



HAL
open science

Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz

Mai Vu Thi

► **To cite this version:**

Mai Vu Thi. Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20098 . tel-01482705

HAL Id: tel-01482705

<https://theses.hal.science/tel-01482705>

Submitted on 3 Mar 2017

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par UNIVERSITE MONTPELLIER 2

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier
Equipe Chalcogénures et Verres

Spécialité : **Chimie-Physique**

Présentée par **Mai Vu Thi**

**Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te
et fabrication de composants d'optique intégrée IR,
briques de base de micro-capteurs optiques de gaz**

Soutenue le 04/11/2014 devant le jury composé de

M. Frédéric Smektala, Professeur, Univ. Bourgogne	Rapporteur
M. David Lecoq, Maître de Conférences, Univ. Rennes 1	Rapporteur
M. Bastard Lionel, Maître de Conférences, Univ. Grenoble 1	Examineur
Mme Marie Chistine Record, Professeur, Univ. Aix Marseille	Examineur
Mme Annie PRADEL, Directrice de Recherches, Univ. Montpellier II	Examineur
Mme Caroline VIGREUX, Maître de Conférences, Univ. Montpellier II	Directeur de Thèse
M. Raphaël Kribich, Maître de Conférences, Univ. Montpellier II	Invité

Remerciements

Ces trois années de thèse furent très enrichissantes tant d'un point de vue scientifique, professionnel que personnel. Je ne pense pas pouvoir exprimer tous mes remerciements en quelques lignes à toutes les personnes qui ont contribué à cette thèse de près comme de loin. Cependant, je vais essayer de faire de mon mieux en essayant de n'oublier personne...

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'équipe Chalcogénures et Verres (ChV) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), UMR 5253, à l'université Montpellier II. Je remercie Monsieur François Fajula pour m'avoir acceptée au sein de son unité de recherche.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame Annie Pradel, directeur de l'équipe Chalcogénures et Verres pour m'avoir accueillie dans sa structure de recherche et surtout pour ses qualités tant humaines que scientifiques.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Madame Caroline Vigreux, ma directrice de thèse, pour son soutien, la qualité de son encadrement, ses conseils aussi bien scientifiques que personnels, sa bonne humeur durant tout le long de ma thèse et plus particulièrement pendant la rédaction. Je tiens ici à lui témoigner mon amitié et mon respect. Ces travaux de recherche ont également bénéficié des compétences scientifiques de Monsieur Raphaël Kribich de l'Institut Electronique des Systèmes. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour son aide, ses nombreux conseils, sa bonne humeur ; sans lui les tests optiques n'auraient pas été possibles.

J'aimerais ensuite remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse : Monsieur Frédéric Smektala, professeur au sein du laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, et Monsieur David Lecoq, maître de conférences dans l'unité Sciences Chimiques de Rennes, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse et Monsieur Lionel Bastard de l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique et du Laboratoire d'Hyperfréquence et de Caractérisation et Madame Marie Christine Record de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience

de Provence qui ont accepté d'être examinateurs de ce travail de thèse. Je remercie également Madame Annie Pradel pour avoir accepté de présider cette thèse.

Un très grand merci à Monsieur Raphaël Escalier, ingénieur de l'équipe sans qui le bâti de co-évaporation thermique ainsi que beaucoup d'autres équipements ne fonctionneraient pas aussi bien. Je le remercie également pour ses conseils et ses qualités humaines. J'adresse également mes remerciements à tous les autres membres de l'équipe pour leur aide, leurs conseils, leur gentillesse et les agréables moments passés ensemble.

Je remercie également les différents étudiants de Polytech Montpellier qui ont travaillé sur ce projet et qui ont contribué à le faire avancer.

Je suis particulièrement reconnaissante envers les différentes équipes techniques de l'institut et des services communs de l'université : Frédéric Pichot, Jean Lyonnet et Jean Marie Peiris (salle blanche), Dominique Granier (DRX), Joel Couves (DSC), Bertrand Rebière (EDX), Didier Cot (MEB), Eddy Petit (Raman), David Maurin (IR) Claude Merlet et Bernard Boyer (Microsonde et SIMS), Gilbert Compan, Pierre Sans, Antonio Pereira, et bien d'autres... Merci également à l'équipe du secrétariat : Claudette Blavignac, Véronique Siadoux et Françoise Blanc. Je tiens à saluer et adresser toute mon amitié à l'ensemble des chercheurs du laboratoire, toutes équipes confondues. Je n'oublie pas de remercier des collègues doctorants ou post doctorants (Elisabeth, Daïaine, Houria, Yuan, Ye, Damien, Arnaud, Marco, Romain, Adrien, Mahnal, Vincent, Laetitia, Kinga, Geoffrey ...) pour leurs échanges et leur soutiens. J'aimerais remercier mes copains de la salle blanche avec qui j'ai eu de bonnes discussions.

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis en dehors du « labo », auprès desquels j'ai passé d'agréables moments : Van, Angélique, Edwina, Bénédicte, Chloé, Calypso, Karine, mes amis du cours de chinois, les membres de l'association Eurasia... J'ai beaucoup appris de la vie auprès des « sages » : Messieurs Jacques Promsy et André Fernandez.

Je ne saurais oublier de remercier toute ma famille pour leur soutien durant toutes mes études en France. Je remercie également ma future belle famille (plus particulièrement un GRAND MERCI à ma Tata Jacky pour toutes ses nuits blanches). Une pensée toute

particulière pour Mathieu pour son grand soutien, sa confiance, ses encouragements que ce soit pour cette thèse ou dans ma vie.

