multiple de ± 3 et que $(k+q)$ soit pair. Pour la symétrie D_{3h} les valeurs de B_q^k sont aussi réelles.

Examinons maintenant les règles de sélection liées aux symboles 3–j et 6–j des équations 2.15 à 2.19. Les détails relatifs aux propriétés de ces symboles ont été extraits de l'ouvrage référencé [33].

Le symbole 3–j $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ est non nul si :
- chaque m est la projection du nombre j correspondant ($m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j$)
- les nombres j_1, j_2, j_3 respectent la condition triangulaire : $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq |j_1 + j_2|$
- $m_1 + m_2 + m_3 = 0$

Quant au symbole 6–j $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}$, il est non nul si la condition triangulaire est respectée pour les nombres j_1, j_2, j_3 ; j_1, j_5, j_6 ; j_4, j_2, j_6 et j_4, j_5, j_3.

Les règles de sélection sont résumées dans le tableau 2.3. Il faut rajouter à ces règles une possible nullité de $\langle l^N \alpha SL | \mathbf{U}^\lambda | l^N \alpha SL' \rangle$. Les règles sur L et S peuvent être éventuellement remises en cause par un schéma de couplage intermédiaire si L et S ne sont plus de bons nombres quantiques. Par exemple l'absorption entre les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^2H_{9/2}$ est observable alors qu'elle est interdite par les règles de sélection des transitions électriques et magnétiques. Mais comme les niveaux $^2H_{9/2}$ et $^4F_{5/2}$ sont proches, il y a un couplage entre ces niveaux. L'état propre est alors une combinaison de différents états SL [34] et la transition devient possible. De la même manière, les règles sur J peuvent être cassées par un couplage entre différents états J induit par le champ cristallin.

Équation 2.16	Équation 2.17	Équation 2.18	Équation 2.19
$\lvert k-\lambda\rvert \leq k \leq 1+\lambda$	$\lvert l-k\rvert \leq l' \leq l+k$	$\lvert J-\lambda\rvert \leq J' \leq J+\lambda$	$\lvert L-L'\rvert \leq \lambda \leq L+L'$
$0 \leq \lambda \leq 2l$		$\rho + q = J'_z - J_z$	$\lvert J-J'\rvert \leq \lambda \leq J+J'$
$\lvert l-k\rvert \leq l' \leq l+k$		$-\lambda \leq \rho + q \leq \lambda$	$\lvert J'-L'\rvert \leq S \leq J'+L'$
$\lvert 1-l\rvert \leq l' \leq 1+l$		$\Delta S = 0$	
$\lvert 1-k\rvert \leq \lambda \leq 1+k$			

Tableau 2.3 *Règles de sélection extraites des différentes équations.*

Méthode d'examen des règles de sélection

Les règles du tableau peuvent être examinées de manière plus explicite selon la méthode qui suit. Tout d'abord, on nomme les états qui correspondent aux niveaux de la transition en utilisant la base de Russell-Saunders SLJ. On examine si les règles suivantes ne sont pas violées : $\Delta S = 0$, $l - l' = \pm 1$, $\Delta L \leq 2l$, $\Delta J \leq 2l$. On cherche ensuite les valeurs de λ compatibles avec les règles qui suivent : λ est pair, supérieur au maximum de ΔL et ΔJ et inférieur au minimum de $L + L'$, $J + J'$ et $2l$ ainsi que $\langle l^N \alpha SL | \mathbf{U}^\lambda | l^N \alpha SL' \rangle \neq 0$. Pour chaque λ on examine les valeurs de k compatibles avec $k - \lambda = \pm 1$, et $|l - k| \leq l' \leq l + k$. On cherche enfin les valeurs de $q + \rho$ possibles tel que : $\rho + q = J'_z - J_z$ et $-\lambda \leq \rho + q \leq \lambda$. Et on examine si les B^k_q ne s'annulent pas à cause de la symétrie.

2.4.2 Transitions dipolaires magnétiques

Maintenant que les règles de transition dipolaire électrique ont été déterminées, intéressons-nous aux transitions magnétiques. Dans la plupart des matériaux ces transitions ont une force d'oscillateur assez faible et sont négligeables par rapport aux transitions dipolaires électriques. Dans les terres rares, comme les transitions dipolaires électriques inter $4f$ ne sont possibles que grâce à un couplage avec les configurations externes, elles sont peu intenses. Les transitions dipolaires magnétiques peuvent alors avoir une intensité comparable aux transitions dipolaires électriques.

L'opérateur dipolaire magnétique $\mathbf{D}$ est :

$$\mathbf{D}^1_\rho = \frac{e}{2m}(L^1_\rho + gS^1_\rho) \tag{2.20}$$

Cette fois-ci, comme l'opérateur est pair, il n'y a pas besoin de couplage avec des configurations externes, et on peut directement écrire [29] :

$$\langle f^N \alpha SLJJ_z | \mathbf{D}^1_\rho | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle = \delta(\alpha, \alpha')\delta(L, L')\delta(S, S')\imath(-1)^{J-J_z}\mathcal{M} \tag{2.21}$$

Avec

$$\mathcal{M} = g(SLJ)[J(J+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -J_z & \rho & J'_z \end{pmatrix} \text{ pour } J' = J, \tag{2.22}$$

$$\mathcal{M} = ([(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2])^{1/2} \begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ -J_z & \rho & J'_z \end{pmatrix} \text{ pour } J' = J-1, \tag{2.23}$$

$g(SLJ)$ est le facteur de Landé qui peut être exprimé par :

$$g(SLJ) = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{2.24}$$

Les règles de transition sont donc $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$ $\Delta J = 0; \pm 1$ (mais pas $0 \rightarrow 0$ et $\rho = J_z - J'_z$). Comme pour les transitions dipolaires électriques, en présence d'un schéma de couplage intermédiaire, des états ayant des couples LS différents peuvent être mélangés et ainsi casser les règles précédentes.

Les composantes $\rho = 0$ ont un champ magnétique selon l'axe z, par conséquent un champ électrique perpendiculaire à cet axe. Elles sont donc polarisées σ. Les composantes $\rho = \pm 1$ donnent une polarisation π ou σ selon la direction de propagation.

2.4.3 Transitions quadripolaires électriques

Les transitions quadripolaires électriques ont une intensité du même ordre de grandeur que les transitions dipolaires magnétiques [35]. Et, comme pour les transitions dipolaires magnétiques, l'opérateur quadripolaire électrique est pair. Par conséquent, leur intensité de transition dans les terres rares peut être comparable à celles des transitions dipolaires électriques. On ne peut donc pas ignorer l'influence de ces transitions sans examiner leurs règles de sélection. Elles sont possibles [36] si $\Delta J = 0; \pm 1; \pm 2$ (mais pas $0 \rightarrow 0$, $1/2 \rightarrow 1/2$ et $0 \rightarrow 1$). Pour la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4 I_{13/2}$ ΔJ vaut 5. Ce type de transition n'est donc pas possible et n'intervient pas dans les règles de polarisation, sauf si J n'est pas un bon nombre quantique.

2.4.4 Étude expérimentale

L'étude de la polarisation d'émission est difficile à mener sur une couche mince car l'axe de croissance est l'axe principal optique. Pour obtenir un spectre polarisé, il faut donc observer l'émission dans une direction perpendiculaire à la couche, ce qui ne peut se faire qu'en configuration guidée. Or l'étude en configuration guidée n'est pas possible à basse température avec le matériel expérimental disponible au laboratoire. Les mesures de polarisation à basse température sont donc faites sur un échantillon massif et une comparaison avec la couche mince est faite à température ambiante.

Polarisation de la pompe

Des spectres ont été réalisés sur l'échantillon massif avec un vecteur d'onde perpendiculaire à l'axe de croissance et avec différentes polarisations de la pompe. Ils montrent une émission parfaitement superposable dans les deux polarisations et ce autant à basse température qu'à température ambiante (figure 2.6).

Cette absence d'influence de la polarisation de la pompe est due au fait que l'émission ne se fait pas à partir du niveau de pompe mais à partir du niveau métastable. Donc même si certains sous-niveaux Stark de $^5\mathrm{F}_{3/2}$ sont privilégiés par une certaine polarisation de la pompe, cela n'aura pas d'influence sur le spectre d'émission.

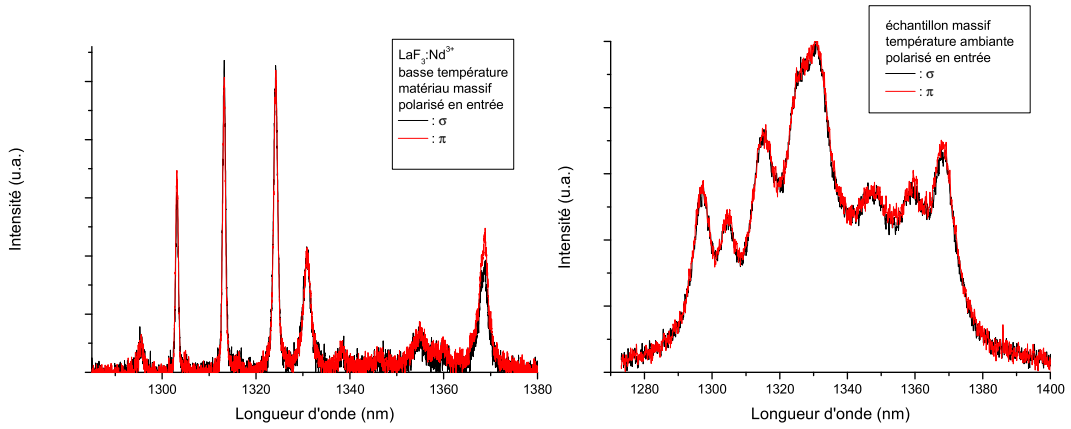


Figure 2.6 *Influence de la polarisation de la pompe.*

Il était important de vérifier cette hypothèse pour pouvoir supprimer la polarisation de la pompe comme cause possible de la polarisation de la luminescence.

Nature des transitions observées

Les spectres d'émission entre les niveaux $^4F_{3/2}$ et $^4I_{13/2}$ sont présentés figure 2.7 pour différents états de polarisation. Avant d'essayer d'interpréter les règles de sélection, il n'est pas inutile de déterminer si l'on est en présence de transitions dipolaires électriques ou magnétiques. Pour cela, il existe une méthode simple [10] qui consiste à comparer les spectres réalisés avec un vecteur d'onde perpendiculaire et parallèle à l'axe optique. Dans le cas d'un vecteur d'onde parallèle à l'axe cristallin principal et sans filtre polarisant, les vecteurs champs électriques et magnétiques sont perpendiculaires à l'axe cristallin. Tandis que pour un vecteur d'onde perpendiculaire à l'axe principal, selon la polarisation π, seul le champ magnétique est perpendiculaire (le champ électrique étant parallèle), et selon la polarisation σ, seul le champ électrique est perpendiculaire (le champ magnétique étant parallèle). Si l'on est en présence de transitions électriques, le spectre observé avec un vecteur d'onde parallèle à l'axe cristallin coïncide avec celui observé perpendiculairement en polarisation σ tandis que pour une transition magnétique, il coïncide avec la polarisation π.

Sur les spectres de la figure 2.7, le spectre observé avec un vecteur d'onde parallèle à l'axe principal est superposable à celui de la polarisation σ . On est donc en présence de transitions dipolaires électriques. Ce résultat est en accord avec les règles de transitions dipolaires magnétiques qui sont interdites car $\Delta L = 3$ et $\Delta J = 5$.

Les transitions observées étant des transitions dipolaires électriques, examinons maintenant si les règles de transition théoriques sont en accord avec l'observation.

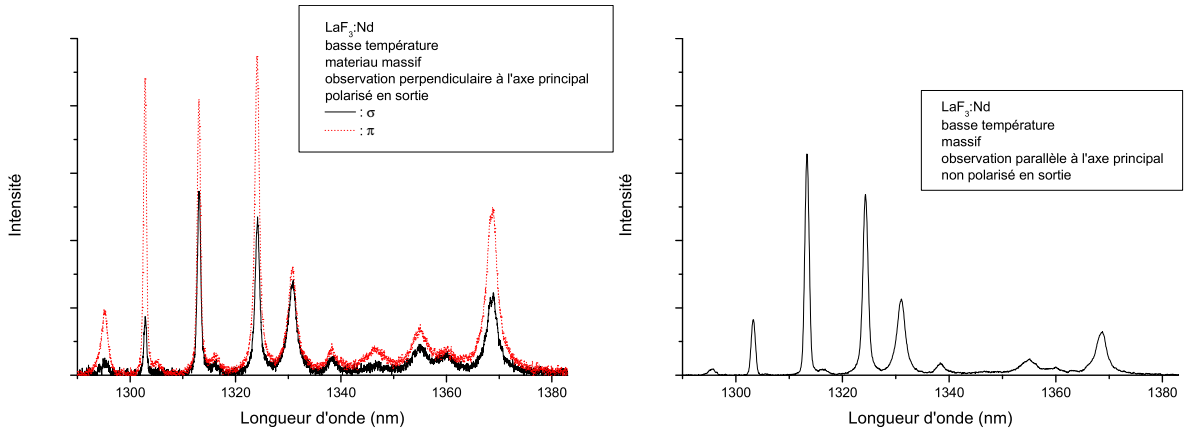


Figure 2.7 *Spectres d'émissions polarisés, observés perpendiculaire et parallèle à l'axe optique.*

Polarisation de l'émission du matériau massif

En négligeant tous les couplages entre configurations $4f$, les nombres L, S, J, J_z restent de bons nombres quantiques [10]. Les règles de transition correspondant à $\Delta L, \Delta S$ et ΔJ sont respectées. Les configurations perturbatrices peuvent être $5d$ ou $5g$. La seule valeur de λ possible est donc 6. Ce qui donne $k = 5$ pour $5d$ et $k = 5; 7$ pour $5g$. Les valeurs de $q + \rho$ possibles pour chaque transition sont données dans le tableau 2.4.

J_z \ J'_z	$\pm 13/2$	$\pm 9/2$	$\pm 5/2$	$\pm 3/2$	$\pm 7/2$	$\pm 11/2$
$\pm 1/2$	± 6	$\pm 4, \pm 5$	± 3	$\pm 1, \pm 2$	$\pm 3, \pm 4$	$\pm 5, \pm 6$
$\pm 3/2$	± 5	$\pm 3, \pm 6$	$\pm 1, \pm 4$	$0, \pm 3$	$\pm 2, \pm 5$	± 4

Tableau 2.4 *Valeurs possibles de $q + \rho$.*

Si l'on considère le site de symétrie D_{3h}, pour que la transition soit possible, il faut $(k+q)$ pair, soit q impair et q multiple de ± 3 (voir annexe A). Ce qui fait que les seules valeurs de q possibles sont ± 3. Et donc $q + \rho$ peut avoir comme valeur $\pm 2, \pm 3, \pm 4$. Ce qui revient à dire que les transitions vers les niveaux $J'_z = \pm 13/2$ sont interdites. Or elles sont visibles et assez intenses. Toutes les transitions pour lesquelles on n'a pas deux valeurs de $\rho + q$ correspondant l'une à $\rho = 0$ et l'autre à $\rho = \pm 1$ interdisent l'une des polarisations. Or on n'observe pas une telle polarisation des spectres. La position de l'ion Nd^{3+} dans un site D_{3h} n'est donc pas compatible avec ces règles de transitions.

Les règles de transitions pour les symétries C_2 et C_{2v} sont équivalentes : il faut que q soit pair. Dans le tableau 2.4 la plupart des transitions permettent quatre valeurs de $q + \rho$, deux paires et deux impaires, dans ce cas on peut avoir $\rho = 0$ et $\rho = \pm 1$. Pour ces transitions, les deux polarisations π et σ sont permises. Le fait qu'elles soit permises n'indique pas qu'elles auront la même intensité. On peut avoir une transition permise avec une intensité très faible

voire nulle si la composante du champ cristallin ou le symbole 3–j a une valeur faible. C'est ce qui se passe dans le cas de la transition $[J_z = -1/2] \rightarrow [J'_z = -5/2]$ où

$$\begin{pmatrix} 3/2 & 6 & 13/2 \\ 1/2 & 2 & -5/2 \end{pmatrix} = 0.$$

Pour les transitions $[J_z = \pm 1/2] \rightarrow [J'_z = \pm 13/2]$ et $[J_z = \pm 3/2] \rightarrow [J'_z = \pm 11/2]$ $q + \rho$ est pair. Seul la valeur de $\rho = 0$ est possible, on a donc une transition polarisée π. Tandis que pour les transitions $[J_z = \pm 3/2] \rightarrow [J'_z = \pm 13/2]$ et $[J_z = \pm 1/2] \rightarrow [J'_z = \pm 5/2]$, $q + \rho$ est impair et donc la seule polarisation permise est σ.

Ces règles de transition sont en partie en contradiction avec les spectres de la figure 2.7. Elles décrivent bien la plus grande partie du spectre d'émission pour lequel il n'y a pas de transitions interdites dans une polarisation, mais on devrait voir deux pics polarisés π et deux σ. Or, dans ces spectres expérimentaux, on observe seulement deux raies ayant un rapport important entre les polarisations (sans atteindre l'extinction d'une polarisation) et elles sont toutes les deux polarisées π.

Il est donc impossible d'assigner à chaque raie une des règles de transition précédemment définies et ce quellle que soit la symétrie examinée : D_{3h}, C_2 ou C_{2v}.

Effet de la température sur la polarisation

Malgré l'écrantage des fonctions d'ondes $4f$ par les électrons externes, ces règles de sélection pourraient aussi être modifiées par l'action des phonons. Pour vérifier cette hypothèse, différents spectres polarisés ont été réalisés à différentes températures. La figure 2.8 présente le rapport entre les spectres polarisés π et σ pour des températures variant entre 50 K et 300 K. Il y a une très faible variation de ces spectres (comparé au bruit des courbes) avec la température. Ce qui veut dire que les phonons n'ont que très peu d'influence sur la polarisation des spectres et ne sont donc pas à l'origine du non respect des règles de sélection.

Polarisation à température ambiante : comparaison entre le cristal massif et une couche mince

La polarisation de l'émission a une influence sur les performances de l'amplificateur. Nous nous sommes donc attachés à étudier les spectres d'émission polarisés d'une couche mince et du matériau massif dans les conditions de fonctionnement de l'amplificateur : à température ambiante.

La figure 2.9 présente les spectres d'émission polarisés et réalisés à température ambiante sur le matériau massif. Le spectre non polarisé n'a pas pu être corrigé par la réponse du

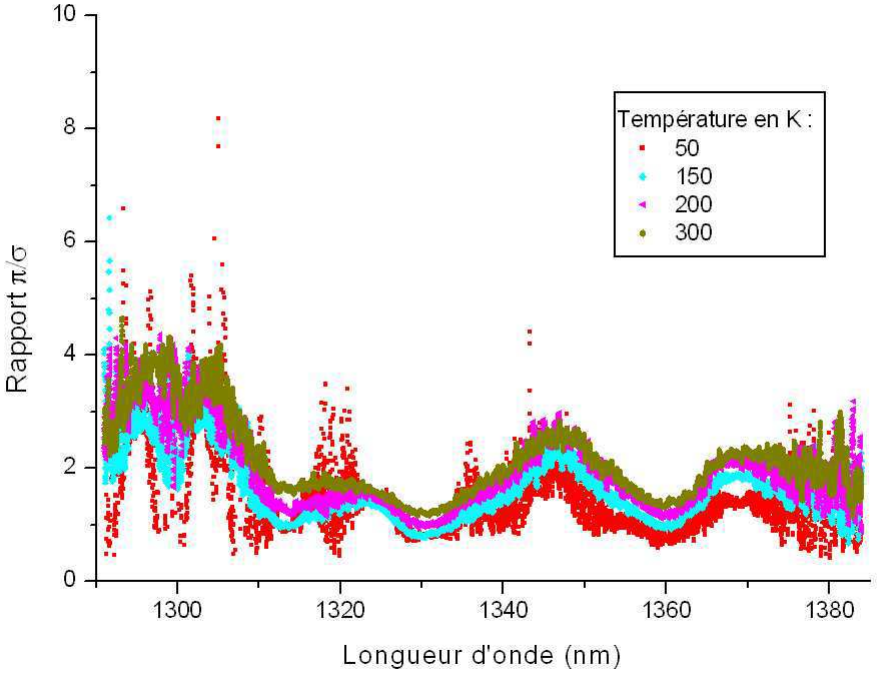


Figure 2.8 *Rapport entre les spectres d'émission polarisés pour différentes températures et pour un cristal massif.*

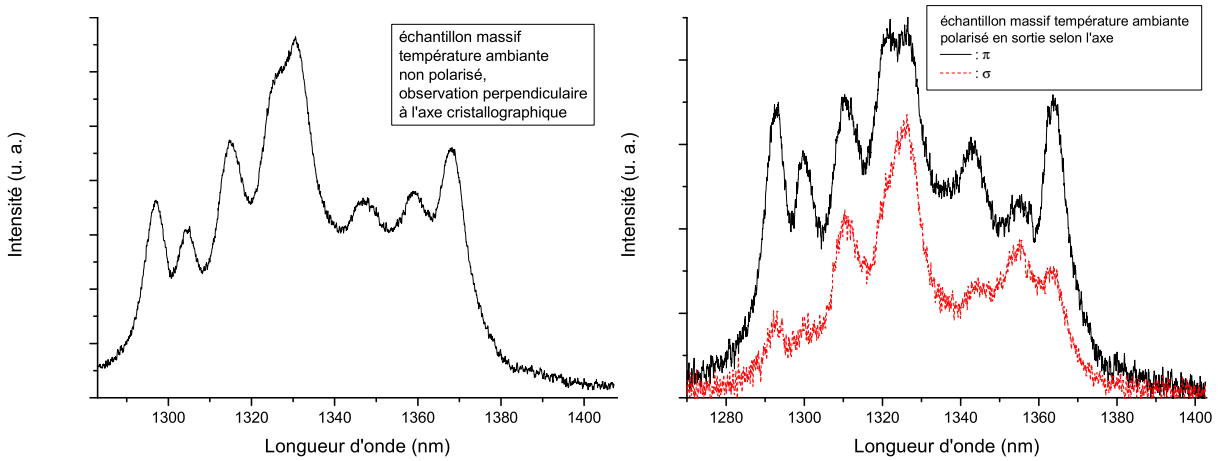


Figure 2.9 *Spectres d'émission polarisés du matériau massif à température ambiante.*

spectromètre et de la photodiode car il possède les deux états de polarisation répartis de manière non homogène sur les différents pics. La seule correction que l'on aurait pu envisager est celle correspondant à un signal isotrope, mais elle n'aurait pas changé le spectre. On remarque sur ce spectre que comme à basse température, l'intensité du signal polarisé π est plus importante que celle polarisée σ. Ce résultat correspond à la conclusion du paragraphe précédent.

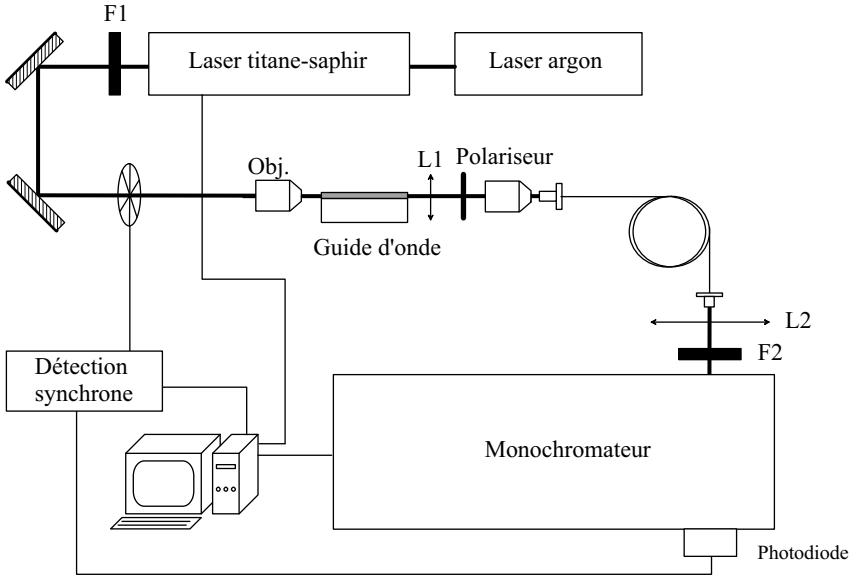


Figure 2.10 *Banc de mesure de la photoluminescence en configuration guidée.*

La couche mince correspond à un dépôt de LaF_3 de 3,6μm d'épaisseur épitaxié sur un substrat de CaF_2 avec un dopage à 1%. Elle réalise ainsi un guide plan. L'échantillon a été découpé et poli (voir le chapitre 3.7) pour obtenir deux faces parallèles permettant l'injection et la collection des signaux optiques.

Le dispositif permettant l'étude expérimentale en configuration guidée est présenté figure 2.10. À la sortie du laser titane saphir, le signal est filtré puis injecté dans le guide d'onde. À sa sortie, il est collimaté par un premier objectif, polarisé puis injecté dans une fibre qui assure le transport jusqu'au monochromateur. La chaîne de détection est la même que pour les mesures de photoluminescence.

Les spectres de la couche mince montrent un comportement différent par rapport à ceux du massif. Les deux pics inférieurs à 1308 nm sont plutôt polarisés σ. Cette polarisation ne semble pas correspondre non plus aux règles théoriques. Entre 1308 nm et 1340 nm, par contre c'est la polarisation π qui est la plus importante. Pour examiner avec plus de précision cette polarisation et être catégorique quant au respect des règles, il faudrait pouvoir faire des spectres en configuration guidée et à basse température. Cette différence observable d'intensité et de polarisation entre l'émission du matériau massif et de la couche mince est probablement due à la méthode d'élaboration du matériau.

Concernant l'amplificateur, l'émission polarisée σ est intéressante car elle possède une bande assez plate sur une large bande spectrale couvrant la bande de télécommunications. Par contre elle n'est pas très intense. L'émission polarisée π est plus intense mais assez irrégulière surtout autour de 1310 nm, ce qui est très gênant dans le cas de multiplexage en longueur d'onde. En travaillant avec un guide plan, si l'on est en polarisation TE, le champ électrique est parallèle au plan de la couche et donc perpendiculaire à l'axe cristallographique.

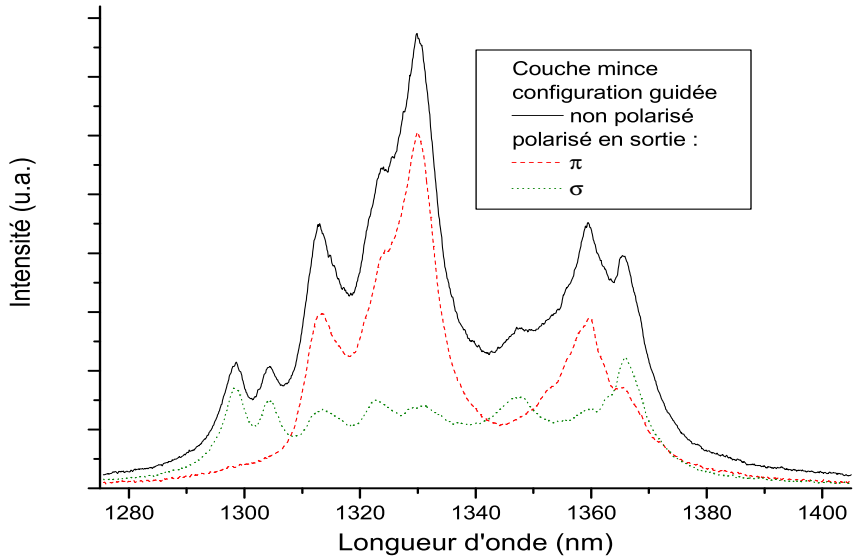


Figure 2.11 *Spectres d'émission polarisés à température ambiante de la couche mince.*

Dans ce cas-là, on peut donc sélectionner la polarisation σ. Dans le cas du guide ruban induit, le champ électrique aura des composantes parallèles et perpendiculaires à l'axe cristallin et l'on n'aura donc pas une polarisation purement σ.

2.4.5 Discussion sur les règles de sélection

Il a déjà été reporté [37] que les spectres d'absorption du Nd^{3+} dans le LaF_3 sont polarisés alors qu'aucune règle de sélection ne prévoit cette polarisation. Cependant l'auteur ne prend en compte que les règles de transition dues à la symétrie du site (C_{2v}) et conclut à une absence de règle. Il oublie les règles liées au symboles 6–j et en particulier que $\rho + q \leq \lambda$, ce qui fait que pour certaines transitions seules des valeurs paires ou impaires de $\rho + q$ sont possibles. L'hypothèse alors évoquée est que les ions ne soient pas isolés mais qu'il y ait une interaction entre eux et que la symétrie du champ cristallin ne soit pas celle du site d'incorporation. Dans ce cas, on devrait avoir une variation de cette interaction et donc une variation de l'allure du spectre avec la concentration en dopant, ce que l'on ne voit pas.

Peu d'autres travaux ont été faits sur la polarisation de l'émission du néodyme dans le LaF_3 et quelques articles ont été écrits avec d'autres ions terres rares. Dans la même matrice de LaF_3, mais avec des ions europium [38], ces règles de sélection ont pu être appliquées avec succès sauf pour quelques exceptions montrant que le problème dépend de la nature de l'ion ainsi que de la matrice. Dans le cas de l'Erbium [39] Krupke observe aussi une absorption polarisée pour certaines raies qu'il n'explique pas par la symétrie du champ autour de l'ion. Il conclut que la différence peut provenir d'une légère distortion du site d'incorporation de C_{2v} vers D_{3h}. Mais ne tient pas compte des valeurs possibles de $\rho + q$.

Finalement, différentes explications restent possibles pour interpréter la différence entre les spectres expérimentaux et les règles de transition théoriques :

- Le couplage entre différentes configurations peut faire que les états ne sont pas des états $4f^3SLJJ_z$ purs mais des combinaisons linéaires de ces états. Malheureusement, les différents auteurs qui ont diagonalisé l'Hamiltonien et calculé les niveaux d'énergie en utilisant un schéma de couplage intermédiaire ne donnent comme résultat que les niveaux d'énergie et pas les états propres obtenus sans lesquels on ne peut pas calculer les règles de transition sauf dans de rares exceptions [40]. Pour étudier cette possibilité, il faudrait calculer exactement ces états propres.
- La symétrie du site d'incorporation du néodyme peut être légèrement distordue de C_2. La différence existant entre l'ion Nd^{3+} et le lanthane est minime. Le NdF_3 et le LaF_3 cristallisent dans le même groupe d'espace $P\overline{3}_{cl}$ selon la structure trigonale de la tysonite [41]. La seule différence est que le rayon ionique du Nd^{3+} est légèrement plus faible que celui du La^{3+} (0,995 Å contre 1,016 Å pour le La^{3+}). Cette différence est-elle suffisante pour entraîner la suppression de l'axe d'ordre 2 ? Les différences existant entre le matériau massif et la couche mince montrent que le site d'incorporation dépend de la technique de croissance du matériau. On peut donc imaginer avoir une symétrie légèrement différente de C_2 et dépendante de la méthode d'élaboration du matériau. Mais la suppression de cet axe d'ordre 2 n'explique pas la polarisation décrite par Wong et al. [37].

Durant ces travaux, nous avons mis en évidence qu'il existe une différence entre les règles de sélection théoriques et expérimentales. Mais nous n'avons pas pu déterminer l'origine de cette différence et les hypothèses citées plus haut restent à explorer.

2.5 Effet de la température sur les niveaux d'énergie

Les transitions électroniques se font entre les configurations $4f$ qui sont écrantées par les configurations externes. Ces transitions sont donc relativement peu sensibles à l'environnement de l'ion et en particulier aux phonons. Néanmoins, certains pics sont décalés lorsque la température augmente.

La figure 2.12 représente deux spectres d'une même couche mince réalisés à 25 K et à 300 K. Les longueurs d'onde d'émission sont difficiles à obtenir à température ambiante, sauf pour les deux pics extrêmes qui ne sont composés que d'une seule transition. En ajustant le spectre avec des lorenziennes, il est possible d'obtenir leurs longueur d'onde. La longueur d'onde d'émission du premier pic est de 1297,8 nm à basse température et se décale de 1 nm vers les grandes longueurs d'onde à température ambiante. Par contre, la longueur d'onde du pic à 1366,6 nm n'augmente pas de manière sensible.

Johnson et al. [42] ont montré que ce déplacement des pics d'émission n'est pas dû à la dilatation du cristal avec la température mais à l'influence des phonons. McCumber et Sturge on proposé un modèle en 1963 [43] qui a été repris par Kushida en 1969 [44]. Ce

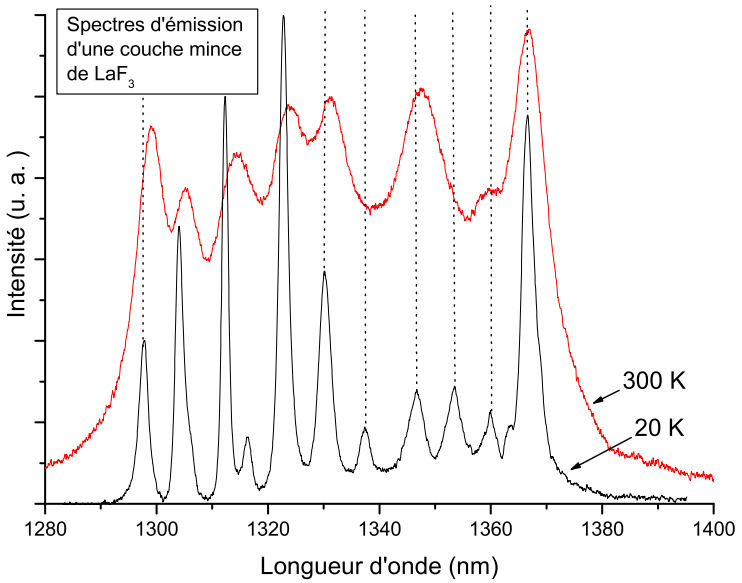


Figure 2.12 *Mise en évidence de la variation de longueur d'onde d'émission en fonction de la température.*

modèle décrit comment les contraintes ϵ générées par les vibrations du réseau rajoutent un terme $C\epsilon + D\epsilon^2$ à l'Hamiltonien de l'ion. Ce terme induit un couplage entre les sous-niveaux Stark et donc un déplacement de leur énergie. Ce couplage pourrait être responsable d'un défaut de polarisation, mais comme nous l'avons vu, la température n'a pas d'effet visible sur la polarisation.

Cette théorie a été appliquée au LaF_3 dopé Nd^{3+} [42, 45, 46] pour expliquer les variations des niveaux d'énergie et l'élargissement des raies d'émission en fonction de la température. Les niveaux décrits dans ces publications sont les niveaux $^4G_{7/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$ et ne décrivent donc pas l'émission à 1,3 μm. Les déplacements observés sont inférieurs à 10 cm^{-1} entre 77 K et 300 K. Vu la largeur du spectre d'émission, ces variations n'auront aucune influence sur le fonctionnement de l'amplificateur.

2.6 Influence de la concentration en néodyme

2.6.1 Intensité d'émission

La figure 2.13 représente des spectres de photoluminescence réalisés dans les mêmes conditions sur des échantillons de concentrations différentes. L'intensité de luminescence intégrée sur tout le spectre est aussi représentée en fonction de la concentration en Nd^{3+}. La concentration est exprimée en % atomique. L'intensité augmente avec le dopage pour atteindre un maximum entre 3% et 4%. Ce maximum correspond à un équilibre entre la durée de vie qui diminue avec la concentration en ions actifs et fait diminuer l'intensité et l'augmentation

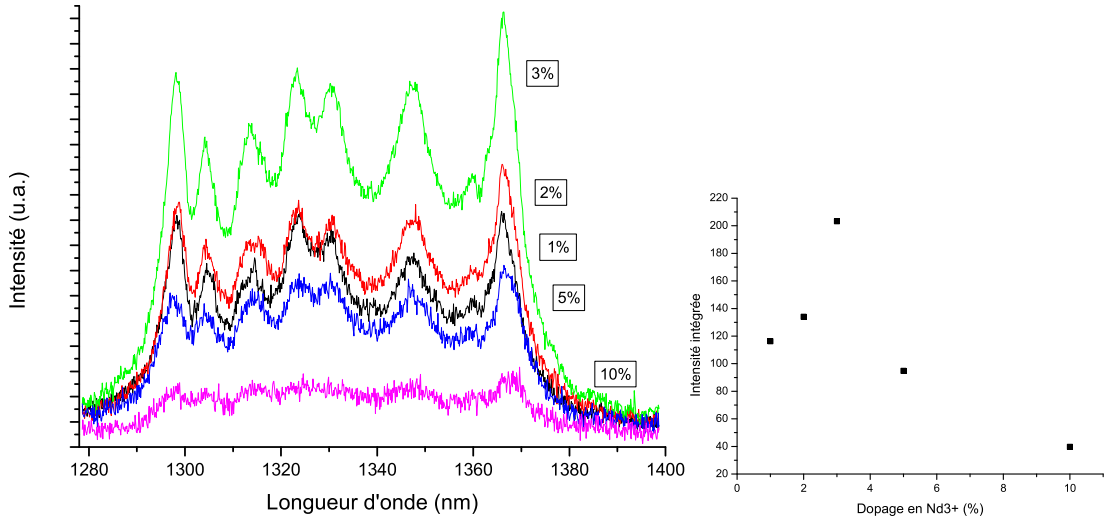


Figure 2.13 *Variation de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en Nd^{3+}.*

d'intensité liée à l'augmentation du nombre d'ions actifs. Après ce maximum, il y a un net effondrement de l'intensité. Afin de déterminer la raison d'un si brusque changement, il faut étudier d'autres paramètres comme la largeur des raies d'émission et la durée de vie.

2.6.2 Largeur des raies

Les spectres d'émission à basse température (∼25 K) sont représentés figure 2.14 pour différentes concentrations en Nd^{3+}. Comme pour l'émission à température ambiante, on voit une évolution de l'intensité qui atteint un maximum entre 3% et 4%. La variation de largeur des raies d'émission est un signe de l'homogénéité de l'environnement cristallin de l'ion et donc de la qualité cristallographique du matériau. Pour des concentrations inférieures à 4%, les pics sont bien définis et l'on ne voit pas apparaître de pics parasites. La qualité cristallographique reste donc bonne pour ces niveaux de dopage.

La raie à 1297,3 nm a été choisie pour évaluer la largeur des pics, car c'est la raie la plus intense qui corresponde à une seule transition et qui soit bien séparée des voisines. Les raies ayant des longueurs d'onde au-delà de 1350 nm n'ont pas été choisies car alors le spectre est dégradé par l'absorption due à l'eau contenue dans l'atmosphère. Cette raie a été ajustée avec une courbe de type Lorentzienne ($y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\frac{w}{4(x-x_c)^2+w^2}$), ce qui correspond à un élargissement homogène. Sur la courbe de droite de la figure 2.14 la largeur à mi-hauteur issue de cet ajustement est représentée. On observe alors qu'il y a une augmentation de cette largeur avec la concentration en dopants. Cette augmentation est tout d'abord assez régulière et modérée jusqu'à une concentration de 4% de dopants puis, on observe un saut important à 5%. Ce qui veut dire qu'il y a un changement dans la matrice entre 4% et 5% de dopants.

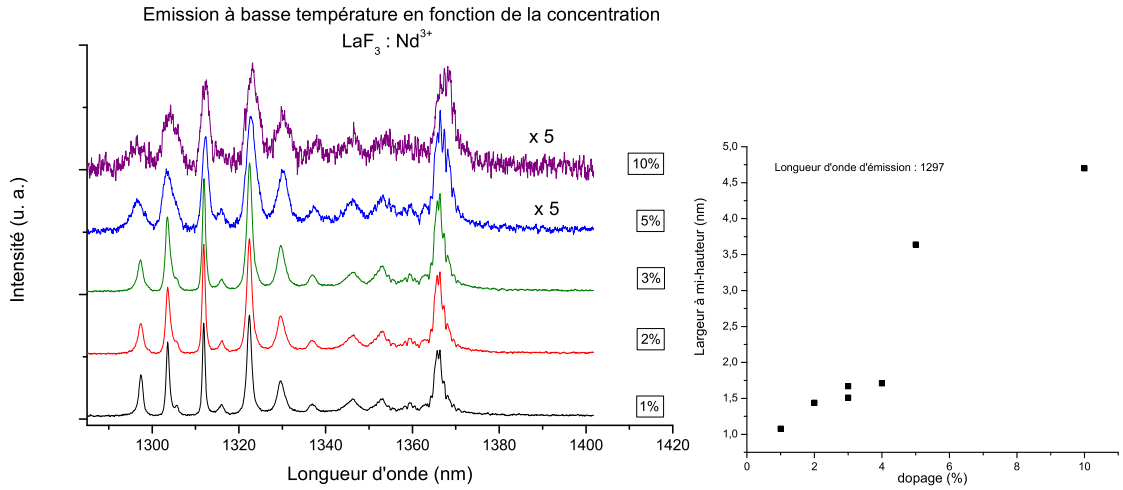


Figure 2.14 *Spectres d'émission à basse température et largeur à mi-hauteur du pic à 1297 nm en fonction de la concentration en* Nd^{3+}

Les ions Nd^{3+} ont un rayon un peu plus petit que celui du lanthane dont il vient en substitution. Lorsqu'ils sont en faible concentration, ils génèrent de faibles déformations du réseau cristallin. Une explication possible est que lorsque la concentration passe au-dessus d'un certain seuil, les contraintes locales (autour de l'ion) deviennent trop importantes et l'environnement de l'ion devient moins homogène soit à cause de la présence de défauts cristallins près de l'ion, soit parce que les ions se regroupent pour former des agrégats. Autrement dit, il existe une solubilité limite au-delà de laquelle l'environnement de l'ion Nd^{3+} devient moins homogène et donc la largeur de raie augmente.

2.6.3 Durée de vie du niveau $^4F_{3/2}$

Le dispositif expérimental permettant de mesurer la durée de vie est le même dispositif que celui de photoluminescence, seule la chaîne de détection est changée. La détection synchrone est remplacée par un oscilloscope, la taille de la photodiode et le gain du pré-amplificateur sont adaptés pour que leur constante de temps ne soit pas trop grande mais que l'on ait un rapport signal sur bruit maximum. Si l'on augmente le gain, on voit apparaître des oscillations parasites dues à la capacité du pré-amplificateur qui devient trop importante. La vitesse de rotation du hacheur optique a aussi été optimisée.

La figure 2.15 représente la décroissance de la luminescence à température ambiante pour différentes concentrations. Pour les concentrations inférieures à 3%, l'allure de ces courbes est une exponentielle qui peut être ajustée avec une très bonne précision. On confirme donc que l'on a un seul site d'incorporation et une bonne qualité cristallographique. Pour des concentrations de 5% et 10%, le niveau de signal étant plus faible et la décroissance plus rapide, la précision de mesure est moins bonne. Pour l'échantillon dopé à 10%, la durée de vie est estimée à $15 \pm 5\mu$s.