J'adresse enfin mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces trois années et qui ne sont pas citées dans ces lignes ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Introduction générale.....	1
Chapitre A : Guides d'onde chalcogénures : briques de base des micro-capteur de gaz	
I. Les capteurs de gaz	9
I. 1. Introduction.....	9
I. 2. Principe de fonctionnement d'un capteur	13
1.2.1. Définition d'un capteur	13
1.2.2. Constitution d'un capteur	13
I. 3. Capteurs basés sur la spectroscopie par absorption.....	14
I. 4. Capteurs basés sur l'optique guidée	17
1.4.1. Quelques pré-requis	17
<i>a) Principe de l'optique guidée.....</i>	<i>18</i>
i. Approche d'optique géométrique	19
ii. Approche ondulatoire	21
iii. Approche électromagnétique	23
<i>b) Notion de champ évanescent.....</i>	<i>26</i>
<i>c) Les pertes en optique guidée</i>	<i>28</i>
1.4.2. Principaux capteurs de gaz basés sur l'optique guidée	29
<i>a) Capteurs par absorption</i>	<i>30</i>
i. Absorption à l'extrémité du guide	30
ii. Absorption à l'interface cœur/gaine	32
iii. Absorption dans le cœur du guide d'onde	35
<i>b) Capteurs réfractométriques.....</i>	<i>37</i>
i. Capteurs fonctionnant avec un réseau de Bragg	37
ii. Capteurs à modulation de phase	39
iii. Les résonateurs	43
I. 5. Conclusion/Positionnement de notre projet	45
II. Pourquoi des éléments de base des micro-capteurs de gaz à base des couches Ge-Se-Te ?.....	47

II.1. Cahier des charges des matériaux pour l'optique intégrée IR	48
II.2. Différents matériaux utilisés pour la réalisation des guides d'onde pour l'optique intégrée IR.....	49
II.2.1. Les Semi-conducteurs	49
II.2.2. Les verres	51
a) <i>Les différentes familles de verres pour l'optique intégrée IR.....</i>	51
b) <i>Les verres chalcogénures</i>	52
II.3. Les verres du système ternaire Ge-Se-Te	55
II.3.1. Présentation générale du sélénium et du tellure, éléments chalcogènes de base des verres du système Ge-Se-Te	58
II.3.2. Verres chalcogénures du système ternaire Ge-Se-Te	58
II.4. Les principales méthodes de fabrication des guides d'onde chalcogénures	59
II.4.1. La photoinscription	60
II.4.2. Le dopage à l'argent	61
II.4.3. L'implantation ionique	62
II.4.4. Le thermo-moulage	62
II.4.5. L'empilement et la gravure de couches.....	63
II.5. La méthode de fabrication de guides d'onde retenue pour le projet et le type de guides d'onde choisi	65
II.5.1. Méthode de fabrication de guides retenue	65
II.5.2. Le type de guide d'onde retenu (RIB)	65
Conclusion	68

Chapitre B : Etude des couches du système ternaires Ge-Se-Te

I. Dépôt des couches Ge-Se-Te par co-évaporation thermique.....	81
I.1. Principales méthodes de dépôt des matériaux chalcogénures par voie physique en phase vapeur.....	81
I.2. Choix de la co-évaporation thermique.....	83
I.3. La co-évaporation thermique.....	84
I.3.1. Principe.....	84
I.3.2. Conditions de dépôt.....	85
a) <i>Choix des sources de chauffage et des creusets.....</i>	85

b) Paramètres de dépôt.....	86
II. Caractérisation des couches Ge-Se-Te.....	91
II.1. Caractérisation générale.....	93
II.1.1. Structure.....	93
II.1.2. Adhérence.....	95
II.1.3. Homogénéité des couches.....	96
II.2. Comportement thermique.....	99
II.3. Propriétés optiques.....	106
II.3.1. Gap optique.....	108
a) Principe.....	108
b) Résultats et discussion.....	109
II.3.2. Indice de réfraction.....	113
a) Principe.....	113
b) Résultats et discussion.....	116
Conclusion.....	122

Chapitre C : Guides d'onde à base de couches Ge-Se-Te : fabrication et caractérisation optique

I. Choix des compositions et vérification de leur validité en termes de reproductibilité, vieillissement et coupure multi-phonon.....	133
I.1. Choix des compositions dans le système Ge-Se-Te	133
I.2. Reproductibilité.....	136
I.3. Vieillissement	137
I.4. Coupure multiphonon	141
II. Choix des technologies de fabrication des guides d'onde.....	142
II.1. Choix de la méthode de création des motifs	143
II.1.1. Différentes méthodes de lithographie existantes	143
a. Photolithographie ou lithographie par masque	143
b. Lithographie laser	145
II.1.2. Justification du choix de la lithographie laser	145
II.2. Choix de la méthode de gravure.....	146
II.2.1. Différentes méthodes de gravure existantes.....	146
a. Gravure par voie humide (ou gravure chimique).....	146

<i>b. Gravure par voie sèche</i>	147
II.2.2 Justification du choix de l'usinage ionique	152
III. Fabrication et caractérisation des guides d'onde droits	153
III.1. Design des guides d'onde droits	153
III.2. Fabrication des guides d'onde droits	160
III.2.1. Optimisation des conditions expérimentales utilisées pour la lithographie laser et l'usinage ionique	160
III.2.2. Fabrication	164
III.3. Caractérisation des guides d'onde droits	165
III.3.1. Mesure du profil du mode	167
III.3.2. Mesure des pertes optiques	169
III.3.3. Vérification du vieillissement des guides d'onde	173
IV. Des guides droits aux structures plus complexes (guides d'onde courbes et circuits) ..	174
IV.1. Guides courbes et spirales	174
IV.1.1. Design des guides d'onde courbes	174
IV.1.2. Fabrication des guides courbes.....	175
IV.1.3. Caractérisation des guides courbes.....	176
IV.1.4. Des guides courbes aux spirales.....	178
IV.3. Diviseurs/coupleurs en Y	179
IV.3.1. Principe	179
IV.3.2. Design	180
IV.3.3. Fabrication	181
IV.3.4. Caractérisation	182
IV.4. Interféromètres de type Mach-Zehnder	183
IV.4.1. Principe	183
IV.4.2. Design	184
IV.4.3. Fabrication	184
IV.3.4. Caractérisation	184
Conclusion	185
Conclusion générale	191

Introduction générale

Introduction générale

Au début du XIX^{ième} siècle, la France était l'un des premiers pays à connaître la révolution industrielle. Cette transformation a profondément affecté l'agriculture, l'économie, la politique, la société mais aussi l'environnement. En effet, le développement des activités industrielles sans précédent a eu pour conséquence le rejet d'une quantité importante de gaz polluants dans l'environnement. Parmi ces gaz polluants tels que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde d'azote (NO₂) ou encore le dioxyde de soufre (SO₂), l'exemple le plus connu est le gaz à effet de serre, le CO₂. Il est l'une des principales causes du réchauffement climatique. Sa concentration est actuellement de 380 ppm et selon les prévisions, elle devrait atteindre 1000 ppm à la fin du 21^{ième} siècle. Les rejets de gaz deviennent très préoccupants au niveau de la préservation de la santé publique et l'avenir de notre planète. Leurs mesure et contrôle deviennent donc primordiaux, si bien que le marché des capteurs de gaz connaît un essor spectaculaire. Cet essor est également lié à la forte demande en capteurs de gaz dans les domaines de la santé, de la sécurité et du contrôle des procédés. Le marché des capteurs de gaz est donc aujourd'hui en plein développement. Pour répondre à des réglementations de plus en plus restrictives, les chercheurs essaient de trouver des capteurs de plus en plus performants. Les principales exigences du marché sont la sélectivité, la consommation électrique, le coût et la portabilité. Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique de développement de micro-composants optiques dédiés à la fabrication de micro-capteurs de gaz. Le principe de détection sera basé sur l'absorption infrarouge.

L'équipe « Chalcogénures et Verres » est reconnue pour sa grande expérience dans la réalisation de guides d'onde IR à base de couches chalcogénures. Une des propriétés intéressantes des verres chalcogénures est en effet leur transparence dans l'infrarouge, ce qui leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation de composants d'optique intégrée infrarouge. De plus, ces matériaux sont faciles à mettre sous forme de couches minces et leurs pertes intrinsèques sont faibles. Parmi tous les verres chalcogénures envisageables, ceux du système ternaire Ge-Se-Te sont apparus particulièrement intéressants pour notre projet de capteurs puisque leur domaine de transmission s'étend du proche au moyen IR, incluant ainsi la majorité des bandes d'absorption des différents gaz polluants. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes donc attachés à étudier les couches du système Ge-Se-Te déposées par co-évaporation thermique, puis à fabriquer les éléments de base des micro-capteurs de gaz (guides d'onde droits, courbes, jonctions Y etc..) à partir des compositions les plus judicieuses de ce système.

Le manuscrit est composé de 3 chapitres.

Le chapitre A a pour objectif de présenter l'état de l'art sur les capteurs optiques de gaz existants ainsi que les principes de base relatifs à la propagation de la lumière dans les

structures photoniques guidantes planaires multicouches. Il démontre la pertinence d'une telle approche optique pour la détection d'espèces chimiques, et plus particulièrement l'utilisation de la photonique intégrée. Un rapide tour d'horizon des travaux de recherche sur les différents types de matériaux pouvant être utilisés en optique intégrée IR, ainsi que leurs applications possibles, est ensuite effectué. Ce travail permet de démontrer l'intérêt de l'utilisation des couches à base du système ternaire Ge-Se-Te comme briques de base des micro-capteurs de gaz. Enfin, sont évoquées dans ce chapitre les différentes méthodes possibles pour la réalisation des guides d'onde IR à base des couches chalcogénures, et sont présentées les techniques et le design choisis dans le cadre de ce travail.

Après une présentation des différentes voies de dépôt des couches chalcogénures, le chapitre B fait état du dépôt par co-évaporation thermique et de la caractérisation des couches du système ternaire Ge-Se-Te. Après optimisation des paramètres de dépôt, une quarantaine de couches de compositions différentes ont pu être obtenues et ont été caractérisées du point de vue structural, thermique et optique. Cela a permis d'identifier les compositions les plus attractives du ternaire Ge-Se-Te en termes de stabilité thermique, homogénéité, indice de réfraction et domaine de transparence.

Ces compositions ont ensuite été utilisées pour fabriquer des guides d'onde droits, courbes, en spirale, des jonctions Y et des interféromètres de Mach-Zehnder, tels que décrits dans le chapitre C.

Après avoir explicité le choix de deux compositions en particulier qui serviront de couches tampon et de cœur dans les guides, ainsi que le choix des techniques utilisées pour réaliser les structures guidantes, à savoir la lithographie laser et l'usinage ionique, le chapitre C expose tour à tour les principales réalisations. Pour chacune d'elles, le design est justifié, la fabrication détaillée et les caractérisations optiques présentées.

En conclusion, nous démontrons que ce travail de thèse ouvre la porte à la fabrication de micro-capteurs de gaz à base de couches du système Ge-Se-Te déposées par co-évaporation thermique.

Chapitre A

Guides d'onde chalcogénures : briques de base des micro-capteurs de gaz

I. Les capteurs de gaz

I. 1. Introduction

Compte tenu des préoccupations majeures de rejets gazeux polluants dans notre environnement, il s'avère que le marché des capteurs de gaz est en plein développement. De plus, leur champ d'application ne s'étend pas uniquement aux gaz polluants mais également aux gaz caractéristiques des incendies tels que le méthane, le propane ou le monoxyde de carbone afin d'assurer la sécurité des gens ou d'éviter les catastrophes naturelles. Les capteurs de gaz sont aussi très demandés dans le secteur automobile, la pétrochimie, le contrôle de procédés industriels ou encore le contrôle de la qualité de l'air dans des espaces confinés comme la maison, le bureau... Le chiffre d'affaires de ce marché des capteurs est en constante augmentation depuis les années 90 selon un rapport récent de Global Industry Analyst Inc, comme le montre la **Figure A. 1** [1].



Figure A. 1 : Marché des capteurs de gaz dans le monde, source Highbeam.com et Global Industry Analyst Inc [1].

Côté recherche, le nombre d'articles ne cesse de croître de façon constante depuis 2000 comme le montre la **Figure A. 2**, qui représente non pas la totalité des articles mais simplement ceux répertoriés sur le site Science Direct, ce qui reste néanmoins tout à fait représentatif [1].