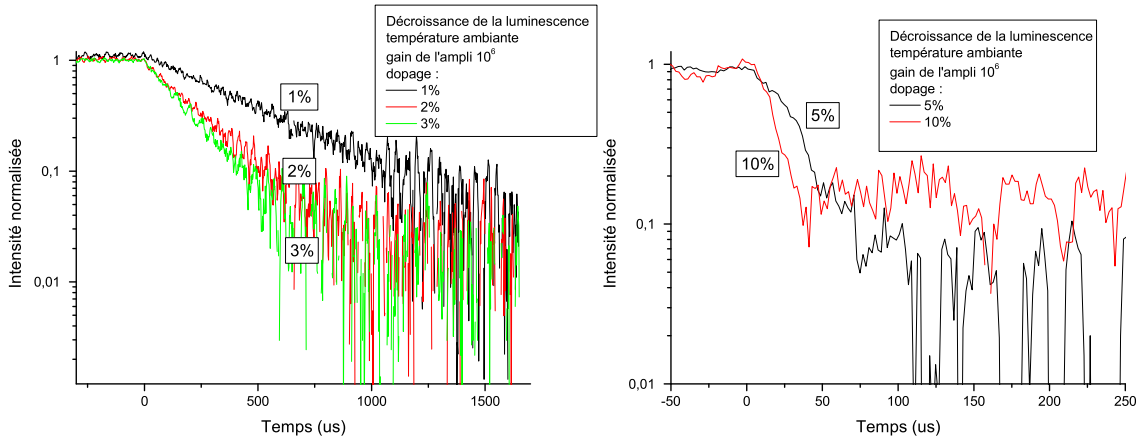


Figure 2.15 *Décroissance de la luminescence à température ambiante.*

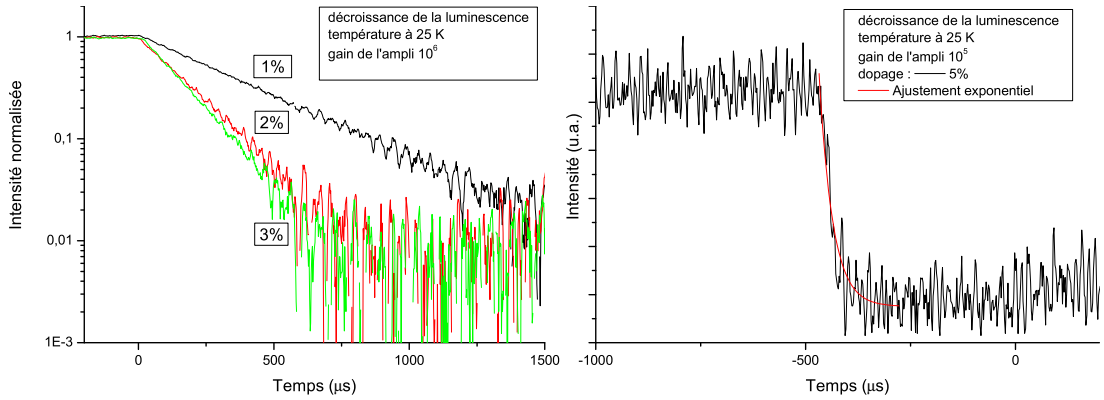


Figure 2.16 *Décroissance de la luminescence à basse température (25 K).*

À basse température l'émission est plus intense et donc le rapport signal sur bruit est plus élevé. La figure 2.16 représente la décroissance de la luminescence. La durée de vie des échantillons dopés à 5% et 10% a été faite avec un gain de l'amplificateur de 10^5 pour diminuer la constante de temps de la chaîne d'acquisition. Au vu des courbes de la figure 2.16, on peut dire que la mesure de la durée de vie est assez fiable pour un dopage de 5%. Pour l'échantillon dopé à 10%, il faut plutôt retenir l'ordre de grandeur.

Les durées de vie mesurées à partir des courbes des figures 2.15 et 2.16 sont présentées dans le graphique 2.17 en fonction de la concentration en Nd^{3+}. La durée de vie est plus importante à faible concentration et décroît ensuite rapidement. Ces données expérimentales ont permis d'ajuster les paramètres de la loi empirique [47, 48] suivante :

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (\rho/\rho_0)^p} \tag{2.25}$$

Dans cette équation, τ est la durée de vie, ρ la concentration, τ_0 la durée de vie à concentration nulle, ρ_0 la concentration à moitié de durée de vie et p est l'ordre de décroissance.

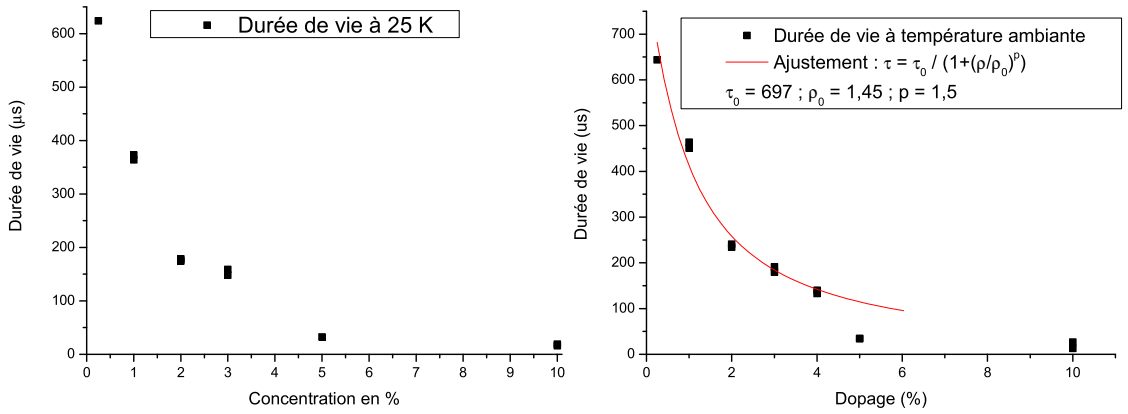


Figure 2.17 *Durées de vie du niveau $^4F_{3/2}$ en fonction du dopage à basse température et température ambiante.*

L'intérêt de réaliser un tel ajustement est de pouvoir évaluer ces paramètres. Nous obtenons une durée de vie à concentration nulle de 700 μs à température ambiante. La diminution de durée de vie suit cette loi pour des concentrations en dessous de 4%, et comme lors de l'analyse de la largeur à mi-hauteur, on observe une dégradation de la qualité spectroscopique du matériau à partir de 5% de dopants. Cela se traduit ici par une brusque diminution de la durée de vie du niveau $^4F_{3/2}$.

La décroissance observée est généralement liée à un rapprochement des ions et à une augmentation des défauts et des agrégats d'ions Nd^{3+}. Ce rapprochement facilite l'échange d'énergie entre ions et aussi le transfert vers les centres de recombinaison.

En comparant les deux courbes de la figure 2.17, on observe un phénomène assez surprenant. Les durées de vie à basse température sont plus faibles qu'à température ambiante. Différents auteurs ont aussi observé [1, 27, 49] une diminution de la durée de vie avec la température jusqu'à quelques dizaines de Kelvin puis une augmentation.

Cette augmentation de durée de vie est attribuée aux transferts d'énergie entre ions [50]. Ce transfert se fait à partir d'un ion du niveau métastable se désexcite pour en exciter un autre sur le même niveau d'énergie ne provoquant pas d'émission non radiative. À la durée de vie du second ion s'ajoute la durée de vie du premier. Ce transfert d'énergie peut se faire par l'intermédiaire d'un niveau intermédiaire. L'augmentation de la température augmente le nombre de phonons et donc le peuplement de ces niveaux intermédiaires. Ces niveaux intermédiaires peuplés augmentent le nombre de chemins possibles pour le transfert d'énergie et donc augmente la durée de vie. Ce mécanisme est aussi en compétition avec un effet plus "classique" de la température qui est l'augmentation de la probabilité de désexcitation non radiative et qui conduit à une diminution de la durée de vie. Mais, dans notre cas, le niveau d'énergie juste sous le niveau métastable est à plus de 6000 cm^{-1} et l'énergie maximum des phonons de la matrice est de 380 cm^{-1}. Les transitions non radiatives directes sont donc faibles. Cet effet n'est pas le plus important et la durée de vie augmente légèrement avec la température.

2.7 Puissance de pompe

Le but de ce chapitre est de déterminer si de fortes puissances d'excitation modifient l'allure du spectre d'émission. Des spectres ont été réalisés dans la configuration non guidée (figure 2.3) et avec différentes puissances, ils sont représentés figure 2.18.

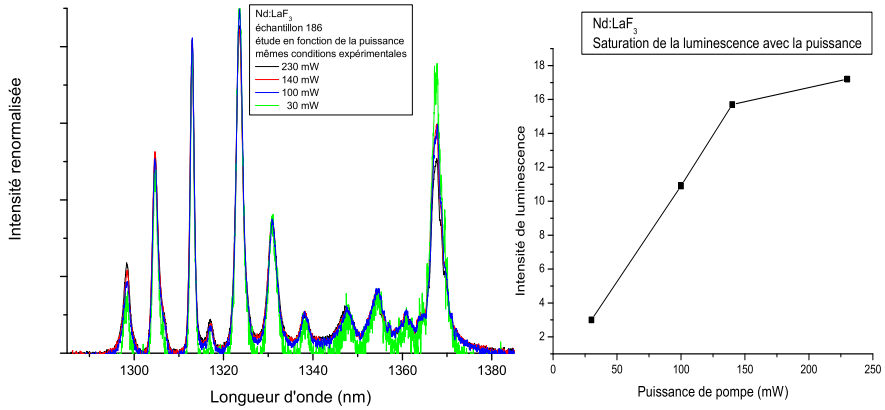


Figure 2.18 *Spectroscopie basse température en fonction de la puissance d'excitation.*

Ces spectres normalisés, ne présentent pas de différences importantes même une fois que la population du niveau métastable est saturée. L'intensité d'émission est proportionnelle à la puissance de pompe jusqu'à un certain point, puis elle sature. La puissance de saturation dépend des conditions de manipulation et n'a donc pas d'intérêt en soi. Il était cependant important de vérifier que l'allure des spectres ne varie pas avec la puissance du signal car les différents spectres précédents n'ont pas été réalisés avec la même puissance de pompe.

2.8 Conclusion sur la spectroscopie

Après une introduction décrivant l'intérêt spectroscopique des terres rares, nous avons examiné la structure énergétique de l'ion Nd^{3+} incorporé comme dopant dans une matrice de LaF_3. L'intérêt de cette matrice est que la bande d'émission se situe entre 1298 nm et 1367 nm et comprend donc une grande partie de la bande de télécommunications. Ce décalage vers les faibles longueurs d'ondes par rapport à la plupart des matrices de type oxyde est dû à l'effet néphélauxétique qui a été expliqué au chapitre 2.3.2. Les niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} ont été mesurés dans le cas d'une couche mince et dans un cristal massif de LaF_3 :Nd^{3+}. La différence de position des niveaux entre ces deux matériaux est comparable à la différence existant entre différents cristaux massifs dans la littérature. Les couches minces obtenues ont une bonne qualité cristallographique.

Les règles de sélection de l'émission en fonction de la polarisation ont été examinées. Dans le cas du matériau massif, les règles théoriques ne correspondent pas aux spectres observés. Nous avons tenté de découvrir l'origine de ce désaccord, en observant le rôle des phonons et

de la température qui s'est avéré négligeable. Ce désaccord n'est pas non plus causé par des transitions dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques qui sont interdites pour les niveaux d'énergie considérés. Les hypothèses les plus vraisemblables restent que la symétrie de l'ion n'est pas celle envisagée ou qu'il y ait un couplage important entre les sous-niveaux Stark.

L'influence de la concentration en ions Nd^{3+} a été examinée selon trois axes : l'intensité d'émission, la largeur des pics d'émission à basse température et la durée de vie du niveau métastable. Nous observons un seuil entre 4% et 5% d'ions au-delà duquel la qualité spectroscopique du matériau se dégrade de manière importante : la largeur à mi-hauteur est pratiquement multipliée par 2 entre 4% et 5% de dopants et l'intensité d'émission aussi. Ce seuil correspond à un changement dans l'environnement de l'ion qui devient moins homogène. Le maximum d'émission observé se situe entre 3% et 4% d'ions Nd^{3+}.

La puissance de pompe ainsi que la température ne vont pas modifier de manière importante les paramètres spectroscopiques à condition que la température reste proche de la température ambiante.

Bibliographie

[1] C. Serrano. *Caractérisation de couches minces de LaF_3 dopées néodyme élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Conception et réalisation de lasers guides d'ondes.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000.

[2] T. Bhutta, A. M. Chardon, D. P. Shepherd, E. Daran, C. Serrano, and A. Moñoz-Yagüe. Low phonon energy, Nd :LaF_3 channel waveguide lasers fabricated by molecular beam epitaxy. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37(11) :1469, 2001.

[3] X. Zhang, C. Serrano, E. Daran, F. Lahoz, G. Lacoste, and A. Muñuz-Yagüe. Infrared-laser-induced upconvrsion from Nd^{3+} :LaF_3 heteroepitaxial layers on CaF_2(111) substrates by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 62(7) :4446, 2000.

[4] X. Zhang, E. Daran, C. Serrano, and F. Lahoz. Up-conversion fluorescence in MBE-grown Nd^{3+}-doped LaF_3/CaF_2 waveguides. *Journal of Luminescence*, 87-89 :1011, 2000.

[5] F. Lahoz, E. Daran, X. Zhang, and A. Muñoz-Yagüe. Hetero-and homoepitaxial Nd^{3+}-doped LaF_3 thin films grown by molecular beam epitaxy : a spectroscopic study. *Journal of Applied Physics*, 86(7) :3699–3704, 1999.

[6] P. Truchot. *Les terres rares minéralogie - propriétés - analyse.* Bureau des longitudes de l'école Polytechnique, Paris, 1898.

[7] M.G.Urbain. Recherches sur la séparation des terres rares. *Annales de Chimie et de Physique*, 7(XIX) :184, 1900.

[8] M. Delafontaine. Le didyme de la cérite est probablement un mélange de plusieurs corps. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, LXXXVII(1) :634, 1878.

[9] E. Willm and M. Hanriot. *Traité de chimie minérale et organique comprenant la chimie pure et ses applications Tomme II : chimie minérale.* Masson, Paris, 1889. p. 502-517.

[10] B. G. Wybourne. *Spectroscopic properties of rare earth.* John Willey & son, New York-London-Sydney, 1965.

[11] A. L'évêque and P. Maestro. Terres rares. *Techniques de l'Ingénieur*, J 6 630, 1993.

[12] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby masers. *Nature*, 187 :493, 1960. non trouve.

[13] P. P. Sorokin and M. J. Stevenson. Solid-state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride. *IBM J. Res. Dev.*, 5(1) :56, 1961.

[14] L. F. Johnson and K. Nassau. Infrared fluorescence and stimulated emission of Nd^{3+} in $CaWO_4$. In *Proc. IRE 49*, page 1704, 1691.

[15] M. F. Ried, L. van Pieterson, and A. Meijerink. Trends in parameters for $4f^n \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$ spectra of lanthanide ions in crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 344(1-2) :240, 2002.

[16] H. M. Crosswhite and H. Crosswhite. Parametric model for$f$-shell configurations I. the effective-operator Hamiltonian. *Journal of Optical Society of America B*, 1(2) :246, 1984.

[17] M. Naftaly, A. Jha, and E. R. Taylor. Spectroscopic properties of Nd^{3+} in fluoroaluminate glasses for an efficient 1.3 μm optical amplifier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257 :248, 1999.

[18] C. Adamo and P. Maldivi. Ionic versus covalent character in lanthanide complexes : A hybrid density functional study. *Chemical Physics Letters*, 268 :61, 1997.

[19] E. Rukmini and C. K. Jayasankar. Comparative crystal free-ion energy level analysis of $Nd^{3+}(4f^3)$ ions in various oxygen co-ordinated systems. *Physica B*, 212 :167, 1995.

[20] H.H. Caspers, H.E. Rast, and R.A. Buchanan. Intermediate coupling energy levels for $Nd^{3+}(4f^3)$ in LaF_3. *The Journal of Chemical Physics*, 42(9) :3214, 1965.

[21] A. Zalkin, D. H. Templeton, and T. E. Hopkns. The atomic parameters in the lanthanum trifluoride structure. *Inorganic Chemistry*, 5(8) :1466, 1966.

[22] C. A. Morrison and R. P. Leavitt. Crystal-field analysis of triply ionized rare earth ions in lanthanum trifluoride. *The Journal of Chemical Physics*, 71(6) :2366, 1979.

[23] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3. *The Journal of Chemical Physics*, 90(7) :3443, 1989.

[24] C. K. Jayasankar, F. S. Richardson, M. F. Ried, P. Porcher, and P. Caro. Spin-correlated crystal-field interactions in NdF_3, Nd^{3+} :LaF_3 and Nd^{3+} :$LiYF_4$. *Inorganica Chimica Acta*, 139 :287, 1987.

[25] D. Neogy and T. Purohit. The behavior of active centrers in a laser host. a crystal field investigation on Nd^{3+} and Er^{3+} in LaF_3 single crystals. *Physics Status Solidi (b)*, 131 :329, 1985.

[26] U. Vignaneswara, K. H. Jagannath, D. R. Rao, and P. Venkateswarlu. Absorption of LaF_3 :Nd^{3+} and its fluorescence using N_2 laser excitation. *Indian Journal of Physics*, 50 :90–99, 1976.

[27] Y. K. Voron'ko, V. V. Osiko, N. V. Savost'yanova, V. S. Fedorov, and I. A. Scherbakov. Study of the processes of deactivation of the metastable state of excited Nd^{3+} ions in LaF_3 crystals. *Soviet Physics - Solid State*, 14(9) :2294, 1973.

[28] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127(3) :750, 1962.

[29] G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3) :511, 1962.

[30] B. R. Judd. The matrix elements of tenson operators for configurations of three equivalent electrons. *Proceeding of the Royal Society (*London*)*, A250 :562, 1959.

[31] W. F. Krupke. Optical absorption and fluorescence intensities in sevral rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals. *Physical Review*, 145(1) :235, 1966.

[32] P. C. Becker, N. Edelstein, B. R. Judd, R. C. Leavitt, and G. M. S. Lister. The role of g electrons in the optical spectroscopy of lanthanide ions in crystals. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 18 :L1063, 1985.

[33] I. Lindgren and J. Morrison. *Atomic many-body theory.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1986.

[34] J. C. Souillat, J. Rossat-Mignod, and C. Linares. Spectre d'absorption et champ cristallin agissant sur l'ion Nd^{3+} dans l'oxysulfure de neodyme. *Physica Status Solidi (b)*, 52 :601, 1972.

[35] C. Cohen-Tannouji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique.* Hermann, Paris, 1973.

[36] R. P. Feynman. *Quantum electrodynamics.* Addison-Wesley publishing company, Reading, Massachusetts, 1961.

[37] E. Y. Wong, O. M. Stafsudd, and D. R. Johnston. Optical absorption spectrum of Nd^{3+}-doped LaF_3 single crystal : the evidence od a hidden selection rule. *Physical Review*, 131(3) :990, 1963.

[38] U. Vignaneswara Kumar and D. Ramachandra Rao. Optical absorption and laser excited fluorescence spectra of LaF_3 :Eu^{3+}. *The Journal of Chemical Physics*, 66(5) :2019, 1977.

[39] W. F. Krupke and J. B. Gruber. Absorption and fluorescence spectra of $Er^{3+}(4f^{11})$ in LaF_3. *The Journal of Chemical Physics*, 39(4) :1024, 1963.

[40] M. Stefanos, C. E. Bonner, C. Meegoda, W. J. Rodriguez, and G. B. Loutts. Energy levels and optical properties of neodynium-doped barium fluorapatite. *Journal of Applied Physics*, 88(4) :1935, 2000.

[41] P. Hagenmuller. *Inorganic solid fluorides chemistry and physics.* Academic press, Inc., Orlando, Florida, 1985.

[42] S. A. Johnson, H. G. Freie, A. L. Schawlow, and W. M. Yen. Thermal shifts in the enrgy levels of LaF_3 :Nd^{3+}. *Journal of the Optical Society of America*, 57(6) :734, 1966.

[43] D. E. McCumber and M. D. Sturge. Linewidth and temperature shift of the R lines in ruby. *Journal of Applied Physics*, 34(6) :1682, 1963.

[44] T. Kushida. Linewidths and thermal shifts of spectral lines in neodynium–doped yttrium aluminium garnet and calcium fluorophosphate. *Physical Review*, 185(2) :185, 1969.

[45] A. A. Kaminskiĭ and D. N. Vylegzhanin. Stimulated emission investigations of effects of electron–phonon interaction in crystal activeted with Nd^{3+} ions. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE-7(7) :329, 1971.

[46] D. N. Vylegzhanin and A. A. Kaminskiĭ. Investigation of electron–phonon interaction phenomena in the LaF_3–Nd^{3+} crystal. *Soviet Physics JETP*, 35(2) :361, 1972.

[47] Michel J. F. Digonnet. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers.* Marcel Dekker, Inc, Standford, California, 2001.

[48] S. E. Stokowski, L. Cook, H. Mueller, and M. J. Weber. Concentration quenching in Nd-doped glasses. *Journal of Luminescence*, 31-32 :823, 1984.

[49] Y. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, and V. N. Shpakov. Continuous stimulated emission of an LaF_3-Nd^{3+} laser at room temperature. *Soviet Physics JETP*, 27(3) :400–401, 1968.

[50] I. V. Vasil'ev, G. M. Zverev, G. Y. Kolodnyĭ, and A. M. Onishchenko. Nonresonance excitation energy transfer between impurity rare-earth ions. *Soviet Physics JETP (traduction de Zh. Eksp. Teor. Fiz. 56, 122)*, 29(1) :69, 1969.

Sommaire

3.1 Présentation générale du procédé 77
3.2 Épitaxie par jets moléculaire 78
3.2.1 Description de la technique 78
3.2.2 Description de la procédure de croissance 80
3.2.3 Optimisation des paramètres de croissance 80
3.3 Dépôt de BCB 81
3.3.1 Description du polymère 81
3.3.2 Procédure de dépôt 82
3.4 Lithographie par nanoimpression 83
3.4.1 Choix de la méthode de lithographie 83
3.4.2 Préparation du moule 87
3.4.3 Choix du polymère 90
3.4.4 Démixion de surface 96
3.4.5 Procédure d'impression 100
3.4.6 Résultats obtenus 101
3.4.7 Lift–off 104
3.4.8 Conclusion sur la lithographie 105
3.5 Transfert par gravure ionique réactive (RIE) 105
3.5.1 Sélectivité de gravure – choix du masque 105
3.5.2 Anisotropie 107
3.5.3 Procédure choisie 110
3.6 Traitements de surface promoteurs d'adhérence 110
3.6.1 Interface BCB/LaF_3 110
3.6.2 Interface époxysiloxane/BCB 115
3.7 Polisciage 117
3.8 Conclusion sur la technologie 118

Chapitre 3

Développement d'un procédé technologique de réalisation de l'amplificateur

Dans ce chapitre, nous décrirons le procédé technologique dévelopé ainsi que la démarche qui nous a amené au procédé final. Nous commencerons par présenter de manière générale ce procédé, puis nous décrirons chaque étape.

3.1 Présentation générale du procédé

Le procédé technologique décrit dans ce chapitre a pour but premier de permettre la réalisation de la structure définie au 1.5. En plus de ce but, nous souhaitons que ce procédé soit le plus générique possible et soit adaptable, au moins en partie, à d'autres applications pour l'optique ou pour la structuration de surfaces à l'échelle nanométrique.

Les principales étapes de ce procédé sont illustrées par la figure 3.1 et énumérées ci-dessous :

① réalisation de la couche mince de LaF_3 dopé Nd^{3+} par épitaxie par jets moléculaires,
② dépôt et recuit d'une couche mince de benzocyclobutène,
③ lithographie des réseaux et des guides d'onde par nanoimpression,
④ transfert des motifs lithographiés par lift-off pour obtenir un masque pour l'étape de gravure,
⑤ gravure ionique réactive de la couche de benzocyclobutène
⑥ découpe et polissage des faces opposées

Certaines de ces étapes ont nécessité le développement d'un traitement d'adhérence particulier. Pour plus de clarté nous présentons dans un chapitre particulier le développement de ces traitements d'adhérence.

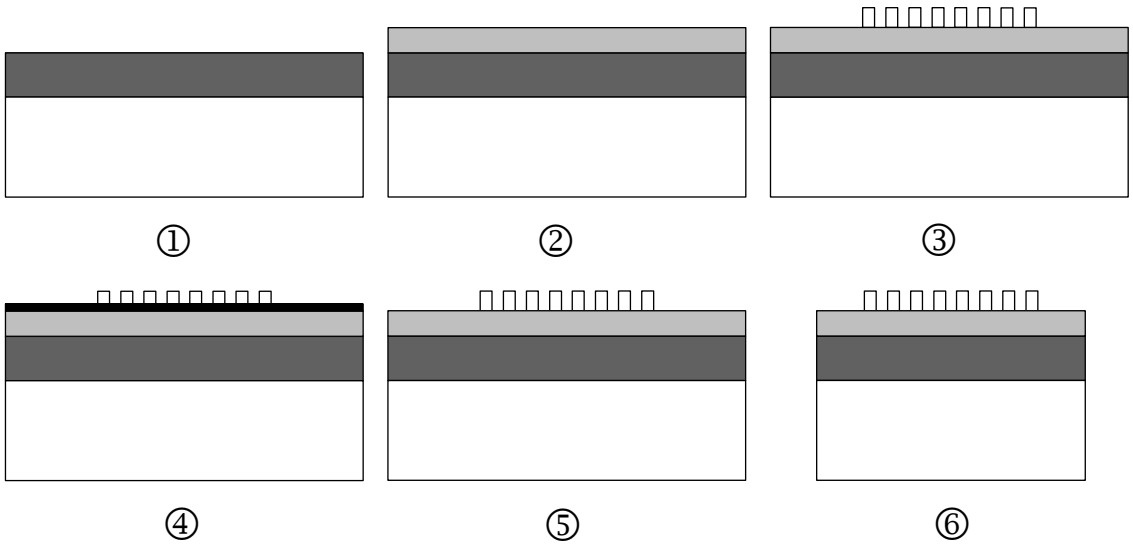


Figure 3.1 *Principales étapes du procédé de fabrication de l'amplificateur*

3.2 Épitaxie par jets moléculaire

La croissance par épitaxie par jets moléculaire de couches minces de LaF_3 dopées Nd^{3+} a déjà fait l'objet d'une thèse au LAAS [1]. Durant cette étude, nous avons utilisé le travail effectué précédemment et optimisé les paramètres de croissance. Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les intérêts et le principe de cette technique, puis l'influence de la température du substrat et de la vitesse de croissance sur les propriétés spectroscopiques.

3.2.1 Description de la technique

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une technique de croissance de couches minces qui consiste à exposer un substrat à un jet moléculaire constitué des matériaux que l'on souhaite déposer. Dans le cas du LaF_3 dopé néodyme, nous évaporons deux matériaux : du LaF_3 et du NdF_3, chacun étant contenu dans un creuset séparé et porté à une température différente. Le substrat est positionné en face de ces cellules d'évaporation de manière à intercepter le flux moléculaire. Il est chauffé pour que les différentes molécules se condensent à la surface et s'organisent pour former un monocristal. De plus, la chambre contenant les cellules et le substrat est placée sous vide pour que le libre parcour moyen des molécules soit plus important que la distance entre les cellules et le substrat. On obtient ainsi un jet de molécules ayant peu de collisions entre elles. Et afin d'obtenir un matériau de bonne qualité présentant peu d'impuretés, le vide est poussé jusqu'à l'ultravide ($P \sim 10^{-10}$Torr).

L'étude de l'épitaxie de couches de LaF_3 sur un substrat CaF_2 a débuté en 1996 au LAAS-CNRS. Des travaux ont été publiés par S. Uda et al. en 1997 [2] puis en 1999 au LAAS [3] concernant ce type d'épitaxie. Il existe peu d'autres méthodes pour réaliser des

couches minces mono-cristallines de fluorures. En 2001 Burkhalter et al. ont publié un rapport décrivant des méthodes [4] qui sont l'épitaxie en phase liquide et l'implantation ionique. Ces méthodes permettent de réaliser des guides d'onde optiques. L'épitaxie en phase liquide n'a été appliquée qu'au $LiYF_4$ et permet d'obtenir des guides de bonne qualité. L'implantation ionique, quant à elle, permet de modifier localement l'indice optique d'un cristal massif pour réaliser un guide d'onde. Cette technique a été appliquée au LaF_3, mais elle crée des centres colorés qui ont pour conséquence de générer de fortes pertes dans le rouge et l'infra-rouge [5].

L'EJM possède les intérêts suivants :
- la faible vitesse de croissance (entre 0,1 μm/h et 1 μm/h) permet d'obtenir un matériau de très bonne qualité cristallographique et de contrôler précisément son épaisseur,
- la température de substrat modérée (par rapport à l'épitaxie en phase liquide) limite la diffusion interfaciale,
- il est aisé d'incorporer des dopants par l'ajout d'une cellule d'évaporation de l'élément désiré,
- la composition du matériau peut être changée au cours de la croissance pour permettre l'optimisation des composants.

Nous avons choisi l'EJM pour toutes ces raisons et pour bénéficier du savoir-faire en la matière acquis au laboratoire. Par contre, c'est une technique nécessitant des moyens important à cause de l'ultra-vide présent dans la chambre de croissance.

Le CaF_2 cristallise selon une structure cubique face centrée. Si on l'observe suivant le plan (111), il présente une structure hexagonale. La structure trigonale du LaF_3 est superposable à cette structure hexagonale avec un certain désaccord. Le paramètre de maille du LaF_3 ($a_{LaF_3} = 7,187$ Å) est inférieur à celui du réseau hexagonal du CaF_2 ($\sqrt{2}a_{CaF_2} = 7,726$ Å). Le désaccord de maille résultant de cette différence est de 7%. Ce désaccord est important et l'incorporation de néodyme l'aggrave. En effet les paramètres de maille du NdF_3 ($a_{NdF_3} = 7,030$ Å et $c_{NdF_3} = 7,199$ Å) [6] sont inférieurs à ceux du LaF_3 ($a_{LaF_3} = 7,187$ Å et $c_{LaF_3} = 7,350$ Å), les deux matériaux ayant la même structure.

Malgré ce désaccord important, le LaF_3 croit de manière mono-cristalline sur CaF_2 comme l'ont montré les diagrammes de diffraction RHEED réalisés in situ. Mais il n'est pas certain qu'il le fasse de manière pseudomorphique. Il est en effet difficile de caractériser l'interface par microscopie électronique car ces matériaux sont isolants et ne sont pas stables sous le faisceau électronique. Le LaF_3 croît aussi de manière monocristalline sur le CaF_2 orienté (110) qui ne possède pas de géométrie hexagonale, prouvant ainsi qu'il peut croître de manière non pseudomorphique. Nous avons cependant choisi de faire croître la couche sur un substrat orienté (111) car c'est l'orientation la plus appropriée du point de vue de l'arrangement atomique. De plus, il s'agit de la surface de plus faible énergie. Cette orientation permet d'obtenir le spectre d'émission du néodyme le plus fin et présentant un seul site d'incorporation de l'ion Nd^{3+} contre deux dans le cas d'une croissance sur un substrat orienté (110) [3].

Les contraintes thermiques sont elles assez faibles car les deux matériaux ont des coefficients de dilatation voisins : $\alpha_{CaF_2} = 18,85 \times 10^{-6}$ K^{-1} et $\alpha_{\perp LaF_3} = 17 \times 10^{-6}$ K^{-1}. Le

fait que ces contraintes soient faibles évite l'apparition de craquelures de la couche qui se produisent par exemple dans le cas de l'épitaxie de CaF_2 sur GaAs.

L'EJM des matériaux fluorés possède un avantage : l'évaporation des matériaux se fait sous forme moléculaire (LaF_3 et NdF_3) sans dissociation des molécules. On respecte donc exactement les proportions stoechiométriques.

3.2.2 Description de la procédure de croissance

Les substrats de CaF_2 se présentent sous la forme de parallélépipèdes de 1 mm d'épaisseur et de surface 1×2 cm^2. Avant de réaliser la croissance, ils sont nettoyés :

- tout d'abord dans un bain de trichloréthylène avec une agitation par ultrasons pour éliminer la contamination en particules,
- puis dans des bains successifs de trichloréthylène et d'acétone bouillants pour éliminer la contamination organique.
- Ils sont ensuite plongés dans un bain d'eau déionisée additionnée de quelques gouttes d'acide fluorhydrique afin de limiter l'adsorption de complexes oxygénés par la surface puis rincés.
- Les substrats sont alors collés sur un porte-substrat en molybdène avec de l'indium.

Avant l'épitaxie, les substrats sont dégazés à 600°C pour désorber toutes les espèces non éliminées lors du précédent nettoyage, en particulier les complexes oxygénés (O^-, OH^-, etc.). Une couche tampon de CaF_2 de 125 nm est homo-épitaxiée pour améliorer la qualité de la surface de départ. Cette épitaxie est réalisée à la même température que le LaF_3 à une vitesse de 0,25 μm/h.

3.2.3 Optimisation des paramètres de croissance : vitesse et température

Les paramètres qui peuvent être optimisés sont la vitesse de croissance et la température du substrat. Des mesures de photoluminescence réalisées sur deux couches dopées à 1% ont montré que les spectres d'émission obtenus à basse température d'échantillons réalisés à 520°C et 575°C sont parfaitement superposables comme le montre la figure 3.2. Cela veut dire que dans cette gamme, la température de croissance n'a pas d'influence visible sur les propriétés spectroscopiques. Si l'on diminue trop la température, la croissance ne se fait plus sous forme monocristalline mais polycristalline comme le montrent des expériences réalisées à 250°C [7].

La vitesse de croissance a quant à elle une légère influence. La largeur à mi-hauteur des pics d'émissions à 1297 nm à basse température (20 K) a été mesurée pour deux échantillons, l'un réalisé avec une vitesse de croissance de 0,5 μm/h et l'autre avec une vitesse de 0,3 μm/h et tous les deux dopés à 3% atomique et réalisés à 520°C. Cette largeur est plus faible pour l'échantillon réalisé à basse vitesse (1,49 nm contre 1,68 nm). Ce qui veut dire que l'on a un

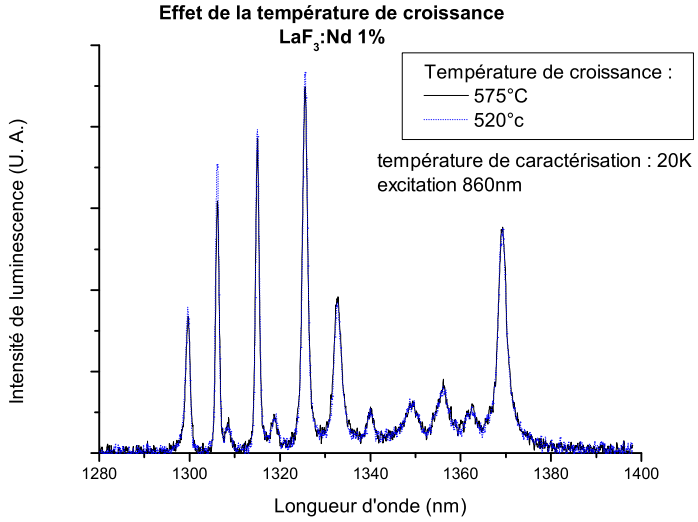


Figure 3.2 *Spectres d'émission de deux échantillons épitaxiés à des températures différentes*

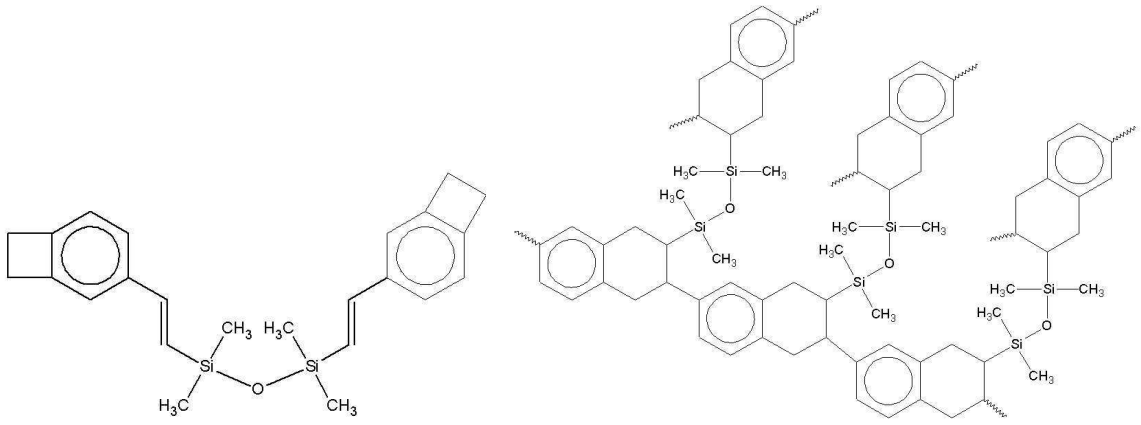
cristal un peu plus homogène à basse vitesse. Les paramètres de croissance choisis sont une température de 550°C et une vitesse de 0,3 μm/h.

3.3 Dépôt de BCB

3.3.1 Description du polymère

Le bis(benzocyclobutenyl)divinyltetramethylsiloxane, en abrégé BCB, est un monomère de la famille des benzocyclobutènes [8, 9]. Il est utilisé en microélectronique pour ses propriétés physiques [10] et chimiques une fois polymérisé. Ce polymère est un bon planarisant. Il a une faible constante diélectrique de 2,7 (entre 1 KHz et 20 GHz) et un faible facteur de dissipation, ce qui le rend intéressant pour les applications hyperfréquences. Son coefficient de dilatation est de $5,2 \times 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$ contre $1,7 \times 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$ pour le LaF_3 dans le plan perpendiculaire à l'axe principal. Le recuit de polymérisation devra donc se faire à la température la plus faible possible pour éviter de créer trop de contraintes.

Comme c'est un polymère réticulé, il a une très bonne stabilité chimique. Il résiste à la plupart des solvants (xylène, trichloréthylène, acétone, alcools,...) ainsi qu'aux acides suffisamment dilués. Cette propriété est importante car après son dépôt, il doit subir plusieurs bains dans des solvants et un acide au cours de la fabrication de l'amplificateur. Il absorbe peu d'eau (0,25% après 24 h dans l'eau bouillante). Il a une bonne stabilité thermique avec une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 350°C et pouvant atteindre 390°C. Ce qui lui permet de résister à l'échauffement causé par la puissance optique et d'être stable pendant l'étape de nanoimpression.



(a) Monomère (b) Polymère

Figure 3.3 *Structure chimique du BCB-DVS.*

La structure chimique du monomère de BCB et du polymère résultant est présentée figure 3.3. Au cours de la polymérisation [11], il y a ouverture du cyclobutène pour former un composé : o-quinodiméthane, qui réagit avec le groupe alcène pour former un réseau de polymère en trois dimensions fortement réticulé.

3.3.2 Procédure de dépôt

La procédure de dépôt et de recuit du BCB est adaptée des procédures fournies par Dow Chemical [9, 11]. La résine se présente sous forme de monomères dissous dans un solvant, le mésithylène. La couche la plus fine possible avec la formulation commerciale est 2,5 μm. Pour atteindre l'épaisseur désirée (entre 500 nm et 600 nm), la formulation commerciale est diluée dans du mésithylène. Cette solution peut être conservée plusieurs mois à -40°C.

Après une préparation de la surface de LaF_3 (décrite au chapitre 3.6.1), le dépôt de BCB est réalisé à la tournette. Le BCB est recuit 2 min à 80°C sur plaque chauffante pour éliminer les solvants en excès. La polymérisation se fait ensuite dans un four balayé par un flux d'azote pour éviter l'oxydation du BCB. S'il reste plus de 100 ppm d'oxygène dans le four lorsque la température dépasse 150°C, il y a un risque d'oxydation du BCB. Pour purger le four, on programme une rampe en température assez lente : rampe de 15 min à 50°C, maintien 15 min, rampe de 15 min à 100°C, maintien 15 min, rampe de 15 min à 150°C, maintien 15 min, rampe de 60 min à 210°C, maintien 40 min, refroidissement naturel. Selon la courbe de recuit spécifiée par Dow chemical, le BCB est polymérisé à plus de 85%.

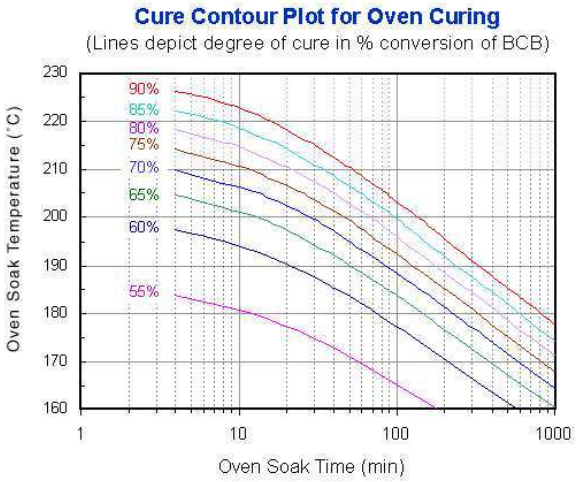


Figure 3.4 *Avancement de la polymérisation du BCB en fonction de la température et du temps [12].*

3.4 Lithographie par nanoimpression

L'étape de lithographie est une étape clef du procédé de réalisation de l'amplificateur optique. Dans ce chapitre nous décrirons tout d'abord les raisons qui nous ont amenés à développer un nouveau procédé de nanoimpression, puis nous décrirons ce procédé : la préparation du moule, le choix du polymère, et le lift-off. Ce travail a fait l'objet d'une publication [13].

3.4.1 Choix de la méthode de lithographie

Les intérêts généraux de la nanoimpression

La technologie de lithographie par nanoimpression a été introduite par Chou et al. en 1995 [14]. Elle permet de contourner la limite actuelle de résolution de la lithographie UV tout en étant plus économique que la lithographie par faisceau d'électrons ou d'ions ou par rayons X. En effet, l'équipement nécessaire peut être réduit à une presse et un four tout en permettant de répliquer des motifs de taille inférieure à 10 nm [15]. De plus, la nanoimpression autorise une grande liberté dans le choix de la forme, de la taille et de la densité de ces motifs. Enfin, c'est une technique de production collective et une étude [16] a permis de monter la réplication de motif entre 250 nm et 100 μm sur un wafer de 8 pouces de diamètre. La nanoimpression a un autre avantage, c'est l'absence de rayonnements ionisants qui peuvent endommager des matériaux comme les polymères ou les cristaux ioniques.

Les intérêts de la nanoimpression pour la réalisation de l'amplificateur

Différentes techniques sont envisageables pour réaliser des réseaux de Bragg ayant un pas de 310 nm : la lithographie DUV, X, par interférence, électronique, à faisceau d'ions et la nanoimpression. Nous n'avons pas choisi les deux premières pour des raisons de coût et de disponibilité des instruments. La lithographie par interférence permet de faire des réseaux avec une grande précision mais est limitée en termes de formes possibles pour les motifs. Elle ne permet pas entre autres de réaliser des motifs complexes comme des réseaux à pas variables, des coupleurs,... Les deux autres techniques (lithographie électronique et par faisceau d'ions focalisé) auraient pu être utilisées mais elles génèrent des défauts dans les cristaux fluorés comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser la nanoimpression.

Lithographie électronique sur LaF_3

La lithographie électronique sur des matériaux fluorés génère des défauts qui peuvent aller de la création de centres colorés à la destruction du matériau sur une zone plus ou moins importante. Ces phénomènes permettent d'utiliser les matériaux ioniques comme résine pour la lithographie électronique [17, 18].

La figure 3.5 (a) présente une vue d'un échantillon de LaF_3 soumis à un faisceau d'électrons à 200 keV focalisé pendant quelques minutes. On observe alors une «explosion coulombienne» du matériau. À des doses moindres et comparables à celles utilisées pour la lithographie du PMMA, les dégâts sont moins importants mais il y a formation de centres colorés visibles au microscope optique.

La création de telles craquelures sous faisceau d'électrons dans une couche de LaF_3 a déjà été rapportée [19]. L'origine de la création de ces défauts est l'émission d'électrons Auger par le fluor. Cette émission peut se faire à partir de l'anion F^- ou par émission Auger interatomique [20, 21] même à faible énergie. La figure 3.5 (b) montre un schéma illustrant cette émission. Le cation et l'anion sont ionisés et ont la configuration électronique du gaz rare correspondant (Ca^{2+}, La^{3+}, F^-). Le dernier niveau d'énergie occupé du cation correspond à un électron de la configuration du gaz rare et donc à un électron de cœur. Si cet électron de cœur est ionisé, il va être remplacé par un électron de l'anion. La différence d'énergie correspondante va permettre l'émission d'un ou de deux électrons Auger à partir de l'anion.

Dans notre cas, l'anion F^- va donc se transformer en ion F^+. La cohésion du cristal étant assurée par des liaisons ioniques entre La^{3+} et F^-, après cette émission Auger, les ions La^{3+} et F^+ vont se repousser. L'ion F^+ est plus mobile et va se déplacer : soit pour se positionner en site interstitiel et former un centre coloré, soit pour être désorbé s'il se trouve près de la surface. Les conséquences sont une accumulation de contraintes créées par les forces répulsives qui peut aller jusqu'à une «explosion coulombienne» du matériau. L'utilisation de lithographie électronique sur le LaF_3, même à faible énergie, n'est pas compatible avec les qualités optiques désirées.

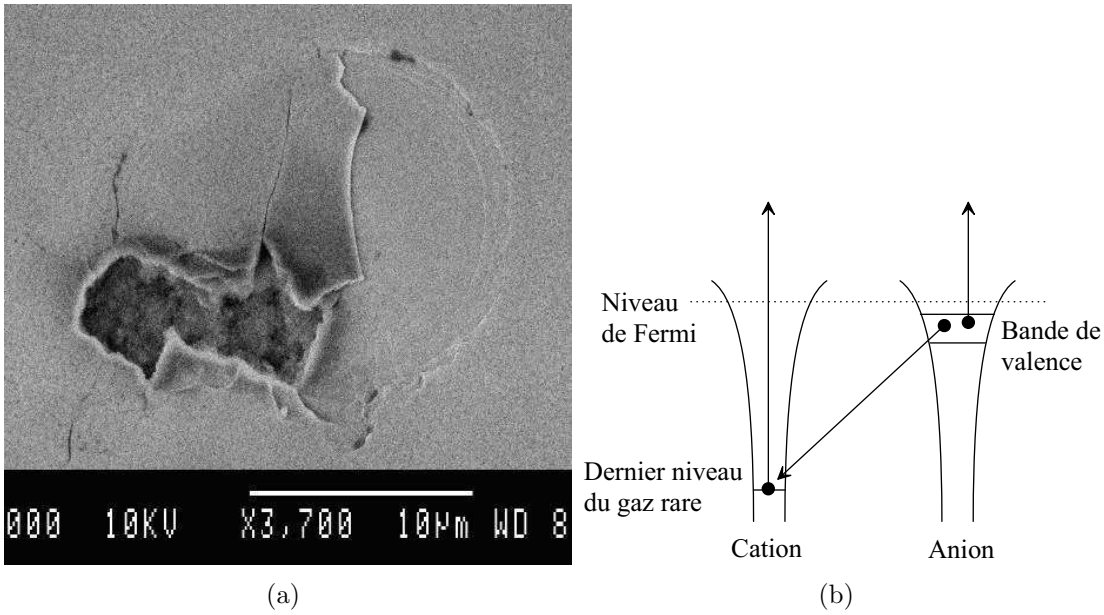


Figure 3.5 *(a) Dégâts causés par un faisceau d'électrons sur une couche de LaF_3, (b) Mécanisme d'émission Auger inter-atomique.*

Les différentes variantes de la nanoimpression

Le procédé classique de nanoimpression qui consiste à déformer à chaud une résine thermoplastique, traditionnellement du polyméthylméthacrylate (PMMA), a permis d'atteindre des résolutions inférieures à 10 nm [15]. Ce procédé est détaillé figure 3.6 et est constitué des étapes suivantes :

① un échantillon enduit de polymère est porté à une température supérieure à la T_g du polymère qui devient visqueux,

② un moule est pressé sur cette couche de polymère qui est déformé, puis la température est diminuée en-dessous de sa T_g,

③ l'échantillon est démoulé,

④ l'épaisseur de polymère qui reste sous les motifs est gravée.

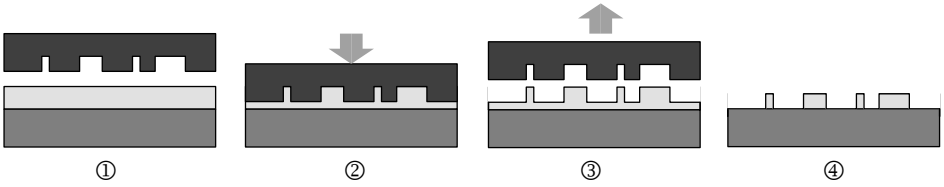


Figure 3.6 *Description du procédé de nanoimpression*

Le polymère, au-dessus de son T_g, est un liquide visquo-élastique avec une viscosité importante (entre 360 Pa.s et 71000 Pa.s pour du PMMA ayant une masse molaire entre 25 kg/mol et 75 kg/mol et à une température entre 200°C et 250°C [22]). Cette viscosité entraîne une difficulté à déplacer le polymère sur de grandes distances et donc une difficulté à

répliquer les grands motifs [22, 23] et les moules négatifs [24] (avec les motifs en creux). Pour minimiser l'épaisseur résiduelle de polymère et résoudre ces problèmes, il faut appliquer des pressions importantes entre 50 bars et 100 bars [25] à des températures au minimum 50°C au-dessus de la T_g. Ces conditions risquent d'endommager les échantillons fragiles. Le CaF_2 a une résistance mécanique plus faible que le silicium et ne peut pas supporter de telles pressions. Des tests de nanoimpression ont été réalisés avec du PMMA et ont abouti à la casse des échantillons de LaF_3/CaF_2 à cause de la pression trop forte.

Des alternatives à ce procédé ont été proposées pour réduire la température d'impression :

- en utilisant un solvant pour fluidifier le polymère [26]. Dans ce cas, le polymère (du polystyrène) est déposé sur un substrat en couche mince. Un solvant est absorbé dans ce polymère, ce qui a pour conséquence de réduire sa viscosité et sa T_g. Le moule est imprimé dans le polymère et la forme des motifs est conservée après démoulage. Des motifs de 200 nm ont été obtenus avec des pressions entre 300 et 1500 bars.
- Avec des résines ayant une faible T_g il est possible d'imprimer à température ambiante. Des lignes de 75 nm ont été répliquées à température ambiante [27] dans le polymère Hybrane HS2550 (T_g : 0-10°C, point de fusion : 30°C) avec une pression de 30 bars. Les mêmes auteurs rapportent l'impression de motifs entre 200 nm et 5 μm à une pression de 5 bars et une température entre 50°C et 70°C en fonction de la taille des motifs..
- Le silsesquioxane-hydrogène a été utilisé pour imprimer des motifs à température ambiante [28]. Ce matériau est une résine non organique qui peut être déposée à la tournette et qui est ensuite durcie par un cycle thermique. Il peut être imprimé avant d'être durci, et des motifs de 50 nm à 800 nm ont été répliqués avec une hauteur de 150 nm et une épaisseur résiduelle de 150 nm. La pression utilisée varie entre 20 et 40 bars.

Ces procédés utilisent cependant des pressions importantes sauf dans le cas de l'Hybrane.

D'autres technologies ont été développées à basse pression. Dès 1996, Haisma et al. [29] montrent qu'il est possible de répliquer des motifs inférieurs à 100 nm en utilisant un polymère réticulable sous rayonnement ultraviolet. Cette variante de la nanoimpression consiste à déposer un mélange de pré-polymères fluides sur une surface, appliquer et presser un moule transparent sur cette résine pour la mettre en forme, réticuler ou polymériser cette résine en l'éclairant avec un rayonnement UV à travers le moule et enfin démouler l'échantillon. Les avantages de l'UV-imprint sont multiples. En travaillant à température ambiante, on évite les distortions des motifs liés à la différence de coefficient de dilatation entre le moule et l'échantillon. Le moule transparent permet un alignement aisé. Le matériau moulé est un mélange de pré-polymères et peut donc avoir une grande fluidité. Cette fluidité permet un écoulement plus facile de la résine, on peut alors appliquer une pression moindre pour répliquer des grands motifs. Grâce à des méthodes «step and fash» [30], il est possible de couvrir de grandes surfaces avec une bonne uniformité. Depuis quelques années, des industriels s'intéressent à l'UV-imprint en développant des outils [31] et des résines dédiées. Et récemment, cette technique a connu des avancées. Elle a montré de nouvelles possibilités associant moulage et photolithographie [32] et a permis des résolutions extrêmes de 5 nm [33] ainsi que la réplication de larges surfaces sur un substrat de 4 pouces [34]. Un comparatif et

une analyse des différentes techniques de nanoimpression a été récemment publié par L. J. Guo. [35]. Cet article décrit les avantages et les limitations de la nanoimpression de thermoplastiques et présente les nombreuses techniques de nanoimpression récemment développées dont certaines ont été exposées ci-dessus.

De notre côté, nous avons décidé de développer un procédé qui permette de répliquer les motifs nécessaires à la réalisation de fonctions optiques. C'est-à-dire pouvoir répliquer en même temps des motifs inférieurs à 100 nm comme des réseaux et des motifs supérieurs à 10 μm comme des guides d'ondes. De plus ce procédé devra se faire à faible pression pour ne pas endommager le substrat. Il faut donc utiliser une résine très fluide. Afin d'éviter la difficulté de concevoir une résine réticulable aux UV, d'utiliser des moules en silicium, donc non transparents, ainsi qu'une presse régulée en température, nous choisissons une autre technologie semblable à l'UV-imprint, le thermo-imprint, avec une résine thermodurcissable. Cette technologie consiste à déposer une goutte de pré-polymères fluides sur une surface, appliquer et presser un moule sur cette résine pour la mettre en forme, réticuler ou polymériser la résine en chauffant et enfin démouler. Cette technique a certains défauts par rapport à l'UV-imprint, elle ne permet pas facilement d'aligner le masque et le moule et le temps d'impression est plus long. Par contre elle est plus simple car le moule en silicium est fabriqué avec des techniques classiques de microélectronique déjà développées au LAAS-CNRS et l'appareillage d'impression est moins coûteux que dans le cas de l'UV-imprint. Grâce aux avantages déjà exposés et au faible coût de revient d'une impression, cette technique est intéressante et peut permettre de diffuser les nanotechnologies dans des laboratoires ne possédant pas de grosses infrastructures technologiques.

3.4.2 Préparation du moule

Le moule est réalisé en silicium par lithographie électronique, lift-off, gravure ionique réactive et traitement de surface.

Lithographie

La lithographie est réalisée avec une colonne à 200 kV et à émission de champ (CM20 FEG Philips). Cette colonne est faite pour l'observation d'échantillons par transmission (TEM) ou par réflexion (SEM). Elle a été modifiée pour la lithographie et permet d'atteindre des résolutions inférieures à 10 nm [36, 37]. Mais comme ce n'est pas un instrument à l'origine prévu pour la lithographie, il existe certaines limitations. La taille maximum des échantillons est 4×4 mm^2 et la zone insolable est de 1 mm^2.

Les substrats de silicium de 4×4 mm^2 sont nettoyés dans des bains de solvants avec agitation par ultrasons. Une couche mince de poly(méthylméthacrylate) (PMMA) est ensuite déposée à la tournette. Avant enduction, le PMMA de masse molaire 996 000 g/mol est dissous dans du méthylisobuthylcétone (MIBK) à une concentration de 40 g/l. Il est enduit

à une vitesse de 3000 tr/min pendant 30 s pour obtenir une épaisseur de 270 nm. Un recuit à 150°C est ensuite effectué sur plaque chauffante pour éliminer les solvants.

L'insolation est effectuée avec un courant de 150 pA pour éviter une insolation non désirée entre chaque ligne. Une matrice de distorsion est appliquée pour corriger les distorsions du champ électronique. Ces distorsions peuvent entraîner un pas non régulier en fonction de la zone insolée. La dose a été optimisée (2000–2100 μC/cm^2) pour obtenir la meilleure qualité d'insolation. Le champ insolable est de 800×800μm^2.

L'épaisseur de PMMA est mesurée puis l'échantillon est révélé dans une solution de 15 cl de MIBK et 45 cl d'isopropanol à 20°C pendant un temps dépendant de l'épaisseur de PMMA (15 s pour 50 nm). Une couche de 20 nm de Chrome est déposée puis "liftée" pendant 10 min dans un bain d'acétone sous agitation par ultrasons. Le silicium est ensuite gravé par gravure ionique réactive anisotrope avec un mélange de gaz SF_6–O_2. Le chrome est éliminé dans une solution commerciale à base de cerium (Microform chromium etchant) avant le traitement de surface anti-adhésif.

Traitement anti-adhésif

Le but de ce traitement de surface est d'éviter l'adhésion du polymère sur le moule lors de la nanoimpression et ainsi de faciliter le démoulage. Cet effet anti-adhésif est obtenu par le dépôt d'une monocouche autoassemblée. Pour cela, nous avons choisi une molécule constituée d'une chaîne aliphatique de faible énergie de surface et d'une tête réactive permettant un greffage covalent sur une surface de silicium ou de silice. La molécule choisie est de l'octadécyltrichlorosilane ou OTS.

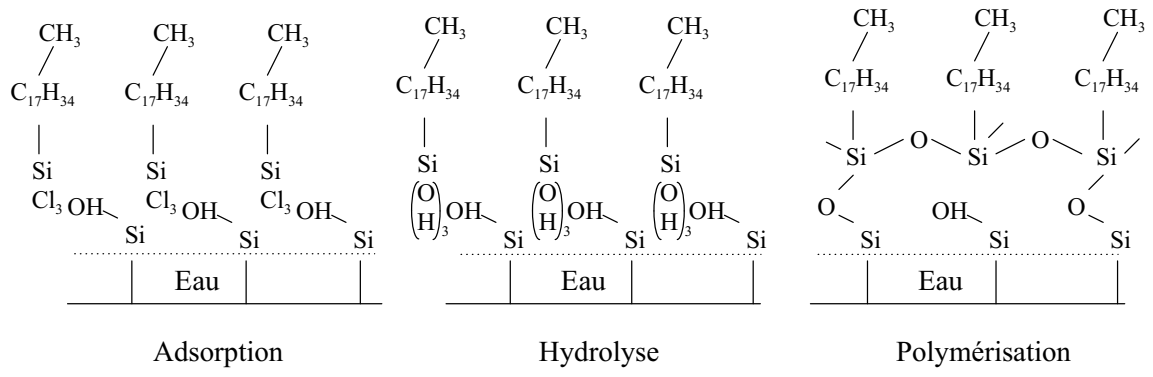


Figure 3.7 *Mécanisme de greffage de l'OTS sur une surface de silice [38].*

Le mécanisme de greffage de l'OTS sur une surface de silice a été décrit dans la littérature [38] et est présenté figure 3.7. Il y a tout d'abord adsorption d'un film d'eau et des molécules d'OTS à la surface du substrat, hydrolyse du trichlorosilane ($SiCl_3$) en trihydroxysilane

($Si(OH)_3$) et déshydratation des groupes silanols pour créer des liaisons siloxanes (Si—O—Si). Il y a ainsi formation d'un radeau d'OTS polymérisé qui se greffe par endroits à la surface. D'autres théories prévoient l'hydrolyse de l'OTS dans la solution avant son adsorption. Les deux phénomènes ont sans doute lieu avec une importance différente selon la quantité d'eau présente dans la solution et en surface de l'échantillon. Le fait que l'on obtienne une monocouche autoassemblée est dû aux interactions de van der Waals entre les longues chaînes alkyl qui minimisent leur énergie en se rapprochant entre elles et en fuyant la surface.

Différentes variantes de préparation de surface et différents solvants sont utilisés [38–41]. Nous avons essayé de simplifier au maximum le procédé tout en garantissant une bonne qualité de la couche. Au cours des différents tests, il est apparu que la méthode de préparation de la surface avant traitement est un paramètre crucial. Il faut obtenir une surface de silicium oxydée avec des groupements hydroxyles. La technique qui s'est avérée la plus efficace est un plasma d'oxygène pendant 5 min. Nous n'avons cependant aucune preuve que l'on ait des groupes OH en surface. L'échantillon est ensuite trempé dans une solution d'OTS dilué à 1% dans du trichloréthylène pendant 7 min. Pendant cette étape, on s'assure que tous les ustensiles utilisés soient secs et que la surface de la solution ne soit pas en contact avec une atmosphère humide. La température peut aussi avoir un rôle pour l'obtention d'une faible tension de surface [39], elle ne doit pas dépasser 28°C. L'échantillon est ensuite rincé dans du trichloréthylène, en restant dans une atmosphère sèche. Les résidus d'OTS polymérisés et non greffés à la surface sont ensuite éliminés par un bain de trichloréthylène sous agitation par ultrasons.

Nous avons utilisé différents moyens pour contrôler la qualité de couche obtenue. L'énergie de surface est contrôlée à l'aide de mesures d'angles de contact. Pour avoir une information complète, nous utilisons trois liquides (diiodométhane, glycérol et eau) selon la méthode acide-base de van Oss [42]. Pour des angles de contact de l'eau de 106°, du diiodométhane de 92° et du glycérol de 67°, les énergies de surface calculées sont 0,02 mJ/m^2 pour la composante acide, 0,26 mJ/m^2 pour la composante basique et 24,5 mJ/m^2 pour la composante non polaire. Ce qui veut dire que les composantes polaires acide et basique sont nulles, la composante non polaire n'est pas nulle mais relativement faible. Ce qui correspond au but visé et à une couche d'OTS dense sur la surface [40].

Pour permettre un démoulage aisé, il faut un angle de contact de l'eau supérieur à 103°. Après chaque traitement de surface l'angle de contact d'une goutte d'eau est mesurée sur le moule et est compris entre 105° et 109° permettant une bonne efficacité du traitement anti-adhésif. De plus, avant chaque impression, l'angle de contact de l'eau sur le moule est systématiquement mesuré afin de contrôler l'état du moule.

Pour vérifier l'état de surface après traitement, nous avons caractérisé par microscopie à force atomique (AFM) une surface de silicium témoin et une recouverte d'OTS. La hauteur maximum des aspérités après traitement est de 4 nm contre 2 nm sur le témoin et nous n'avons pas vu d'agrégats. Nous avons donc obtenu un bon état de surface.

La qualité chimique de la surface est quant à elle analysée par spectroscopie Auger. Sur

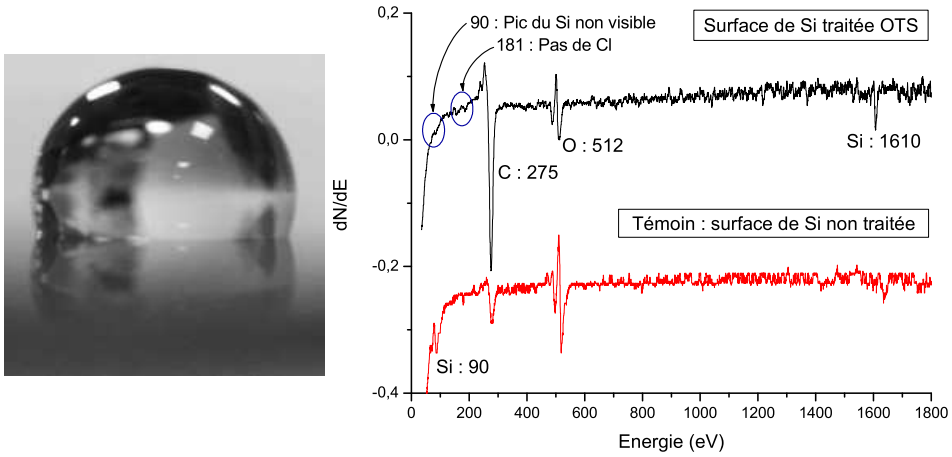


Figure 3.8 *Goutte d'eau et spectre Auger réalisés sur une surface de silicium silanisée. Le spectre Auger d'une surface témoin de silicium non silanisée a été ajoutée pour permettre la comparaison.*

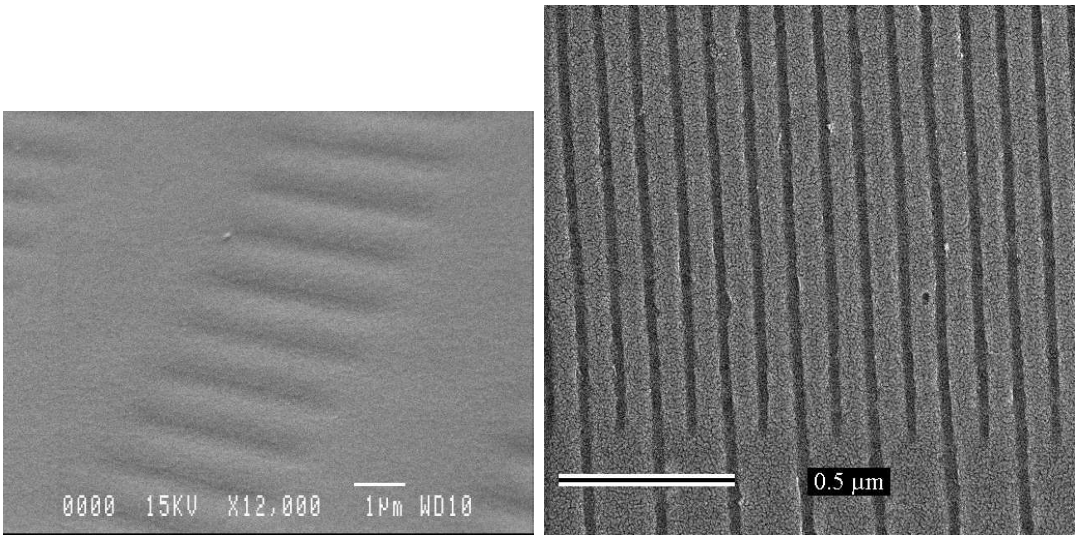
le spectre figure 3.8, on n'observe pas de pic de chlore (théoriquement à 181 eV). Il est important de le vérifier car la présence de chlore pourrait perturber la polymérisation lors de l'impression. Le pic du silicium à 1610 eV est important, et celui vers 90 eV n'est pas visible alors qu'il est plus intense sur la surface témoin. On peut expliquer cela par le fait que la profondeur d'échappement des électrons augmente avec leur énergie. Ce qui indique que l'on a une couche d'OTS qui masque l'émission des électrons de faible énergie mais est assez fine pour permettre la transmission des électrons de plus haute énergie.

3.4.3 Choix du polymère

Critères de choix

Le polymère utilisé pour la nanoimpression doit respecter certains critères. Tout d'abord, et comme nous l'avons déjà défini, la viscosité des pré-polymères doit être faible. Le couple temps/température de polymérisation doit être minimisé. Le polymère doit être assez rigide pour éviter une déformation des motifs après démoulage, et il doit avoir une bonne adhésion sur différents substrats (silicium, silice, GaAs, couche mince organique). Enfin, le polymère doit être compatible avec les autres techniques de la microélectronique. C'est-à-dire, qu'il doit pouvoir être dissous ou attaqué par une solution organique ou aqueuse pour permettre son élimination et un lift-off. Il est aussi intéressant qu'il soit résistant à certaines gravures ioniques réactives pour pouvoir être utilisé comme masque.

Afin d'illustrer l'importance de ces critères, nous présentons le résultat d'impression dans deux matériaux de rigidité différentes : le polydiméthylsiloxane ou PDMS et une résine époxy commerciale E501. L'utilisation du PDMS pour la nanoimpression a été proposée



(a) PDMS, lignes de 500 nm

(b) Epoxy E501, lignes de 35 nm au pas de 100 nm

Figure 3.9 *Résultat d'impression dans deux résines thermodurcissables, importance de la rigidité du polymère.*

par M. Tormen [43] puis développée par L. Malaquin [44, 45] au LAAS. Nous avons testé ce procédé pour imprimer des lignes avec du PDMS commercial (sylgard^{TM}184 de Dow Corning). À cause de la grande élasticité du PDMS, les motifs obtenus sont arrondis lorsque l'on réduit leurs dimensions (voir figure 3.9(a)). En reformulant le PDMS, L. Malaquin a réussi à obtenir des lignes de 200 nm arrondies mais bien définies. Il s'agit de la limite de ce matériau. L'explication que nous proposons pour expliquer cette limitation en résolution est une compétition entre l'énergie de surface, qui a tendance à arrondir les angles pour former un profil de type "goutte d'eau", et le volume du matériau, qui va conserver la forme imposée par le moule. La réduction du rapport volume/surface va donc entraîner une déformation des motifs après démoulage. Pour éviter une telle déformation, il faut utiliser un polymère plus rigide qui resiste mieux aux contraintes générées par les forces de surface.

Le deuxième polymère que nous avons testé est une résine commerciale de type époxy : E501 fournie par Épotechny. Cette résine est très rigide, et nous avons pu imprimer des électrodes de 35 nm au pas de 100 nm sans atteindre de limitation en résolution (voir figure 3.9(b)). Le problème de cette résine est qu'elle est très résistante aux solvants et aux acides et nous n'avons pas réussi à faire un lift-off.

Présentation du polymère développé : l'époxysiloxane

Ces essais infructueux avec des polymères commerciaux nous ont amenés à développer notre propre polymère. Ce choix a été surtout motivé par la possibilité d'ingénierie chimique du polymère. En effet, en développant nous-mêmes le polymère nous avons la possibilité d'ajuster sa formulation pour atteindre nos objectif. Et une fois ces objectifs atteints, il

est possible d'ajouter des fonctionnalités à ce polymère en ajoutant de nouveaux composants (un photo-initiateur, des nanocristaux ayant des propriétés optiques ou magnétiques par exemple). Nous espérons ainsi développer un procédé de nanoimpression générique et applicable à différents projets.

Les monomères que nous avons choisis pour composer la résine époxysiloxane sont présentés figure 3.10. Le polymère que nous voulions obtenir est un thermodurcissable avec un taux de retrait (diminution de volume lors de la polymérisation) très faible, sans produits de polymérisation et qui s'utilise sans solvant. Les monomères doivent de plus ne pas être volatils et présenter le minimum de toxicité pour pouvoir être manipulés aisément. Ils doivent aussi être très fluides. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de travailler avec le système époxy-amine. Ce système permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques du polymère résultant en modifiant l'un ou l'autre des monomères tout en gardant le même type de polymérisation. On a ainsi la possibilité de réaliser une réelle ingénierie chimique.

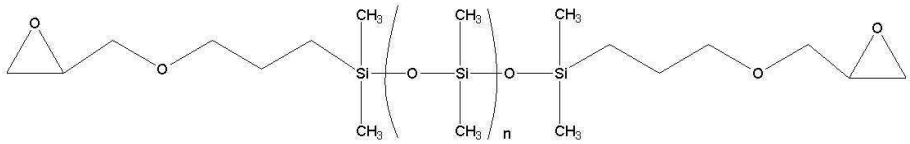
Molécule	PDMS-DGE n=6-8	PDMS-DGE n=0	BAC	BAB
Viscosité à 20°C (mPa.s)	15	1-2	9	3-4
Point d'ébullition	205°C à 760 Torr	184-187°C à 2 Torr	220°C à 14 Torr	145°C à 15 Torr

Tableau 3.1 *Viscosité et point d'ébullition des monomères utilisés.*

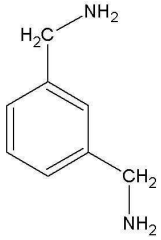
Afin d'obtenir un polymère de rigidité contrôlée, nous utilisons un oligomère présentant des liaisons souples de type siloxane et un monomère rigide. L'oligomère souple est le bis(dimethylsiloxane-epoxypropoxypropyl) ou PDMS-DGE. La proportion de liaisons siloxanes peut être ajustée en choisissant la longueur de chaîne n. Pour contrecarrer la souplesse de ces liaisons et pouvoir mieux contrôler la rigidité, nous polymérisons cet oligomère avec un monomère de type amine présentant des liaisons rigides sous la forme d'un cycle aromatique ou d'un cylohexane. Deux molécules ont été sélectionnées : le 1,3−bis(aminomethyl)benzene ou BAB et le 1,3−bis(aminomethyl)cyclohexane ou BAC. Leur formulation est présentée dans la figure 3.10 et leur fluidité dans le tableau 3.1. Par comparaison, la fluidité de l'eau à 20°C est de 1 mPa.s.

Les liaisons siloxanes ont une autre utilité qui est de permettre la dégradation du polymère. En effet ces liaisons sont sensibles aux acides. En les incluant dans le polymère on va donc permettre une destruction du polymère dans une solution acide pour faire un lift-off ou nettoyer l'échantillon. De plus ces liaisons vont donner au polymère une meilleure résistance à la gravure ionique réactive.

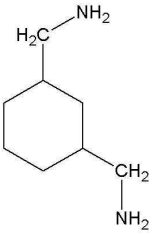
Nous avons testé les différents oligomères en faisant des impressions. Les proportions PDMS-DGE/(BAC ou BAB) utilisées correspondent à un mélange stoechiométrique de deux



(a) bis(dimethylsiloxane-epoxypropoxypropyl) (PDMS-DGE)



(b)
1,3−bis(aminomethyl)benzene (BAB)



(c)
1,3−bis(aminomethyl)cyclohexane (BAC)

Figure 3.10 *Formulation des monomères constituant la résine époxysiloxane.*

fonctions époxy pour un groupement amine. Les deux versions du PDMS-DGE testées sont celles avec $n = 0$ et $n = 6 - 8$. Le polymère avec $n = 6 - 8$ n'est pas assez rigide pour permettre d'atteindre une résolution de l'ordre de 100 nm. Les formulations utilisant la BAC ou la BAB ont donné des résultats similaires. Pour la nanoimpression, nous choisissons donc d'utiliser une formulation comprenant 1 g de PDMS-DGE$_{n=0}$ et 0,19 g de BAC. Par la suite, le PDMS-DGE$_{n=0}$ sera nommé DMS-DGE car il n'y a plus qu'un groupe siloxane. Le polymère résultant est nommé "époxysiloxane".

Caractérisation physico-chimique de l'époxysiloxane

Les caractérisations physico-chimiques du polymère ont été faites au laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP) à Toulouse, en collaboration avec M. Mauzac et C. Routaboul. Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été caractérisées pour le DMS-DGE/BAC et le DMS-DGE/BAB par calorimétrie différentielle. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Pyris 1 DSC. On trouve des températures similaires : -3°C pour la BAC et -8°C pour la BAB. Ces températures sont inférieures à la température ambiante, on a donc affaire à des élastomères. Il serait intéressant, pour pouvoir augmenter la rigidité du polymère, d'augmenter cette T_g, mais nous n'y sommes pas parvenus avec les diverses formulations utilisées.

La polymérisation a été suivie par spectrométrie infrarouge (FTIR). La figure 3.11 présente le principe de polymérisation époxy–amine. Au cours cette polymérisation, il y a ouverture des cycles oxyranes, disparition d'un hydrogène du groupe amine et création d'une fonction alcool pour donner un réseau en trois dimensions. On retrouve ces étapes dans les spectres infrarouges présentés figure 3.12 et réalisés à différents intervalles de temps au cours d'une polymérisation à 100°C. Les pics à 916 cm^{-1}, 2996 cm^{-1}, 3052 cm^{-1} correspondant aux cycles

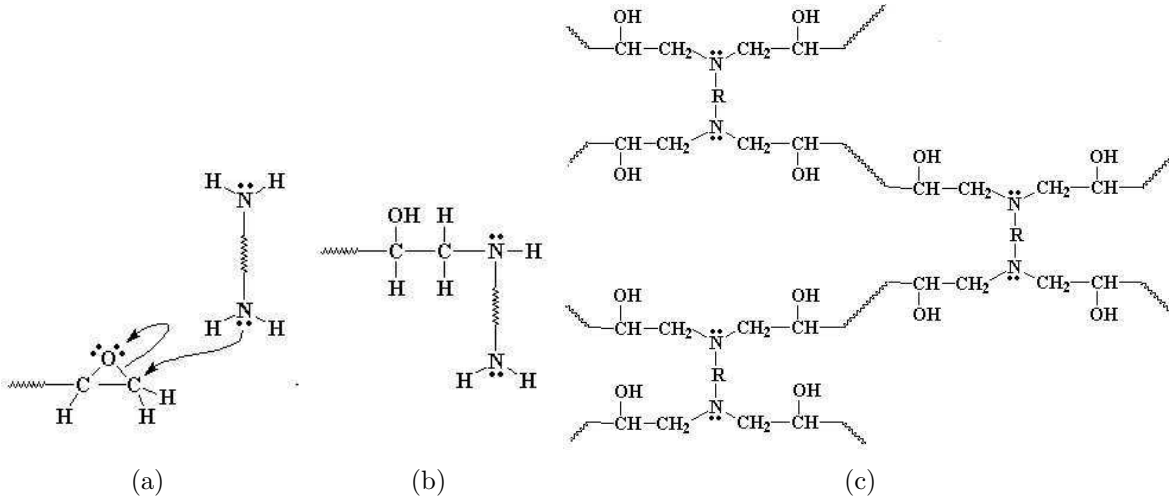


Figure 3.11 *Principe de la polymérisation époxy–amine.*

epoxy diminuent tandis que l'on voit apparaître un pic important à 3458 cm^{-1} correspondant aux fonctions alcools. Le pic des fonctions NH_2 à 1610 cm^{-1} diminue. Le pic à 1253 cm^{-1} correspondant aux esters aliphatiques C—O—C quant à lui ne bouge pas, ce qui est normal. D'autres évolutions sont visibles, mais brouillées par les autres pics ou alors correspondent à une faible évolution, comme par exemple l'apparition de liaisons CH.

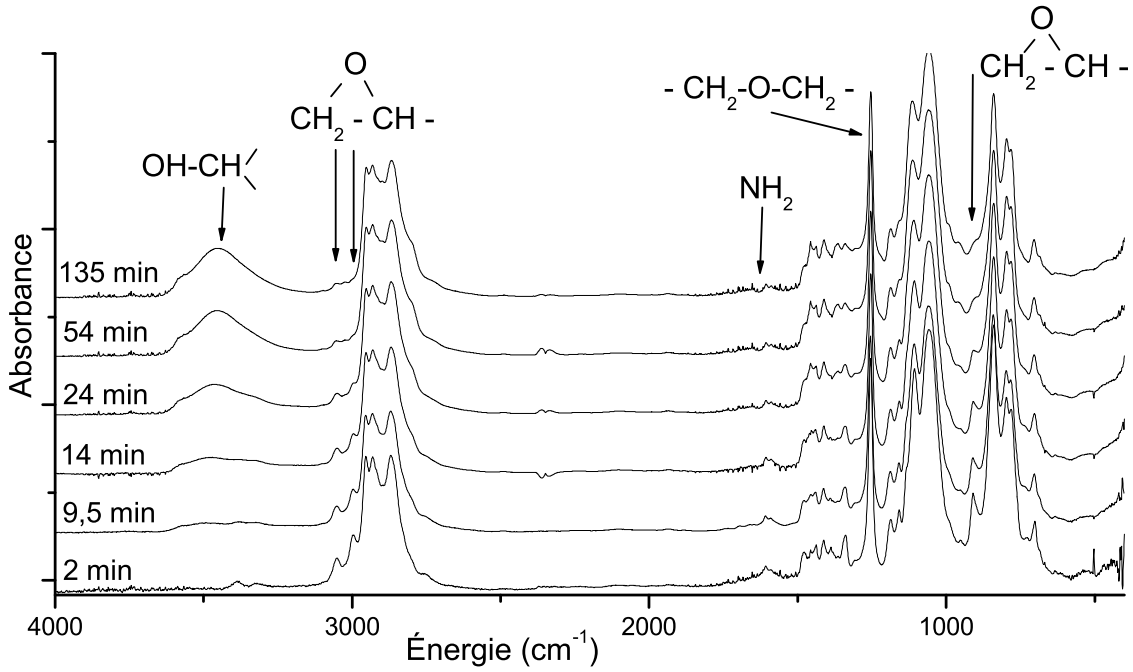


Figure 3.12 *Spectres FTIR de l'époxysiloxane réalisés après différents temps de polymérisation à 100°C*

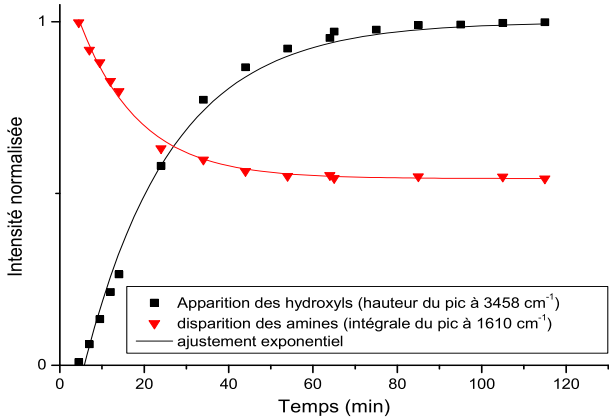


Figure 3.13 *Cinétique de la polymérisation suivie par spectromètre infrarouge.*

Pour suivre la cinétique de polymérisation nous avons tracé figure 3.13 l'évolution des pics à 3458 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} correspondant à l'apparition des groupes alcool et à la disparition des NH_2. Il y a une forte évolution de ces courbes pendant environ 70 min. Après, la polymérisation atteint un plateau. Au bout de 2 h de polymérisation, le pic correspondant aux fonctions NH n'a pas complètement disparu, ceux correspondant aux groupes époxy non plus. La polymérisation n'est donc pas complète, et il reste des groupes n'ayant pas réagi.

Ces observations ne sont valables que dans la configuration utilisée pendant cette expérience. Le polymère était compris entre deux lames de KBr avec une épaisseur indéterminée mais inférieure à 6 μm. En effet, il existe une grande différence de cinétique en fonction des conditions expérimentales. Si l'on prend les mêmes monomères, à la même température (100°C) mais avec un volume de 0,5 cm^2 dans un tube à essai, il polymérise (sec au toucher) en 15 min. Lors de la nanoimpression le volume est plus faible et la pression plus importante, et au bout d'une heure, le mélange de monomères est liquide.

Comme nous l'avons vérifié par spectroscopie Auger (voir chapitre 3.4.2), il n'y a pas d'élément chimique sur la surface du moule (du chlore par exemple) qui vienne perturber la réaction de polymérisation. Il n'y a donc aucune cause évidente pour expliquer cette différence de cinétique si ce n'est la pression appliquée ou le faible volume de polymère.

Pression

La pression peut intervenir par l'intermédiaire du volume d'activation [46]. Ce volume d'activation est la variation de volume entre les réactifs et l'état de transition. Les différents états de transition de la polymérisation sont l'ouverture du cycle époxy, la réaction entre l'amine et le cycle ouvert et la terminaison. Le volume d'activation globale ΔV^A est une combinaison du volume de chaque étape. La variation de la vitesse de polymérisation k avec la pression P est :

$$\frac{d \ln k}{dP} = -\frac{\Delta V^A}{RT} \tag{3.1}$$

Ce qui veut dire que la vitesse de polymérisation augmente avec la pression si le volume d'activation est négatif et diminue si ΔV^A est positif. Dans la plupart des polymères ΔV^A est négatif, et l'augmentation de la pression augmente la vitesse de polymérisation. Nous ne connaissons pas précisément ΔV^A dans le cas d'une réaction époxy–amine. Par contre lors de la polymérisation époxy–amine, il existe un taux de retrait faible de 0,5% à 1% [47]. ΔV^A est donc négatif, et la vitesse de polymérisation devrait augmenter avec la pression. La pression n'est donc vraisemblablement pas à l'origine des variations de vitesse observées.

Volume

Le volume de polymère peut jouer un rôle lors de la polymérisation par l'intermédiaire du rapport volume/surface. Si l'énergie de surface polymère/(surface du moule ou de l'échantillon) est supérieure à l'énergie monomère/(surface du moule ou de l'échantillon), il y a une barrière énergétique de plus à franchir lors de la polymérisation. Cet effet étant dû aux surfaces, la vitesse de polymérisation diminue quand le rapport surface sur volume augmente.

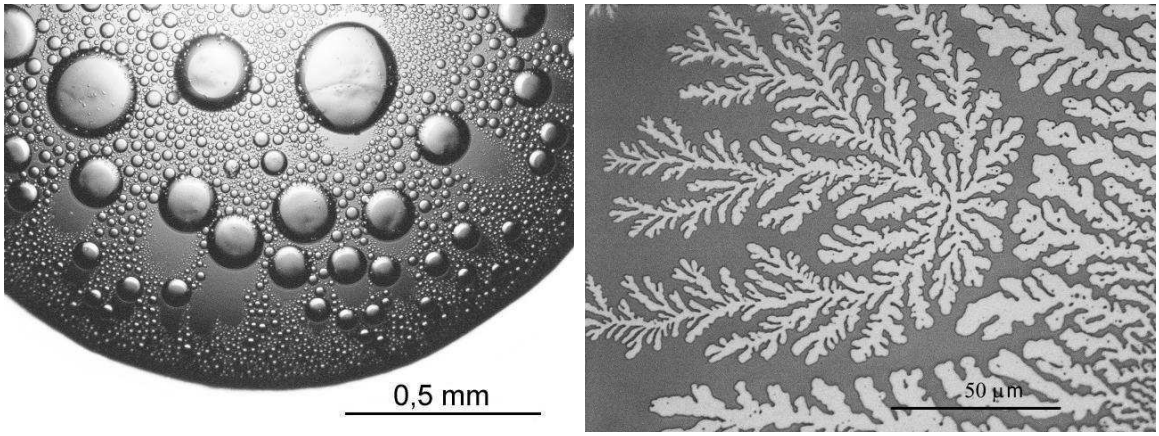
Nous n'avons pas d'éléments quantitatifs pour pouvoir conclure sur l'effet du rapport volume/surface mais cela nous paraît être une explication possible des différences observées de vitesse de polymérisation.

3.4.4 Démixion de surface

Mise en évidence du problème

Le mélange de pré-polymères DMS-DGE/BAC est stable et ne donne pas lieu à une démixion en volume même après être conservé un mois à -5°C. Mais, si l'on dépose une goutte de ce mélange sur une surface, on observe une importante démixion quelle que soit la surface testée (silicium, OTS/silicium, verre, BCB). La figure 3.14(a) montre une goutte du mélange déposée sur une surface de silicium. Sur cette image on voit nettement deux phases qui sont le résultat de la démixion des deux pré-polymères. Si l'on essaye de faire une nanoimpression dans ces conditions, on coince une bulle d'un des deux composants du mélange et soit il n'y a pas de polymérisation, soit on observe sur l'échantillon une structure de forme dendritique comme le montre la figure 3.14(b).

Des mesures de diffraction laser ont été réalisées à l'IMRCP à l'aide d'un diffractomètre Zetasizer 3000 HS de chez Malvern. Ces mesures ont confirmé que le mélange DMS-DGE/BAC est constitué d'une seule phase lorsque le volume est suffisant. Par contre, le mélange DMS-DGE/BAB démixe dans le volume. Effectivement, le mélange paraît alors trouble, et par diffraction on trouve la présence de bulles de monomère de l'ordre de 6 μm de diamètre dans les conditions de mesure.



(a) Goutte de pré-polymère diphasique après dépôt sur une surface de Si

(b) Dendrites formées lors de la nanoimpression

Figure 3.14 *Effets de la démixion de surface du mélange de monomères PDMS-DGE/BAC.*

Pour vérifier que cette démixion au contact d'une surface n'est pas due à un début de polymérisation, nous avons effectué des mesures de chromatographie d'exclusion stérique par diffusion dans une colonne de micro-billes poreuses. Le résultat montre que l'on a uniquement des petites molécules et donc pas de polymères.

Nous avons donc bien mis en évidence que la BAC est miscible à 20% en concentration dans le DMS-DGE, mais qu'en présence d'une surface, il y a une démixion du mélange. Ce phénomène apparaît lorsqu'il y a une réduction du rapport volume/surface.

Méthode d'analyse par l'énergie de surface

Quelques études ont été menées par des méthodes Monte Carlo [48] ou par approximations linéaires [49] pour analyser ce phénomène de démixion de surface. Le plus souvent, ces études sont menées sur une solution solide de deux polymères dont la surface s'enrichi de l'un des deux polymères. Nous proposons ici une analyse thermodynamique qui permet d'expliquer ce phénomène de manière moins fine que les techniques précédentes mais qui permet d'évaluer facilement s'il y a risque de démixion.

Pour cette étude, nous utilisons la théorie de van Oss [42] qui décompose l'énergie de surface en trois parties selon l'équation 3.2 : dispersive ou de Lifshitz-Van der Waals : γ_i^{LW}, Lewis acide : γ_i^+ et Lewis basique : γ_i^-, $i = s$ pour les solides et $i = l$ pour les liquides.