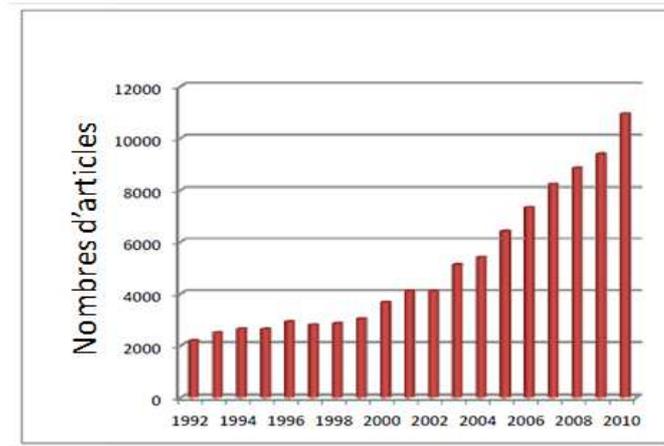


Figure A. 2 : Nombre d'articles sur les capteurs de gaz uniquement sur la base de référence « ScienceDirect » [1].

Afin d'être compétitifs sur le marché, les capteurs doivent se démarquer par un faible coût de fabrication, une consommation énergétique la plus basse possible, une sélectivité accrue aux gaz cibles et surtout une portabilité élevée. La part des marchés des capteurs de gaz portables représentait déjà 70 % en 2005, 76 % en 2012 et elle continue à augmenter [1]. Les capteurs doivent également assurer une bonne reproductibilité des mesures ainsi qu'une réponse rapide et permettre la déportation de tout composant électrique hors de la zone de détection pour éviter l'explosion de certains gaz. Actuellement, plusieurs technologies sont exploitées dans le domaine de la détection de gaz. Elles reposent principalement sur des phénomènes chimiques ou optiques. Dans le cas des capteurs chimiques, l'interaction directe entre le gaz analysé et un élément fonctionnel du dispositif préposé à la détection, entraîne un changement d'une des propriétés physiques de cet élément. Ces capteurs réagissent donc avec leur environnement et sont par conséquent invasifs. Ils finissent par se contaminer et deviennent inefficaces après une utilisation intensive. En revanche, dans le cas des capteurs optiques, il n'y a pas d'interaction aussi forte. Un rayonnement lumineux est utilisé pour sonder les caractéristiques du gaz sans que celui-ci ne réagisse chimiquement avec une partie du système de détection. La sonde optique ne fait qu'exciter les modes de vibration (pour une sonde infrarouge) des molécules cibles : la mesure est donc très peu perturbatrice. L'interaction optique permet donc d'allonger la durée de vie de la sonde, d'avoir une bonne réversibilité ainsi qu'une bonne reproductibilité. Les capteurs optiques semblent par conséquent être plus intéressants que

les capteurs chimiques pour répondre aux besoins actuels. De plus, le signal optique est inerte vis à vis des gaz explosifs contrairement au signal électrique et les matériaux utilisés dans les capteurs optiques sont généralement non métalliques afin d'éviter le phénomène d'oxydation. Les capteurs optiques de gaz présentent donc le grand avantage de pouvoir fonctionner dans des milieux difficiles d'accès, dangereux et hostiles (sous très haute tension ou température, corrosifs ou explosifs, radiatifs ou en présence de produits toxiques).

Parmi les capteurs optiques de gaz, seuls les capteurs optiques fonctionnant dans le domaine infrarouge semblent afficher une croissance. La demande de ce type de capteurs a d'ailleurs connu une véritable explosion, ce qui est illustré dans un rapport de l'association Optics Valley sur le marché de l'optique photonique en 2004 [2]. Cela s'explique tout d'abord par le fait que la majorité des gaz ont des bandes d'absorption caractéristiques dans cette fenêtre spectrale, comme le montre la **Figure A. 3** [3]. De plus, les bandes d'absorption de chaque gaz sont en général bien distinctes de celles des autres gaz, permettant ainsi de réaliser des capteurs avec une grande sélectivité. Ensuite, la tenue au vieillissement de ce type de capteurs est excellente, ils sont en général plus robustes et de faibles dimensions par rapport à d'autres types de capteurs.

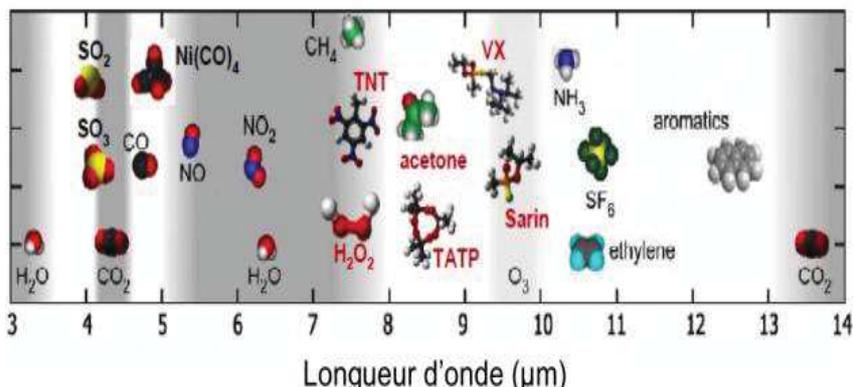


Figure A. 3 : Bandes d'absorption de différents gaz dans le moyen IR [3].

Comme tous les capteurs optiques de gaz, ils offrent la possibilité de travailler à haute température, en milieu corrosif ou explosif et également de déporter l'information comme nous l'avons expliqué précédemment. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons seulement aux différents types de capteurs optiques IR. Nous effectuerons rapidement un état de l'art sur ces capteurs optiques de gaz et leurs brevets. Cet état de l'art nous permettra de démontrer l'intérêt des capteurs optiques intégrés et miniaturisés dont le principe de fonctionnement est fondé sur l'optique guidée.

I. 2. Principe de fonctionnement d'un capteur

I.2.1. Définition d'un capteur

Un capteur est un organe chargé de détecter une grandeur physico-chimique et de la transformer en grandeur exploitable. La grandeur physico-chimique à mesurer, souvent appelée « mesurande », n'est en général pas accessible. La grandeur exploitable qui est souvent de nature électrique, constitue le signal de mesure (ou signal de sortie) du capteur.