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \tag{3.2}$$

Pour évaluer la miscibilité ou non d'un liquide (1) dans un liquide (2), on calcule la variation d'énergie libre par unité de surface ΔG_{12} entre le système composé des liquides mélangés et le système constitué de phases séparées. On peut calculer cette énergie en fonction des

énergies de surfaces selon l'équation 3.3 [42]. Si $\Delta G_{12} > 0$, alors les liquides sont miscibles.

$$\Delta G_{12} = -2\gamma_{12} = -2\left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}}\right)^2 - 4\left(\sqrt{\gamma_1^+\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^-\gamma_2^+}\right) \quad (3.3)$$

Pour évaluer s'il y a démixion près de la surface, on considère maintenant le système à trois composants : les liquides (1) et (2) et une surface (s). On calcule la différence d'énergie entre le système composé d'une part des deux liquides près de la surface et d'autre part d'un liquide près de la surface, et l'autre liquide formant une troisième phase (système avec démixion). Cette énergie peut être décomposée comme suit :

- l'énergie nécessaire pour former les deux phases liquides ΔG_{12},
- l'énergie nécessaire pour remplacer un liquide par un autre par rapport à la surface.

La deuxième énergie correspond à la différence d'énergie surface-liquide entre les liquides (1) et (2). La difficulté de cette interprétation réside en la pondération de ces deux énergies dans la somme. En effet, l'influence de la surface se fait sentir de manière dégressive en pénétrant dans le volume. De plus, pour les molécules directement en contact avec la surface, le rapport de la surface de cette molécule en contact avec l'autre liquide et en contact avec la surface doit être pris en compte. Vu la difficulté d'établir cette pondération, on ne prendra en compte le résultat de ces calculs que de manière qualitative.

L'énergie surfacique d'interaction γ_{ls} entre un liquide et une surface peut être calculée à partir de l'équations 3.3 adaptée au système liquide-solide :

$$\gamma_{ls} = \left(\sqrt{\gamma_l^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^{LW}}\right)^2 + 2\left(\sqrt{\gamma_l^+\gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_l^+\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_l^-\gamma_s^+}\right) \quad (3.4)$$

Si $|\Delta G_{12}| > |\gamma_{ls}|$, alors il n'y a pas de démixion. Sinon, il y a un risque que la différence d'affinité pour la surface d'un des deux liquides entraîne une séparation de phase.

Résultats expérimentaux

Les mesures d'énergie de surface des monomères ont été faites en mesurant les angles de contacts des différents monomères liquides sur des surfaces de référence. Ces mesures ont été faites de manière automatique avec un appareillage "digidrop". Nous avons tout d'abord mesuré les angles de contact de trois liquides eau, diiodométhane, glycérol sur trois surfaces de référence : du silicium silanisé (OTS), du BCB et du silicium. De ces mesures, nous en avons déduit, dans le tableau 3.2, les trois composantes d'énergie de surface en résolvant l'équation de Young-Dupré 3.5.

$$(1 + \cos\theta)\gamma_l = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^-\gamma_s^+}\right) \quad (3.5)$$

Surface \ Liquide	Diiod.	Glycérol	Eau	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-
Si	39,2°	55,4°	60,6°	40	0,4	18,2
Si/OTS	51,5°	89,4°	102°	33,6	0,14	0
BCB	45°	83,3°	90,4°	37	0,2	1,1

Tableau 3.2 *Mesures d'énergie de surface de solides de références (en mJ/m^2)*

Une fois ces surfaces connues, nous avons mesuré l'énergie de surface totale du DMS-DGE et de la BAC par la méthode de la goutte pendante, puis les angles de contact de ces liquides sur nos trois surfaces de références. En négligeant la partie polaire de l'énergie de la surface d'OTS puis en résolvant le système des trois équations de Young-Dupré, nous avons obtenu les équations 3.6 à 3.8 ainsi que les énergies des trois liquides. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.3.

$$\gamma_l^{LW} = \frac{((1+\cos\theta)\gamma_l)^2}{4\gamma_{OTS}^{LW}} \tag{3.6}$$

$$\gamma_l^+ = \left[\left(\frac{(1+\cos\theta_{s1})\gamma_l - 2\sqrt{\gamma_{s1}^{LW}\gamma_l^{LW}}}{\sqrt{\gamma_{s1}^+}} - \frac{(1+\cos\theta_{s2})\gamma_l - 2\sqrt{\gamma_{s2}^{LW}\gamma_l^{LW}}}{\sqrt{\gamma_{s2}^+}}\right)\frac{1}{2\left(\frac{\sqrt{\gamma_{s1}^-}}{\sqrt{\gamma_{s1}^+}} - \frac{\sqrt{\gamma_{s2}^-}}{\sqrt{\gamma_{s2}^+}}\right)}\right]^2 \tag{3.7}$$

$$\gamma_l^- = \frac{\left((1+\cos\theta_{s1})\gamma_l - 2\sqrt{\gamma_{s1}^{LW}\gamma_l^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_{s1}^-\gamma_l^+}\right)^2}{4\gamma_{s1}^+} \tag{3.8}$$

Liquide \ surface	Si	OTS	BCB	γ_l	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-
Époxy PDMS	3,4°	22,7	2°	33	30	0,2	31
BAC	16,8°	42,6	17,9°	40	36	0,75	15

Tableau 3.3 *Mesures d'énergie de surface des liquides en mJ/m^2.*

Finalement, $\Delta G_{12} = 2,4$ mJ/m^2, les deux liquides sont donc miscibles. Cette énergie est cependant faible (par comparaison $\Delta G_{12} = 28,3$ mJ/m^2 pou l'eau dans le glycérol [42]), ce qui veut dire qu'une faible perturbation peut entraîner une démixion. $\Delta\gamma_{ls} = -6$ mJ/m^2 pour une surface d'OTS et -5,7 mJ/m^2 pour une surface de BCB. Selon l'inégalité de la page précédente, on a donc un risque de démixion, ce qui se confirme expérimentalement. Il faut cependant être prudent sur ces résultats car cette théorie néglige des facteurs comme la concentration de la BAC dans le DMS-DGE et la température. Les mesures d'angles de contact avec ces produits se sont révélées délicates et peu reproductibles, surtout pour des

angles aussi faibles ($< 5°$). En répétant cette étude avec d'autres liquides, nous avons obtenu des résultats assez différents présentant même une valeur de ΔG_{12} négative. Cependant, cette valeur négative n'entraîne pas automatiquement une démixion dans le volume, car il faut prendre en compte la température comme nous le verrons par la suite.

En résumé, en utilisant une approche macroscopique par la mesure d'angles de contact de gouttes et d'énergie de surface, nous avons pu confirmer notre hypothèse quant à l'origine de ce phénomène de démixion de surface. Il est dû au fait que l'on se situe juste au-dessus de la limite de miscibilité des deux liquides et que l'un des deux a une affinité plus importante pour la surface. La configuration la plus favorable d'un point de vue énergétique est un système démixé près de la surface, et mono-phasique dans le volume.

Effet de la température

Un autre paramètre est à prendre en compte dans cette étude, c'est la température. En effet, l'agitation thermique a tendance à mélanger les molécules même d'origine différente. Les différences d'énergies définies au paragraphe précédent sont alors à comparer non pas à 0 mais à $-3/2KT$ (en tenant compte de la surface des molécules pour mettre ces valeurs dans la même unité [42]). Ce qui veut dire que des valeurs de ΔG_{12} négatives mais supérieures à -10 mJ/m^2 environ peuvent donner une solution mono-phasique.

La température a un autre rôle positif qui est d'augmenter la miscibilité. Dans un diagramme de phase, en augmentant la température, on passe généralement d'un domaine bi-phasé à mono-phasé à une température critique T_c. Nous avons mesuré T_c dans le cas d'une goutte de mélange DMS-DGE/BAC et DMS-DGE/BAB sur du silicium silanisé. $T_c = 80°$C pour la BAC et 99°C pour la BAB. En déposant le polymère sur le moule chaud et en imprimant à 100°C, on règle le problème de la démixion. Finalement nous avons choisi de travailler avec la BAC et non la BAB, car sa température critique est plus faible et que les résultats d'impression sont semblables.

3.4.5 Procédure d'impression

La procédure de nanoimpression a été optimisée et est présentée ci-dessous :
- préparer un mélange de 1 g de DMS-DGE et 0,20 g de BAC, dégazer le mélange sous pression réduite,
- préchauffer la presse à 120°C avec l'échantillon et le moule,
- déposer une goutte de pré-polymères sur le moule et le retourner sur l'échantillon,
- presser pendant 4 h à 100°C et une pression de commande de 0,4 bars qui correspond à environ 12 bars sur l'échantillon.

L'intérêt d'utiliser une résine très fluide est de pouvoir appliquer une faible pression sur l'échantillon pour ne pas le casser. Dans la configuration actuelle, la pression n'est plus limitée par la résine mais par la presse. Nous utilisons une presse à enrober dont nous avons

modifié le système de régulation de température et de commande de la pression. Malgré ces modifications, la plus faible pression applicable sur l'échantillon est de 12 bars environ. Dans ces conditions, il existe un risque de casse de l'échantillon s'il y a une différence de taille importante avec le moule. Il a été montré expérimentalement [50] qu'il y a une concentration de contraintes à la périphérie de la zone sous pression et une déformation du substrat si l'on presse un petit moule sur un grand substrat. Dans notre cas ces contraintes et cette déformation entraînent la casse du substrat de CaF_2. Pour éviter ce phénomène, nous prenons soin de découper le substrat à la taille du moule avant l'impression, le substrat ne se casse alors pas.

3.4.6 Résultats obtenus

La figure 3.15 montre deux images réalisées par microscopie optique et électronique de réseaux de lignes de 150 nm au pas de 310 nm imprimés dans la résine époxysiloxane. Le facteur de forme est de 1 et la longueur totale du plus long réseau est 810 μm. Ces motifs sont bien définis avec une rugosité faible et des angles droits. Le bout arrondi des lignes est dû au profil du moule. Sans précautions particulières, il n'y a pas de bulles ni de manque de polymère sur les motifs.

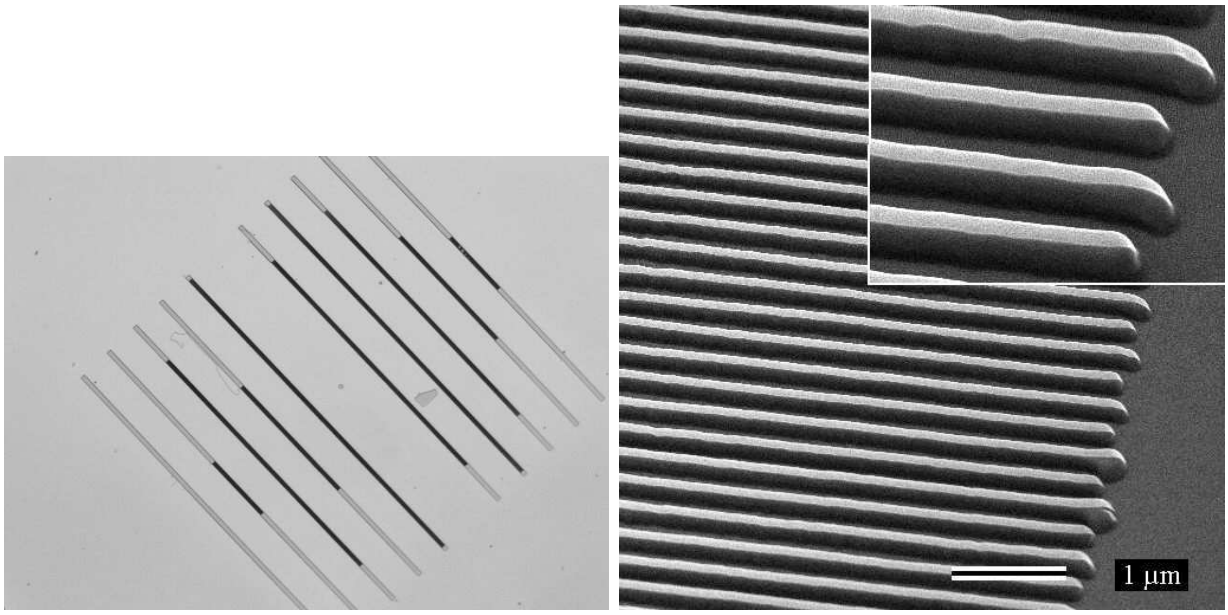


Figure 3.15 *Impression de réseaux dans la résine époxysiloxane avec un moule négatif, images optiques et électroniques*

Le moule utilisé est un moule négatif (avec les motifs en creux) ce qui correspond à la configuration la plus difficile si l'on utilise du PMMA. Avec l'époxysiloxane, l'épaisseur résiduelle est faible (moins de 20 nm) et homogène et peut être facilement éliminée. La taille de l'échantillon est cependant réduite (4 mm×4 mm). Sur le même moule, des motifs

de 60 nm et de 100 μm ont pu être répliqués avec succès montrant que le transport de polymères à grande distance n'est pas un problème si l'on utilise une résine suffisamment fluide. Les polymères composés de DMS-DGE et de BAC ou de BAB donnent des résultats similaires.

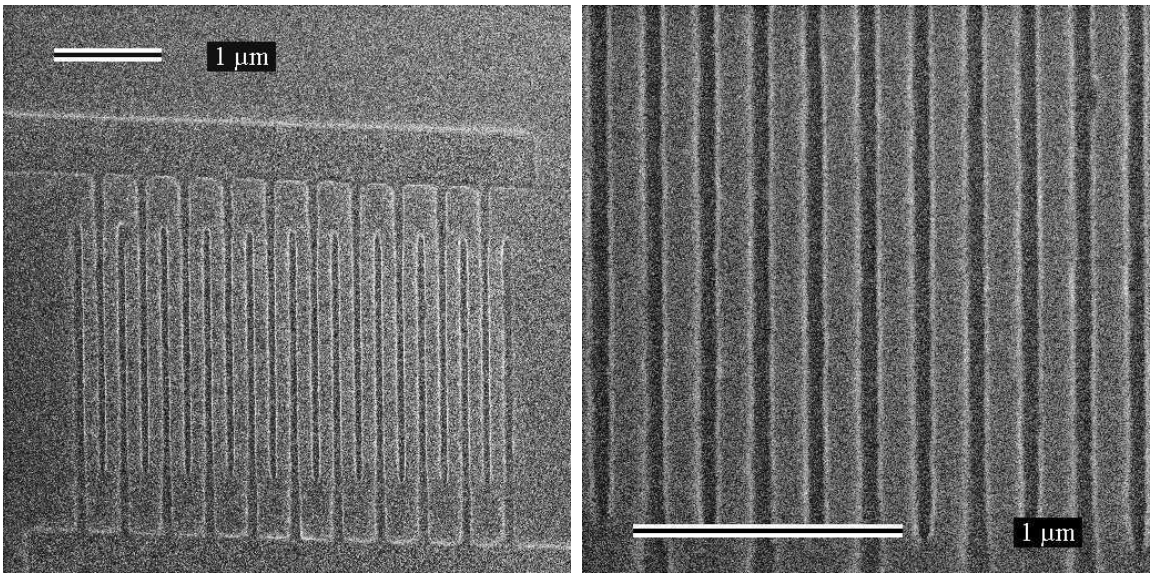
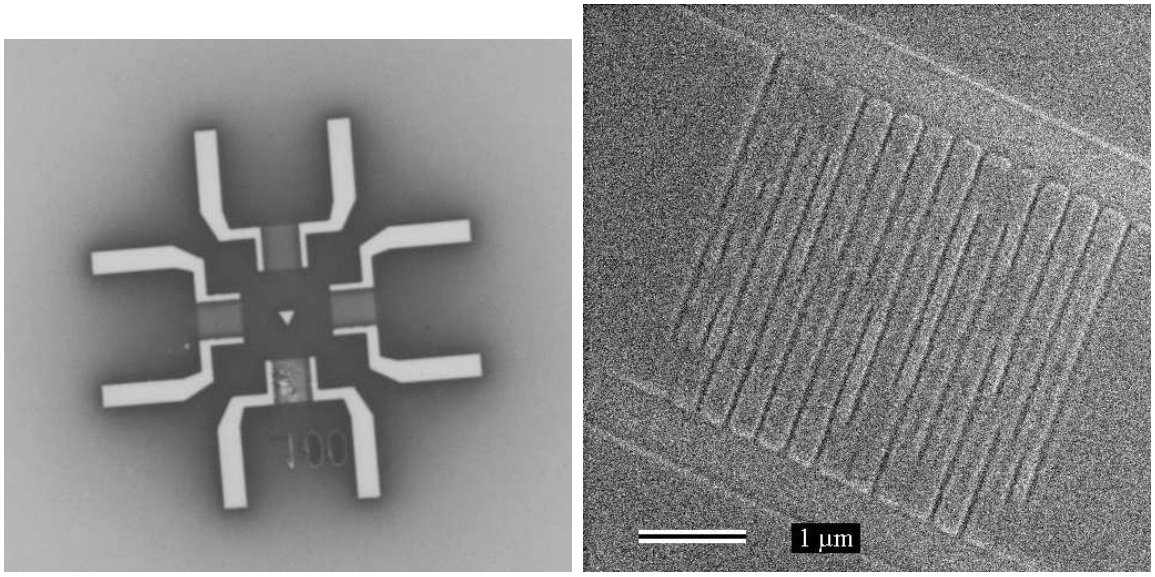


Figure 3.16 *Impression de peignes interdigités de 60 nm au pas de 200 nm*

La formulation de l'époxysiloxane a été optimisée pour augmenter sa rigidité et ainsi augmenter la résolution des motifs tout en restant un élastomère pour faciliter le démoulage. La résolution est donc limitée et les plus petits motifs que nous avons pu imprimer sont des lignes de 60 nm au pas de 200 nm comme le montre la figure 3.16. Ces motifs sont bien définis et de bonne qualité. Si l'on imprime des lignes de 50 nm au pas de 150 nm, il y a un effondrement des motifs car ils n'ont pas une bonne tenue mécanique comme le montre la figure 3.17 (b). Si l'on réduit encore les dimensions (30 nm au pas de 100 nm) on ne voit plus qu'une légère ondulation de la surface du polymère. La résolution obtenue est cependant suffisante pour imprimer nos réseaux de Bragg en particulier et les motifs destinés à l'optique en général. Notre objectif est donc atteint.

Cette résine époxysiloxane permet de mettre en évidence une limitation des résines de faible viscosité. Sur la figure 3.17 (b) nous voyons une image réalisée par microscopie optique de motifs micrométriques imprimés en utilisant un moule positif (avec les motifs protubérants). Sur cette image, l'intensité lumineuse est significative de l'épaisseur de résine. À l'intérieur des motifs, la couleur est blanche signe que l'épaisseur est très faible et même quasiment nulle comme nous le verrons par la suite. Juste autour des motifs, la couleur est sombre correspondant à une épaisseur de 80 nm. Plus on s'éloigne des motifs, plus la couleur est claire, l'épaisseur décroît alors pour devenir faible loin des motifs. Des gradients d'épaisseur ont déjà été observés lors de l'impression de gros motifs dans du PMMA [51]. Il y avait alors une surépaisseur de polymère au milieu des motifs comme le montre la figure 3.18.



(a) Décroissance de l'épaisseur loin des motifs (b) Lignes de 50 nm au pas de 150 nm

Figure 3.17 *Limitations de la résine époxysiloxane en terme de profil et de résolution*

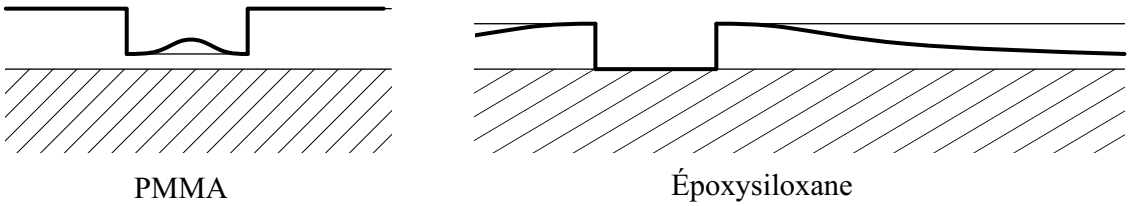


Figure 3.18 *Profil de résine après nanoimpression de gros motifs dans le cas du PMMA et de l'époxysiloxane.*

L'origine de ce phénomène est attribuée à une difficulté d'écoulement du polymère à longue distance et une compression du PMMA. Le tout reflétant un écoulement viscoélastique. Dans notre cas, on observe le phénomène inverse. Il y a une épaisseur plus faible qu'il ne devrait. Et la résine se déplace aisément à longue distance. Deux explications sont envisageables :

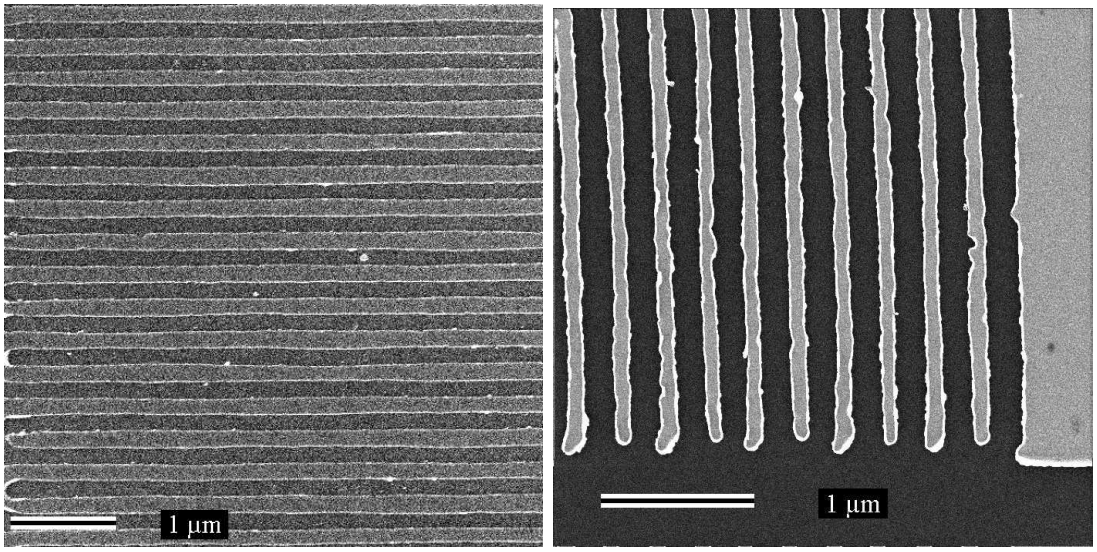
- soit il y a une déformation du moule en silicium, mais la pression appliquée n'est pas compatible avec une telle déformation,
- soit il y a une déformation de la résine par extension.

Cette déformation peut être causée par une dépression sous le moule à côté des motifs due à un phénomène de capillarité. La résine est alors en extension sous le moule, et son épaisseur diminue lors du démoulage. Ce phénomène est gênant pour le lift-off car l'épaisseur de résine loin des motifs n'est plus suffisante si l'on fait une gravure pour éliminer l'épaisseur résiduelle.

Malgré ces problèmes, nous arrivons à imprimer correctement les réseaux et à définir un masque de résine qui va permettre un transfert par lift-off et gravure ionique réactive.

3.4.7 Lift–off

La résine époxysiloxane a été conçue pour être décomposée dans une solution acide par attaque des liaisons Si—O. Effectivement, elle est détruite dans une solution d'acide sulfurique et d'eau. La figure 3.19 montre le résultat de deux lift-off réalisés dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 50%. Cette concentration n'a pas été optimisée et peut sans doute être réduite.



(a) Lift-off après gravure (b) Lift-off sans gravure

Figure 3.19 *Résultat de lift-off avec et sans gravure des fonds de motifs*

Dans le cas d'une impression faite avec un moule négatif, il y a une légère épaisseur résiduelle de polymère. Afin de réussir le lift-off, il est nécessaire de graver cette couche. Nous la gravons dans le même bâti qui nous sert à déposer le métal, le PECS (precision ion etching and coating system) fabriqué par Gatan. Le dépôt de métal se fait par pulvérisation ionique : deux canons accélèrent des ions argon jusqu'à 10 keV qui pulvérisent une cible de métal. Ce métal se dépose ensuite sur l'échantillon. Un autre canon est dirigé vers l'échantillon et sert à le graver.

En revanche, dans le cas d'un moule positif, nous avons pu réaliser ce lift-off sans gravure. Ce qui veut dire que l'épaisseur résiduelle est quasiment nulle. Ceci est dû à la fluidité de la résine. L'image 3.19 (b) montre le résultat de ce lift-off. Les imperfections des motifs sont causées par la présence de drapeaux de métal et par des défauts dans le moule. Ces drapeaux sont la conséquence d'une métallisation des flancs de résine. Le fait de faire le lift-off sous ultrasons permet de les éliminer.

3.4.8 Conclusion sur la lithographie

Nous avons développé une résine thermoréticulable permettant de répliquer par nanoimpression des motifs denses jusqu'à une résolution de 60 nm. Cette résine, grâce à son importante fluidité, permet de réaliser avec le même procédé des motifs nanométriques et micrométriques. Nous montrons ainsi qu'avec une résine très fluide nous n'avons pas de problème de transport de matière à longue distance. L'épaisseur résiduelle obtenue en utilisant un moule négatif est faible (inférieure à 20 nm). Avec un moule positif, cette épaisseur est quasiment nulle. Cette résine est en outre compatible avec un transfert par lift-off.

Les limitations de cette résine ont été observées : sa tenue mécanique n'est pas suffisante pour réduire la taille des motifs en dessous de 60 nm. En cas d'utilisation avec un moule positif, l'épaisseur de résine décroît en s'éloignant des motifs à cause de contraintes en extension ou d'une déformation du moule. Les capacités de ce procédé d'impression sont néanmoins compatibles avec la réalisation des dispositifs optiques et en particulier de l'amplificateur.

3.5 Transfert par gravure ionique réactive (RIE)

L'étape de transfert a pour but de graver la couche de BCB en utilisant le masque défini lors de l'étape de lithographie. Les motifs gravés sont les réseaux et les rubans. Ces motifs ont : une épaisseur de 500 nm, une largeur de 150 nm, un pas de 310 nm et une longueur de 10 μm. Vu les faibles dimensions et le rapport de forme de 3,3 il est important de veiller à avoir un procédé anisotrope. La vitesse de gravure est un paramètre secondaire car la couche à graver n'est pas très épaisse.

L'étude de ce procédé de gravure est mené en deux étapes. Dans un premier temps on détermine la nature du masque de gravure. Ce choix est conditionné par sa sélectivité de gravure avec le BCB. Dans un second temps, on choisit les gaz et les paramètres du procédé en fonction de l'anisotropie de gravure.

3.5.1 Sélectivité de gravure – choix du masque

Le BCB est constitué de carbone, d'oxygène et de silicium. Pour le graver, le fournisseur Dow Chemical [52] conseille d'utiliser un mélange de gaz contenant de l'oxygène pour attaquer rapidement la partie organique et un gaz fluoré (CHF_3, CF_4 ou SF_6) pour graver le silicium.

Masque organique

Le procédé le plus simple est d'utiliser directement le matériau qui a servi à la nanoimpression comme masque pour graver le BCB. Le facteur de forme que l'on peut obtenir par na-

noimpression est de 1. Pour pouvoir graver 500 nm de BCB avec un masque d'époxysiloxane, il faut donc que la sélectivité soit supérieure à 3,5.

La formule brute du BCB est $C_{24}Si_2OH_{26}$ et celle du PDMS-DGE polymérisé avec la BAC est $C_{20}Si_2O_3NH_{43}$. Ils ont une composition similaire, et il n'est pas possible de déterminer à priori lequel de ces deux matériaux se grave le plus vite. Nous avons donc réalisé un test avec 70% de SF_6 et 30% d'O_2. La vitesse de gravure obtenue pour l'époxysiloxane est double de celle obtenue pour le BCB. La concentration en carbone et silicium est assez proche entre les deux matériaux. Ce n'est pas en ajustant la composition de ces gaz que l'on va pouvoir modifier de manière importante la sélectivité de gravure. Ce qui veut dire que l'époxysiloxane ne peut pas servir de masque.

La sélectivité de gravure entre un masque purement organique et le BCB est légèrement supérieure à 1 [53, 54]. Il est donc difficile d'envisager un tel masque.

Masque inorganique

En dehors des masques organiques, les masques les plus couramment utilisés pour graver le BCB sont des masques de nitrure ou d'oxyde de silicium et des masques métalliques (cuivre et aluminium [10]). Pour les masques en silice ou nitrure de silicium, la sélectivité de gravure est de l'ordre de 1 :14 avec les gaz CF_4 et CHF_3 comme le montre le tableau 3.4 L'utilisation des gaz Cl_2 et F_2 permet d'obtenir des sélectivités plus élevées, mais ce type de gravure n'est pas disponible au LAAS.

Gaz	Masque	Sélectivité	Référence
CF_4 37,5%, O_2	SiN_x	1 :11	[55]
CF_4 30%, O_2	SiO_2	1 :12	[56]
CHF_3 40%, O_2	SiO_2	1 :14	[57]
F_2 20%, O_2	SiN_x	1 :30	[57]
F_2 40%, O_2	SiO_2	1 :16	[57]
Cl_2 40%, O_2	SiN_x	1 :80	[57]
Cl_2 80%, O_2	SiO_2	1 :45	[57]

Tableau 3.4 *Sélectivité de gravure du nitrure et de l'oxide de silicium par rapport au BCB.*

Les masques métalliques, quant à eux, ne sont pas chimiquement gravés par les gaz fluorés contrairement au SiO_2 et au SiN_x. Ils sont uniquement attaqués par le bombardement ionique. On peut donc espérer avoir une sélectivité importante avec de tels masques. Avec 25% de SF_6 et O_2, nous avons obtenu une sélectivité de 1 :19 entre un masque de chrome et le BCB. Un autre test avec 100% de SF_6 a permis de graver 500 nm de BCB avec 20 nm de chrome. Après la gravure, il restait du chrome, la sélectivité est alors supérieure à 1 :25.

Ces masques inorganiques sont définis par lift-off, et l'épaisseur qu'il est possible de réaliser est donc limitée. L'épaisseur maximum que l'on peut envisager lifter avec 150 nm d'époxysiloxane est de 40 nm environ. Il nous faut donc une sélectivité d'au moins 1 :13. L'utilisation d'un masque d'oxyde ou de nitrure est possible, mais la sélectivité est juste suffisante. L'argument décisif pour le choix du masque va être la facilité de réalisation. Il est plus aisé de réaliser un dépôt de métal à température ambiante qu'une couche d'oxyde ou de nitrure qui doit être réalisée au moins à 250°C par PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Le comportement de l'époxysiloxane à cette température n'est pas connu. De plus, une telle température peut entraîner des contraintes thermiques. Le masque métallique a un autre avantage, c'est que l'on a une épaisseur plus faible ce qui rend le lift-off plus aisé.

Le masque choisi est donc un masque métallique de 20 nm de chrome. Le chrome a été choisi car il ne se dissout pas dans l'acide sulfurique et il est assez résistant à la RIE.

3.5.2 Anisotropie

Une pré-étude a été menée avec des motifs micrométriques et un masque de PDMS réalisé par nanoimpression sur une couche de BCB. Cette étude a été faite sur un bâti de gravure GIR100 avec un mélange de gaz CHF_3–O_2. Différentes proportions de CHF_3 (entre 30% et 100%) ont été testées ainsi que différentes pressions et puissances. Dans tous les cas, le profil de gravure n'est pas anisotrope comme en témoigne l'image de la figure 3.20.

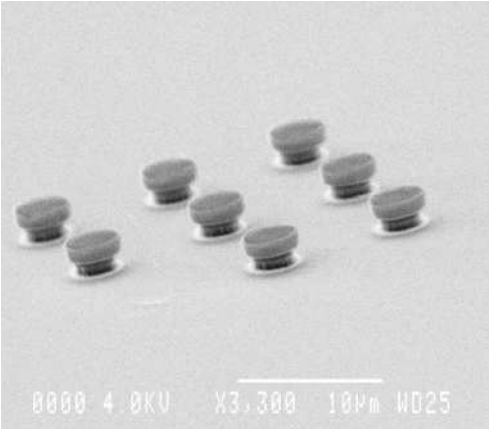


Figure 3.20 *Importance de la sous-gravure pour 30% de CHF_3 dans O_2.*

Avec ce système, il paraît difficile d'obtenir une bonne anisotropie. Mais en utilisant un bâti de gravure à couplage inductif du plasma (ICP) et un mélange SF_6–O_2, on améliore nettement l'anisotropie. Les avantages d'un tel bâti par rapport au bâti à couplage capacitif GIR100 sont que la densité de plasma est plus importante, que l'on peut contrôler indépendamment la puissance de plasma et l'autopolarisation de l'échantillon et que la vitesse de gravure est plus importante. On obtient alors une gravure plus directionnelle, plus sélective et qui génère moins de défauts.

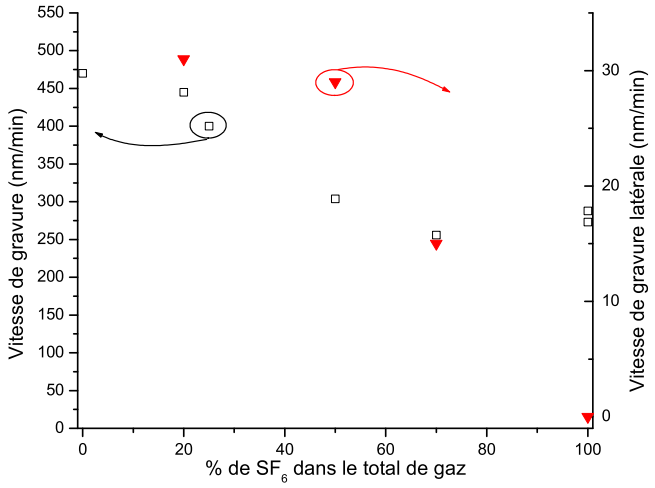


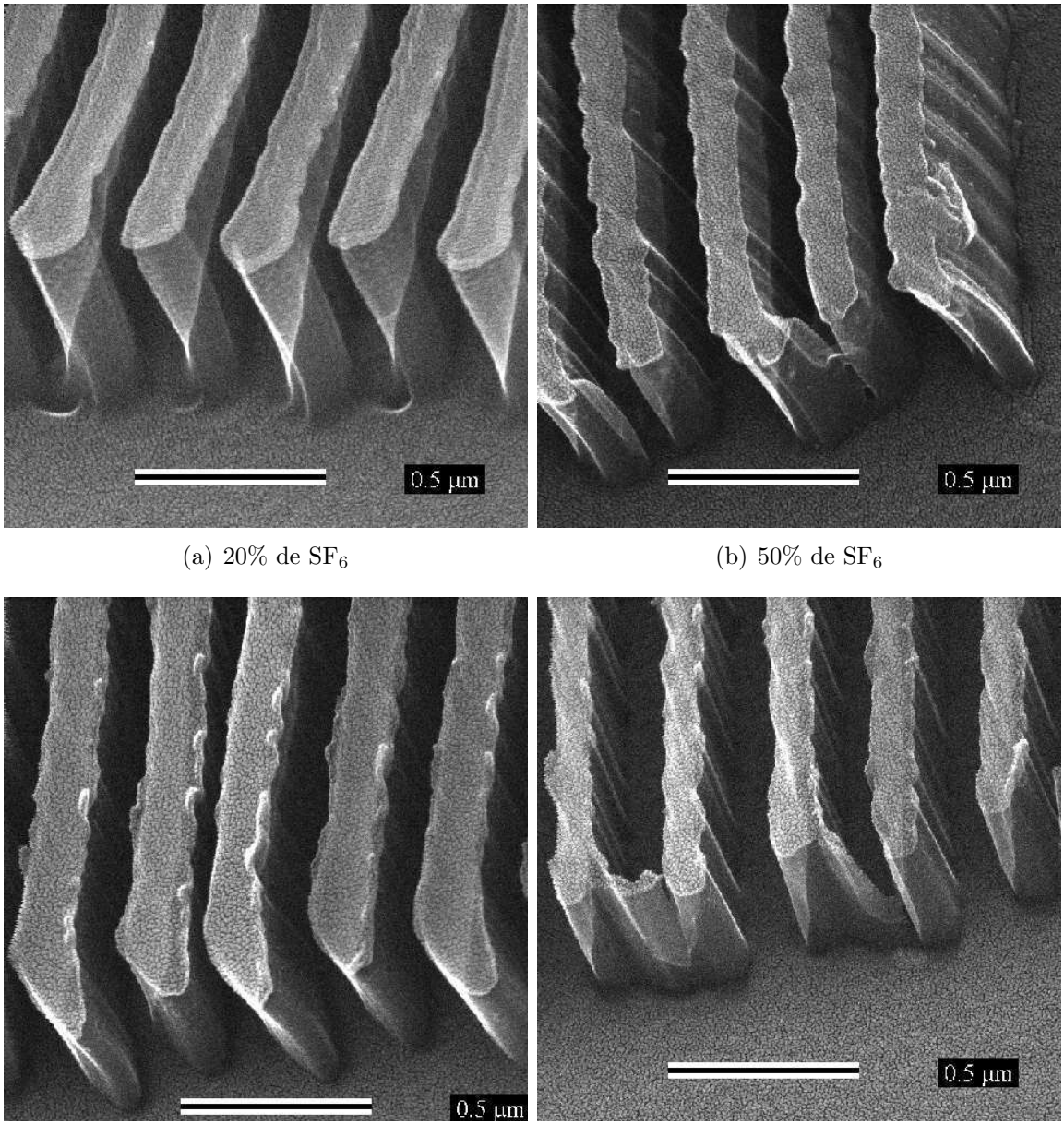
Figure 3.21 *Vitesse de gravure en fonction de la composition en gaz.*

Une étude bibliographique [54, 56, 58] permet de pré-définir l'influence de la proportion des gaz :

- La vitesse de gravure est minimum pour de l'oxygène pur, elle augmente pour atteindre un maximum à environ 20% de SF_6 dans le mélange total, puis elle diminue lorsque l'on augmente la quantité de SF_6.
- L'anisotropie est meilleure pour un plasma d'oxygène ou de SF_6 pur. Dans le cas de l'oxygène pur, il se forme une couche de SiO_x qui passive les flancs et qui n'est pas gravée par l'oxygène. Pour le SF_6 pur, la passivation se fait par une couche de fluorocarbones créée par la fluorination de la surface de BCB. Lorsque l'on mélange le SF_6 et l'oxygène, l'anisotropie est moins bonne car le SF_6 élimine le silicium du BCB et l'oxygène élimine les fluorocarbones.
- L'utilisation d'un plasma d'oxygène pur n'est pas souhaitable car il se forme des résidus à base de SiO_2 qui ne se gravent pas et entraînent un phénomène de micro-masquage.

Afin de compléter cette étude, nous avons réalisé plusieurs gravures en faisant varier la composition des gaz : 20%, 50%, 70% et 100% de SF_6 dans l'oxygène. La pression totale est maintenue à 50 sccm de gaz, la puissance RF à 450 W et la polarisation à 30 W. La pression varie en fonction de la composition des gaz entre 4 et 4,6 mT. Le temps de gravure est de 1 min 20 s pour tous les tests. Le masque utilisé pour la gravure a été défini par lithographie électronique et lift-off de 40 nm de chrome. Les irrégularités visibles sur la figure 3.22 sont dûes au mode "basse résolution" utilisé pour la lithographie électronique et sont transférées lors de la gravure, montrant ainsi que ce procédé a la capacité de tranférer de détails de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

À partir des profondeurs de gravures mesurées avec un MEB, et avec un profilomètre mécanique Tencor, nous avons estimé les vitesses de gravures (figure 3.21). L'allure de cette courbe est conforme à ce qui est publié [58] à la différence de la légère augmentation de la vitesse de gravure pour 100% de SF_6 et une vitesse importante pour O_2 pur. Cette dernière



(a) 20% de SF_6 (b) 50% de SF_6

(c) 70% de SF_6 (d) 100% de SF_6

Figure 3.22 *Image de réseaux gravés avec les gaz SF_6–O_2 pour différentes proportion de SF_6 dans le mélange total.*

s'explique par la présence de résidus fluorés sur les parois du bâti qui sont attaqués et rentrent dans la composition du plasma. On n'a donc pas une gravure par de l'oxygène pur.

L'importance de la gravure latérale est estimée à partir des images de la figure 3.22. Sur ces images a), b) et c), on voit que le masque de chrome est plus large que le haut de la ligne de BCB visible par transparence. Ce qui indique qu'il y a une gravure latérale. La largeur de cette sur-gravure est reportée dans la figure 3.21. La sur-gravure est de 30 nm pour de faibles concentrations en oxygène, mais n'est pas visible pour 100% de SF_6. Ce qui veut

dire que l'on augmente l'anisotropie du procédé en diminuant la concentration d'oxygène. Il faut cependant être prudent car la mesure effectuée correspond à la sur-gravure juste sous le masque mais ne donne pas d'indication de la largeur au pied des motifs.

Pour respecter au mieux les dimensions du masque de gravure on utilisera donc du SF_6 pur.

3.5.3 Procédure choisie

Finalement, nous avons choisi d'utiliser un masque de 20 nm de chrome et le procédé de gravure suivant dans un bâti de gravure plasma haute densité.

- quantité de SF_6 : 50 sccm
- puissance RF : 450 W
- puissance de polarisation : 30 W (autopolarisation autour de 100 V)
- pression de 4,5 mT
- temps de gravure 1 min 50 s pour 500 nm

3.6 Traitements de surface promoteurs d'adhérence

Les étapes technologiques présentées fonctionnent bien sur une surface de silicium. Par contre dès que l'on change de matériau, des problèmes d'adhérence apparaissent. La couche de BCB n'adhère pas suffisamment sur le LaF_3 et se décolle lors du traitement aux ultrasons nécessaire au lift-off. L'époxysiloxane n'adhère pas non plus suffisamment au BCB et lors de la nanoimpression les motifs de taille nanométrique s'arrachent totalement ou en partie comme le montre la figure 3.23.

Pour régler ce problème, il faut étudier des traitements de surface visant à améliorer l'adhérence. L'expérience acquise sur le traitement OTS nous enseigne que pour qu'il soit efficace, ce traitement doit se faire en deux étapes : un nettoyage de la surface suivi d'un dépôt de promoteur d'adhérence. Ce nettoyage qui doit permettre le greffage d'un promoteur d'adhérence peut modifier la nature chimique de la surface (l'oxyder par exemple). Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons d'abord à l'interface BCB/LaF_3 puis époxysiloxane/BCB.

3.6.1 Interface BCB/LaF_3

Nettoyage de la surface

Le LaF_3 étant un cristal ionique, les liaisons La^{3+}—F^- sont fortement polarisées. L'énergie de surface du LaF_3 a donc des composantes polaires importantes. L'ion F^- a un caractère

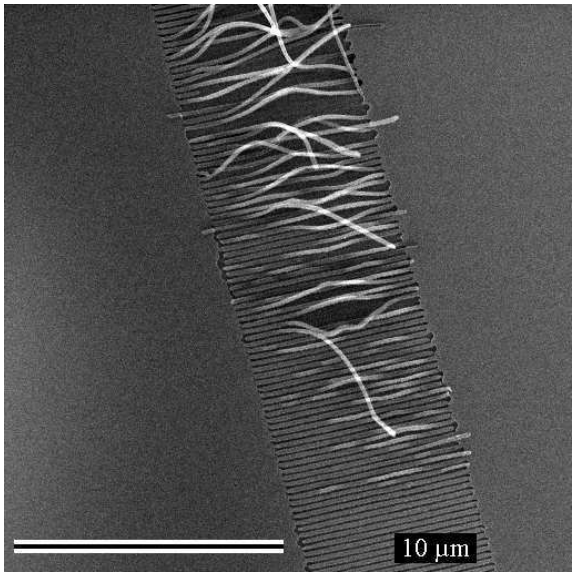


Figure 3.23 *Décollement de certains réseaux lors du démoulage après nanoimpression.*

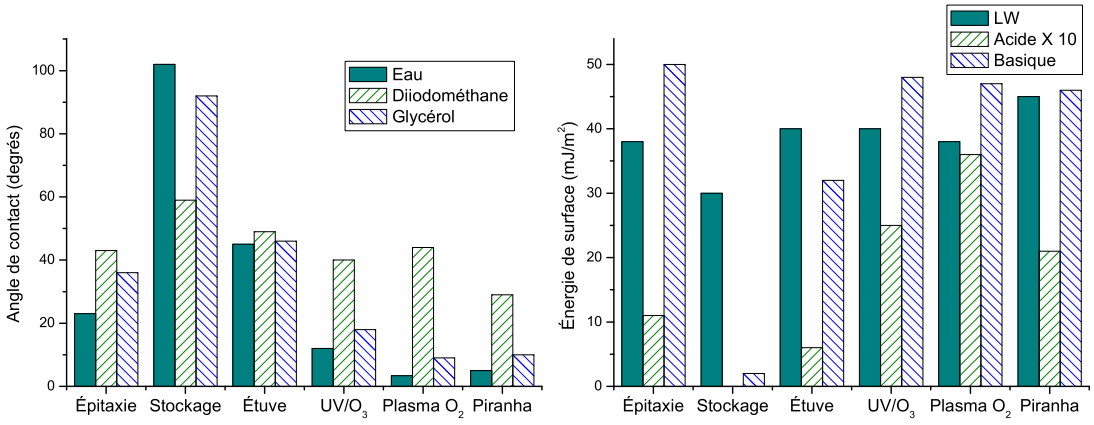
de donneur d'électron et donc est plutôt une base de Lewis. Les mesures d'angle de contact présentées figure 3.24 confirment que juste après épitaxie, l'énergie de surface du LaF_3 a des composantes polaires importantes et plutôt de type basique. Par contre après une dizaine de jours de stockage à l'air, l'angle de contact de l'eau devient supérieur à 100°, signe que les composantes polaires de l'énergie de surface deviennent quasiment nulles. Cela est dû à la présence de molécules volatiles contenues dans l'atmosphère qui viennent s'adsorber sur cette surface très énergétique pour réduire son énergie.