I.2.2. Constitution d'un capteur

Un capteur est généralement composé des trois éléments suivants, représentés dans la **Figure A. 4** :

- Un corps d'épreuve (ou élément sensible à l'espèce à détecter) : il s'agit d'un élément chimique ou physique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. L'interaction entre l'espèce à détecter et l'élément sensible induit la modification d'une propriété physico-chimique de cet élément (indice de réfraction, masse, densité de charges ...). Son rôle est donc de transformer la grandeur à mesurer en une grandeur physique mesurable.

- Un élément de transduction : il s'agit d'un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur quantitative constituant le signal de sortie. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux capteurs dédiés à la détection de gaz dont l'élément de transduction est optique.

- Un module électrique : il contient l'alimentation électrique du capteur, le conditionneur, l'amplificateur du signal de sortie, le filtrage, la correction et le traitement du signal.

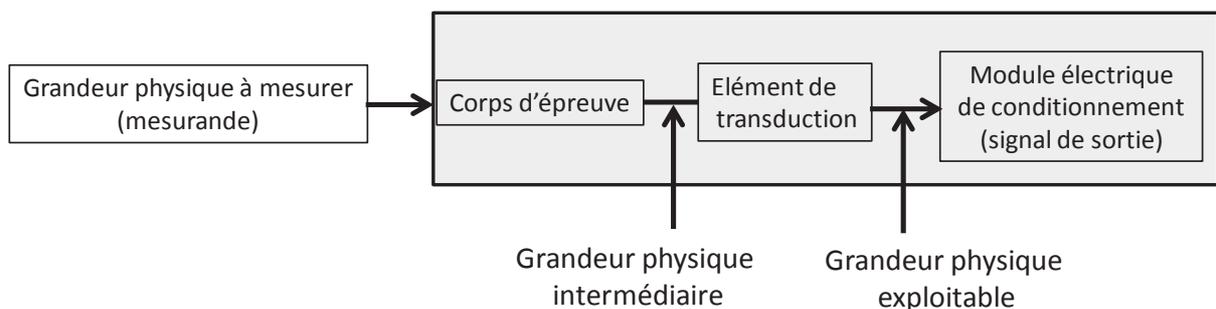


Figure A. 4 : Schéma de principe d'un capteur.

I. 3. Capteurs basés sur la spectroscopie par absorption

La technologie la plus mature et reconnue comme étant la plus précise et la plus fiable pour la détection de gaz est la spectroscopie par absorption. Les capteurs optiques basés sur ce type de détection sont les plus répandus. Leur principe, basé sur l'optique de volume, dite l'optique en espace libre, est relativement simple, comme le montre la **Figure A. 5**. Il consiste à mesurer la concentration de gaz en balayant la chambre d'échantillonnage de longueur x , avec une gamme de longueurs d'onde étroite autour d'un pic d'absorption du gaz cible à l'aide d'un laser accordable d'intensité I_0 [4, 5]. Le gaz absorbe de l'énergie à une longueur d'onde bien déterminée, qui dépend de l'énergie de vibration de ses molécules.

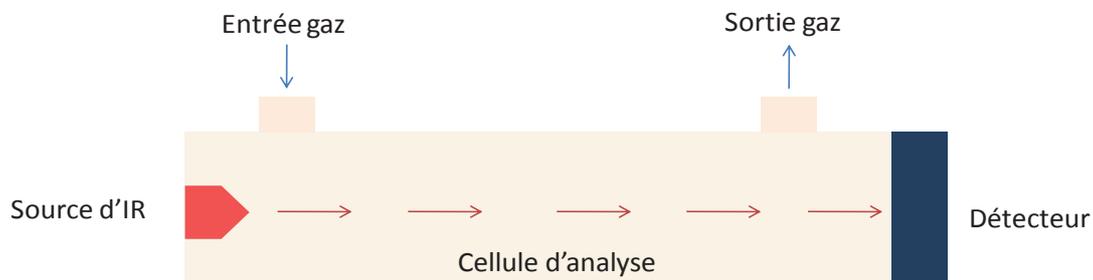


Figure A. 5 : Schéma descriptif d'un capteur spectroscopique.

Pour ce type de capteurs, l'élément de transduction est donc l'intensité du faisceau laser dont la longueur d'onde de fonctionnement correspond à la bande d'absorption du gaz. Dans le domaine IR, les sources laser sont souvent des Lasers à Cascade Quantique (QCL) dont la longueur d'onde de fonctionnement est comprise entre 4 et 10 microns. Un photo-détecteur est situé au bout de la zone d'échantillonnage afin de réceptionner le signal lumineux envoyé. L'atténuation d'énergie du rayonnement IR est mesurée et est fonction de la concentration du gaz présente sur le trajet optique suivant la loi de Beer Lambert (**Equation A. 1**) :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (\text{Eq. A. 1})$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption propre au milieu et $I(x)$, l'intensité lumineuse après une distance parcourue x .

Dans certaines conditions, le coefficient d'absorption α est proportionnel à la concentration du gaz, C . On peut alors écrire la relation linéaire :

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)C \quad (\text{Eq. A. 2})$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction.

Nous pouvons citer à titre d'exemple le travail de R. Jimélez et al. [6] sur la réalisation d'un capteur reposant sur ce principe pour la détection de l'ozone. Il est à noter que l'ozone est un bon exemple pour prouver l'intérêt de travailler dans l'IR au lieu de l'UV-visible. En effet, dans le domaine UV-visible, les pics d'absorption de l'ozone peuvent être confondus avec ceux appartenant aux aérosols, tandis qu'à $9,65 \mu\text{m}$, le pic d'absorption peut seulement être assimilé à l'ozone.

Pour s'affranchir des variations éventuelles d'intensité d'émission du laser, une deuxième chambre avec un gaz de référence ne présentant aucun phénomène d'absorption aux longueurs d'onde de travail peut être utilisée, afin d'obtenir une valeur d'intensité de référence. Dans ce cas, on parle de détection en différentiel. Une seule source est utilisée mais sa trajectoire est divisée en deux parties (une pour la référence et l'autre pour la mesure).

D'autres principes de fonctionnement reposant sur la comparaison de la transmission de deux longueurs d'onde λ_{ON} (référence) et λ_{OFF} (mesure) comme indiqué sur la **Figure A. 6** ci-dessous sont utilisés. En l'absence de gaz, les deux raies ont la même intensité P_0 . En présence du gaz à détecter, l'intensité de la raie λ_{ON} reste constante tandis que celle de la raie λ_{OFF} diminue.

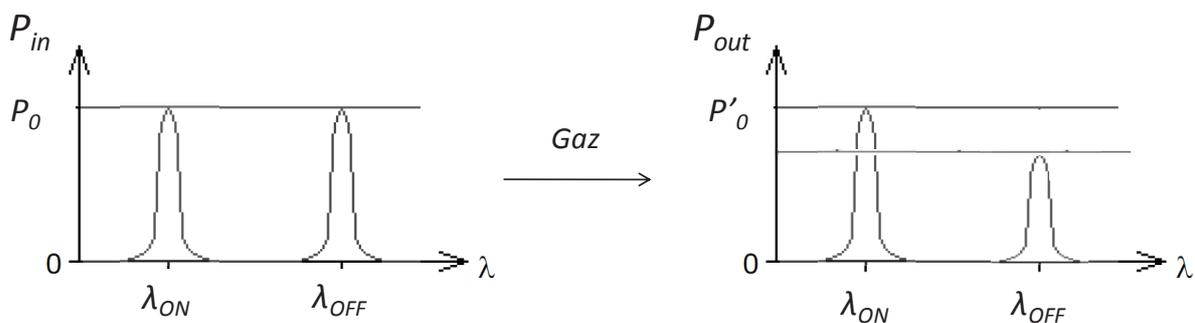


Figure A. 6 : Schéma de principe de détection d'un capteur à absorption différentielle.

Une des méthodes pour améliorer la sensibilité des capteurs est d'augmenter le trajet optique à l'aide d'un jeu de miroirs ; cela permet également de réduire l'encombrement du système.

Beaucoup de recherches et développements se sont portés sur ce type de capteurs. A titre d'exemple, deux brevets peuvent être cités (**Tableau A. 1**).

	Brevet 1	Brevet 2
No. Brevet. date	US 2010 /0028819 AL	USH2197H
Domaine	Gaz de Combustion, CO	Gaz CO du réacteur d'avion
Longueur d'onde	Balayage autour du pic d'absorption de CO : 2290-2580 nm, T=300→1100°C	Balayage autour du pic d'absorption de CO : 4,3-4,6 μm
Equipe	TS Knittel et al.	Gord et al, US Air Force
Usage	En proximité des systèmes de chauffage / four (industriels)-T élevée, par exemple 1100°C	Echappement des turboréacteurs d'avions, sensible à 1 ppm CO sur trajet optique d'1 m à 1000 K

Tableau A. 1 : Exemple de brevets des capteurs optiques basés sur la spectroscopie par absorption.

La durée de vie de ce type de capteurs est élevée (supérieure à 10 ans). Leur sensibilité peut varier du dixième à plusieurs centaines de ppm : elle est de l'ordre de 25 ppm pour le CO₂, de 1 ppm pour le CO et de 3 à 5 % de limite inférieure d'explosivité (LIE) pour les gaz explosifs [7].

La méthode de mesure est dite dispersive si la sélection de la longueur d'onde est effectuée par un monochromateur ou un réseau. La méthode est dite non dispersive lorsque des filtres sont utilisés ou bien lorsque la sélection de la longueur d'onde de la source lumineuse est obtenue en utilisant directement une source avec un spectre d'émission très étroit.

Les performances des capteurs basés sur la spectroscopie par absorption dépendent de plusieurs paramètres tels que le choix de la source laser, du détecteur, de la distance x, de la méthode d'interrogation...

Ces capteurs présentent de nombreux avantages mais également quelques inconvénients. Ils sont onéreux à cause du coût du laser accordable. Les dispositifs ne sont pas portables. De plus, ils sont très sensibles aux vibrations, entraînant des dérèglements du système optique. Enfin, ils ne permettent pas d'obtenir des informations sur plusieurs gaz simultanément. C'est pourquoi ces capteurs basés sur l'optique de volume sont petit à petit remplacés par ceux basés sur l'optique guidée.

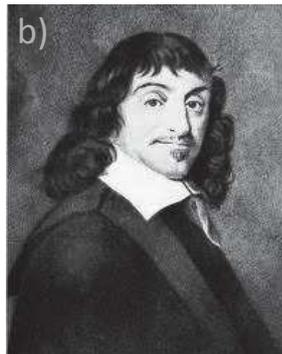
I. 4. Capteurs basés sur l'optique guidée

I.4.1. Quelques pré-requis

Dans l'antiquité, nos ancêtres connaissaient déjà la notion de rayons lumineux et la loi de la réflexion. En 1620, l'astronome et mathématicien hollandais Snell découvre la loi de la réfraction. En 1637, Descartes formalise les lois de réflexion et réfraction, d'où le nom de Snell Descartes pour les lois de l'optique géométrique. A cette époque, les scientifiques ignorent encore la complexité de la lumière. C'est seulement au début du 19^{ème} siècle que Fresnel explique le phénomène de diffraction de la lumière par sa nature ondulatoire. A la fin du 19^{ème} siècle, James Maxwell montre que la lumière est un faisceau d'ondes électromagnétiques se déplaçant dans le vide à vitesse constante : elle résulte d'une vibration temporelle du champ électrique et du champ magnétique qui interagissent d'une façon décrite par les équations de Maxwell.



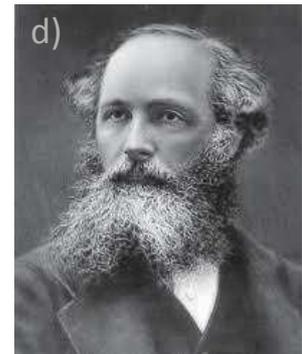
Willebrord Snell
(1580-1626)



René Descartes
(1596-1650)



Augustin Jean Fresnel
(1788-1827)



James Clerk Maxwell
(1831-1879)

Figure A. 7 : Différents savants ayant contribué aux connaissances sur la propagation optique : a) Willebrord Snell, b) René Descartes, c) Augustin Jean Fresnel et d) James Clerk Maxwell.