Afin d'améliorer l'adhésion sur le LaF_3, il faut commencer par éliminer cette pollution de surface. Pour cela, différentes méthodes ont été testées :

- par désorption dans une étuve pendant 19 h,
- par traitement photochimique UV/ozone 15 min,
- par plasma d'oxygène,
- en trempant l'échantillon dans une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée appelée solution piranha.

L'UV/ozone [59] consiste à exposer l'échantillon à un lampe à mercure basse pression. Cette lampe génère différentes longueurs d'ondes, notamment une à 184,9 nm qui est absorbée par le dioxygène pour créer de l'ozone et une à 253,7 nm qui détruit l'ozone et est absorbée par la plupart des hydrocarbures. Il y a donc constamment création et destruction d'ozone avec pour conséquence la formation l'oxygène mono-atomique. Cette technique est efficace pour éliminer les contaminants qui forment des composés volatils en s'oxydant et en particulier les molécules organiques. Elle est utilisée pour la préparation d'échantillons de semiconducteurs III–V avant épitaxie [60].

Le résultat de ces nettoyages a été caractérisé par la méthode des angles de contacts, le résultat est présenté figure 3.24. L'étuvage augmente l'énergie de surface sans pour autant



(a) Angles de contact (b) Composantes de l'énergie de surface

Figure 3.24 *Effet de différentes méthodes de nettoyage sur l'énergie de surface du LaF_3.*

permettre de retrouver les mêmes valeurs qu'après épitaxie. Cela montre que l'origine de la diminution d'énergie de surface est bien due à une contamination par adsorption d'espèces volatiles.

Les trois autres techniques donnent des résultats globalement similaires et des énergies même supérieures à celles obtenues après épitaxie. Mais le temps entre la sortie de l'échantillon du bâti d'épitaxie et la mesure de l'angle est sensiblement plus long que le temps entre les traitements de surfaces et les mesures, ce qui peut expliquer les différences.

Il est peu probable que les traitements de surface induisent une modification chimique du LaF_3 car ce matériau est difficile à oxyder. Pour confirmer cette proposition, nous avons analysé la surface avant et après UV/ozone par XPS (spectrométrie de photoélectrons X). Il faut être prudent dans l'analyse de ces résultats car l'XPS peut, comme un faisceau électronique, conduire à la désorption de fluor (voir chapitre 3.4.1). L'analyse quantitative des données d'XPS donne la composition suivante : $La_1F_{1,6}O_{0,1}$ avant et après traitement, le carbone étant observé sous forme de traces. Cette composition montre un déficit de fluor qui est le signe de sa désorption. Ce déficit ne peut pas être dû uniquement à une oxydation de la surface comme l'ont suggéré Taki et al. [7] car la proportion d'oxygène n'est pas suffisante. On peut tirer de ces mesures que la surface n'est pas fortement oxydée.

Concernant l'amélioration de l'adhérence, la méthode aqueuse avec la solution piranha n'est pas la meilleure car elle laisse sur l'échantillon un film d'eau adsorbé qui va nuire à l'adhérence. Par contre les traitements UV/ozone et plasma donnent des résultats similaires et nous avons choisi l'UV/ozone pour des raisons pratiques. Pour optimiser le traitement UV/ozone, nous avons exposé des échantillons de LaF_3 au traitement UV/ozone pendant différentes durées et mesuré les angles de contact de 3 liquides : Diiodométhane, glycérol et eau. Puis en résolvant l'équation de Young-Dupré (équation 3.5) nous avons calculé les différentes composantes de l'énergie de surface. Le résultat est présenté dans la figure 3.25. Toutes les composantes de l'énergie de surface augmentent jusqu'à 10 min de traitement

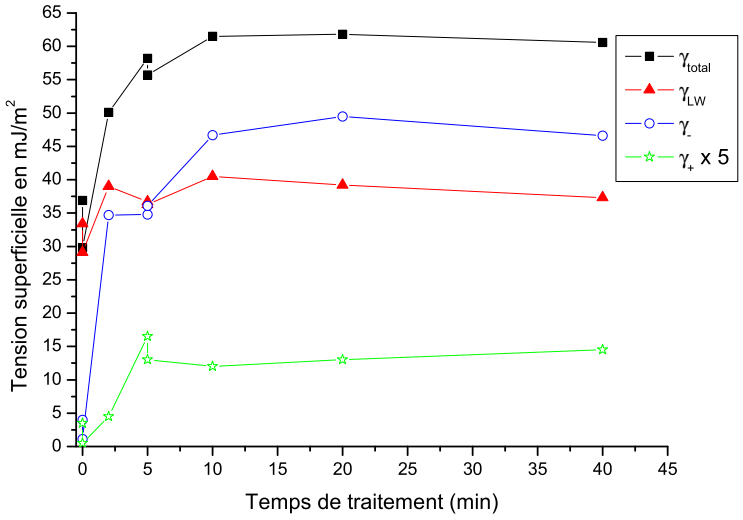


Figure 3.25 *Variation des différentes composantes l'énergie de surface du LaF_3 en fonction du temps d'exposition au traitement UV/ozone.*

puis se stabilisent. Afin d'être sûrs de travailler avec une surface nettoyée, nous avons décidé d'utiliser un temps de traitement de 15 min.

Dépôt d'un promoteur d'adhérence

Les traitements de surface décrits précédemment permettent d'augmenter la partie polaire de l'énergie de surface mais ne changent quasiment pas la composante non polaire. Comme le BCB a une énergie de surface essentiellement non polaire [61] et que lors de la polymérisation du BCB aucune liaison covalente ne peut se former avec le LaF_3, ce traitement seul n'est pas suffisant pour améliorer l'adhésion. Il faut alors déposer une couche de promoteur d'adhérence faisant l'interface entre le LaF_3 et le BCB.

Les promoteurs d'adhérence les plus utilisés pour le BCB [62, 63] sont l'aminopropyltriéthoxysilane (APTS) et le vinyltriacétoxysilane qui sont commercialisés par Dow chemical sous les noms AP8000 et AP3000.

Pour évaluer l'effet de ces traitements d'adhérence, nous avons utilisé un test correspondant à nos besoins technologiques : le traitement ultrason. Les promoteurs d'adhérence commerciaux utilisés comme le préconise le fournisseur, c'est-à-dire enduits à la tournette avant enduction de BCB, ne se sont pas révélé efficaces et les couches de BCB se sont décollées dans un bain d'acétone agité par ultrasons ainsi que d'acide sulphurique agité par ultrasons.

Les molécules de type organosilane sont conçues pour se greffer de manière covalente sur une surface à l'aide de liaisons silanols de la même manière que l'OTS. Par contre, dans le cas d'une surface de LaF_3, de telles liaisons ne sont pas possibles car la surface ne s'oxyde pas. Ces molécules peuvent toutefois être adsorbées à la surface par l'intermédiaire de liaisons faibles de type polaire et van der Waals. Pour ce faire, il faut hydrolyser les groupements

éthoxysilanes en groupements silanols qui eux pourront être adsorbées. C'est ce que nous avons fait selon le protocole suivant : nettoyage de l'échantillon de LaF_3 par UV/ozone ou par solution aqueuse, préparation d'une solution d'éthanol 94%, eau 5% et APTS 1% (en volume), hydrolyse de cette solution 5 min, immersion de l'échantillon 7 min, recuit 10 min vers 100°C pour activer le greffage et éliminer les solvants. Nous avons testé selon le même protocole une autre molécule aminopropyldiéthoxyméthylsilane (APDEMS) qui permet de diminuer la présence d'agrégats d'APTS polymérisé [64].

Un autre type de promoteur d'adhérence a aussi été testé : l'oxyde de silicium SiO_x. Comme le greffage sur la surface de LaF_3 ne se fait pas par des liaisons covalentes, n'importe quel matériau ayant une énergie de surface de type polaire importante et sur lequel le BCB adhère suffisamment peut être utilisé. Le dépôt de 10 nm d'épaisseur est effectué par pulvérisation ionique dans le bâti de dépôt PECS utilisé pour le lift-off. Le matériau déposé n'a pas été caractérisé et est un oxyde de silicium (SiO_x) de proportion sans doute non stoechiométrique à cause de la pulvérisation.

Traitement de surface	Traces	U.S. acétone	U.S. eau	U.S. H_2SO_4 :H_2O
UV/O_3	Non	1 min	-	-
piranha + APTS	Oui	OK	OK	OK
piranha + APDEMS	Non	1 min	-	-
UV/O_3 + SiO_x	non	OK	OK	OK

Tableau 3.5 *Résultat des tests de greffage : présence de trace de silanes polymérisés et temps de résistance aux ultrasons*

Le résultat de ces tests est présenté dans le tableau 3.5. La propreté du dépôt de promoteur d'adhérence est contrôlée par microscopie optique pour évaluer la présence de traces de silanes polymérisés. Les échantillons traités avec de l'APTS ou du SiO_x ne se décollent pas dans un bain d'acide sulfurique froid avec une agitation par ultrasons. Par conséquent, nous utiliserons comme promoteur d'adhérence une couche de 10 nm de SiO_x déposée après un nettoyage de 15 min par UV/ozone.

Cependant, tous les traitements présentés donnent lieu à un décollement si l'on trempe l'échantillon dans une solution chaude d'acide. Les ions H_3O^+ sont fortement polaires et vont pouvoir décoller la couche greffée pour prendre sa place à la surface du LaF_3. Ce phénomène dépend de la température comme le montrent les résultats expérimentaux. Et la solubilisation de l'acide sulfurique dans l'eau étant fortement exothermique, il faut refroidir la solution avant de procéder au lift-off. Nous avons déterminé expérimentalement que la température du bain d'ultrasons ne doit pas dépasser 25°C pour éviter tout risque de décollement.

3.6.2 Interface époxysiloxane/BCB

Pour améliorer l'adhérence de l'époxysiloxane sur le BCB, nous avons adopté la même démarche : étudier un procédé de nettoyage/modification de la surface, puis si ce procédé n'est pas suffisant, développer un promoteur d'adhérence. Dans ce cas, le test permettant de contrôler l'efficacité du traitement n'est pas les ultrasons mais la nanoimpression.

Nettoyage de la surface

Dans la littérature, de nombreux procédés sont proposés pour améliorer l'adhérence de métal, d'oxyde et de nitrure de silicium sur le BCB. Ils sont fondés sur des traitements UV/ozone et plasma [65–68]

Le traitement UV/ozone sur BCB permet d'augmenter les composantes polaires de l'énergie de surface [66] et en particulier la composante basique. Nous avons étudié en détail les effets de ce traitement sur la surface et la sous-surface du BCB. Ces résultats ont été présentés dans une publication [61]. Nous avons réalisé des études XPS et d'angles de contact pour analyser la surface, et des analyses SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires) et chimiques pour avoir des informations dans la profondeur de la couche de BCB. Le résultat de cette étude est que l'UV/ozone élimine le carbone et crée sur la surface du BCB une couche d'oxyde de silicium de composition SiO_xC_y proche de la silice. Cette couche pourrait être intéressante pour permettre le greffage d'organosilanes, mais l'action du rayonnement UV crée sous cette couche une zone de polymère dégradé. Ce polymère dégradé a plusieurs inconvénients : ses propriétés optiques ne sont pas celles du BCB d'origine, il est soluble dans l'acétone et ses propriétés d'adhésion ne sont pas bonnes car il est composé de petites molécules qui diffusent à l'interface avec le matériau déposé et n'ont pas de cohésion entre elles. L'épaisseur de cette couche dépend du temps d'insolation mais atteint déjà 150 nm pour 10 min.

Le plasma oxygène a des effets similaires et crée aussi une couche oxydée et de polymère dégradé [65], avec en plus de l'UV/ozone, une dégradation due au bombardement de la surface et à des effets de charge. Nous avons préféré utiliser un traitement plasma avec les gaz O_2 et CF_4. L'avantage d'un tel plasma est qu'il grave le BCB et élimine ainsi la couche de polymère dégradé qu'il crée. Pour avoir un traitement le moins dégradant possible pour le BCB, nous ajoutons autour de l'échantillon une cage de Faraday qui évite le bombardement ionique. Les paramètres du plasma sont les suivants : débit d'O_2 800 mL/min de CF_4 200 mL/min, une puissance de 200 W un temps de 30 s. Dans ces conditions, la vitesse de gravure du BCB est de 200 nm/min. De plus, le fait de graver la couche de BCB permet d'ajuster son épaisseur si celle obtenue après dépôt à la tournette est trop importante.

Il a été montré [69] par une étude XPS qu'après un plasma O_2/CF_4 la surface de BCB est caractérisée par la présence d'oxyde de silicium (55% de Si et 28% de O) et de carbone (15%). La composante polaire de l'énergie d'une telle surface est importante (l'eau mouille

la surface). Et comme dans le cas de la surface de LaF_3, nous allons pouvoir améliorer l'adhérence avec une couche fine d'un matériau polaire.

Dépôt d'un promoteur d'adhérence

Comme dans le cas de l'interface BCB/LaF_3, ce traitement de surface seul n'est pas suffisant, puisque lors d'un test d'impression, les motifs se sont partiellement arrachés. Il nous faut donc étudier le dépôt d'un promoteur d'adhérence.

Les promoteurs d'adhérence connus pour les résines époxy sont des molécules de type amino-silanes [70, 71] comme l'APTS ou l'APDEMS. Ces molécules pourraient se greffer de manière covalente sur la surface de BCB après plasma si elle est assez oxydée. Mais, comme pour la surface de LaF_3, l'obtention d'une couche d'amino-silanes propre et homogène est difficile. Il nous a semblé plus aisé d'utiliser une fine couche de silice. Par contre, après ce traitement, l'échantillon va subir la nanoimpression et le lift-off. Puis cette couche va être gravée en même temps que le BCB. Comme la silice se grave lentement avec du SF_6, il faut minimiser l'épaisseur de cette couche pour minimiser son impact sur la gravure RIE. En déposant une couche de 3 nm d'épaisseur nous avons pu obtenir une bonne adhérence puisqu'aucune partie du réseau n'a été arrachée lors de tests de nanoimpression. Nous avons vérifié expérimentalement que cette couche n'a pas d'effet sur la gravure RIE du BCB.

En résumé, le traitement de surface du BCB consiste en un plasma O_2, CF_4 puis un dépôt d'une couche de 3 nm de silice.

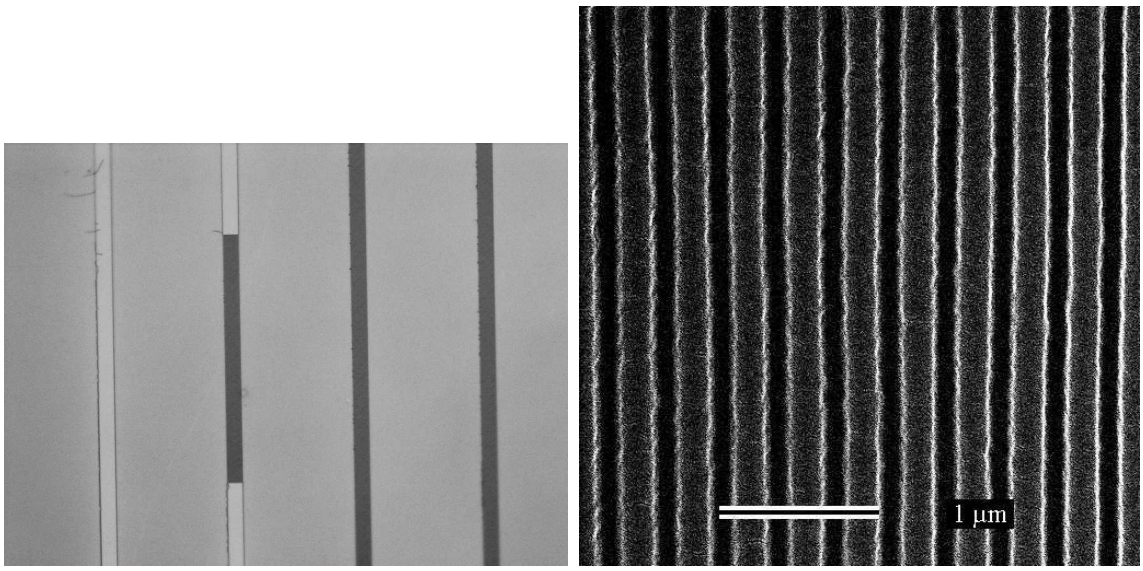


Figure 3.26 *Images en microscopie optique et électronique de réseaux au pas de 350 nm imprimés sur une structure de BCB/LaF_3/CaF_2 en utilisant les traitements de surface promoteurs d'adhérence sur LaF_3 et BCB. La largeur des rubans est de 10 μm.*

L'application de ces traitements de surfaces sur LaF_3 et BCB ont permis d'imprimer avec succès les réseaux sur la structure multicouche BCB/LaF_3/CaF_2 comme en témoignent les images de la figure 3.26. Dans l'image optique, les traits sombres correspondent aux réseaux (qui sont perpendiculaires à ces traits) et les zones claires contiguës sont des rubans qui donneront, après lift-off et gravure, des guides d'ondes optiques permettant l'injection du signal. L'image en microscopie électronique représente les réseaux seuls après nanoimpression.

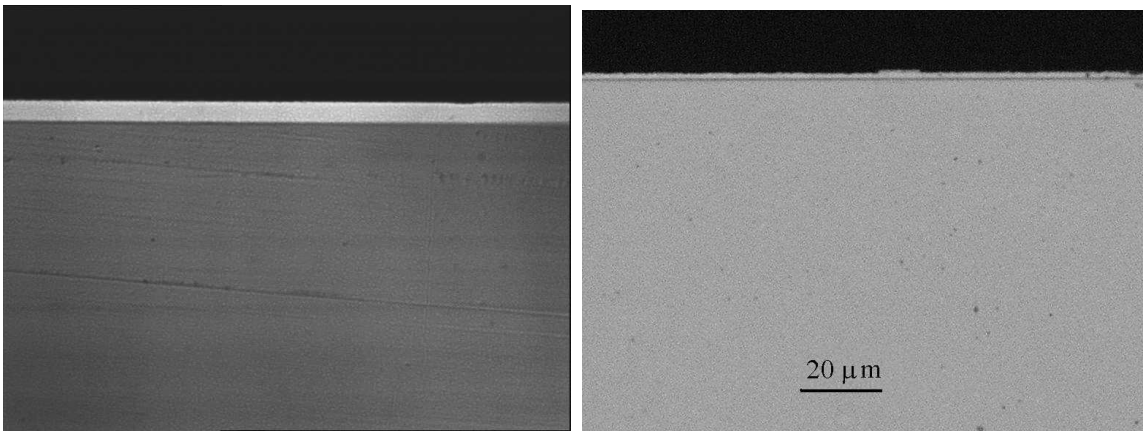
3.7 Polisciage

Nous avons choisi d'injecter et de récupérer les signaux optiques (pompe, signal à amplifier) par les extrémités du guide d'onde. Pour cela, il faut que les sections d'entrée et de sortie du guide d'onde soient planes, polies. Pour réaliser un laser, il faut en plus qu'elles soient parallèles. Pour nos échantillons de CaF_2 orientés (111) et présentant une couche épitaxiée il n'est pas possible de réaliser ces faces par clivage. La technique alors habituellement utilisée nécessite de découper l'échantillon avec une scie puis de polir les faces avec un procédé manuel ou automatisé. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est longue (il faut une journée pour polir une face), fastidieuse et peu précise en termes d'alignement et de parallélisme. La difficulté est accrue dans notre cas, car la zone à polir se situe juste au niveau de l'arrête de l'échantillon.

Afin d'améliorer cette étape, une nouvelle technique, nommée "polisciage", a été développée au LAAS. Elle est décrite dans la thèse de C. Serrano [1]. Cette technique consiste à découper l'échantillon en choisissant avec soin la lame et les paramètres de découpe pour obtenir une surface polie de qualité optique sans passer par une étape de rodage. Dans le cadre de cette thèse, nous avons repris le travail effectué précédemment et nous avons modifié et amélioré le procédé pour l'adapter sur une nouvelle scie acquise par le laboratoire. Ce travail a été fait en très étroite collaboration avec un ingénieur du laboratoire, H. Granier.

Les paramètres importants pour ce procédé sont :
- le type de lame,
- la vitesse de rotation de la lame,
- la vitesse d'avancement de l'échantillon par rapport à la lame,
- la profondeur de passe,
- le sens de découpe (par rapport au sens de rotation de la lame),
- le lubrifiant

Les lames utilisées sont des lames circulaires constituées de particules de diamant liées par de la résine. Les propriétés de la lame pour cette application sont dues à la taille des grains, au type de résine et à l'épaisseur de la lame. Les lames qui ont donné le meilleur résultat sont les lames Thermocarbon de chez Microworld qui ont un grain de 0,5 μm et une épaisseur de 175 μm. En plus du type de lame, la qualité de cette dernière est apparue primordiale : la reproductibilité du procédé est fortement dépendante de l'usure de la lame ou de défauts de fabrication. Cependant, nous n'avons pas trouvé de moyens de caractériser cette usure ou ces défauts.



(a) LaF_3/CaF_2 (b) Ruban de BCB + LaF_3/CaF_2

Figure 3.27 *Images optiques d'une la section d'un échantillon de LaF_3 épitaxié sur CaF_2 après polisciage. Sur l'image (b) en plus du LaF_3, un ruban de BCB a été réalisé.*

Les paramètres de découpe qui ont donné le meilleur résultat sont une vitesse de rotation de la lame de 20 000 tr/min et une avance de 0,1 mm/s. Un des paramètres les plus importants est la profondeur de passe. En utilisant une profondeur de passe entre 10 μm et 30 μm, la qualité de polissage obtenue est satisfaisante pour permettre l'injection d'un signal optique comme le montrent les photos de la figure 3.27. L'image (a) représente une vue réalisée par un microscope optique d'une couche de LaF_3 épitaxiée sur un substrat de CaF_2 après polisciage. Cette image illustre le fait qu'il est possible d'obtenir une arrête sans éclats. Par contre, il y a souvent sur nos échantillons quelques rayures comme sur cette photo. L'image (b) de la figure 3.27 représente un échantillon de LaF_3 sur du CaF_2 avec en plus un ruban de BCB. Le ruban de BCB ne s'est pas décollé du substrat lors du polisciage.

Finalement, le procédé de polisciage est le suivant :
- collage de l'échantillon avec une cire sur une plaquette de silicium. Ce collage a pour but d'assurer une bonne stabilité lors de la découpe et de minimiser les vibrations,
- dépôt d'une résine de protection pour éviter le redépôt de particules lors de la découpe,
- découpe avec les paramètres précédemment annoncés,
- décollement et nettoyage de l'échantillon.

En conclusion, nous pouvons dire que cette technique de polisciage permet de découper et de polir un échantillon de LaF_3/CaF_2 tout en assurant un procédé rapide, automatique et collectif avec un alignement précis et une possibilité d'obtenir des faces parallèles.

3.8 Conclusion sur la technologie

Le fait de travailler avec un matériau qui n'est pas courant en microélectronique (le LaF_3) et d'associer à ce matériau une structure en polymère nous a obligé à développer un procédé technologique innovant. Les principales originalités de ce travail technologique résident dans

l'épitaxie par jets moléculaires du LaF_3, le développement du procédé de nanoimpression, les traitements de surface promoteurs d'adhésion et dans le procédé de polisciage.

Concernant la nanoimpression, nous avons développé un procédé permettant de répliquer des structures nanométriques sur un substrat fragile et sensible aux rayonnements ionisants. Ce procédé permet de répliquer en même temps des motifs allant de 60 nm à plus de 100μm sans adaptation particulière de la procédure d'impression et avec une épaisseur résiduelle de l'ordre de 10 nm. Les motifs ainsi obtenus peuvent être transférés dans un film métallique par lift-off et dans une couche sous-jacente par gravure ionique réactive ou chimique. En utilisant un moule positif, il est possible de faire le lift-off sans élimination de l'épaisseur résiduelle qui est négligeable. Finalement, ce procédé de nanoimpression utilisant des pré-polymères fluides polymérisés in-situ permet de répondre à de nombreux besoins de structuration de surface, en particulier aux besoins de l'optoélectronique.

Les traitements de surface mis au point permettent d'améliorer l'adhérence du benzocyclobutène sur du LaF_3 et de l'époxysiloxane sur le benzocyclobutène. Ces traitements sont basés sur les interactions faibles de type polaire existant entre les surfaces. Ils consistent à nettoyer et modifier la première surface en vue d'augmenter son énergie, déposer une fine couche d'un oxyde de silicium de 3 nm d'épaisseur pour adapter l'interface et déposer le second matériau. Les interfaces ainsi obtenues ne se décollent pas dans un bain acide agité par ultrasons à condition que la température soit inférieure à 25°.

La dernière étape technologique est l'étape de polisciage. Ce procédé est nouveau et, à notre connaissance, n'a jamais été publié. Il permet de découper les extrémités du guide d'onde tout en les polissant. Ses avantages par rapport au polissage manuel sont que ce procédé est plus rapide, automatique et collectif. Il permet un alignement et garantit le parallélisme entre deux découpes. Comme nous l'avons montré, ce procédé permet d'obtenir un bon polissage, même sur l'arête de l'échantillon.

Au cours de ces étapes technologiques, nous nous sommes efforcés de comprendre et de modéliser les phénomènes observés. Cette démarche nous a permis de mettre en place des modèles décrivant des phénomènes physiques liés à la présence d'une surface et à la réduction de volume. Nous avons en particulier étudié comment un mélange de deux liquides, stable dans le volume, peut donner lieu à une démixion en présence d'une surface. Nous avons aussi mis en évidence certain problèmes liés à la réduction de volume et à l'augmentation du rapport surface/volume : l'augmentation du temps de polymérisation de la résine époxysiloxane et un arrondissement des motifs de polymère. Pour ces deux derniers points, nous avons émis des hypothèses expliquant l'origine de ces phénomènes, mais nous n'avons pas pu apporter la preuve rigoureuse de la véracité de ces hypothèses. La preuve rigoureuse reste en perspective.

Bibliographie

[1] C. Serrano. *Caractérisation de couches minces de LaF_3 dopées néodyme élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Conception et réalisation de lasers guides d'ondes.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000.

[2] S. Uda, K. Adachi, K. Inaba, T. Yao, A. Kasuya, and T. Fukuda. High upconversion intensity of Er^{3+} in a LaF_3 thin film on CaF_2 (111) grown by the molecular beam epitaxy method. *Japonese Journal of Applied Physics*, 36(Part 2, 1A/B) :L41, 1997.

[3] F. Lahoz, E. Daran, X. Zhang, and A. Muñoz-Yagüe. Hetero-and homoepitaxial Nd^{3+}-doped LaF_3 thin films grown by molecular beam epitaxy : a spectroscopic study. *Journal of Applied Physics*, 86(7) :3699–3704, 1999.

[4] R. Burkhalter, I. Dohnke, and J. Hulliger. Growing of bulk crystals and structuring waveguides of fluoride materials for laser applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 42 :1, 2001.

[5] X. Huang, P. G. Chandler, P. D. Townsend, and H. Rutt. Ion-implanted lanthanum fluoride waveguides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 127-128 :533, 1997.

[6] M. Sugiyama and M. Oshima. MBE growth of fluorides. *Microelectronics Journal*, 27 :361, 1996.

[7] Y. Taki and K. Muramatsu. Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF_3 on CaF_2. *Thin Solid Films*, 420-421 :30, 2002.

[8] M. F. Farona. Benzocyclobutenes in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*, 21(3) :505, 1996.

[9] Dow Chemical Compagny. *CYCLOTENE^{TM}4000 series advanced electronic resins (photoBCB), processing procedures*, 2001.

[10] D. Burdeaux, P. Townsend, J. Carr, and P. Garrou. Benzocyclobutene (BCB) dielectrics for the fabrication of high density, thin films multichip modules. *Journal of Electronic Materials*, 19(12) :1357, 1990.

[11] Dow Chemical Compagny. *Cure and oxidation measurements for cyclotene advanced electronics resins.*

[12] Dow Chemical Compagny. *CYCLOTENE 4000 Series Resin oven curing time/temperature plot*, 2002.

[13] B. Viallet, P. Gallo, and E. Daran. Nanoimprint process using low viscosity epoxy-siloxane prepolymer. *Journal Vacuum Science and Technology B*, 23(1) :72, 2005.

[14] S. Chou, P. R. Krauss, P. J. Preston, and J. Renstrom. Imprint of sub–25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67(21) :3114, 1995.

[15] S. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang. Sub–10 nm imprint lithography and appications. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(6) :2897, 1997.

[16] C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, and R. Pelzer. Characterization of 8–in. wafers printed by nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 73-74 :172, 2004.

[17] M. Baba and T. Ikeda. A new inorganic electron resist using amorphous WO_3 films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(2) :L149, 1981.

[18] C. Vieu, F. Carcenac, H. Launois, C. Fontaine, and A. Munoz-Yague. Fabrication of quantum semiconductor structures by high energy electron beam lithography of an inorganic epitaxial resist on GaAs. *Superlattices and Microstructures*, 15(2) :81, 1994.

[19] E. Kratschmer and M. Isaacson. Progress in self-developing metal fluoride resists. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 5(1) :368, 1987.

[20] M. L. Knotek and P. J. Feibelman. Ion desorption by core-hole Auger decay. *Physical Review Letters*, 40(14) :964, 1978.

[21] M. L. Knotek and P. J. Feibelman. Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments. *Surface Science*, 90 :78, 1979.

[22] L. J. Heyderman, H. Schift, C. David, J. Gobrecht, and T. Schweizer. Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography. *Microelectronic Engineering*, 54 :229, 2000.

[23] H.-C. Scheer and H. Schulz. A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography. *Microelectronic Engineering*, 56 :311, 2001.

[24] H. C. Scheer, H. Schulz, T. Hoffmann, and C.M. Sotomayor Torres. Problems of the nanoimprinting technique for nanometer scale pattern definition. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16(6) :3917, 1998.

[25] C. M. Sotomayor Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A. P. Kam, C. Clavijo Cedeño, T . Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M. V. Maximov, and B. Heidari. Nanoimprint lithography : an alternative nanofabrication approach. *Materials Science and Engineering C*, 23 :23, 2003.

[26] D.-Y. Khang and H. H. Lee. Room-temperature imprint lithography by solvent vapor treatment. *Applied Physics Letters*, 76(7) :870, 2000.

[27] A. Lebib, Y. Chen, E. Cambril, P. Youinou, V. Studer, M. Natali, A Pépin, H. M. Janssen, and R. P. Sijbesma. Room-temperature and low-pressure nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 61-62 :371, 2002.

[28] S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, and M. Komuro. Room–temperature nanoimprint and nanotransfer printing using hydrogen silsequioxane. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21(2) :688, 2003.

[29] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, and J. van den Berg. Mold-assisted nanolithography : aprocess for reliable pattern replication. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(6) :4124, 1996.

[30] T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson. Step and flash imprint lithography : template surface treatment and defect analysis. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 18(6) :3572, 2000.

[31] T. Haatainen, J. Ahopelto, G. Gruetzner, M. Fink, and K. Pfeiffer. Step & stamp imprint lithography using a commercial flip chip bonder. In *SPIE's 25th annual international symposium of microlithography, emerging lithographic technologies IV*, Santa Clara, USA, 2000. SPIE Proceeding.

[32] X. Cheng and L. Jay Guo. A combined-nanoimprint-and-photolithography patterning technique. *Microelectronic Engineering*, 71(3-4) :277, 2004.

[33] M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, and S. Y. Chou. Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 84(26) :5299, 2004.

[34] J. Jeong, Y. Sim, H. Sohn, and E. Lee. UV-nanoimprint lithography using an elementwise patterned stamp. *Microelectronic Engineering*, 75 :165, 2004.

[35] L. J. Guo. Recent progress in nanoimprinting technology and its applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37 :R123, 2004.

[36] C. Vieu, M. Mejias, F. Carcenac, G. Faini, and H. Launois. Sub-10 nm monogranular metallic lines formed by 200 kv electron-beam lithography and lift-off in polymethylmethacrylate resist. *Microelectronic Engineering*, 35 :253, 1997.

[37] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois. Electron beam lithography : resolution limits and applications. *Applied Surface Science*, 164 :111, 2000.

[38] X. Zhao and R. Kopelman. Mechanism of organosilane self-assembled monolayer formation on silica studied by second-harmonic generation. *Journal of Physical Chemistry*, 100(26) :11015, 1996.

[39] J. B. Brzoska, N. Shahidzadeh, and F. Rondelez. Evidence of a transition temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coating. *Nature*, 360 :719, 1992.

[40] Y. Liu, W. Wolf, and M. C. Messmer. A study of alkyl chain conformational change in self-assembled n-octadecytrichlorosilane monolayers on fused silica surfaces. *Langmuir*, 17(14) :4329, 2001.

[41] C. E. Zybill, H. G. Ang, L. Lan, W. Y. Choy, and E. F. Kin Meng. Monomolecular silane films on glass surfaces—contact angle measurements. *Journal of Organometallic Chemistry*, 547 :167, 1997.

[42] C. J. Van Oss. *Forces interfaciales en milieux aqueux*. Masson, Paris, 1996.

[43] M. Tormen, T. Borzenko, G. Schmidt, J. Liu, and L. M. Molenkamp. Thermocurable polymers as resists for imprint lithography. *Electronics Letters*, 36(11) :983, 2000.

[44] L. Malaquin, F. Carcenac, C. Vieu, and M. Mauzac. Using polydimethylsiloxane as a thermocurableresist for a soft imprint lithography process. *Microelectronic Engineering*, 61-62 :379, 2002.

[45] L. Malaquin and C. Vieu. Using pdms as a thermocurable resist for a mold-assisted imprint process. In C.M. Sotomayor Torres, editor, *Alternative Lithography*, pages 164–199. Kluwer Academic, Boston/Dordrecht/London, 2003.

[46] G. Odian. *La Polymérisation*. Polytechnica, Paris, 1994.

[47] C. Barrère and F. Dal Maso. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 52(3) :317, 1997.

[48] P. Cifra. Different surface profiles in surface demixing of polymer blends. *The Journal of Chemical Physics*, 96(12) :9157, 1992.

[49] H. L. Frisch, S. Puri, and P. Nielaba. Enrichment of surfaces in contact with stable binary mixtures : The case with long-ranged surface fields. *The Journal of Chemical Physics*, 110(21) :10514, 1999.

[50] K. Deguchi, N. Takeuchi, and A. Shimizu. Evaluation of pressure uniformity using a pressure-sensitive film and calculation of wafer distortions caused by mold press in imprint lithography. *Japonese Journal of Applied Physics*, 41(part.1, 6B) :4178, 2002.

[51] L. Ressier, C. Martin, and J. P. Peyrade. Atomic force microscopy study of micrometricpattern replica by hot embossing lithography. *Microelectronic Engineering*, 71 :272, 2004.

[52] Dow Chemical Compagny. *Processing procedure for dry-etch cyclotene advanced electronics resins (dry-etch* BCB*)*, 1997.

[53] G. A. Patrizi, M. L. Lovejoy, P. M. Enquist, R. P. Schneider, Jr, and H. Q.Hou. Multi-level interconnects for heterojunction bipolar transistor integrated circuit technologies. *Thin Solid Films*, 290-291 :435, 1996.

[54] R. J. Shul, C. T. Sullivan, and G. B. McClellan. Anisotropic ECR etching of benzocyclobutene. *Electronics Letters*, 31(22) :1919, 1995.

[55] M. Schier. Reactive ion etching of benzocyclobutene using a silicon nitride dielectric etch mask. *Journal of Electrochemical Society*, 142(9) :3238, 1995.

[56] R. D. Tacito and C. Steinbruchel. Patterning of benzocyclobutene by reactive ion etching. *Journal of Electrochemical Society*, 143(8) :2695, 1996.

[57] Steven A. Vitale, Heeyeop Chae, and Herbert H. Sawin. Etching chemistry of benzocyclobutene (BCB) low-k dielectric films in F_2+O_2 and Cl_2+O_2 high density plasmas. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 18(6) :2770–2778, 2000.

[58] M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, H. Bender, and K. Maex. Effects of oxygen and fluorine on the dry etch characteristics of organic low-k dielectrics. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(2) :372, 1999.

[59] J. R. Vig. Uv/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 3(3) :1027, 1985.

[60] E. Bedel, A. Munoz-Yague, and C. Fontaine. Improved method for GaAs-(Ga,Al)**A**s epitaxial regrowth. *Materials Science and Engineering, B*, 21 :157, 1993.

[61] B. Viallet, E. Daran, and L. Malaquin. Effects of ultraviolet/ozone treatment on benzocyclobutene films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 21(3) :766, 2003.

[62] P. H. Townsend, D. Schmidt, T. M. Stokich, S. Kisting, D. C. Burdeaux, D. Frye, M. Bernius, M. Lanka, and K. Berry. Adhesion of cyclotene^{TM}(BCB) coating on silicon substrates. In *Material Research Society Symposium Proceeding Vol. 323*. Materials Research Society, 1994.

[63] J. M. Snodgrass, D. Pantelidis, M. L. Jenkins, J. C. Bravman, and R. H. Dauskardt. Subcritical debonding of polymer/silica interfaces under monotonic and cyclic loading. *Acta Materiala*, 50 :2395, 2002.

[64] J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim, and J. W. Park. Formation ofuniform aminisilane thin layers : an imide formation to measure relative surface density of the amine group. *Langmuir*, 12(20) :4621, 1996.

[65] L. Trabzon and O. O. Awadelkarim. Changes in material properties of low-k interlayer dielectric polymers induced by exposure to plasmas. *Microelectronic Engineering*, 65 :463, 2003.

[66] S. Luo and C. P. Wong. Effect of UV/ozone treatment on surface tension and adhesion in electronic packaging. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 24(1) :43, 2001.

[67] R. Taveli, H. Gundlach, Z. Bian, A. Knorr, M. van Gestel, S. Padiyar, A. E. Kaloyeros, and R. E. Geer. Material and process studies in the integration of plasma-promoted chemical-vapor deposition of aluminium with benzocyclobutene low-dielectric constant polymer. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 18(1) :252, 2000.

[68] P. Garrou, D. Scheck, J.-H. Im, J. Hetzner, G. Meyers, D. Hawn, J. Wu, M. B. Vincent, and C. P. Wong. Underfill adhesion to BCB (cyclotene^{TM}) bumping and redistribution dielectrics. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 23(2) :568, 2000.

[69] K. W. Paik, H. S. Cole, R. J. Saia, and J. J. Chera. Studies on metal/benzocyclobutene (bcb) interface and adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(5) :403, 1993.

[70] D. L. Woerdeman, N. Amouroux, V. Ponsinet, G. Jandeau, H. Hervet, and L. Léger. Characterization of glass-epoxy adhesion using JKR methods and atomic force microscopy. *Composit : Part A*, 30 :95, 1999.

[71] J. G. Iglesias, J. González-Benito, A. J. Bravo, and J. Baselga. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250 :251, 2002.

Sommaire

4.1 Calcul du gain de l'amplificateur 125
4.1.1 Description du système modélisé 125
4.1.2 Densité de population des niveaux d'énergie 126
4.1.3 Équations de propagation 130
4.1.4 Méthode de résolution 133
4.2 Analyse de l'amplificateur 135
4.2.1 Propagation des différents signaux 135
4.2.2 Analyse du gain 137
4.3 Filtrage par réseau de Bragg 139
4.3.1 Propagation dans un guide d'onde 140
4.3.2 Réseau droit 144
4.3.3 Réseau incliné 147
4.4 Résultats préliminaires 149
4.5 Conclusion 151

Chapitre 4

Modélisation de l'amplificateur–Étude du réseau de Bragg distribué

Dans ce chapitre nous allons modéliser le gain de l'amplificateur pour évaluer les performances auxquelles on peut s'attendre. Dans une première partie nous construirons un modèle pour calculer le gain de l'amplificateur. Ce modèle se veut aussi complet que possible en intégrant les différents phénomènes spectroscopiques ayant une influence sur le gain.

Dans une seconde partie, nous exploiterons ce modèle pour évaluer le gain de l'amplificateur. À partir de ces résultats de simulation nous proposerons des solutions pour améliorer ses performances.

Nous terminerons ce chapitre par l'étude de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde ruban et nous évaluerons l'influence d'un réseau de Bragg gravé dans ce ruban. L'objectif de ce réseau est de filtrer l'émission spontanée amplifiée parasite à 1,06 μm.

4.1 Calcul du gain de l'amplificateur

4.1.1 Description du système modélisé

La figure 4.1 présente les niveaux d'énergie et les transitions prises en compte dans la modélisation de l'amplificateur.

La modélisation du gain dans l'amplificateur à néodyme est rendue complexe par le nombre important de transitions mises en jeu. Les phénomènes pouvant avoir un rôle dans le fonctionnement de l'amplificateur sont listées ci-dessous.

– l'absorption de la pompe entre le niveau fondamental $^4I_{9/2}$ et les niveaux $^4F_{5/2}$,$^2H_{9/2}$ thermiquement couplés à température ambiante et appelés niveaux de pompe,

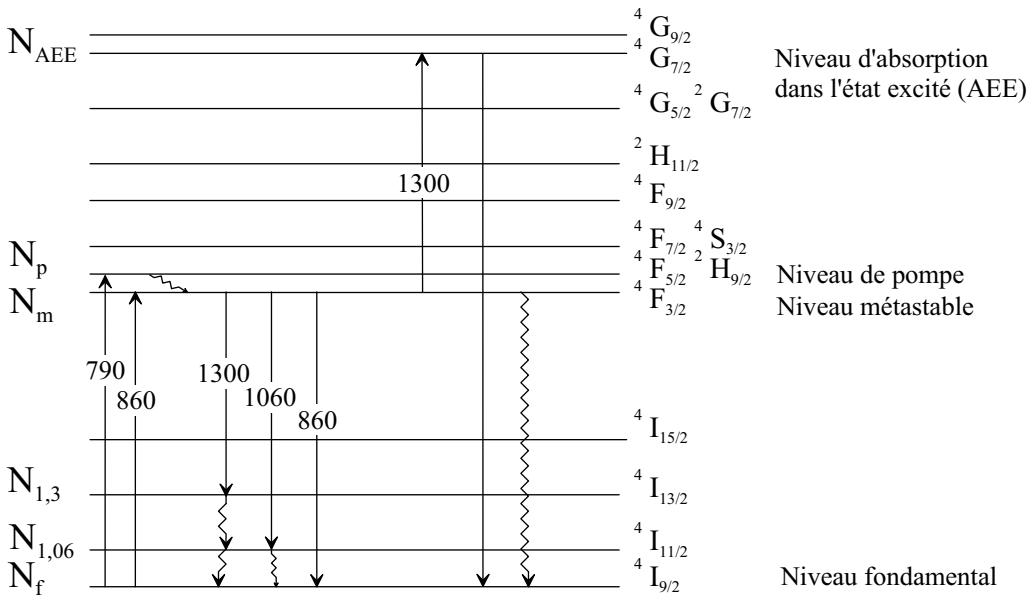


Figure 4.1 *Niveaux d'énergie et transitions prises en compte dans la modélisation. Les longueurs d'ondes sont en nm.*

- La désexcitation rapide et non radiative des ions vers le niveau métastable $^4F_{3/2}$,
- l'émission spontanée autour de 860 nm, 1060 nm et 1300 nm,
- l'émission spontanée amplifiée (ESA) aux mêmes longueur d'ondes,
- l'émission stimulée du signal à 1,3 μm,
- l'absorption dans l'état excité autour de 1300 nm (AEE),
- l'absorption à partir du niveau fondamental autour de 860 nm,
- le transfert d'énergie entre deux ions dans le niveau $^4F_{3/2}$,
- les transitions non radiatives multiphonons : $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

Pour faire les calculs, nous définissons les densités volumiques d'ions N_i du niveau d'énergie i et leur durée de vie τ_i :

N_f : niveau fondamental

N_{AEE}, τ_{AEE} : niveau final de l'absorption dans l'état excité

$N_{1,3}$, $\tau_{1,3}$: niveau final de l'émission à 1,3 μm

$N_{1,06}$, $\tau_{1,06}$: niveau final de l'émission à 1,06 μm

N_p, τ_p : niveau de pompe

N_m, τ_m : niveau métastable

N_t : densité totale d'atomes

4.1.2 Densité de population des niveaux d'énergie

La variation temporelle de densité d'ions dans le niveau d'énergie i est exprimée en fonction des probabilités de transition W_j selon l'équation 4.1. En se plaçant en régime

stationnaire, cette variation est nulle.