Ces connaissances sont nécessaires pour permettre la comparaison des mécanismes mis en œuvre dans :

- l'optique en espace libre d'une part (qui est utilisée dans la première période technologique des capteurs optiques),

- l'optique guidée d'autre part (qui correspond à la deuxième période technologique des capteurs optiques et qui est utilisée dans les fibres optiques et les guides d'onde planaires).

Joseph John Thomson fut le premier savant à analyser la propagation d'ondes guidées en 1893. Nous allons dans un premier temps décrire le principe de fonctionnement des guides d'onde, éléments de base du guidage optique. Nous ferons ensuite un état de l'art des différents types de capteurs basés sur l'optique guidée.

a) Principe de l'optique guidée

Nous allons expliquer ce qu'est un guide d'onde. Dans l'espace libre, l'énergie lumineuse se propage en s'étalant et perd en densité d'énergie : l'interaction onde-matière est par conséquent très faible. Au contraire, en optique guidée, l'onde reste confinée à l'intérieur d'un espace restreint permettant de propager la lumière sur de longues distances et l'interaction onde-matière peut alors être plus forte. Le cœur d'un guide d'onde désigne cet espace restreint. Le guide d'onde le plus connu de l'optique guidée est le guide d'onde cylindrique appelé fibre optique. La forme géométrique de l'espace restreint est alors circulaire. Il est à noter que le record de vitesse de transmission est de 1 petabit/s sur une distance de 52,4 km. Il a été atteint en septembre 2012 par NEC et Corning. Le deuxième type de guides d'onde, qui est de plus en plus développé pour répondre à des besoins de mutualisation et miniaturisation des composants optiques, est le guide d'onde plan ou rectangulaire, brique de base de l'optique planaire ou optique intégrée. Dans ce cas, les fibres optiques sont remplacées par des guides d'onde à sections droites.

Nous allons expliquer dans les paragraphes suivants le principe de fonctionnement des guides d'onde (fibres ou guides planaires). Nous expliquerons tout d'abord les mécanismes de l'optique guidée en utilisant (i) les outils de l'optique des rayons dite optique géométrique, (ii) la théorie ondulatoire et (iii) une approche électromagnétique. Nous préciserons ensuite la notion de champ évanescent utilisé pour sonder l'environnement du guide avant d'expliquer la notion de pertes en optique guidée.

i. Approche d'optique géométrique

Les fibres optiques sont constituées d'un cœur, d'une gaine et éventuellement d'un revêtement de protection (**Figure A. 8a**) et les guides d'onde planaires (confinement de l'onde effectué selon une unique direction) peuvent être définis par un empilement de trois couches de matériaux différents (substrat, couche guidante ou couche de cœur, superstrat) contrôlant à la fois le confinement et la propagation de la lumière à l'intérieur de la couche centrale, dans les directions O_x et O_z , respectivement **Figure A. 8b**).

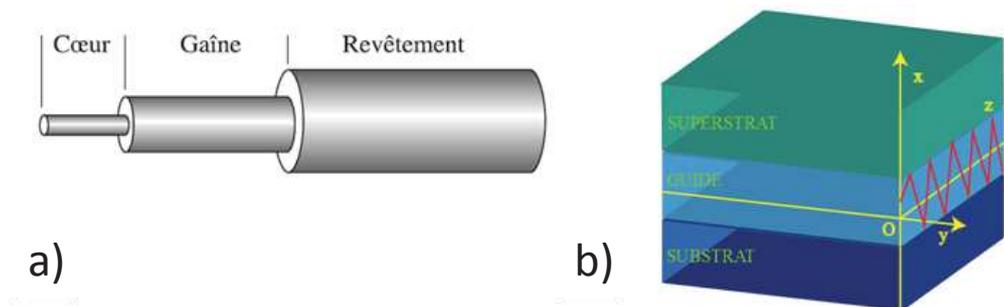


Figure A. 8 : a) Schéma d'une fibre optique ; b) représentation 3D d'un guide planaire à confinement 1D.

Dans le cas des fibres optiques, l'indice du cœur n_c est supérieur à celui de la gaine n_g , et en technologie planaire, l'indice de réfraction de la couche de cœur n_c est supérieur à celui du substrat n_s et à celui de superstrat n_{sup} .

Il est à noter que quelque soit l'indice de réfraction du cœur n_c , il existe deux types de guides d'onde selon la répartition d'indice :

- les guides à saut d'indice : n_c est constant sur toute l'épaisseur de la couche,
- les guides à gradient d'indice : n_c évolue en fonction de la position verticale x.

Dans le cadre de cette thèse, nous limiterons notre étude aux guides à saut d'indice. Le cas des guides à gradient d'indice se rencontre par exemple lors d'études portant sur la réalisation de structures guidantes par échange ionique [8-10].

Le confinement de la lumière dans la direction O_x est assuré par des réflexions totales successives à l'interface cœur/gaine dans le cas des fibres, et aux deux interfaces

cœur/substrat et cœur/superstrat dans le cas des guides planaires. D'après la loi de réfraction de Snell Descartes, l'angle de réfraction est, dans le cas d'une réfraction interne ($n_2 > n_1$), plus grand que l'angle incident (**Figure A. 9**). Si celui-ci est tel que l'angle de réfraction est supérieur à 90° , alors il y a réflexion totale. Ce phénomène porte donc le nom de réflexion totale interne.

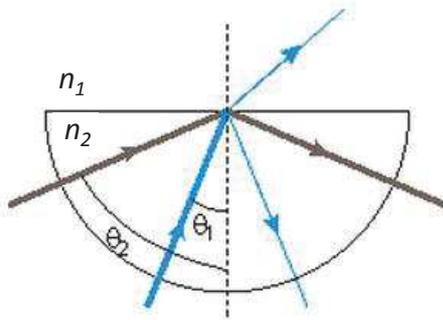


Figure A. 9 : Lors du passage d'un milieu n_2 dans un milieu n_1 ($n_2 > n_1$), si :

- a) $\theta_1 < \theta_{lim}$: existence du rayon réfléchi et du rayon réfracté.**
b) $\theta_1 > \theta_{lim}$: existence du rayon réfléchi seulement.