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} = \sum_j \pm W_j N_j = 0 \tag{4.1}$$

Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler l'équation 4.1 sur tous les niveaux.

Niveau de pompe : $^4F_{5/2}$,$^2H_{9/2}$

L'évolution de la population du niveau de pompe s'exprime selon l'équation 4.2 dans laquelle W_{fp} est la probabilité de transition entre le niveau fondamental et le niveau de pompe, ce qui correspond à l'absorption du faisceau de pompe.

$$\frac{\mathrm{d}N_p}{\mathrm{d}t} = 0 = W_{fp}N_f - \frac{N_p}{\tau_p} \tag{4.2}$$

La durée de vie τ_p du niveau de pompe est très faible et ce niveau se désexcite rapidement sur le niveau métastable. Nous négligeons donc la population dans ce niveau. Nous pouvons par conséquent considérer que le pompage se fait directement sur le niveau métastable.

Niveau final de l'absorption dans l'état excité : $^4G_{7/2}$

La variation de population dans le niveau d'absorption dans l'état excité est exprimée équation 4.3. $W_{AEE1,3}$ est la probabilité d'absorption dans l'état excité à 1,3 μm. $\sigma_{AEE1,3}$ est la section efficace d'absorption correspondante. $\mathcal{I}_{1,3}$ est la densité spatiale d'intensité du signal à 1,3 μm, exprimée en W.m^{-2}.

$$\frac{\mathrm{d}N_{AEE}}{\mathrm{d}t} = 0 = W_{AEE1,3}N_m - \frac{N_{AEE}}{\tau_{AEE}} \tag{4.3}$$

$$\text{soit :} \qquad \frac{N_{AEE}}{N_m} = \tau_{AEE}W_{AEE1,3} = \frac{\mathcal{I}_{1,3}}{hc}\lambda\sigma_{AEE1,3}\tau_{AEE} \tag{4.4}$$

En prenant une intensité de 10 dBm, un guide de 10 μm$\times$3μm, une section efficace d'absorption à l'état excité de 10^{-25} m^2, et une durée de vie de 120 μs [1] on trouve un rapport $\frac{N_{AEE}}{N_m} = 2\%$. On peut donc négliger la population du niveau d'absorption dans l'état excité par rapport à la population du niveau métastable.

Niveaux terminaux des deux transitions à 1,06 μm et 1,3 μm : $^4I_{11/2}$ **et** $^4I_{13/2}$

La variation de population du niveau terminal de la transition à 1,3 μm est décrite dans l'équation 4.5. $W_{1,3}$ est la probabilité d'émission stimulée à 1,3 μm, $A_{1,3}$ est la probabilité d'émission spontanée correspondante et $W_{a1,3}$ est la probabilité d'absorption à partir du

niveau $^4I_{13/2}$.

$$\frac{dN_{1,3}}{dt} = 0 = (W_{1,3} + A_{1,3})N_m - \frac{N_{1,3}}{\tau_{1,3}} - W_{a1,3}N_{1,3} \tag{4.5}$$

La diminution de population du niveau $^4I_{13/2}$ est due à des transitions non radiatives par processus multiphonons (mp). Le taux de décroissance W_{mp} est alors donné par l'équation 4.6. ΔE est la différence d'énergie entre niveaux, p est le nombre de phonons nécessaires à la transition, $\hbar\omega$ est l'énergie maximum de phonons de la matrice. α et C_{mp} sont des paramètres empiriques dépendant de la matrice, pour le LaF_3 : $C_{mp} = 6,6.10^8$ s^{-1}, $\alpha = 5,6.10^{-3}$ cm et $\hbar\omega = 350$ cm^{-1} [2].

$$W_{mp} = C_{mp}[\frac{1}{\exp^{\hbar\omega/KT} - 1} + 1]^p \exp^{-\alpha\Delta E} \tag{4.6}$$

$\tau_{1,3}$ est la durée de vie correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. À 300 K nous calculons $\tau_{1,3} = 24$ μs. Si l'on fait le même calcul avec la transition $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, on trouve une durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$: $\tau_{1,06} = 5$ μs. Comme $\tau_{1,06}$ est 5 fois plus faible que $\tau_{1,3}$, les ions se désexcitant selon la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ne vont pas s'accumuler dans le niveau $^4I_{11/2}$.

Cette durée de vie $\tau_{1,3}$ de 24 μs est loin d'être négligeable. Un calcul rapide, à partir de l'équation 4.5, montre que pour une intensité du signal à 1,3 μm de 1 mW la population du niveau $^4I_{13/2}$ est 10% de celle du niveau métastable. Pour une faible intensité de signal à 1,3 μm, on peut donc considérer que l'on a un système à quatre niveaux parfait. Mais pour une intensité plus importante, il faut tenir compte de la durée de vie de ce niveau et de ses conséquences : l'inversion de population non totale entre le niveau $^4I_{13/2}$ et le niveau métastable ainsi que la ré-absorption du signal à 1,3 μm.

La faible énergie maximum de phonons de certaines matrices conduit donc à un «goulet d'étranglement» et à l'accumulation d'ions dans un niveau non désiré. Ce phénomène, nommé «bottlenecking» en anglais, a déjà été décrit dans le cas du praséodyme [3] et conduit à une réduction du gain en petits signaux de 3,5 dB/mW à 2,7 dB/mW. Dans le cadre de cette modélisation et par souci de simplification, nous négligerons la population du niveau $^4I_{13/2}$ tout en gardant en mémoire que le gain à forts signaux peut être moindre que celui calculé.

De la même manière, nous négligeons la population du niveau $^4I_{11/2}$. Cette aproximation est plus légitime que la précédente car $\tau_{1,06}$ est plus faible que $\tau_{1,3}$, de plus si l'amplificateur fonctionne correctement, l'intensité de l'émission spontanée amplifiée à 1,06 μm est faible et la population du niveau $^4I_{11/2}$ négligeable.

Niveau métastable : $^4F_{3/2}$

La population du niveau métastable est augmentée par :
- l'absorption de la pompe :W_{fp},
- l'absorption de l'émission spontanée amplifiée à 860 nm : $W_{a0,8}$.

Elle est diminuée par :
- les émissions spontanées à 1,06 μm, 1,3 μm et 0,86 μm,

- les émissions spontanées amplifiées correspondantes : $W_{ESA1,3}$, $W_{ESA1,06}$ et $W_{ESA0,8}$,
- l'émission stimulée du signal à 1,3 μm : $W_{m1,3}$,
- l'absorption dans l'état excité du signal et de l'émission spontanée amplifiée : $W_{AEE1,3}$ et $W_{AEEESA1,3}$
- le transfert d'énergie entre deux ions dans le niveau métastable [4] : CN_m, C est le coefficient de probabilité de transfert d'énergie, exprimé en $\mathrm{m^3s^{-1}}$,
- les transitions non radiatives et les émissions spontanées sont inclues dans le terme $1/\tau_m$.

On obtient donc la variation de population du niveau métastable suivante :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}N_m}{\mathrm{d}t} = 0 \quad = \quad & W_{fp}N_f + W_{a0,8}N_f - W_{m1,3}N_m - W_{AEE1,3}N_m - W_{ESA1,3}N_m \\ & -W_{AEEESA1,3}N_m - W_{ESA1,06}N_m - W_{ESA0,8}N_m - CN_m^2 - \frac{N_m}{\tau_m} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Nous avons choisi de ne prendre en compte que les populations des niveaux fondamental et métastable et de négliger les autres populations par rapport à ces dernières.

$$N_m \approx N_t - N_f \tag{4.8}$$

Avec les équations 4.7 et 4.8 en régime stationnaire, il est possible d'exprimer la densité d'ions dans l'état métastable :

$$N_m = \frac{(W_{fp} + W_{a0,8})N_t}{W_T} f \tag{4.9}$$

$$\begin{aligned}\text{Avec} \quad W_T \quad = \quad & W_{m1,3} + W_{AEE1,3} + W_{AEEESA1,3} + W_{ESA1,3} + W_{ESA1,06} + W_{ESA0.8} \\ & +W_{a0,8} + W_{fp} + \tfrac{1}{\tau_m}\end{aligned}$$

$$\text{Et} \qquad f = \frac{2}{1+\sqrt{1+\frac{4C(W_{fp}+W_{a0,8})N_t}{W_T^2}}}$$

Les probabilités de transition sont développées en chaque point (x, y, z) selon l'équation 4.10. L'intégration se fait sur la bande spectrale de la transition.

$$W_i(x, y, z) = \int_{\lambda_x}^{\lambda_y} \frac{I_i(x, y, z, \lambda)}{hc}\sigma_i(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda = \int_{\lambda_x}^{\lambda_y} \frac{P_i(z, \lambda)g_i(x, y)}{hc}\sigma_i(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda \tag{4.10}$$

$\sigma_i(\lambda)$ est la section efficace d'absorption ou d'émission de la transition. $I_i(x, y, z, \lambda)$ est la densité spectrale du flux lumineux incident en $\mathrm{Wm^{-2}nm^{-1}}$ qui peut être décomposée en deux parties : $P_i(z, \lambda)$ la densité spectrale de puissance lumineuse exprimée en $\mathrm{Wnm^{-1}}$ et $g_i(x, y)$ le profil du mode guidé. $g_i(x, y)$ est normalisé pour que : $\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} g_i(x, y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y = 1$. On considère que quelle que soit la profondeur z, la puissance se répartit suivant le même profil $g_i(x, y)$ qui correspond à une combinaison de modes propres du guide d'onde.

Dans le cas de l'émission spontanée amplifiée, $W_i(x,y,z)$ se décompose en deux parties $W_{ip}(x,y,z)$ et $W_{ic}(x,y,z)$ correspondant aux puissances se propageant dans le sens de la pompe et dans le sens contrapropagatif à la pompe. Dans tous ces calculs, on ne tient pas compte de la phase car les différentes émissions n'ont aucune relation de phase entre elles. Cette affirmation est valable tant que l'on n'intègre pas le réseau de Bragg dans ce calcul.

L'équation 4.9 se développe selon :

$$N_m(x,y,z) = \frac{N_t(x,y)\left(\begin{array}{l} g_p(x,y)\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_p(z,\lambda)\sigma_{absp}(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda \\ +g_{0,8}(x,y)\int_{\lambda_7}^{\lambda_8}\left[P_{ESAp0,8}(z,\lambda)+P_{ESAc0,8}(z,\lambda)\right]\sigma_{abs0,8}(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda \end{array}\right)}{\left(\begin{array}{l} g_p(x,y)\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_p(z,\lambda)\sigma_{absp}(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda \\ \quad +g_{1,03}(x,y)\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \quad \left[P_{1,3}(z,\lambda)+P_{ESAp1,3}(z,\lambda)+P_{ESAc1,3}(z,\lambda)\right] \\ \qquad\qquad \times\left[\sigma_{1,3}(\lambda)+\sigma_{AEE1,3}(\lambda)\right]\lambda \mathrm{d}\lambda \\ +g_{1,06}(x,y)\int_{\lambda_5}^{\lambda_6}\left[P_{ESAp1,06}(z,\lambda)+P_{ESAc1,06}(z,\lambda)\right]\sigma_{1,06}(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda \\ +g_{0,8}(x,y)\int_{\lambda_7}^{\lambda_8}\left[P_{ESAp0,8}(z,\lambda)+P_{ESAc0,8}(z,\lambda)\right]\left[\sigma_{abs0,8}(\lambda)+\sigma_{0,8}(\lambda)\right]\lambda \mathrm{d}\lambda \\ +\frac{hc}{\tau_m} \end{array}\right)} f \tag{4.11}$$

4.1.3 Équations de propagation

Les équations de propagation sont des équations différentielles rendant compte de l'amplification ou de l'absorption d'un signal au cours de sa propagation. Ces équations servent à définir les puissances utilisées dans l'équation 4.11. Dans les paragraphes suivants nous examinerons tour à tour la propagation des différents signaux dans le guide d'onde.

Propagation de la pompe

Le signal de pompe est absorbé à partir du niveau fondamental et est atténué par les pertes à la propagation γ. Par conséquent, la variation du signal lors de la propagation sur une distance élémentaire dz est :

$$\frac{\mathrm{d}I_p(x,y,z,\lambda)}{\mathrm{d}z} = \left[-\sigma_{abs}(\lambda)\left[N_t(x,y)-N_m(x,y,z)\right]-\gamma_p\right]I_p(x,y,z,\lambda) \tag{4.12}$$

La variation de densité spectrale de puissance $\frac{\mathrm{d}P_p(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} = \int\int \frac{dI_p(x,y,z,\lambda)}{\mathrm{d}z}\mathrm{d}x\mathrm{d}y$ est alors :

$$\frac{\mathrm{d}P_p(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} = -\gamma_p P_p(z,\lambda) - \sigma_{abs}(\lambda)P_p(z,\lambda)\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[N_t(x,y)-N_m(x,y,z)\right]g_p(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{4.13}$$

Propagation du signal à 1,3 μm

Le signal à 1,3 μm est amplifié par émission stimulée, absorbé à partir du niveau métastable et est atténué par les pertes à la propagation. La variation de sa densité spectrale de puissance lors de la propagation est calculée comme précédemment et présentée par l'équation 4.14.

$$\frac{\mathrm{d}P_{1,3}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} = -\gamma_{1,3}P_{1,3}(z,\lambda)+[\sigma_{1,3}(\lambda) - \sigma_{AEE1,3}(\lambda)]\, P_{1,3}(z,\lambda) \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{1,3}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{4.14}$$

Propagation de l'émission spontanée amplifiée 1,3 μm

L'émission spontanée amplifiée est constituée du signal émis spontanément et de l'émission stimulée de ce signal. Ce signal est en outre absorbé à partir du niveau métastable et atténué par les pertes à la propagation. Nous allons dans un premier temps étudier la partie de ce signal émis spontanément et ensuite nous écrirons l'équation complète.

La densité de photons émis spontanément entre les fréquences ν et ν+dν est :

$$\frac{\mathrm{d}n(\nu)}{\mathrm{d}t} = A_{m1,3}g_e(\nu)N_m\mathrm{d}\nu \tag{4.15}$$

$A_{m1,3}$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée en s^{-1} et $\mathrm{g}_e(\nu)$ le profil normalisé d'émission spontanée défini par : $\int g_e(\nu)\mathrm{d}\nu = 1$. $A_{m1,3}$ est lié à la section efficace d'émission stimulée par la relation de Füchtbauer-Ladenburg [5] :

$$A_{m1,3}g_e(\nu) = \frac{8\pi n^2\nu^2}{c^2}\sigma_{1,3}(\nu) \tag{4.16}$$

La densité de photons émis spontanément entre les fréquences λ et λ+dλ est :

$$\frac{\mathrm{d}n(\lambda)}{\mathrm{d}t} = \frac{8\pi cn^2}{\lambda^4}\sigma_{1,3}(\lambda)N_m\mathrm{d}\lambda \tag{4.17}$$

Cette émission est isotrope et seule une partie est couplée dans le guide. Un photon est guidé si son vecteur d'onde est compris dans l'angle solide $\Omega_{1,3}$ correspondant à l'ouverture numérique du guide. Il faut aussi prendre en compte le recouvrement spatial entre l'émission et le profil du mode guidé. La probabilité qu'un photon émis au point (x,y,z) soit guidé est donc : $\frac{\Omega_{1,3}}{4\pi}\frac{g_{1,3}(x,y)}{\max(g_{1,3})}$. La variation de densité spectrale de puissance émise spontanément est finalement :

$$\frac{\mathrm{d}P_{sp}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{8\pi cn^2}{\lambda^4}\sigma_{1,3}(\lambda)N_m(x,y,z)\frac{\Omega_{1,3}}{4\pi}\frac{g_{1,3}(x,y)}{\max(g_{1,3})}\frac{hc}{\lambda}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{4.18}$$

L'équation complète explicitant la variation de densité spectrale de puissance de l'émission spontanée amplifiée peut être établie :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_{ESA1,3p}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} &= \left[\frac{2c^2n^2h\Omega_{1,3}\sigma_{1,3}(\lambda)}{\lambda^5\max(g_{1,3})} + P_{ESA1,3p}(z,\lambda)\left(\sigma_{1,3}(\lambda)-\sigma_{AEE1,3}(\lambda)\right)\right] \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{1,3}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y - \gamma_{1,3}P_{ESA1,3p}(z,\lambda) \qquad (4.19)\end{aligned}$$

L'équation 4.19 correspond à l'émission spontanée amplifiée se propageant dans le même sens que la pompe. Cette émission se propage dans les deux sens et l'on utilise l'équation 4.20 pour calculer l'émission spontanée amplifiée se propageant dans le sens contrapropagatif à la pompe.

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_{ESA1,3c}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} &= -\left[\frac{2c^2n^2h\Omega_{1,3}\sigma_{1,3}(\lambda)}{\lambda^5\max(g_{1,3})} + P_{ESA1,3c}(z,\lambda)\left(\sigma_{1,3}(\lambda)-\sigma_{AEE1,3}(\lambda)\right)\right] \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{1,3}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y + \gamma_{1,3}P_{ESA1,3c}(z,\lambda) \qquad (4.20)\end{aligned}$$

Propagation de l'émission spontanée amplifiée 1,06 μm

Ce signal est émis spontanément, amplifié par émission stimulée et atténué par les pertes à la propagation. Le raisonnement pour calculer cette émission est le même que pour l'émission spontanée amplifiée 1,3 μm et l'on obtient les équations de propagation pour le sens propagatif et contrapropagatif à la pompe.

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_{ESA1,06p}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} &= \left[\frac{2c^2n^2h\Omega_{1,06}\sigma_{1,06}(\lambda)}{\lambda^5\max(g_{1,06})} + P_{ESA1,06p}(z,\lambda)\sigma_{1,06}(\lambda)\right] \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{1,06}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y - \gamma_{1,06}P_{ESA1,06p}(z,\lambda) \qquad (4.21)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_{ESA1,06c}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} &= -\left[\frac{2c^2n^2h\Omega_{1,06}\sigma_{1,06}(\lambda)}{\lambda^5\max(g_{1,06})} + P_{ESA1,06c}(z,\lambda)\sigma_{1,06}(\lambda)\right] \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{1,06}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y + \gamma_{1,06}P_{ESA1,06c}(z,\lambda) \qquad (4.22)\end{aligned}$$

Propagation de l'émission spontanée amplifiée 0,86 μm

Ce signal est émis spontanément, amplifié par émission stimulée, absorbé à partir du niveau fondamental et atténué par les pertes à la propagation. Les équations de propagation

pour le sens propagatif et contrapropagatif à la pompe sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_{ESA0,8p}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} &= \left[\frac{2c^2n^2h\Omega_{0,8}\sigma_{0,8}(\lambda)}{\lambda^5\max(g_{0,8})} + P_{ESA0,8p}(z,\lambda)\left(\sigma_{0,8}(\lambda)+\sigma_{abs0,8}(\lambda)\right)\right] \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{0,8}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &-P_{ESA0,8p}(z,\lambda)\sigma_{abs0,8}(\lambda)\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_t(x,y)g_{0,8}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &-\gamma_{0,8}P_{ESA0,8p}(z,\lambda) \end{aligned} \tag{4.23}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_{ESA0,8c}(z,\lambda)}{\mathrm{d}z} &= -\left[\frac{2c^2n^2h\Omega_{0,8}\sigma_{0,8}(\lambda)}{\lambda^5\max(g_{0,8})} + P_{ESA0,8c}(z,\lambda)\left(\sigma_{0,8}(\lambda)+\sigma_{abs0,8}(\lambda)\right)\right] \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x,y,z)g_{0,8}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &+P_{ESA0,8c}(z,\lambda)\sigma_{abs0,8}(\lambda)\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} N_t(x,y)g_{0,8}(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &+\gamma_{0,8}P_{ESA0,8c}(z,\lambda) \end{aligned} \tag{4.24}$$

4.1.4 Méthode de résolution

Le système à résoudre est composé de huit équations différentielles du premier ordre liées entre elles par l'équation de densité de populations dans le niveau métastable 4.11. Les équations différentielles sont les équations de propagations 4.13 à 4.14 et 4.19 à 4.24.

Étant donné la complexité du système, nous avons eu recours à une méthode de résolution numérique qui ne sera pas décrite ici : la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. De plus, cette méthode ne permettant pas de résoudre directement un problème ayant des conditions aux limites en entrée et en sortie, pour calculer l'émission spontanée amplifiée dans les deux directions, nous avons dû rajouter une étape itérative qui est décrite par le synopsis de la figure 4.2. Cette méthode donne une solution convergente dans les cas étudiés ici.

L'implémentation de cette méthode a été faite en utilisant le langage Visual Basic. Nous avons choisi ce langage car il permet une interface conviviale, ce qui est important pour entrer et vérifier toutes les données nécessaires à la simulation. Le programme comprend plusieurs parties :

- l'acquisition des données,
- la vérification de ces données pour s'assurer qu'elles soient correctement définies,
- l'interpolation de toutes les courbes (spectrales et spatiales) afin d'avoir un pas de discrétisation contrôlé et défini par l'utilisateur,

– la normalisation des profils de modes,
– le calcul par la méthode de Runge-Kutta avec les itérations,
– la présentation et la sauvegarde des résultats.

Ce programme est utilisé dans le chapitre suivant afin d'analyser les possibilités de l'amplificateur optique, de l'optimiser et de proposer des améliorations.

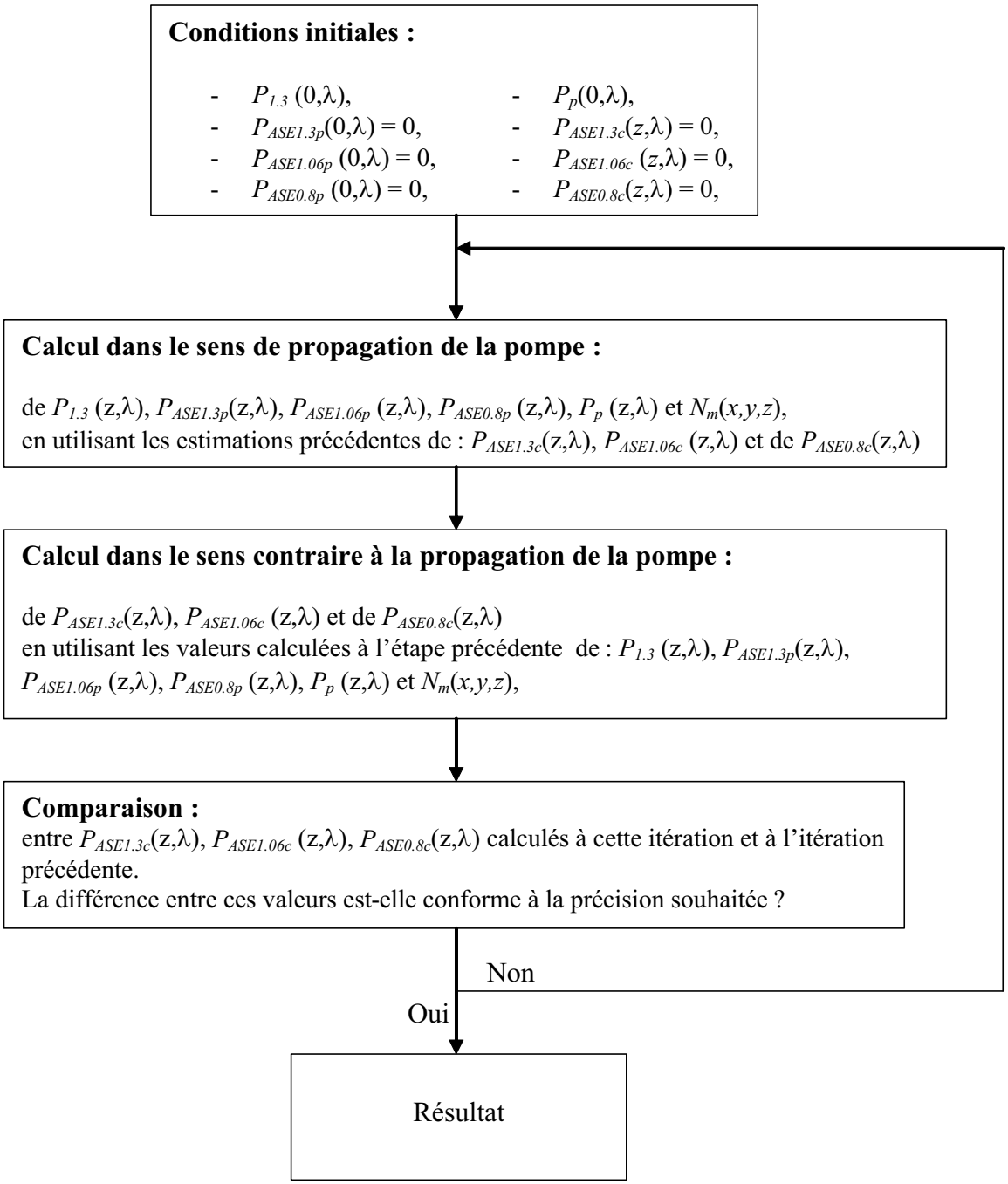


Figure 4.2 *Principe du calcul itératif permettant de calculer les signaux se propageant dans les deux sens.*

4.2 Analyse de l'amplificateur

Dans ce chapitre nous analyserons les possibilités de l'amplificateur optique utilisant le LaF_3 dopé Nd^{3+} comme matériau actif. Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'allure des signaux se propageant dans l'amplificateur, puis nous évaluerons l'influence de la puissance de pompe et de la concentration en dopants sur le gain.

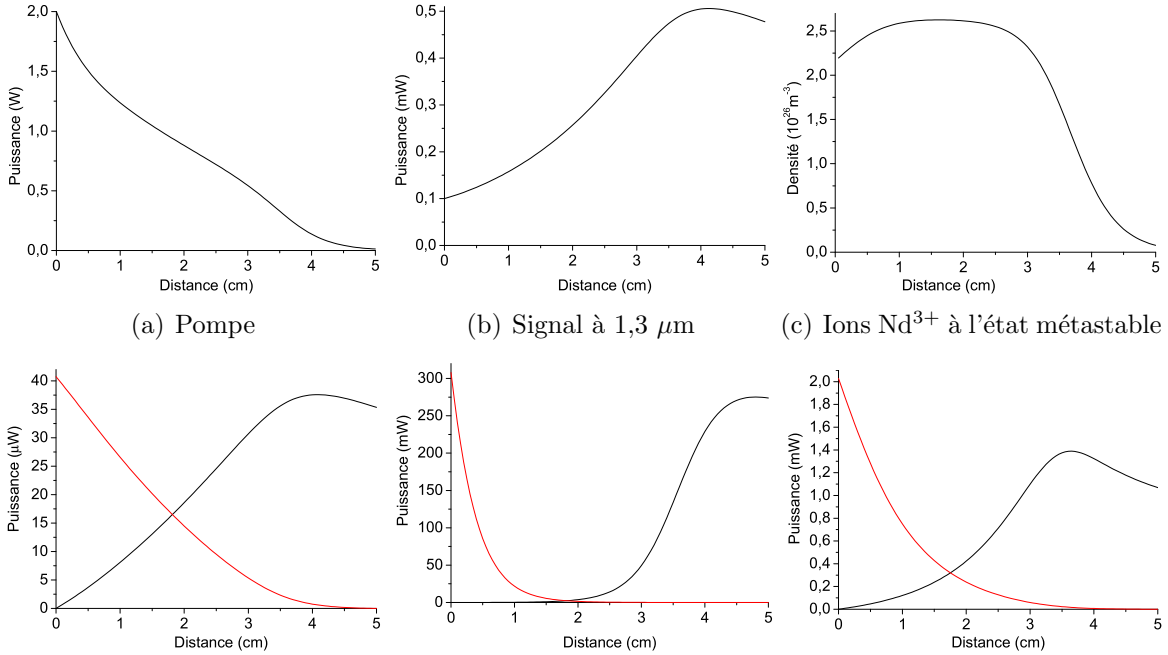
4.2.1 Propagation des différents signaux

L'analyse des résultats de la modélisation permet d'avoir accès à certaines informations impossibles à obtenir expérimentalement : la densité d'ions dans l'état métastable ou la répartition en puissance de signaux le long du guide d'onde. Elle permet aussi de vérifier que le modèle obtenu a un comportement logique.

La figure 4.3 présente le résultat de la simulation d'un amplificateur de 2 cm de long, dopé à 1,5% avec une puissance de pompe de 2 W et des pertes à la propagation de 0,5 dB/cm. La puissance de pompe choisie est importante. Mais comme nous le verrons par la suite, il est nécessaire d'utiliser une telle puissance pour obtenir un gain appréciable. La longueur d'onde du signal à amplifier est 1330 nm pour toutes les simulations suivantes. Elle correspond au maximum de la section efficace d'émission stimulée polarisée π, soit $0,3 \times 10^{-24}$ m^2 [1, 6]. Dans ces simulations, nous n'avons pas tenu compte du transfert d'énergie entre ions du niveau métastable car nous ne connaissons pas la probabilité de transfert d'énergie C dans le cas de nos couches minces.

Sur les courbes de la figure 4.3 on remarque tout d'abord que la plus grande partie de la puissance sert à l'émission spontanée amplifiée à 1,06 μm puis dans une moindre mesure à 0,86 μm. Nous verrons par la suite ce qu'il advient du gain si l'on supprime ces émissions. Cette distribution de puissance est due à la compétition entre les émissions dans les différentes bandes spectrales. Et comme le taux de branchement est à peu près cinq fois plus important à 1,06 μm qu'à 1,3 μm la majorité de la puissance va à cette émission. Si l'on supprime l'ESA à 1,06 μm c'est l'ESA à 0,86 μm qui augmente et devient prépondérante.

Le deuxième facteur qui apparaît important dans cette simulation est les pertes à la propagation. Ces pertes ont deux conséquences : le gain est amoindri par les pertes du signal à 1,3 μm et de la pompe. De plus il n'y a augmentation du signal que si le gain est supérieur aux pertes et quand le gain devient inférieur, le signal diminue. Il y a donc une longueur optimale d'amplificateur pour laquelle le gain est maximum. Cette longueur dépend des



(a) Pompe (b) Signal à 1,3 μm (c) Ions Nd^{3+} à l'état métastable

(d) ESA à 1,3 μm (e) ESA à 1,06 μm (f) ESA à 0,86 μm

Figure 4.3 *Évolution des différents signaux le long du guide d'onde. Ces résultats sont obtenus par la simulation d'un amplificateur de 5 cm de long, dopé à 1,5% avec une puissance de pompe de 2 W et des pertes à la propagation de 0,5 dB/cm.*

autres paramètres comme la puissance de pompe et la concentration en dopant et doit donc être optimisée pour chaque type d'utilisation de l'amplificateur. Dans la suite de l'étude quand nous définirons un gain, nous parlerons du maximum de la courbe de gain pour une longueur fixe d'amplificateur et non pas du gain à la sortie.

On remarque aussi que le maximum d'intensité n'est pas à la même distance pour tous les signaux. La cause en est que le gain n'est pas le même dans les différentes fenêtres spectrales et donc la longueur d'amplificateur pour laquelle le gain compense les pertes n'est pas la même non plus.

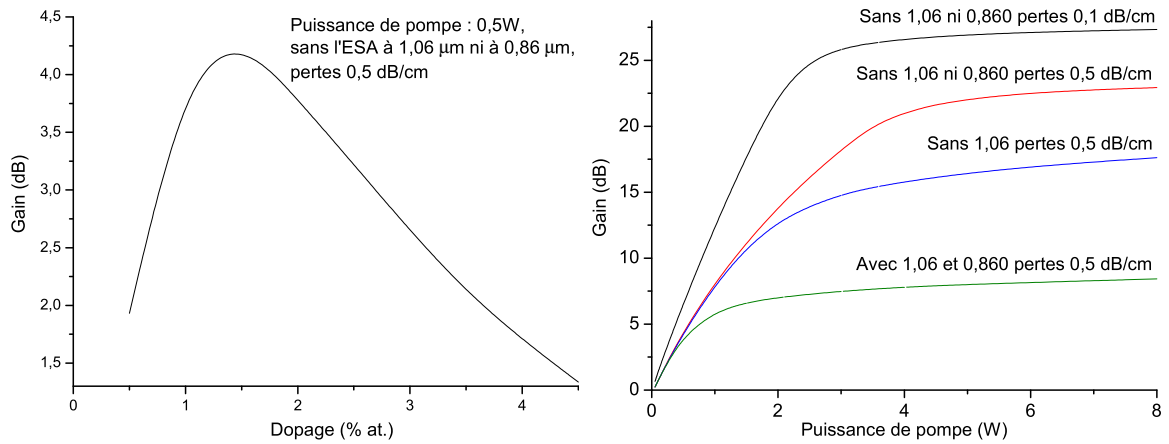
La densité de population à l'état métastable n'est pas saturée en début du guide alors que la puissance de pompe est maximum mais l'est au milieu. Ceci est dû à la forte intensité de l'ESA à 1,06 μm qui dépeuple le niveau métastable. Ce peuplement irrégulier du niveau métastable a pour conséquence que la diminution de la puissance de pompe n'est pas régulière mais est plus rapide en début de guide et en fin de guide lorsque la saturation du niveau métastable n'est pas atteinte.

On peut tirer une autre information de ces courbes : l'intensité des signaux se propageant en sens contraire à la pompe est plus importante que celle des signaux se propageant dans le même sens à cause des pertes à la propagation de ces signaux. De la même manière, le gain serait plus important si le signal se propageait en sens contraire à la pompe.

4.2.2 Analyse du gain

Optimisation de l'amplificateur

La dépendance du gain à la concentration en dopants est examinée figure 4.4 (a). Cette courbe passe par un maximum car d'un côté la probabilité d'émission augmente avec le nombre d'ions, et de l'autre côté la durée de vie dans l'état métastable diminue avec la densité d'ions. Pour obtenir cette figure, nous avons utilisé les durées de vie mesurées dans le LaF_3 en fonction de la concentration (voir figure 2.17). Le gain maximum est obtenu pour une concentration de 1,5% atomique de Nd^{3+}. Expérimentalement, l'intensité maximum de fluorescence a été obtenue pour une concentration entre 3% et 4% (voir chapitre 2.6.1). Par contre lors de travaux effectués précédemment dans le laboratoire, ce maximum d'intensité a été obtenu pour une concentration de 1% [1, 7]. Nous n'avons actuellement pas de réponse pour expliquer une telle disparité des résultats.



(a) Influence du dopage

(b) Gain pour un dopage de 1,5% et un guide de 10cm de long

Figure 4.4 *Influence de la concentration en dopants et des différents signaux sur le gain.*

La courbe 4.4 (a) montre l'influence des paramètres exposés précédemment : l'ESA à 1,06 μm, l'ESA à 0,86 μm et les pertes à la propagation. Le gain est augmenté d'un facteur deux en dB en supprimant l'ESA à 1,06 μm. Ce résultat est en concordance avec les simulations d'amplificateurs à fibre dopée néodyme déjà publiées [8–10]. Dans ces publications le gain est multiplié par un facteur allant de 2,8 à 3,5 par l'application d'un filtre réparti sur toute la longueur de l'amplificateur. Le gain maximum prévu atteint 30 dB pour un signal à 1340 nm et une puissance de pompe de 200 mW [8].

Les amplificateurs à fibre réalisés avec un filtrage autour de 1050 nm sont les amplificateurs dopés néodyme qui ont montré le gain le plus important : 9,2 dB à 1328 nm [11] et 10 dB à 1,343 nm [12]. Ces amplificateurs n'utilisent cependant pas un filtrage réparti mais des filtres discrets.

En plus de ce qui a déjà été mentionné dans les publications, cette simulation met en évidence qu'en supprimant l'ESA à 0,86 μm et l'ESA à 1,06 μm, on gagne un facteur trois sur le gain. La réalisation d'un tel amplificateur est plus complexe mais pas impossible. Il est possible par exemple de réaliser des portions de guide qui filtrent successivement une bande spectrale puis l'autre, ou de partager le guide d'onde en deux dans la largeur et dans chacun des demi-guides, qui sont couplés, de filtrer une bande spectrale.

Comparaison avec d'autres matériaux

La puissance de pompe utilisée dans les amplificateurs à fibre dopée est bien inférieure à celle de cette simulation : un gain de 10 dB a été obtenu pour une puissance de pompe de 200 mW [8]. Cette différence est due aux caractéristiques des fibres. Les pertes à la propagation des fibres sont faibles (de l'ordre de 0,1dB/m) ce qui autorise l'utilisation d'amplificateurs plus longs, l'allongement de ces amplificateurs étant rendu nécessaire par la faible concentration de dopants des fibres optiques.

Nous ne pouvons pas utiliser une telle stratégie car les pertes sont plus importantes dans les guides d'ondes rubans (entre 0,1 dB/cm et 1 dB/cm). De plus, dans l'optique de faire un amplificateur intégré, il n'est pas possible d'augmenter trop la longueur de l'amplificateur. Pour avoir un gain appréciable, il faut alors augmenter la concentration en dopants et utiliser un matériau ayant une section efficace d'émission plus importante.

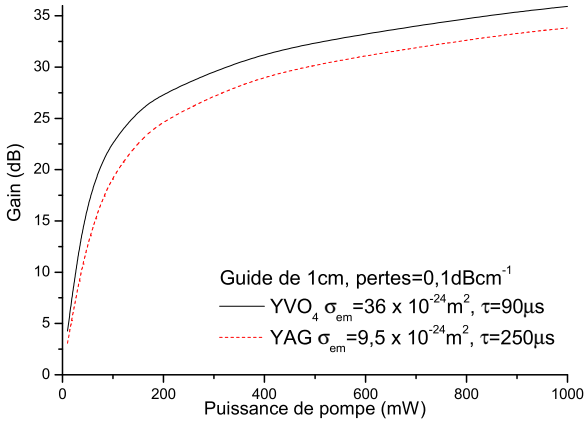


Figure 4.5 *Gain possible avec des matrices YAG et YVO_4.*

La figure 4.5 présente le gain possible dans deux matrices ayant des sections efficaces très importantes [5] : dans le YAG, $\sigma_{1,3} = 9,5 \times 10^{-24}$ m^2 et $\tau = 250$ μs pour une concentration de 1%, dans YVO_4, $\sigma_{1,3} = 36 \times 10^{-24}$ m^2 et $\tau = 90$ μs toujours pour une concentration de 1%. Tandis que pour le LaF_3 nous avons $\sigma_{1,3} = 0,3 \times 10^{-24}$ m^2 et $\tau = 450$ μs pour la même concentration. Ces simulations ont été réalisées pour un guide de 1 cm de long, des pertes de 0,1 dB/cm et en supprimant les ESA à 1,06 μm et 0,86 μm. Elles ne correspondent pas

à un amplificateur optimisé et sont réalisées en gardant les paramètres du LaF_3, mis à part la section efficace et la durée de vie.

Par cette étude, nous montrons qu'il est possible d'envisager un amplificateur court et présentant de forts gains avec une puissance de pompe raisonnable à condition d'utiliser un matériau ayant une forte section efficace d'émission. La réalisation d'un tel amplificateur est conditionnée par la possibilité de déposer ce matériau en couche mince en conservant ses propriétés spectroscopiques.

Concernant le YAG, des couches minces de bonne qualité ont été obtenues par épitaxie en phase liquide [13] et par implantation [14]. La technique d'épitaxie consiste à faire croître une couche monocristalline de YAG dopé Nd^{3+} sur un cristal massif de YAG. La différence d'indice nécessaire au guidage est obtenue par le dopage Nd^{3+} ou en rajoutant du gallium. Cet ajout permet un meilleur contraste d'indice mais cause une réduction de la section efficace d'émission d'un facteur 2 [15]. Sans dopage gallium, des pertes de 0,05 dB/cm ont été obtenues [16]. Par implantation de protons suivie d'un recuit thermique, des guides d'ondes ont été obtenus [14] avec une intensité d'émission comparable à celle du massif et une durée de vie de 240 μs.

Des guides d'ondes ont été produits avec de l'YVO_4 par implantation [17], déposition en phase vapeur à partir de composés organométalliques [18] et par diffusion de néodyme [19]. Dans les cas où ces matériaux sont dopés néodyme, leurs qualités spectroscopiques sont similaires à celles du cristal massif. Les pertes à la propagation peuvent être faibles (0,28 dB/cm [17]) dans certains cas.

Ces matrices YAG et YVO_4 ne sont pas des matériaux idéaux pour réaliser un amplificateur optique car les seuls critères de section efficace et possibilité de réalisation de guides d'onde ne sont pas suffisants. Il faut en plus examiner l'accord spectral entre l'émission de ces matériaux et la fenêtre des télécommunications optiques. Par exemple, le premier pic d'émission du Nd^{3+}YAG est à 1320 nm et la bande d'émission ne recouvre que le tiers supérieur de la bande des télécommunications. De plus, le YVO_4 est un matériau très anisotrope, ce qui n'est pas souhaitable dans le cas d'un amplificateur optique.

4.3 Filtrage par réseau de Bragg

Dans ce paragraphe nous allons calculer les conditions de propagation dans le guide d'onde ruban réalisé en BCB sur une couche mince de LaF_3. Dans un second temps, et en utilisant les résultats de ces calculs, nous évaluerons l'influence d'un réseau de Bragg gravé dans ce ruban sur l'émission spontanée amplifiée à 1,06 μm. Les calculs du réseau de Bragg ont été menés en collaboration avec Yann Boucher de l'ENI de Brest.

4.3.1 Propagation dans un guide d'onde

Dans ce paragraphe, nous allons calculer les constantes de propagation et le profil de mode d'une onde électromagnétique se propageant dans le guide d'onde défini par la figure 4.6. Les notations utilisées par la suite pour les indices et les dimensions sont celles de la figure. La propagation se fait selon l'axe $\vec{z}$. Les champs électriques et magnétiques sont définis comme suit :

$$\vec{E}(x,y,z,t) = \left.\begin{matrix} e_x(x,y,z) \\ e_y(x,y,z) \\ e_z(x,y,z) \end{matrix}\right| e^{j(\beta z-\omega t)} \quad ; \vec{H}(x,y,z,t) = \left.\begin{matrix} h_x(x,y,z) \\ h_y(x,y,z) \\ h_z(x,y,z) \end{matrix}\right| e^{j(\beta z-\omega t)} \tag{4.25}$$

β est la constante de propagation et $\omega = 2\pi/\lambda$ la pulsation de l'onde.

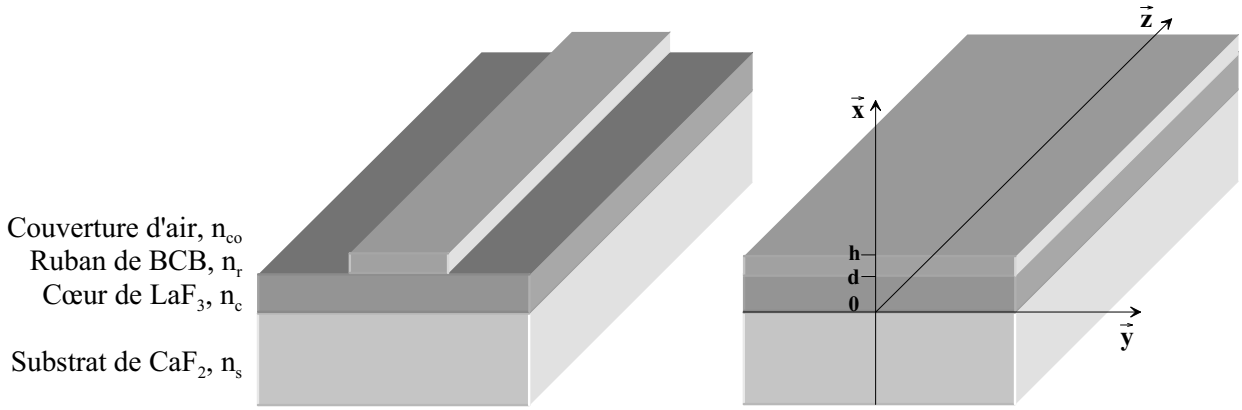


Figure 4.6 *Schéma de définition des guides d'onde rubans et plans.*

Guide d'onde plan

Avant de nous intéresser au guide ruban, nous allons étudier la propagation dans un guide d'onde plan à 4 couches (CaF_2, LaF_3, BCB et air). Les indices de ces couches sont ceux indiqués dans le tableau 4.1.

Matériau	$\lambda = 1063$ nm	$\lambda = 1310$ nm	Ref.
CaF_2	1,4285	1,4272	[20]
LaF_3 ,n_o	1,5962	1,5951	[1, 21]
LaF_3 ,n_e	1,5892	1,5881	[1, 21]
BCB	1,546	1,544	[22]

Tableau 4.1 *Indice de réfraction des matériaux utilisés.*

Le profil des champs est défini par les équations de Maxwell. En polarisation TE, $\vec{E}$ est dirigé selon $\vec{y}$ et $e_x = e_z = 0$; $h_x = \frac{-\beta}{\omega\mu_0} e_y$, $h_y = 0$ et $h_z = \frac{-j}{\omega\mu_0}\frac{\mathrm{d}e_y}{\mathrm{d}x}$. En polarisation TM, $\vec{H}$ est dirigé selon $\vec{y}$ et $h_x = h_z = 0$; $e_x = \frac{\beta}{\omega\epsilon} h_y$, $e_y = 0$ et $e_z = \frac{j}{\omega\epsilon}\frac{\mathrm{d}h_y}{\mathrm{d}x}$. Le calcul des modes de propagation et des profils de modes se fait en résolvant l'équation d'Helmholtz 4.26 où k est la constante de propagation dans le vide : $k = 2\pi/\lambda$, $u = e_y$ en polarisation TE et $u = h_y$ en polarisation TM.

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}^2 x} + \left(k^2 n(x)^2 - \beta^2\right) u = 0 \tag{4.26}$$

La résolution de cette équation se fait en tenant compte des conditions aux limites (champ nul en $x = \pm\infty$) et des conditions de continuité des champs électriques et magnétiques entre les différents milieux.

$\gamma = \sqrt{\beta^2 - (kn_{co})^2}$	$\Gamma = \mathrm{arctanh}\frac{\chi}{\gamma}$	$A_I = A_{II}\frac{\cos[\kappa d+\Phi]}{\cos[\xi(d-h)-\Psi]}$
$\sigma = \sqrt{\beta^2 - (kn_s)^2}$	$\Psi = \arctan\frac{\xi}{\gamma} + \frac{\pi}{2}$	$A_{IG} = A_{II}\frac{\cos[\kappa d+\Phi]}{\sinh[\chi(d-h)-\Gamma]}$
$\kappa = \sqrt{(kn_c)^2 - \beta^2}$	$\Phi = \arctan\frac{\kappa}{\sigma} + \frac{\pi}{2}$	A_{II} : amplitude du champ
$\chi = \sqrt{\beta^2 - (kn_r)^2}$	$\Gamma_{TM} = \mathrm{arctanh}\left(\frac{\chi}{\gamma}\frac{n_{co}^2}{n_r^2}\right)$	$A_{ITM} = A_{II}\frac{\cos[\kappa d+\Phi_{TM}]}{\cos[\xi(d-h)-\Psi_{TM}]}$
$\xi = \sqrt{(kn_r)^2 - \beta^2}$	$\Psi_{TM} = \arctan\left(\frac{\xi}{\gamma}\frac{n_{co}^2}{n_r^2}\right) + \frac{\pi}{2}$	$A_{IGTM} = A_{II}\frac{\cos[\kappa d+\Phi_{TM}]}{\sinh[\chi(d-h)-\Gamma_{TM}]}$
	$\Phi_{TM} = \arctan\left(\frac{\kappa}{\sigma}\frac{n_s^2}{n_c^2}\right) + \frac{\pi}{2}$	

Tableau 4.2 *Variables utilisées dans le calcul des champs d'un guide d'onde plan à 4 couches.*

Le résultat de ces calculs est présenté dans les tableaux 4.2 à 4.4. Pour plus d'information sur ces calculs, il est possible de se référer au stage de DEA de B. Viallet [23]. Le tableau 4.2 contient la définition des variables nécessaires au calcul des champs tandis que les tableaux 4.3 et 4.4 contiennent l'expression exacte de ces champs ainsi que l'équation de dispersion. Chaque ligne de ces tableaux contient l'expression du champ valable dans une certaine zone (selon la direction $\vec{x}$). Comme l'indice du BCB est inférieur à ceux du LaF_3, la partie évanescente de certains modes guidés commence à partir de l'interface BCB/LaF_3 (si $kn_c > \beta > kn_s$) et d'autres à partir de l'interface air/BCB (si $kn_r > \beta > kn_c$). C'est pourquoi il y a deux colonnes dans ces tableaux.

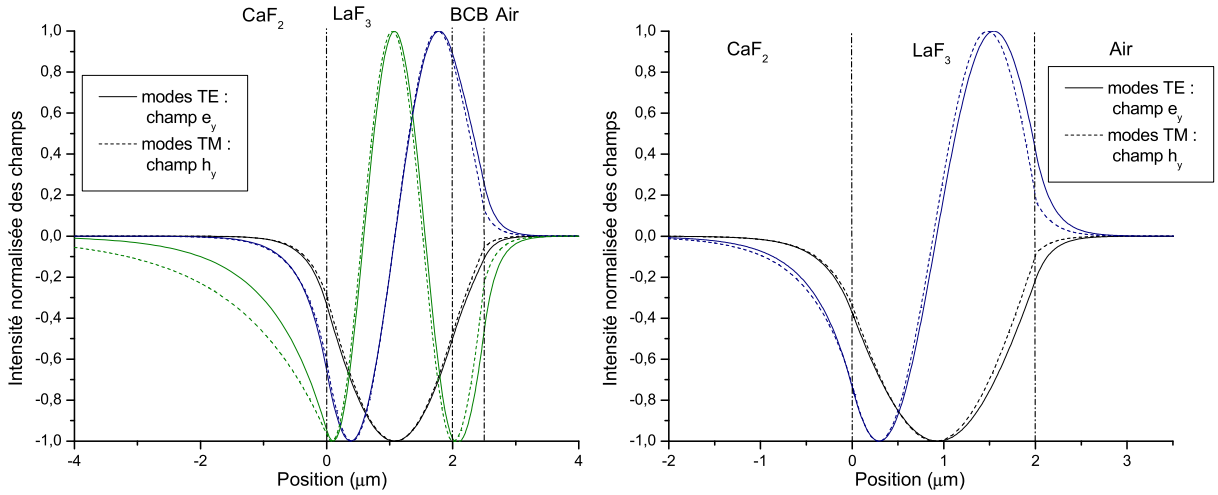
La résolution graphique des équations de dispersion des tableaux 4.3 et 4.4 permet de connaître le nombre de modes se propageant dans la structure ainsi que la constante de propagation β_i associée à chaque mode. À partir de cette constante on définit l'indice effectif n_i du mode comme étant $n_i = \beta_i/k$. La figure 4.7 (a) représente le profil des différents modes se propageant à 1310 nm dans un guide plan à 4 couches avec une épaisseur de LaF_3 de 2 μm et de BCB de 0,5 μm. Il y a six modes guidés dans cette structure. Les indices effectifs de ces modes sont : $n_{TE0} = 1,5773$, $n_{TE1} = 1,5253$, $n_{TE2} = 1,4462$, $n_{TM0} = 1,5690$, $n_{TM1} = 1,5139$ et $n_{TM2} = 1,4350$.

Zone	$kn_c > \beta > kn_s$	$kn_r > \beta > kn_c$
Couverture	$e_y(x) = -A_{IG} \sinh \Gamma . \mathrm{e}^{-\gamma(x-h)}$	$e_y(x) = A_I \cos \Psi . \mathrm{e}^{-\gamma(x-h)}$
Ruban	$e_y(x) = A_{IG} \sinh [\chi (x-h) - \Gamma]$	$e_y(x) = A_I \cos [\xi (x-h) - \Psi]$
Cœur	$e_y(x) = A_{II} \cos (\kappa x + \Phi)$	$e_y(x) = A_{II} \cos (\kappa x + \Phi)$
Substrat	$e_y(x) = A_{II} \cos \Phi . \mathrm{e}^{\sigma x}$	$e_y(x) = A_{II} \cos \Phi . \mathrm{e}^{\sigma x}$
Équation de dispersion	$\chi \coth [\chi (d-h) - \Gamma]$ $= -\kappa \tan [\kappa d + \Phi]$	$\xi \tan [\xi (d-h) - \Psi]$ $= \kappa \tan [\kappa d + \Phi]$

Tableau 4.3 *Expression du champ e_y en mode TE dans un guide d'onde plan à 4 couches.*

Zone	$kn_c > \beta > kn_s$	$kn_r > \beta > kn_c$
Couverture	$h_y(x) = -A_{IGTM} \sinh \Gamma_{TM} . \mathrm{e}^{-\gamma(x-h)}$	$h_y(x) = A_{ITM} \cos \Psi_{TM} . \mathrm{e}^{-\gamma(x-h)}$
Ruban	$h_y(x) = A_{IGTM} \sinh [\chi (x-h) - \Gamma_{TM}]$	$h_y(x) = A_{ITM} \cos [\xi (x-h) - \Psi_{TM}]$
Cœur	$h_y(x) = A_{II} \cos (\kappa x + \Phi_{TM})$	$h_y(x) = A_{II} \cos (\kappa x + \Phi_{TM})$
Substrat	$h_y(x) = A_{II} \cos \Phi_{TM} . \mathrm{e}^{\sigma x}$	$h_y(x) = A_{II} \cos \Phi_{TM} . \mathrm{e}^{\sigma x}$
Équation de dispersion	$n_c^2 \chi \coth [\chi (d-h) - \Gamma_{TM}]$ $= -n_r^2 \kappa \tan [\kappa d + \Phi_{TM}]$	$n_c^2 \xi \tan [\xi (d-h) - \Psi_{TM}]$ $= n_r^2 \kappa \tan [\kappa d + \Phi_{TM}]$

Tableau 4.4 *Expression du champ h_y en mode TM dans un guide d'onde plan à 4 couches.*



(a) Guide d'onde à 4 couches (b) Guide d'onde à 3 couches

Figure 4.7 *Profil des modes se propageant à 1310 nm dans un guide d'onde plan : (a) à 4 couches (CaF_2, LaF_3 (2 μm), BCB (0,5 μm)) et (b) à 3 couches (CaF_2, LaF_3 (2 μm)).*

Le calcul de propagation dans un guide d'onde plan à 3 couches (CaF_2, LaF_3 épais de 2 μm, air) peut se faire avec les mêmes équations en considérant que la couche de BCB a une épaisseur nulle. Dans cette structure, il existe deux modes TE et deux modes TM à 1310 nm.

Les indices effectifs sont $n_{TE0} = 1,5729$, $n_{TE1} = 1,5067$, $n_{TM0} = 1,5629$ et $n_{TM1} = 1,4896$. Le profil des champs est présenté figure 4.7 (b).

Guide d'onde ruban

Pour calculer les conditions de propagation dans le guide d'onde ruban, nous utilisons la méthode des indices effectifs. Cette méthode consiste à découper le guide ruban en trois guides plans partiels ayant des indices effectifs n_{eff1}, n_{eff2} et n_{eff1} selon la Figure 4.8. La structure est ensuite retournée puis modélisée par un guide plan symétrique d'indice de cœur n_{eff1} et de gaine n_{eff2}.

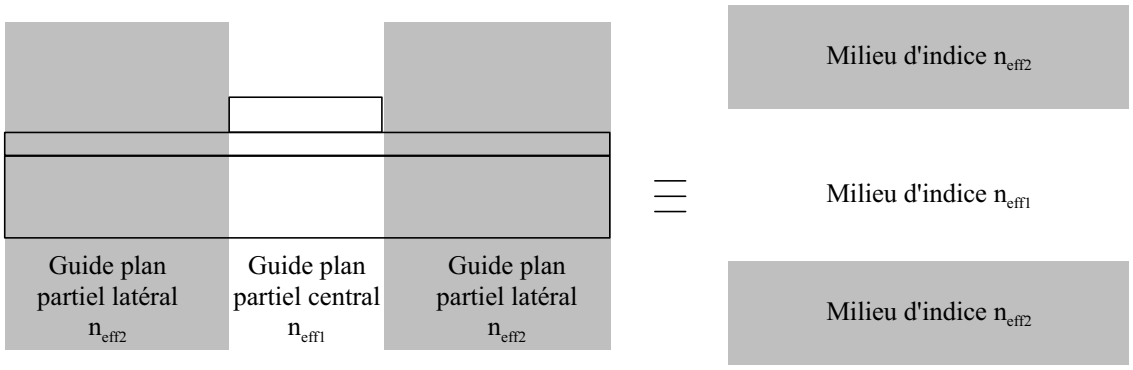


Figure 4.8 *Principe de la modélisation par la méthode des indices effectifs.*

Cette méthode donne une bonne approximation de l'onde se propageant dans le guide [24, 25] si :

- il n'y a pas une grande différence de distribution verticale des champs entre tous les guides plans partiels,
- l'on est dans l'approximation de guidage faible.

La dernière condition est vérifiée dans notre structure, mais la première condition dépend des modes utilisés. Elle est vérifiée pour les modes TE0 et TE1 comme le montre la figure 4.9, mais pas pour le mode TE2, pour lequel il n'existe pas de mode guidé correspondant dans la structure à 3 couches. Ce mode TE2 du guide à 4 couches va donc se coupler horizontalement avec un ou des modes à fuite de la structure à 3 couches et générer des pertes à la propagation. De plus l'utilisation de la méthode des indices effectifs n'est pas justifiée dans ce cas là.

Le signal à 1310 nm se propageant dans le guide ruban peut donc se coupler dans différents modes : deux modes TE_{0y} d'indices effectifs 1,5746 et 1,5766, quatres modes TE_{1y} d'indices effectifs 1,5244, 1,5213, 1,5164 et 1,5101, trois modes TM_{0y} d'indices effectifs 1,5682, 1,5659 et 1,5630, cinq modes TM_{1y} d'indices effectifs 1,5128, 1,5097, 1,5045, 1,4975 et 1,4901 plus des modes TE_{2y} et TM_{2y} qui seront des modes à perte.

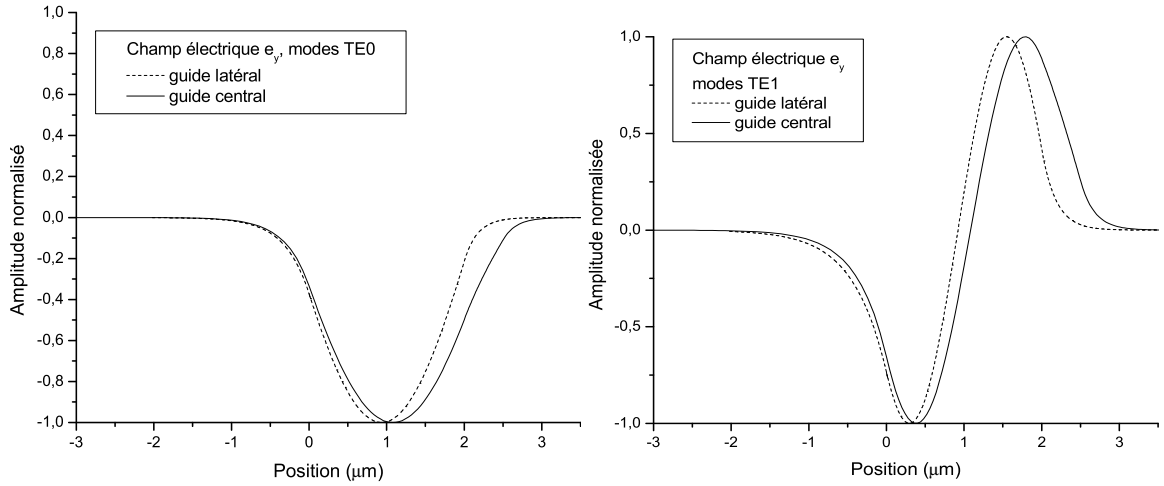


Figure 4.9 *Comparaison entre les profils se propageant à 1310 nm dans un guide d'onde plan à 4 couches et à 3 couches.*

4.3.2 Réseau droit

L'objectif du réseau de Bragg est de générer une bande interdite à la propagation autour de 1,06 μm. Dans ce paragraphe nous allons calculer l'ordre de grandeur de la largeur de la bande, sa position et le taux de réjection pour une structure passive. Nous évaluerons ensuite l'influence de ce réseau sur une structure active. Les calculs sont effectués à 1063 nm, longueur d'onde du maximum de la courbe de section efficace d'émission.

Structure passive

Afin d'obtenir les ordres de grandeur des paramètres du réseau, nous utilisons un modèle simplifié. Chaque demi-période du réseau de la structure guidante est modélisée par une couche verticale d'indice égal à l'indice effectif de la portion de guide. Ce principe de modélisation est schématisé figure 4.10. Avec les paramètres géométriques du guide ruban et les indices définis dans le paragraphe précédent, nous obtenons, à 1063 nm 12 modes TE d'indices effectifs variants entre 1,4608 et 1,5829 et 15 modes TM d'indice effectifs entre 1,4408 et 1,5752. Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur le mode TE fondamental.

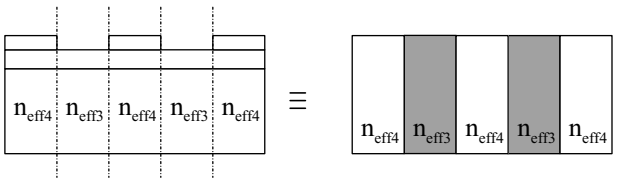


Figure 4.10 *Principe de modélisation du réseau de Bragg sur une structure guidante.*

La longueur d'onde de Bragg λ_B correspondant au centre de la bande de réjection est définie par :

$$\lambda_B = 2n_m\Lambda \tag{4.27}$$

n_m est l'indice moyen : $n_m = (n_{eff3} + n_{eff4})/2$ et Λ est le pas du réseau. Pour le mode TE fondamental à $\lambda_B = 1063\ nm$, $n_{eff3} = 1,5804$ et $n_{eff4} = 1,5829$. Le pas du réseau est alors de 336 nm. Avec un tel pas, la longueur d'onde de Bragg se situe entre 980 nm et 1063 nm pour les différents modes TE et entre 968 nm et 1057 nm pour les modes TM. Dans un tel guide la répartition de puissance entre les modes joue un rôle important sur le spectre de réflectivité. Cette répartition peut être contrôlée par une variation verticale de la concentration en ions dopants. En favorisant un mode il est possible de contrôler la largeur et l'allure de la bande interdite mais cela nécessite plus de calculs et reste en perspective de ce travail.

La suite des calculs est effectuée en utilisant la théorie des ondes couplées avec un formalisme matriciel. Nous ne présenterons pas ici les détails du calcul, mais les principaux résultats. Pour plus de détail sur ces calculs, il est possible de se référer aux ouvrages référencés [26–28]. Dans notre structure, le coefficient de couplage induit par le réseau entre les ondes se propageant selon $\vec{z}$ et selon $-\vec{z}$ peut être approché par l'équation 4.28 dans laquelle Δn est la variation d'indice effectif entre les deux demi-périodes du réseau.

$$|\kappa_r| \approx \frac{2\Delta n}{\Lambda} \tag{4.28}$$

La largeur de la bande interdite est fonction de κ_r. L'ordre de grandeur de cette largeur, exprimé par la différence de constantes de propagation $\Delta\beta_{BI}$, est :

$$\Delta\beta_{BI} \approx 2|\kappa_r| \tag{4.29}$$

$$\text{Soit : } \Delta\lambda_{BI} \approx \frac{|\kappa_r|\lambda_B^2}{n_g\pi} \tag{4.30}$$

Pour le mode TE fondamental κ_r vaut $4,70 \times 10^{-6}$ nm et la largeur de bande interdite 1,1 nm. Pour les modes d'ordres supérieurs, Δn augmente ainsi que la largeur de bande interdite qui vaut 5,23 nm pour le mode $TE_{1,0}$ et 21 nm pour le mode $TE_{2,0}$.

Le coefficient de réflection maximum du réseau (R_{max}) est calculé selon l'équation 4.31, L étant la longueur du réseau. L'ordre de grandeur du coefficient de réflexion R_{max} et de transmission T que l'on peut attendre du réseau est calculé dans le tableau 4.5.

$$R_{max} = \tanh^2(|\kappa L|) \tag{4.31}$$

Nous avons donc calculé l'ordre de grandeur des paramètres importants de la bande interdite créée par le réseau de Bragg sur un guide d'onde passif. La structure étudiée est mul-

		Mode TE_{00}		Mode TE_{10}		Mode TE_{20}	
Nb. traits	L (μm)	R_{max}	T (dB)	R_{max}	T (dB)	R_{max}	T (dB)
500	168	0,43	-2,5	0,93	-11	$1 - 9 \times 10^{-7}$	-60
1000	336	0,84	-8	0,998	-29	$1 - 2 \times 10^{-13}$	-127
2000	672	0,993	-21	$1 - 4 \times 10^{-7}$	-63	1	–
2380	800	0,998	-26	$1 - 2 \times 10^{-8}$	-77	1	–

Tableau 4.5 *Ordre de grandeur des coefficients de réflexion et de transmission pour trois modes.*

timode ce qui fait qu'il est impossible de calculer son spectre de transmission sans connaître la répartition d'intensité entre les modes. Pour le mode TE_{00}, nous avons calculé le spectre de transmission à l'aide du logiciel maison "reflex" qui modèlise la réflectivité d'une structure multicouche en utilisant le principe des matrices caractéristiques [29, 30]. Ce spectre est présenté figure 4.11.

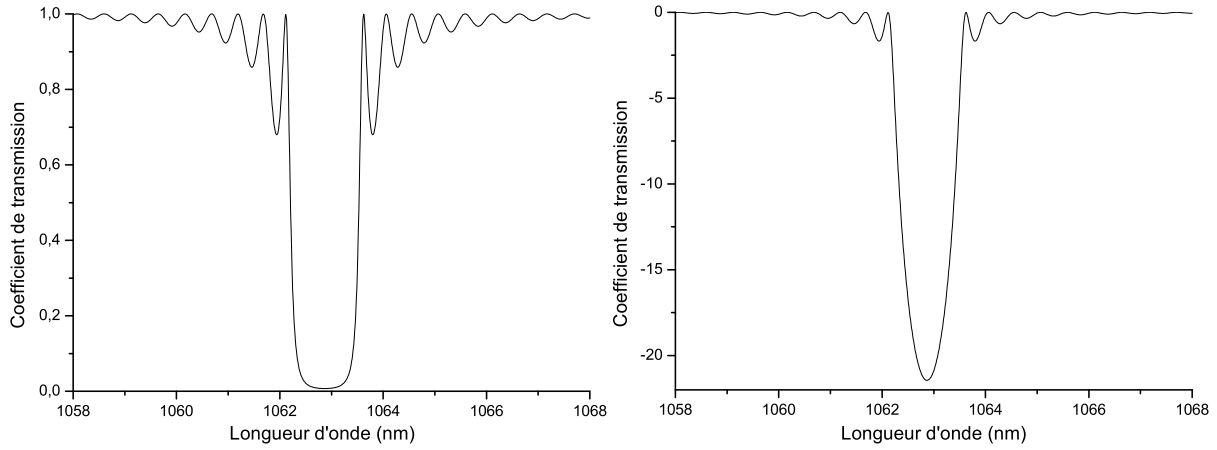


Figure 4.11 *Spectre de transmission d'un réseau de Bragg en échelle linéaire et en dB pour le mode TE_{00}. Le pas du réseau est de 336 nm, la largeur du ruban de 10 μm, l'épaisseur de BCB de 500 nm et celle de LaF_3 de 2 μm. Le réseau comporte 2000 traits.*

Si l'on préfère travailler avec un guide monomode il faut diminuer l'épaisseur de la couche de LaF_3 à 850 nm, celle de BCB à 150 nm et la largeur du ruban à 2,6 μm. Cette réduction de dimension est favorable au gain tant que l'on augmente l'efficacité de pompage [12]. La diminution des dimensions augmente aussi l'efficacité du réseau. Par contre, le couplage de la pompe et du signal à amplifier n'est plus possible par injection directe, il faut alors faire appel à un coupleur qui peut être un réseau par exemple. Pour ces dimensions du guide d'onde, le pas du réseau pour une longueur d'onde de Bragg à 1063 nm est de 345 nm. Ce qui donne une largeur de bande interdite de 2,6 nm et un coefficient de transmission de -58 dB pour un réseau de 2000 traits. Le spectre de transmition de ce réseau calculé avec le logiciel reflex est présenté figure 4.12.

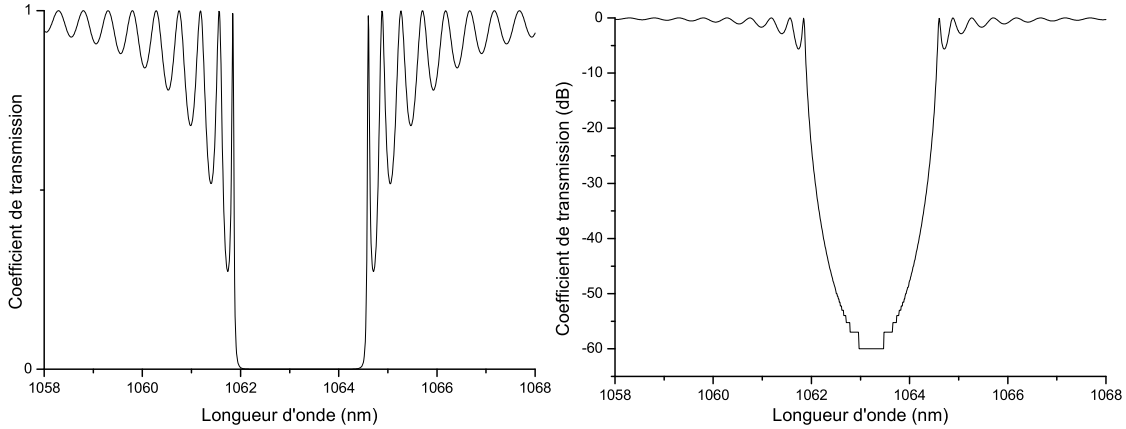


Figure 4.12 *Transmission d'un réseau de Bragg en échelle linéaire et en dB dans une structure monomode. Le pas du réseau est de 345 nm, la largeur du ruban de 2,6 μm, l'épaisseur de BCB de 150 nm, celle de LaF_3 de 850 nm. Le réseau comporte 2000 traits.*

Structure active

Si l'on réalise un des réseaux présentés précédemment sur un guide d'onde dopé néodyme, il y a un risque que le dispositif se mette à laser. C'est le principe des lasers DFB. Les longueurs d'ondes auquelles le dispositif peut laser sont situées de part et d'autre de la bande interdite. Pour éviter ce risque et pour filtrer tout l'émission spontanée amplifiée, il faut que la bande interdite couvre le spectre d'émission du néodyme. La bande d'émission se situe entre 1032 nm et 1086 nm [1]. Il faut donc une bande inderdite de 60 nm de large pour éviter tout risque. Une telle bande n'est pas réalisable avec l'un des réseaux déjà présentés.

Une première solution à ce problème peut consister à réaliser un réseau à pas variable pour élargir la bande interdite. La mise en œuvre d'une telle solution est cependant délicate. Si l'on considère le coefficient de transmission total du réseau, on peut ne pas obtenir de longueur d'onde de transmission dans la bande d'intérêt en faisant varier de manière monotone le pas du réseau. Par contre, étant donné l'importance de la longueur du guide (plusieurs cm pour obtenir un gain apréciable), il y a un risque que l'onde soit sensible au coefficient de transmission local du réseau et pas seulement à sa fonction de transfert répartie. Ce qui fait que l'on peut obtenir des zones présentant un risque de laser ou ayant une émission spontanée amplifiée importante. Pour évaluer si ce risque existe, il faut faire une simulation complète d'un réseau à pas variable avec des sources internes.

4.3.3 Réseau incliné

Pour éviter les problèmes évoqués précédemment, nous étudions un autre type de réseau : un réseau incliné. Le principe de ce réseau est illustré figure 4.13, il consiste en un réseau dont les traits ne sont pas perpendiculaires à la direction de propagation mais inclinés d'un angle de $\pi/2 - \alpha$.

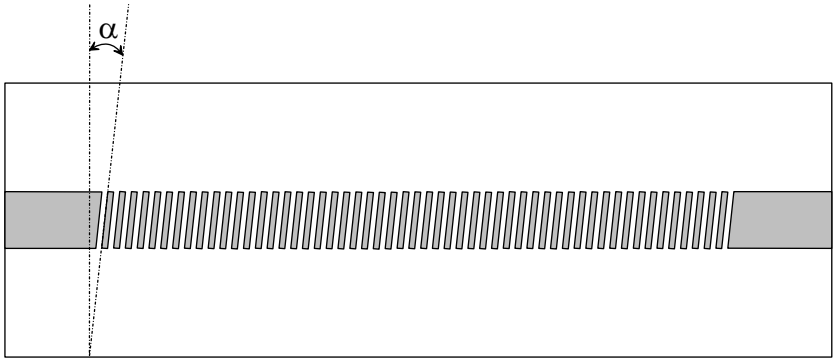


Figure 4.13 *Réseau de Bragg incliné sur un guide d'onde plan de LaF_3.*

Les réseaux inclinés ont été utilisés principalements dans les lasers α-DFB [31, 32]. Dans ce cas, le réseau sert à stabiliser spectralement une cavité Fabry-Perot et diminuer la divergence en sortie du laser. L'utilisation que nous souhaitons faire des réseaux inclinés est différente : nous cherchons à coupler une émission parasite à l'extérieur du guide d'onde. Quelques études ont été faites dans ce domaine pour égaliser le gain d'amplificateurs à fibre dopée erbium [33–35]. Cette égalisation consiste à générer des pertes aux longueurs d'ondes de gain maximum pour obtenir une bande de gain plate. Ces pertes sont crées par un réseau incliné qui couple une partie de la puissance optique vers des modes à fuite.

Nous allons maintenant décrire le fonctionnement des réseaux inclinés. Tout d'abord, la condition de Bragg pour obtenir le coefficient de réflection maximum entre deux modes de même indice mais contrapropagatifs doit tenir compte du pas apparent du réseau selon $\vec{z}$ et devient :

$$\lambda_B = \frac{2n_m\Lambda}{\cos\alpha} \tag{4.32}$$

Ensuite, le fait d'incliner le réseau augmente le couplage entre les différents modes de la structure. Pour que ce couplage entre deux modes de constante de propagation β_i et β_j ait lieu, la condition suivante doit être respectée [36] :

$$\text{Pour deux modes contrapropagatifs :} \qquad \beta_i + \beta_j = \frac{2\pi\cos\alpha}{\Lambda} \tag{4.33}$$

$$\text{Pour deux modes de même sens de propagation :} \qquad \beta_i - \beta_j = \frac{2\pi\cos\alpha}{\Lambda} \tag{4.34}$$

Ce qui veut dire qu'il est possible de coupler deux modes contrapropagatifs avec un réseau ayant un angle faible. Par contre, pour deux modes se propageant dans le même sens, il faut utiliser un angle proche de 90° avec un réseau de même pas. Les constantes de propagation sont toujours prises comme positives.

Par conséquent, dans une structure guidée multimodale surmontée d'un réseau incliné, il y a trois catégories de couplages possibles :

– le couplage entre un mode de constante de propagation β_i et le mode contrapropagatif

de même constante,
- le couplage entre deux modes guidés de constantes de propagation différentes,
- et le couplage entre un mode guidé et un mode à perte.

Il a été montré expérimentalement dans une fibre multimodale [37] que l'importance relative de ces trois types de couplage dépend de l'angle du réseau, en plus des autres paramètres. Pour un angle de 0° le premier type est prépondérant, pour un angle de 1° ou 2°, le couplage entre les modes guidés est le plus imporant, et aucun couplage vers des modes à pertes n'est observé. Pour des angles entre 2,5° et 4°, il y a un couplage à la fois vers les modes guidés et radiatifs. Pour un angle de 5°, seul le couplage vers les modes radiatif a été observé.

Pour filtrer l'émission à 1,06 μm du néodyme, il faut favoriser le couplage vers les modes à pertes et minimiser les autres couplages. Dans le cas de réseaux inscrits dans des fibres, le coefficient de couplage entre deux modes contrapropagatifs de même constante de propagation a été modélisé [36] et cette modélisation a été confirmée expérimentalement [38]. Pour des angles de l'ordre de 5° (en fonction des fibres utilisées) il est possible d'annuler le coefficient de réflection du réseau quelque soit la longueur d'onde autour de λ_B.

Concernant le couplage entre modes de différentes constantes de propagation, une étude théorique a été menée en configuration plannaire [39]. Cette étude montre que le coefficient de couplage κ_{ij} est nul pour un angle de 0°, passe par un maximum pour un angle entre 2° et 8° en fonction du mode, pour le guide utilisé dans cet article, puis diminue.

Pour les modes à fuites, le couplage se fait dans le plan $(\vec{y}, \vec{z})$. En dehors du ruban, ce plan peut être considéré comme infini, il n'y a donc pas de condition particulière de couplage dans le plan horizontal en dehors des équations 4.33 et 4.34 (contrairement aux fibres optiques dans lesquelles, il faut considérer des modes de gaine [40]). Nous espérons donc pouvoir obtenir une bande spectrale de pertes aussi large que la bande d'émission du néodyme. Dans les fibres optiques, des bandes de près de 60 nm ont été obtenues [40]. La largeur et la forme de cette bande sont fixées par le coefficient de couplage κ_{iperte} entre le mode guidé i et une infinité de modes à perte. L'expression de ce coefficient a été établie dans le cas de fibres optiques [36] et reste à définir dans notre guide.

4.4 Résultats préliminaires

La figure 4.14 présente des images obtenues par microscopie électronique d'un réseau de Bragg gravé dans une couche de BCB qui a été déposée sur un guide plan de LaF_3 de 2 μm d'épaisseur. Ce réseau a un pas de 295 nm, une largeur de ligne de 100 nm, et une profondeur de gravure de 500 nm. L'angle d'inclinaison du réseau est de 20°. Ces mesures sont obtenues à partir des images électroniques avec une tolérance de l'ordre de 10%.

Après avoir caractérisé le réseau de Bragg par microscopie électronique, nous avons réalisé un réseau au pas de 260 nm pour obtenir une longueur d'onde de Bragg autour de 820 nm. Cette longueur d'onde a été choisie pour permettre la caractérisation de l'échantillon en

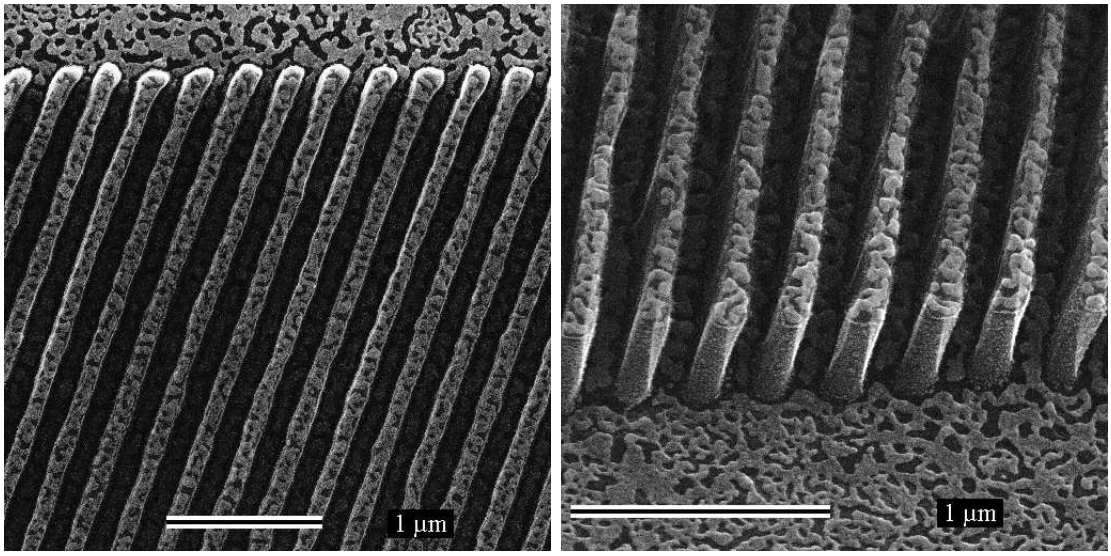


Figure 4.14 *Réseau de Bragg incliné de 20° réalisé en BCB sur un guide d'onde plan de LaF_3. Le pas du réseau est de 295 nm, la largeur de ligne de 100 nm et l'épaisseur gravée de 500 nm.*

transmission avec un laser titane saphir accordable en longueur d'onde. Le réseau caractérisé optiquement n'a pas été observé par microscopie électronique car le faisceau d'électrons crée des centres colorés observables en microscopie optique. Les paramètres géométriques du réseau sont indiqués sur la figure 4.15.

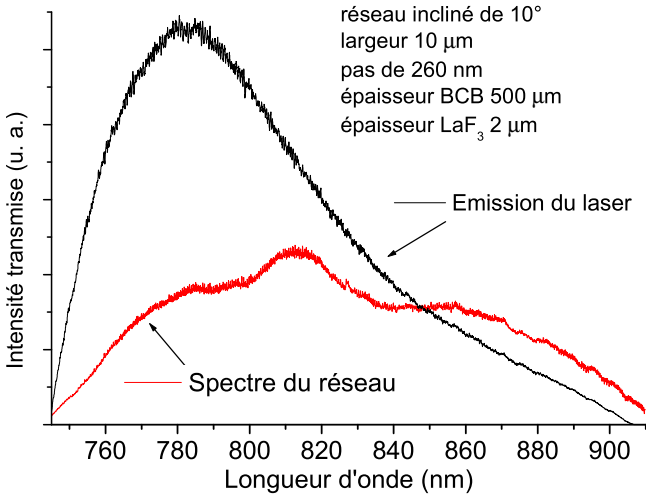


Figure 4.15 *Intensité d'émission du laser titane saphir en fonction de la longueur d'onde d'accord et intensité transmise par le réseau de Bragg.*

Le dispositif expérimental utilisé pour obtenir les spectres de la figure 4.15 est constitué d'un laser titane saphir accordable en longueur et d'onde focalisé à l'extrémité du guide d'onde par un objectif. Le faisceau est récupéré à l'autre extrémité du guide d'onde, filtré spatialement par un diaphragme circulaire et focalisé sur une photodiode. À la sortie du guide

d'onde, il est possible d'observer une figure de diffraction avec une importante différence de périodicité horizontale et verticale. Cette figure correspond à la diffraction du faisceau à la sortie du guide d'onde ruban rectangulaire et est la preuve que l'on a obtenu un guidage efficace de l'onde optique.

La figure 4.15 présente l'intensité d'émission du laser titane saphir en fonction de la longueur d'onde d'accord du laser et l'intensité transmise par le réseau de Bragg. Il est difficile d'interpréter précisément ces résultats car le spectre du réseau ne peut pas être normalisé et le guide d'onde dans lequel est inscrit le réseau de Bragg est un guide multimodal. Une étude plus précise, avec un guide monomodal, est nécessaire pour affiner ces résultats préliminaires. On observe cependant que le spectre correspondant au réseau de Bragg a un maximum d'intensité déplacé par rapport au laser seul et présente plusieurs minimum locaux. Ce réseau de Bragg constitue donc un de filtre en longueur d'onde avec une bande de pertes entre 750 nm et 850 nm.

4.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons modélisé le gain de l'amplificateur dopé néodyme, calculé les conditions de propagation dans le guide d'onde ruban, évalué l'influence d'un réseau de Bragg sur l'émission spontanée amplifiée à 1,06 μm, et proposé une solution pour filtrer cette émission avec un réseau incliné.

Le gain de l'amplificateur reste modeste (<10 dB) même avec une puissance de pompe supérieure à ce qu'il est raisonnable d'utiliser dans un système de communications. Plusieurs solutions sont alors envisageables pour augmenter ce gain. En supprimant la propagation des émissions spontanées amplifiées à 1,06 μm et 0,86 μm il est possible de gagner un facteur 3 sur le gain en dB pour obtenir un gain de l'ordre de 25 dB. Cependant, la puissance nécessaire est encore trop importante.

Dans un guide d'onde planaire de très bonne qualité, les pertes minimum envisageables sont de l'ordre de 0,1 dB/cm. Avec de telles pertes, il n'est pas possible d'augmenter la longueur de l'amplificateur au delà de la dizaine de cm. On ne peut donc pas jouer sur la longueur de l'amplificateur pour augmenter le gain comme dans le cas des fibres. Pour obtenir un gain important avec une puissance de pompe raisonnable, on est alors obligé d'utiliser un matériau ayant une section efficace d'émission de l'ordre de 10^{-19} cm^2. Cependant, il est difficile de trouver une matrice dans laquelle le néodyme ait une bande spectrale adaptée à la bande de télécommunications optiques, une importante section efficace d'émission et une faible polarisation de l'émission. La difficulté réside dans le fait qu'il n'est pas possible de faire de compromis sur ces paramètres.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons calculé le nombre de modes et leurs constantes de propagation dans un guide d'onde ruban. Pour obtenir un guide monomode TE, il faut utiliser une épaisseur de LaF_3 de 850 nm, un ruban de BCB de 150 nm d'épaisseur

et de 2,6 μm de largeur. Un tel guide monomode nécessite l'utilisation d'un coupleur pour permettre l'injection de la pompe et du signal alors qu'avec un guide multimode plus large il est possible d'injecter les signaux optiques en les focalisant sur la tranche de l'échantillon, à l'extrémité du guide d'onde.

À l'aide de modèles approchés du calcul du réseau de Bragg nous avons évalué l'ordre de grandeur de la largeur de la bande interdite et de son taux de réjection. Pour le mode TE00 de la structure multimodale, la largeur de bande à laquelle on peut s'attendre est de 1,1 nm. Dans la structure monomode, cette bande est un peu plus large : 2,6 nm. Ces largeurs sont faibles comparées à la largeur de la bande d'émission du néodyme à 1,06 μm (60 nm) et si l'on réalise un réseau à pas fixe, il y a un risque important que le dispositif se mette à laser à des longueurs d'onde autour de la bande interdite pour faire un laser DFB, ce qui n'est pas souhaité. Pour éviter cela, nous proposons deux solutions : soit élargir la bande interdite à l'aide d'un réseau à pas variable, soit utiliser un réseau incliné. Cette dernière solution est examinée plus en détail dans la dernière partie du chapitre.

Ce type de réseau permet le couplage de l'onde se propageant dans le guide d'onde vers l'extérieur du guide ce qui génère des pertes dans une bande spectrale proche de la longueur d'onde de Bragg. Ces réseaux inclinés sont utilisés pour égaliser le gain des amplificateurs à fibre dopée erbium. Dans le cas des fibres, il existe alors des modèles permettant de calculer les différents coefficients de couplages et les pertes. Un tel modèle est à développer dans le cas de notre guide d'onde.

Pour évaluer l'efficacité de ces réseaux à filtrer l'émission parasite à 1,06 μm nous avons réalisé un réseau incliné sur un guide ruban. Ce réseau est accordé à 820 nm pour permettre le test en transmission et il montre un effet de filtrage en longueur d'onde entre 750 nm et 850 nm. Une étude plus précise et avec un guide monomode est nécessaire pour affiner ces résultats.

Bibliographie

[1] C. Serrano. *Caractérisation de couches minces de LaF_3 dopées néodyme élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Conception et réalisation de lasers guides d'ondes.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000.

[2] Michel J. F. Digonnet. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers.* Marcel Dekker, Inc, Standford, California, 2001.

[3] R. S. Quimby and B. G. Aitken. Effect of population bottlenecking in Pr fiber amplifiers with low-phonon hosts. *IEEE Photonics Technology Letters*, 11(3) :313–315, 1999.

[4] X. Zhang, C. Serrano, E. Daran, F. Lahoz, G. Lacoste, and A. Muñuz-Yagüe. Infrared-laser-induced upconvrsion from Nd^{3+} :LaF_3 heteroepitaxial layers on CaF_2(111) substrates by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 62(7) :4446, 2000.

[5] A. Kaminskii. *Laser Crystals.* Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1990.

[6] T. Bhutta, A. M. Chardon, D. P. Shepherd, E. Daran, C. Serrano, and A. Moñoz-Yagüe. Low phonon energy, Nd :LaF_3 channel waveguide lasers fabricated by molecular beam epitaxy. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37(11) :1469, 2001.

[7] X. Zhang, E. Daran, C. Serrano, and F. Lahoz. Up-conversion fluorescence in MBE-grown Nd^{3+}-doped LaF_3/CaF_2 waveguides. *Journal of Luminescence*, 87-89 :1011, 2000.

[8] M. Øbro, B. Pedersen, A. Bjarklev, J. H. Povlsen, and J. E. Pedersen. Hyghly improved fibre amplifier for operation around 1300 nm. *Electronics Letters*, 27(5) :470–472, 1991.

[9] S. Zemon, B. Pedersen, G. Lambert, W. J. Miniscalco, B. T. Hall, R. C. Folweiler, B. A. Thompson, and L. J. Andrews. Excites–state–absorption cross sections and amplifier modeling in the 1300–nm region for Nd–doped glasses. *IEEE Photonics Technology Letters*, 4(3) :244, 1992.

[10] T. Rasmussen, A. Bjarklev, O. Lumholt, M. Øbro, B. Pedersen, J. H. Povlsen, and K. Rottwitt. Optimum design of Nd-doped fiber optical amplifiers. *IEEE Photonics Technology Letters*, 4(1) :49, 1992.

[11] M. Øbro, J. E. Pedersen, and M. C. Brierley. Gain enhancement in Nd^{3+} doped ZBLAN fibre amplifier using mode coupling filter. *Electronics Letters*, 28(1) :99, 1992.

[12] T. Sugawa, Y. Miyajima, and T. Komukai. 10dB gain and high saturation power in a Nd^{3+}-doped fluorozirconate fibre amplifier. *Electronics Letters*, 26(24) :2042–2044, 1990.

[13] B. Ferrand, B. Chambaz, and M. Couchaud. Liquid phase epitaxy : A versatile technique for the development of miniature optical components in single crystal dielectric media. *Optical Materials*, 11 :101, 1999.

[14] G. V. Vázquez, J. Rickards, H. Márquez, G. Lifante, E. Cantelar, and M. Domenech. Optical waveguides in Nd :YAG by proton implantation. *Optics Communications*, 218 :141, 2003.

[15] D. P. Shephert, C. T. A. Brown, T. J. Warburton, D. C. Hanna, and A. C. Tropper. A diode-pumped, high gain, planarwaveguide, Nd :$Y_3Al_5O_{12}$ amplifier. *Applied Physics Letters*, 71(1) :876, 1997.

[16] I. Chartier, B. Ferrand, D. Pelenc, S. J. Field, D. C. Hanna, A. C. Large, D. P. Shepherd, and A. C. Tropper. Growth and low-threshold laser oscillation of an epitaxially grown Nd :YAG waveguide. *Optics Letters*, 17(11) :810, 1992.

[17] F. Chen, X.-L. Wang, S.-L. Li, G. Fu, K.-M. Wang, Q.-M. Lu, D.-Y. Shen, R. Nie, and H.-J. Ma. Low-loss optical planar waveguides in YVO_4 produced by silicon ion implantation at low doses. *Journal of Applied Physics*, 94(7) :4708, 2003.

[18] G. R. Bai, H. Zhang, and C. M. Foster. Preparation of YVO_4 thin films by metal organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 321 :115, 1998.

[19] S. J. Hettrick, J. S. Wilkinson, and D. P. Shepherd. Neodymium and gadolinium diffusion in yttrium vanadate. In *2001 IEEE/LEOS Annual Meeting Conference Proceedings Volume 1*, San Diego, CA, 2001. IEEE /Laser and Electro-Optics Society.

[20] E. D. Palik. *Handbook of optical constants of solids II.* Academic Press, INC., Boston, San diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1991.

[21] R. H. Laiho and M. Lakkisto. Investigation of refractive indices of LaF_3, CeF_3, PrF_3 and NdF_3. *Philosophical Magazine B*, 48(2) :203, 1983.

[22] Dow Chemical Compagny. *Refractive Index vs Wavelength – Typical properties of Cyclotene resin.*

[23] B. Viallet. Etude d'un réseau de Bragg sur un guide d'onde optique. Rapport de stage de DEA soutenu au LAAS-CNRS, 2001.

[24] C. Vassalo. Pseudo-modes et guides optiques. *Annales des Télécommunications*, 43(1-2) :48, 1988.

[25] Irène Joindot and Michel Joindot. *Les télécommunications par fibres optiques.* DUNOD, 1996.

[26] A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in crystals.* John Wiley and sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.

[27] A. Yariv. *Optical electronics in modern communications, fifth edition.* Oxford University Press, New York, Oxford, 1997.

[28] Y. Boucher. Propriétés structurelles des composants optoélectroniques. Rapport d'habilitation à diriger les recherches présenté à l'université de Bretagne occidentale, 2000.

[29] F. Abelès. Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces. *Annales de Physique*, 5 :596, 1950.

[30] H. A. Macleod. *Thin-film optical filters.* Adam Hilger Ltd, Bristol, 1986.

[31] A. M. Sarangan, M. W. Wright, J. R. Marciante, and D. J. Bossert. Spectral properties of angled-grating high-power semiconductor lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 35(8) :1220, 1999.

[32] Y. Boucher, T. Fessant, and A. V. Uskov. Angular and spectral filtering in tilted-grating structures. *IEE Proceeding-Optoelectronics*, 146(1) :35, 1999.

[33] I. Riant. UV-photoinduced fibre gratings for gain equalisation. *Optical Fiber Technology*, 8 :171, 2002.

[34] R. Kashyap, R. Wyatt, and P. F. McKee. Wavelength flattened saturated erbium amplifier using multiple side-tap bragg grattings. *Electronics Letters*, 29(11) :1025, 1993.

[35] R. Kashyap, R. Wyatt, and R. J. Campbell. Wideband gain flattened erbium fibre amplifier using a photosensitive fibre blazed grating. *Electronics Letters*, 29(2) :154, 1993.

[36] T. Erdogan. Fiber grating spectra. *Journal of Lightwave Technologie*, 15(8) :1277, 1997.

[37] X. Yang, C. Zhao, J. Zhou, X. Guo, J. Ng, X. Zhou, and Chao Lu. The characteristics of fiber slanted gratings in multimode fier. *Optics Communications*, 229 :161, 2004.

[38] L. Brillant, D. Pureur, J. F. Bayon, and E. Delevaque. Slanted gratings UV-written in photosensitive cladding fibre. *Electronics Letters*, 35(3) :234, 1999.

[39] K. S. Lee. Mode coupling in tilted planar waveguide gratings. *Applied Optics*, 39(33) :6144, 2000.

[40] E. Kerrinckx, A. Hidayat, P. Niay, Y. Quiquempois, M. Douay, I. Riant, and C. Barros. Suppression des resonances discrètes des modes de gaine dans les spectres des réseaux de bragg à traits inclinés. In *Journées Nationales d'Optique Guidée*, Valence, 2004.

Sommaire

Conclusions **157**
Perspectives **160**

Conclusions–Perspectives

Conclusions

Nous nous sommes attachés dans cette thèse à étudier les différents aspects d'un amplificateur optique planaire pour la bande à 1,3 μm des télécommunications optiques et en particulier, les propriétés spectroscopiques du matériau actif, le procédé technologique de réalisation et la structure du composant. Ces études ont été menées de manière à ce que les résultats obtenus ne soient pas spécifiques à l'amplificateur optique mais aussi utilisables dans d'autres applications, en particulier en ce qui concerne l'aspect technologique du travail.

Dans le premier chapitre nous avons présenté le rôle et le fonctionnement de l'amplificateur optique à 1,3 μm puis fait un état de l'art des amplificateurs existants ainsi que des matériaux actifs utilisables. À partir de ces réflexions, nous avons choisi un matériau et une structure pour réaliser l'amplificateur. Nous n'avons pas choisi d'utiliser le praséodyme, qui a pourtant permis d'obtenir des amplificateurs avec un gain jusqu'à 40 dB, à cause de ses difficultés de pompage. Nous avons préféré l'ion néodyme qui peut être pompé par des diodes laser à une longueur d'onde autour de 790 nm ou 860 nm. Un des inconvénients de cet ion est qu'il donne lieu à une importante émission spontanée amplifiée parasite à 1,06 μm à partir du même niveau métastable que l'émission à 1,3 μm. Pour éliminer cette émission nous avons choisi de développer un filtre à réseau de Bragg distribué ainsi que la technologie nécessaire à la réalisation de ce réseau. La matrice choisie pour incorporer le néodyme est du LaF_3. Ce matériau dopé est élaboré sous forme de couche mince au LAAS-CNRS par épitaxie par jets moléculaires. L'avantage du LaF_3 est qu'il a une faible énergie maximum de phonons, il a la même stœchiométrie que le NdF_3 et un paramètre de maille voisin.

La bande d'émission de l'ion Nd^{3+} dans une matrice de LaF_3 se situe entre 1298 nm et 1367 nm et comprend donc une grande partie de la bande de télécommunications. Ce décalage vers les faibles longueurs d'onde par rapport à la plupart des matrices de type oxyde est dû à l'effet néphélauxétique qui correspond au fait que les liaisons dans notre cristal sont des liaisons avec un fort caractère ionique. La position des niveaux d'énergie de la couche mince est comparable à celle des cristaux massifs décrits dans la littérature et les couches minces obtenues ont une bonne qualité cristallographique.

Les règles de sélection de l'émission en fonction de la polarisation ont été examinées et ne correspondent pas aux spectres observés. Après avoir examiné la rôle que pourraient jouer les transitions dipolaires magnétiques et quadripolaires magnétiques ainsi que la température, nous avons conclu que les hypothèses les plus vraisemblables restent que la symétrie de l'ion n'est pas celle envisagée ou qu'il y ait un couplage important entre les sous-niveaux Stark.

L'influence de la concentration en ions Nd^{3+} sur l'intensité d'émission, la largeur des raies à basse température et la durée de vie du niveau métastable ont été examinées. Nous observons un seuil vers 5% d'ions au-delà duquel la qualité spectroscopique du matériau se dégrade de manière importante. Ce seuil peut être expliqué par un changement dans l'environnement de l'ion qui devient moins homogène. Le maximum d'intensité de fluorescence a été obtenu pour un taux de dopage entre 3% et 4% avec une durée de vie à température ambiante de 190 μs pour 3% de néodyme.

L'amplificateur est construit à partir d'une structure originale associant d'une part un monocristal de LaF_3 :Nd^{3+} pour réaliser la fonction active d'amplification et d'autre part un ruban de polymère dans lequel est inscrit un réseau de Bragg pour les fonctions passives de guidage latéral et de filtrage. Afin de fabriquer cette structure sans dégrader les propriétés du matériau actif nous avons développé un procédé technologique composé des étapes d'épitaxie par jets moléculaires de la couche de LaF_3 :Nd^{3+}, de dépôt du polymère, le BCB, de lithographie par nanoimpression, de lift-off, de gravure ionique réactive du BCB et de polisciage. L'épitaxie par jets moléculaires de matériaux fluorés est une technique maîtrisée dans le laboratoire et durant cette thèse, nous avons optimisé la température et la vitesse de croissance.

L'effort technologique le plus important s'est porté sur le développement du procédé de nanoimpression. Nous avons développé une résine thermoréticulable de type époxysiloxane permettant de répliquer à faible pression simultanément des motifs de 60 nm à plus de 100 μm avec une épaisseur résiduelle de l'ordre de 10 nm. Ce résultat a été possible grâce à la grande fluidité des monomères utilisés. Il était important d'utiliser de faibles pressions pour ne pas endommager le substrat de CaF_2. La résine époxysiloxane est compatible avec les autres étapes du procédé et permet le lift-off dans une solution d'acide sulfurique. En utilisant un moule positif (avec une faible surface protubérante) il est possible de réaliser ce lift-off sans graver l'épaisseur résiduelle.

Ces résultats de nanoimpression ont été possibles grâce au développement de la résine époxysiloxane. Nous avons choisi un système de réticulation époxy-amine qui nous a permis une réelle ingénierie chimique du polymère pour ajuster ses propriétés mécaniques et chimiques. Nous avons atteint les limites de ce polymère en termes de résolution pour la nanoimpression et mis en évidence que dans le domaine nanométrique, les effets de surface deviennent prépondérants et peuvent conduire à un ralentissement de la vitesse de polymérisation et à une déformation des motifs. Malgré ces difficultés, nous avons atteint nos objectifs technologiques qui étaient de développer une technique de réplication de motifs pour des applications optiques à faible coût et nécessitant peu de moyens. L'intérêt de

cette technique est de permettre la diffusion des nanotechnologies dans des laboratoires ne possédant pas de gros moyens technologiques.

Dans la mise au point de ce procédé nous avons dû faire face à un autre problème : le manque d'adhésion du BCB sur le LaF_3 et de l'époxysiloxane sur le BCB. Pour le surmonter, nous avons mis au point des traitements de surface qui mettent en jeu les énergies de surface de type polaire. Ce traitement consiste à nettoyer la surface avec un plasma oxygène ou un traitement UV/ozone, et à déposer une couche de 3 nm à 10 nm d'épaisseur d'un oxyde de silicium.

La dernière étape technologique est l'étape de polisciage. C'est un nouveau procédé développé au LAAS-CNRS qui consiste à découper les extrémités du guide d'onde tout en les polissant. Ce procédé est automatique et collectif. Il permet un alignement et garanti le parallélisme entre deux découpes. Comme nous l'avons montré, il est possible d'obtenir un bon polissage, même sur l'arête de l'échantillon.

Dans le dernier chapitre, nous avons modélisé le gain de l'amplificateur. Même avec une forte puissance de pompe supérieure à 1 W et un guide long de 10 cm, le gain n'atteint pas 10 dB. Nous proposons alors différentes solutions pour améliorer ce gain. Tout d'abord, il faut supprimer les émissions spontanées amplifiées parasites à 0,86 μm et 1,06 μm, ce qui permet de gagner un facteur 3 sur le gain en dB puis réduire les pertes à la propagation. Et enfin, en utilisant un matériau ayant une forte section efficace d'émission, comme le YAG :Nd^{3+} ou le YVO_4, il est possible d'obtenir un gain de l'ordre de 30 dB avec une puissance de pompe de 300 mW. Le problème de ces matériaux est que leur bande d'émission ne recouvre qu'une faible partie de la bande de télécommunications optiques. La matrice permettant de réaliser un amplificateur optique intégré à 1,3 μm à base de néodyme reste donc à trouver. Ce choix est difficile car il faut un matériau possèdant à la fois une bande spectrale adaptée, une forte section efficace d'émission, et une émission non polarisée. Il n'est pas possible de faire de compromis sur ces paramètres.

Nous avons modélisé la propagation d'un signal dans le guide ruban pour connaître le nombre de modes se propageant et leur constante de propagation. À partir de ces données nous avons calculé l'ordre de grandeur des caractéristiques de la bande interdite créée par un réseau de Bragg inscrit dans ce ruban et conclu qu'avec un réseau droit à pas fixe, la largeur de la bande interdite est trop faible et qu'il y a de forte chances que la structure entre en résonance et se mette à laser selon le principe du DFB. Nous proposons alors de réaliser un réseau incliné qui couple les émissions parasites en dehors du guide et génère ainsi une bande spectrale de pertes accordée à la bande d'émission à 1,06 μm. La largeur de cette bande doit être aussi adaptée à la largeur de la bande d'émission à 1,06 μm.

Perspectives

Perspectives concernant l'amplificateur optique

En plus du développement technologique, nous avons défini les conditions pour réaliser un amplificateur optique efficace en utilisant l'ion Nd^{3+}. Il reste cependant du travail à réaliser pour pouvoir obtenir un amplificateur performant.

Concernant le LaF_3 dopé Nd^{3+}, pour pouvoir comprendre les règles de polarisation de l'émission, il reste à déterminer si le néodyme, qui se place en substitution du lanthane, adopte la même symétrie ou s'il se place dans une position légèrement différente à cause de son rayon ionique plus petit. Quoi qu'il en soit, ce matériau a une bande spectrale d'émission adaptée à la bande des télécommunications mais une section efficace d'émission trop faible pour permettre un gain important. Il faut donc trouver une autre matrice d'incorporation pour le néodyme qui ait aussi une bande spectrale adaptée, mais une section efficace d'émission au moins de l'ordre de 10^{-19} cm^{-2}. En ce qui concerne la modélisation du gain de l'amplificateur, nous avons négligé la population des niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$, ce qui n'est pas justifié dans tous les cas. Il est donc souhaitable d'améliorer le modèle présent pour intégrer ces populations ainsi que le rôle du réseau de Bragg. On obtiendrait alors une modélisation complète de l'amplificateur.

La structure présentée dans cette thèse est une structure simple qui peut être modifiée pour augmenter la longueur de l'amplificateur afin d'augmenter le gain (voir chapitre 4.1) et aussi pour ajouter de nouvelles fonctionnalités à l'amplificateur. La figure 4.16 constitue une proposition de structure à développer.

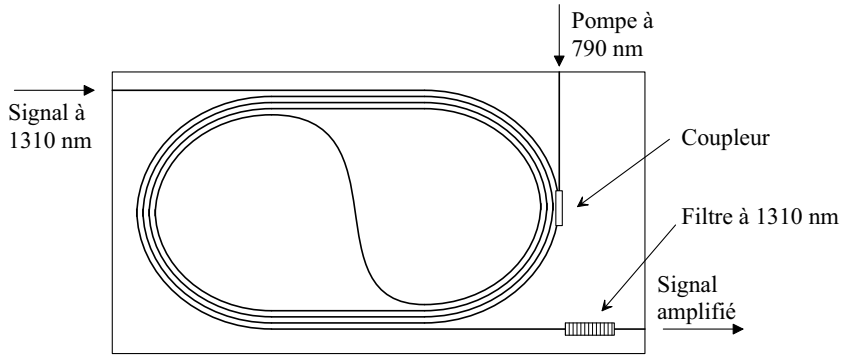


Figure 4.16 *Évolution possible de la structure de l'amplificateur optique.*

Dans cette structure des fonctionnalités ont été rajoutées :
- un coupleur en entrée du guide qui permet d'injecter dans deux voies séparées la pompe et le signal à 1310 nm,
- un filtre passe bande autour de 1310 nm qui a pour but d'éliminer une partie de l'émission spontanée amplifiée autour de cette bande,

– le guide d'onde a été enroulé pour augmenter la longueur d'interaction entre la pompe et le signal à amplifier.

Pour améliorer les performances de l'amplificateur, il faut aussi travailler sur la structure guidante verticale en ajustant l'épaisseur des couches pour trouver un compromis entre le confinement de l'onde, l'efficacité de pompage et l'efficacité du filtre par réseau de Bragg.

Le filtre réparti de cette structure doit être capable d'empêcher la propagation des signaux à 1,06 μm et à 0,86 μm. Pour cela, on peut utiliser des réseaux inclinés, mais aussi étudier si des cristaux photoniques à deux dimensions permettent de créer une bande interdite assez large tout en assurant le guidage et la transmission de l'onde à 1,31 μm. De plus, certaines des fonctions présentées dans la figure 4.16 pourraient même être réalisées avec des cristaux photoniques, par exemple le coupleur, les virages ou le filtre passe bande.

Perspectives concernant la partie technologique

La technologie de réalisation étant au point, il faut maintenant finaliser le travail en réalisant des réseaux de Bragg droits et inclinés, accordés à la bande d'émission à 1,06 μm pour confirmer expérimentalement leur effet sur cette émission et vérifier qu'il n'y a pas d'effets sur le propagation du signal à 1,3 μm. Il sera ensuite possible d'ajuster les paramètres du réseau et de mesurer le gain de l'amplificateur ainsi réalisé.

Concernant la nanoimpression, il est possible d'améliorer la fiabilité du procédé en travaillant sur la presse utilisée. Il faut tout d'abord améliorer le contrôle du parallélisme entre le moule et l'échantillon puis diminuer la pression de travail qui est actuellement limitée non pas par la résine mais par la presse à des valeurs supérieures à 13 bars.

Si l'on veut aller plus loin pour ajouter des fonctionnalités à ce procédé de nanoimpression et obtenir un procédé plus rapide, il est souhaitable de s'engager dans la voie de l'UV-imprint. Cette version de la nanoimpression consiste à partir d'oligomères ou de monomères fluides, comme nous l'avons fait dans cette thèse, et à activer la polymérisation de cette résine non pas en chauffant mais avec un rayonnement ultraviolet. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir un procédé à température ambiante, donc sans contraintes thermiques, plus rapide et autorisant de fait un alignement entre le masque et l'échantillon car l'on travaillera avec un moule ou un échantillon transparent. L'expérience acquise lors de cette thèse dans le domaine de la chimie des polymères et des traitements de surface sera un avantage pour permettre ce développement.

Il y a un grand intérêt à développer une méthode de fabrication simple et directe pour la réalisation de fonctions optiques passives. La nanoimpression a les capacités potentielles pour de telles réalisations, mais il faut utiliser un polymère qui puisse être imprimé à des dimensions sub–longueur d'onde et qui soit directement exploitable pour une application optique. Pour cela, il faut que ce polymère soit non seulement transparent, mais en plus, qu'il ait un indice optique élevé et qu'il puisse accepter de grands rapports de formes.

Sommaire

Propriétés des facteurs B_q^k 163
Groupe C_2 164
Groupe C_{2v} 164
Groupe D_{3h} 165

Annexe A

Description des règles de sélection liées à la symétrie

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 2.3.2, l'Hamiltonien du champ cristallin doit être invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel correspondant à l'environnement de l'ion. Cette règle fait que certaines composantes de cet Hamiltonien s'annulent dans un site particulier. Dans cette annexe, nous allons déterminer la forme de l'Hamiltonien correspondant au champ cristallin des sites appartenant aux groupes ponctuels C_2, C_{2v} et D_{3h}.

Soit $\mathcal{S}$ un élément de symétrie. La relation suivante :

$$\mathcal{S}\left(H_{cr}\right) = H_{cr} \tag{A.1}$$

doit être vérifiée pour tout élément $\mathcal{S}$ du groupe. Certains B_q^k doivent donc s'annuler pour qu'elle le soit.

Propriétés des facteurs B_q^k

Avant de déterminer les B_q^k qui s'annulent, il est utile d'examiner quelques propriétés de ces facteurs. Les propriétés des harmoniques sphériques sont extraites de l'ouvrage de Cohen-Tannouji [1]. La définition des harmoniques sphériques utilisée est donnée dans l'équation A.2 en fonction du polynôme de Legendre associé P_k^q. Les indices ont été inversés par rapport à la notation de Cohen-Tannouji par souci de cohérence avec la notation B_q^k.

$$\begin{aligned} Y_{q\geq 0}^k(\theta,\phi) &= (-1)^q\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}\frac{(k-q)!}{(k+q)!}}P_k^q(\cos\theta)\exp^{\imath q\phi} \\ Y_{q<0}^k(\theta,\phi) &= \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}\frac{(k+q)!}{(k-q)!}}P_k^{-q}(\cos\theta)\exp^{\imath q\phi} \end{aligned} \tag{A.2}$$

[1] C. Cohen-Tannouji, B. Diu et F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1973

H_{cr} représentant le champ cristallin, il doit être réel et hermitique. Ce qui veut dire que :

$$\left(\sum_{k,q\geq 0}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\left(B_q^k Y_q^k + B_{-q}^k Y_{-q}^k\right)\right)^+ = \sum_{k,q\geq 0}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\left(B_q^k Y_q^k + B_{-q}^k Y_{-q}^k\right) \tag{A.3}$$

Comme $\left(Y_q^k\right)^+ = (-1)^q Y_{-q}^k$, on obtient

$$\left(\sum_{k,q\geq 0}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\left(B_q^k Y_q^k + B_{-q}^k Y_{-q}^k\right)\right)^+ = (-1)^q \sum_{k,q\geq 0}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\left((B_{-q}^k)^* Y_q^k + (B_q^k)^* Y_{-q}^k\right) \tag{A.4}$$

En identifiant les termes de droite des équations A.3 et A.4, on obtient une relation entre B_q^k et $(B_{-q}^k)^*$:

$$B_q^k = (-1)^q (B_{-q}^k)^* \tag{A.5}$$

De plus, pour $q = 0$, B_q^k est réel.

Groupe C_2

Le groupe ponctuel de symétrie correspondant à l'environnement de l'ion Nd^{3+} est C_2 mais peut être approché par C_{2v} ou D_{3h}. Les éléments du groupe C_2 sont E l'élément identité et C_2 qui est la rotation de π autour de l'axe principal z.

$$Y_q^k(\theta, \pi + \varphi) = Y_q^k(\theta, \varphi)\exp^{\imath q\pi} \tag{A.6}$$

On ne pourra donc avoir de B_q^k non nul que si q est pair quel que soit k.

Groupe C_{2v}

Le groupe C_{2v} est constitué des mêmes éléments que C_2 auquel s'ajoute σ_v (symétrie par rapport au plan $\widehat{yOz}$) et σ_v' (symétrie par rapport au plan $\widehat{xOz}$). σ_v transforme les fonctions selon : $\phi \to -\phi$, $\theta \to -\theta(\cos\theta \to \cos\theta)$ et σ_v' selon : $\phi \to -\phi$, $\theta \to \theta$. Ils auront donc les mêmes conséquences. Si $q \geq 0$:

$$\begin{aligned} Y_q^k(-\theta, -\phi) &= (-1)^q\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}\frac{(k-q)!}{(k+q)!}}P_k^q(\cos\theta)\exp^{-\imath q\phi} \\ &= \left(Y_q^k(\theta, \phi)\right)^* \end{aligned} \tag{A.7}$$

On trouve le même résultat pour $q < 0$. Pour que l'égalité A.1 soit vérifiée il faut que :

$$\begin{aligned} \sum_{k,q}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}B_q^k Y_q^{k*} &= \sum_{k,q}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}B_q^k Y_q^k \\ \sum_{k,q}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}B_q^k (-1)^q Y_{-q}^k &= \sum_{k,q}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}B_q^k Y_q^k \end{aligned} \tag{A.8}$$

En identifiant B_q^k dans les deux termes de l'équation on obtient :

$$B_q^k = (-1)^q B_{-q}^k \tag{A.9}$$

En utilisant le résultat de l'équation A.5 on obtient qu'il faut que B_q^k soit réel.

Groupe D_{3h}

Le groupe D_{3h} est constitué des éléments E, C_3, C_3^2, $C_2(1)$, $C_2(2)$, $C_2(3)$, $\sigma_v(1)$, $\sigma_v(2)$, $\sigma_v(3)$, σ_h, S_3 et S_3^2.

L'élément C_3 va transformer ϕ en $\phi + q2\pi/3$ et on aura donc :

$$Y_q^k(\theta, \phi + q2\pi/3) = \exp^{\imath m 2\pi/3} Y_q^k(\theta, \phi) \tag{A.10}$$

B_q^k ne sera donc non nul que pour des valeurs de q multiples de ± 3

L'élément C_3^2 aura la même influence.

En plaçant l'axe (1) selon (Ox), $C_2(1)$ va transformer ϕ en $-\phi$ et θ en $\pi - \theta$ ($\cos\theta \rightarrow -\cos\theta$). Comme $P_k^q(u)$ est de parité $(k+q)$, on obtient :

$$\begin{aligned} Y_q^k(\pi - \theta, -\phi) &= (-1)^{k+q} Y_q^k(\theta, -\phi) \\ &= (-1)^{k+q} \left(Y_q^k(\theta, \phi) \right)^* \end{aligned} \tag{A.11}$$

On va donc retrouver la condition B_q^k réel à laquelle il faut rajouter $(k+q)$ pair.

$C_2(2)$ peut être décomposé en une rotation de $-2\pi/3$ autour de (Oz) suivi de $C_2(1)$ puis d'une rotation de $2\pi/3$ autour de (Oz). Ce qui donne les transformations suivantes : $\phi \rightarrow -\phi + 4\pi/3$, $\theta \rightarrow \pi - \theta(\cos\theta \rightarrow -\cos\theta)$. La transformation de θ va donner comme règle $(k+q)$ pair, et celle de ϕ : q multiple de ± 3 et B_q^k réel.

L'élément $C_2(3)$ aura la même influence.

$\sigma_v(1)$ est équivalent à σ_v dans le groupe C_{2v}. Pour $\sigma_v(2)$ et $\sigma_v(3)$ on procédera comme pour $C_2(2)$ avec comme résultat q multiple de ± 3 et B_q^k réel.

σ_h va transformer θ en $\pi - \theta$, ϕ ne changeant pas. On obtiendra donc comme condition, uniquement la parité de $(k+q)$.

S_3 et S_3^2 sont équivalents à C_3 et C_3^2 suivis de σ_h et ne rajouteront pas de règles.

En résumé, les conditions pour avoir B_q^k non nul sont que q soit multiple de ± 3 et que $(k+q)$ soit pair. Pour la symétrie D_{3h} on a aussi des valeurs de B_q^k réelles.

Sommaire

Épitaxie 167
Dépôt de BCB 167
Découpe 168
Lithographie 168
Lift-off et gravure 169
Polisciage 169
Préparation du moule 170

Annexe B

Procédé complet et détaillé de réalisation de l'amplificateur

Épitaxie

- Nettoyer le substrat de CaF_2 dans un bain de trichloréthylène avec une agitation par ultrasons puis dans des bains successifs de trichloréthylène et d'acétone bouillants.
- Le plonger dans un bain d'eau déionisée additionnée de quelques gouttes d'acide fluorhydrique.
- Collage du substrat sur un porte-substrat en molybdène avec de l'indium.
- Après introduction dans le bâti d'épitaxie, dégazer le substrat à 600°C.
- Croissance d'un tampon de 125 nm de CaF_2 à 0,25 μm/h et à 550°C.
- Croissance de 2 μm de LaF_3 dopé Nd^{3+} à une vitesse de 0,3 μm/h et 550°C.
- Décoller l'échantillon du substrat.

Dépôt de BCB

Il faut tout d'abord éliminer l'indium en face arrière du substrat qui a servi à coller l'échantillon lors de l'épitaxie.

- Observer la propreté de la face avec un microscope optique.
- S'il y a une marche, mesurer l'épaisseur épitaxiée.
- Déposer de la cire Apièzon pour protéger la face avant.
- Laisser sécher 1/2 journée au minimum.
- Attaquer l'indium face arrière dans un bain d'HCl dilué à 30% 5 min, frotter avec un papier non pelucheux ou très légèrement avec une lame de scalpel, attaquer 5 autres minutes jusqu'à disparition de l'indium.
- Éliminer les poussières de la face arrière avec un bain d'éthanol agité par ultrasons.
- Dissoudre la cire Apièzon avec du trichloréthylène.
- Nettoyer l'échantillon dans un bain de trichloréthylène agité par ultrasons.

- Rincer à l'acétone et à l'éthanol.
- Observer la propreté au microscope optique. S'il y a des particules, les nettoyer à l'aide d'un bain d'ultrasons.
- Finir de nettoyer l'échantillon avec un traitement UV/ozone de 15 min à une distance de 5 mm de la lampe.
- Déposer 10 nm de silice avec le PECS. Pour le dépôt, utiliser une tension de 5 keV et un courant autour de 250 μA. Le temps entre le traitement UV/ozone et le dépôt doit être aussi court que possible pour éviter une pollution de la surface.
- Éliminer les poussières de la surface avec la soufflette.
- Déposer le BCB à la tournette en utilisant la solution étalonnée en vitesse. Les paramètres de dépôt sont : capot ouvert, vitesse 4000 tr/min (elle peut être différente en fonction de la solution), accélération 2000 tr/min^2, temps de rotation 30 s.
- Recuire 1 min entre 80°C et 100°C pour éliminer les solvants.
- Faire le recuit "soft cure" dans le four avec un débit d'azote de 500 l/h avec un profil en température permettant la purge de l'oxygène contenu dans le four : rampe de 15 min à 50°C, maintien 15 min, rampe de 15 min à 100°C, maintien 15 min, rampe de 15 min à 150°C, maintien 15 min, rampe de 60 min à 210°C, maintien 40 min, refroidissement naturel. Défourner lorsque la température est inférieure à 80°C pour éviter un choc thermique.
- Observer la surface du BCB.

Découpe

- Nettoyer la surface successivement avec du trichloréthylène, de l'acétone de l'éthanol si l'échantillon n'a pas été enduit de BCB récemment.
- Enduire l'échantillon de résine de protection AZ1529 ou AZ5214 à la tournette. Les paramètres du dépôt sont : vitesse de 1500 tr/min, capot ouvert, accélération 200 tr/min^2, temps 30 s.
- Coller le substrat de CaF_2 sur un papier collant UV.
- Découpe des échantillons aux dimensions du moule (4 mm x 4 mm). Les paramètres sont : vitesse de rotation 30000 tr/min, vitesse de déplacement 0,5 mm/min et une seule passe.

Lithographie

- Éliminer les particules dans un bain d'eau agité par ultrasons.
- Nettoyer à l'acétone pour éliminer la résine de protection, puis acétone/ultrasons.
- Observer la surface.
- Nettoyer la chambre de plasma O_2 5 min, à 800 W avec un débit de 1000 ml/min et la cage de Faraday.
- Traiter la surface 30 s au plasma O_2 800 ml/min, CF_4 200 ml/min, avec une puissance de 200 W et la cage de Faraday.
- Déposer 3 nm de silice avec le PECS. Utiliser une tension de 5 keV et un courant autour de 250 μA.

- Mesurer l'angle de contact de l'eau sur le moule. Il faut qu'il soit supérieur à 103°.
- Observer le moule au microscope.
- Préparer un mélange de pré-polymères de 1 g de DMS-DGE (n=0) et 0,20 g de BAC, mélanger 2 min pour homogénéiser la solution.
- Dégazer le mélange sous pression réduite.
- Dans le cas où l'on utilise un mélange déjà préparé, le sortir du frigo 15 min avant utilisation pour qu'il devienne fluide.
- Éliminer les poussières sur l'échantillon et le moule avec la soufflette.
- Préchauffer la presse à 120°C avec le moule et l'échantillon pour éviter un choc thermique.
- Lorsque la température de 120°C est atteinte, déposer une goutte de 0,5 μl de pré-polymères sur le moule.
- Déposer le moule sur l'échantillon.
- Presser pendant 4 h à 100°C avec une pression de commande de 0,4 bars.
- Démouler et observer au microscope.

Lift-off et gravure

- Graver l'éventuelle épaisseur résiduelle avec le canon argon du PECS. Pour graver avec une vitesse de 50 nm/min les paramètres sont une tension d'accélération de 3 kV, un courant aux alentour de 110 μA. Une légère gravure de 20 s est systématiquement réalisée.
- Déposer 20 nm de chrome avec le PECS et une tension d'accélération de 4 kV.
- Préparer une solution d'acide sulfurique avec une concentration de 50% dans de l'eau déionisée et la laisser refroidir vers 20°C.
- Une fois la solution froide graver le polymère dans cette solution avec une agitation par ultrasons pendant 5 min. Faire très attention, la température du bain ne doit pas dépasser 25°C pour éviter tout décollement.
- Coller l'échantillon sur une plaque de silicium pour la RIE.
- Graver le BCB en RIE dans le bati STS avec 50 sccm de SF_6 pur, une pression aux alentour de 4,5 mT (ouverture de la vanne à 13%), une puissance RF de 450 W et une puissance de polarisation de 30 W. L'autopolarisation est alors de 100 V. La vitesse de gravure est de 275 nm/min. Pour graver 500 nm, il faut donc 1 min 50 s.
- Éliminer le chrome avec la solution commerciale à base de cerium.
- Observer l'échantillon.
- Mesurer l'épaisseur gravée.

Polisciage

- Coller l'échantillon sur une plaque de silicium avec de la cire.
- Enduire l'échantillon de résine de protection AZ1529 ou AZ5214 à la tournette.
- Poliscier l'échantillon avec les paramètres suivants : une lame Thermocarbon Microworld de grain 0,5 μm et d'épaisseur de 175 μm, une vitesse de rotation de 20 000 tr/min, une avance de 0,1 mm/min et une profondeur de passe de 30 μm.

- Décoller l'échantillon en faisant fondre la cire.
- Le nettoyer dans des bains successifs de trichloréthylène, d'acétone et d'eau.
- Le coller sur le support de mesure.

Préparation du moule

Pour fabriquer le moule, on utilise un échantillon de silicium de 4×4 mm^2 préalablement découpé. Le procédé est ensuite le suivant :

- Nettoyer à l'acétone pour enlever la résine de protection puis acétone/ultrasons.
- Rincer à l'eau déionisée.
- Sécher l'échantillon 2 min sur plaque chauffante à 115°C pour éliminer l'eau adsorbée.
- Enduire de PMMA à la tournette. Le PMMA utilisé a un poids moléculaire de 996 000 g/mol et est dilué dans du MIBK (Méthyl-Iso-Buthyl-cétone) à 40 g/l. L'enduction se fait capot ouvert avec une accélération de 5000 tr/min^2, une vitesse de 3000 tr/min et un temps de 30 s. L'épaisseur obtenue est alors de 270 nm.
- Recuire le PMMA à 150°C pendant 5 min.
- définir le moule par lithographie électronique avec un diaphragme de 50 μm un spot de 6, un grossissement de 100 en mode LMS, en utilisant une matrice de distortion et sans correction de l'angle de rotation. Le champs insolable est alors de 800 μm x 800 μm. La dose optimale est de 2100 μC/cm^2. Le courant doit être inférieur à 150 pA pour éviter tout contact entre les traits.
- Mesurer l'épaisseur de PMMA déposée.
- Développer les motifs dans une solution de 15 ml de MIBK et 45 ml de propan-2-ol chauffée à 20°C. Le temps de développement est fonction de l'épaisseur de PMMA : 15 s pour 50 nm.
- Observer en microscopie optique.
- Déposer 30 nm de chrome avec le PECS. L'énergie des ions argon est fixée à 4 keV.
- Lifter pendant 10 min dans un bain d'acétone agité par ultrasons.
- Graver le moule par RIE anisotrope.
- Observer le moule en microscopie optique et éventuellement électronique.
- Éliminer le chrome restant dans une solution commerciale de cerium.
- Oxyder et nettoyer 5 min dans un plasma oxygène avec une puissance de 800 W et un débit d'oxygène de 1000 mL/min.
- Pendant ce temps préparer une solution d'octadécitrichlorosilane (OTS) dans du trichloréthylène à 1% en concentration et en l'absence de vapeur d'eau. Pour cela, il faut fermer le bécher avec un papier parafilm et faire un balayage d'azote pour chasser la vapeur d'eau. Il faut aussi faire attention à ne pas introduire d'eau dans le bécher.
- Immerger l'échantillon 7 min dans cette solution.
- Le retirer de la solution en gardant du liquide sur la surface et le plonger dans un bain de trichloréthylène pour le rincer 5 min avec une agitation ultrasons.
- Sécher l'échantillon avec la soufflette.
- Mesurer l'angle de contact de l'eau. S'il est inférieur à 103°C, il faut recommencer le traitement de surface à partir de l'étape de nettoyage plasma O_2.
- Observer au microscope pour voir s'il n'y a pas de trace de silanes.

Résumé

L'ion néodyme est un candidat potentiel pour réaliser un amplificateur optique pour la seconde bande de télécommunications optiques, en particulier du fait de sa bande d'absorption accessible aux diodes laser du commerce. Cependant, l'émission à 1,3 μm est en compétition avec la transition à 1,06 μm issue du même niveau métastable. Pour optimiser les performances de l'amplificateur à base de néodyme, il faut éliminer cette émission. Nous proposons donc une structure intégrant un filtre par réseau de Bragg incliné et distribué sur toute la longueur de l'amplificateur.

Cet amplificateur est conçu à partir d'une couche mince de trifluorure de lanthane (LaF_3) dopé néodyme (Nd^{3+}). Nous avons mené une étude spectroscopique du LaF_3 :Nd^{3+}. Durant cette étude, nous nous sommes attachés à étudier certains paramètres importants pour l'amplificateur, notamment la polarisation de l'émission à 1,3 μm et l'influence de la concentration en Nd^{3+}.

Nous avons ensuite développé un procédé de réalisation original à plusieurs points de vue : tout d'abord par l'association d'un matériau polymère pour réaliser les fonctions optiques passives et du LaF_3 :Nd^{3+} monocristallin comme matériau actif, ensuite par le développement de technologies génériques permettant de réaliser des fonctions optiques à bas coût comme la nanoimpression utilisant une résine thermodurcissable très fluide et le polisciage. Nous avons aussi mis au point des traitements de surface permettant d'améliorer l'adhérence sur un polymère et les cristaux ioniques.

Nous avons enfin modélisé le gain d'un micro amplificateur pour 1,3 μm et déterminé les conditions à respecter pour avoir un gain efficace et un bon rendement. A la suite de quoi, nous proposons une structure pour réaliser un tel amplificateur.

Mots clefs : Amplificateur optique, Terres rares, Néodyme, Guide d'onde optique, réseau de Bragg, Épitaxie par jets moléculaires, Nanoimpression, Polymère, Traitement de surface.

Abstract

Neodymium ion is a potential candidate to realize an optical amplifier for the second optical telecommunications window, in parts owing to its strong absorption band accessible by commercial power laser diodes. Yet, 1.3 μm emission competes with the 1.06 μm transition emitted from the same metastable energy level and in order to increase performances of neodymium doped optical amplifiers this 1.06 μm emission has to be eliminated. Therefore, we propose a structure including a filter based on a tilted Bragg grating distributed on the whole length of the amplifier.

The design of this amplifier is based on a thin layer of lanthanum trifluoride (LaF_3) doped with neodymium (Nd^{3+}). A spectroscopic study of Nd^{3+} : LaF_3 has been carried out. The aim of this study is to analyse some parameters having an influence upon the amplifier performances, particularly the polarisation of 1.03 μm emission and the effect of Nd^{3+} concentration.

Thereafter a fabrication process has been developed. This process is inventive by many points : first by the association of a polymeric material to realise passive optical functions and monocrystalline Nd^{3+} : LaF_3 as an active material, and secondly by the development of generic technologies for the low cost fabrication of optical functions such as nanoimprint lithography using very low viscosity thermocurable polymers and poli-dicing. Surface treatments improving the adhesion on polymers and ionic crystals have also been developed.

Finally, the gain of a micro-amplifier at 1.3 μm has been modelled and conditions to obtain a high gain and a good efficiency have been defined. After this modelling, a structure is proposed to realise the amplifier.

Keywords : Optical Amplifier, Rare earth, Neodymium, Optical waveguide, Bragg grating, Molecular beam epitaxy, Nanoimprint, Polymer, Surface treatment.