Dans le cas d'un guide d'onde plan, la réflexion totale du signal est donc possible dans le cas où l'angle de propagation de l'onde θ est supérieur aux angles critiques θ_s et θ_{sup} définis par :

$$\theta_s = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_c}\right) \quad \text{(Eq. A. 3)}$$

$$\theta_{sup} = \arcsin\left(\frac{n_{sup}}{n_c}\right) \quad \text{(Eq. A. 4)}$$

Si ces conditions sont remplies, la lumière est effectivement confinée à l'intérieur du guide. Cela implique l'existence d'une distribution angulaire bornée, dans laquelle la réflexion totale est possible, et qui génère un continuum de rayons candidats à la propagation. La limite angulaire varie en fonction des indices de réfraction n_c , n_s et n_{sup} . Dans le cas des fibres optiques, il est lié à l'angle « d'acceptance » dont le sinus est l'ouverture numérique ($O. N.$). La formule de l'ouverture numérique est la suivante :

$$O. N = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad \text{(Eq. A. 5)}$$

où n_c est l'indice du cœur et n_g est l'indice de la gaine.

Nous notons ici que dans le cas des fibres optiques ou des guides d'onde à base de matériaux qui ont des indices de réfraction n_c très élevés par rapport à celui de la gaine, la propagation a lieu pour tous les rayons incidents.

Si les conditions sur l'angle de propagation θ sont remplies, on a donc bien un confinement de la lumière du guide, mais cela n'est pas suffisant pour obtenir un guidage de la lumière. En effet, la lumière ne doit pas simplement être considérée comme des rayons lumineux mais comme un ensemble d'ondes planes. Une approche ondulatoire est donc nécessaire.

ii. Approche ondulatoire

En assimilant le rayon lumineux à une onde plane, son vecteur \vec{k} , caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde. Sa norme en rad.m^{-1} est définie par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_c = k_0 n_c = \frac{\omega}{V_c} \quad (\text{Eq. A. 6})$$

avec λ et λ_0 les longueurs d'onde dans le guide et dans le vide, respectivement, k et k_0 , les vecteurs d'onde dans le guide et dans le vide, respectivement, V_c , la vitesse de phase dans le guide, ω , la fréquence angulaire ou la pulsation spatiale du signal, et n_c , l'indice de réfraction du cœur.

Pour obtenir le guidage ou la propagation de la lumière, l'onde doit satisfaire à une condition d'auto-cohérence (**Figure A. 10**) : après une réflexion totale sur chacune des interfaces cœur/substrat et cœur/superstrat, l'onde résultante et l'onde incidente, qui se superposent, doivent être en phase (interférences constructives). Seuls certains angles par rapport à l'axe de propagation permettent de retrouver un déphasage multiple de 2π . Il est à noter que le phénomène de déphasage a deux origines :

- la propagation,
- les réflexions au niveau des deux interfaces, notées ϕ_{21} et ϕ_{23} .

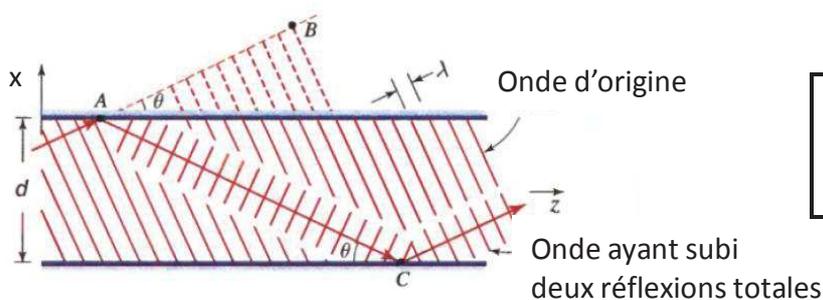


Figure A. 10 : Approche ondulatoire : rayons en phase après deux réflexions.

On décompose le vecteur d'onde selon ses composantes transverse et longitudinale par rapport à la direction de la propagation. On résout les équations avec seulement la composante transverse sujette aux réflexions. La condition d'auto-cohérence peut alors être définie par :

$$\phi_{21} + \phi_{23} + 2d \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = 2\pi m \quad (\text{Eq. A. 7})$$

où d est la largeur du guide et m un nombre entier. Cette condition vérifie que l'onde rebondit sur elle-même en interférant constructivement.

Dans notre cas $\phi_{21} = \phi_{23} = -\pi$ car l'angle incident est suffisamment faible par rapport à l'angle critique, comme décrit par les équations de Fresnel [11]. **L'équation A. 7** peut alors se réécrire sous la forme suivante :

$$d \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_m = 2\pi(m + 1) \quad (\text{Eq. A. 8})$$

La condition d'auto-cohérence ci-dessus impose une discrétisation des valeurs de θ . Ces valeurs correspondent aux différentes valeurs de m et déterminent les modes guidés. On peut en déduire que plus la valeur de k ($k = 2\pi/\lambda$) sera grande, plus il y aura de modes. Les angles d'inclinaison θ_m , pour lesquels il y a guidage de la lumière, sont associés à des constantes de propagation β_m , qui sont les modules longitudinaux des vecteurs d'onde définis par l'équation :

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_c \sin \theta_m \quad (\text{Eq. A. 9})$$

où θ_m est l'angle de propagation du mode m et V_p la vitesse de phase du mode guidé m .

La constante de propagation doit être bornée, $kn_s < \beta < kn_c$. On définit alors la notion d'indice effectif qui est l'indice d'un milieu homogène dans lequel la lumière se déplacerait à la même vitesse de phase que le mode dans le guide selon l'axe z . L'indice effectif n_{eff} s'écrit :

$$n_{eff,m} = \frac{\beta_m}{k_0} = n_c \sin \theta_m \quad (\text{Eq. A. 10})$$

La limite des conditions de guidage est atteinte lorsque l'indice effectif est égal à l'indice du substrat : c'est-à-dire lorsque l'on ne vérifie plus la condition de réflexion totale interne guide-substrat (la même chose pour guide-superstrat). On a donc :

$$n_s < n_{eff,m} < n_c \text{ et } n_{sup} < n_{eff,m} < n_c.$$

Les lois de l'optique ondulatoire permettent donc d'établir l'équation de dispersion des modes guidés, de calculer les constantes de propagation et les indices effectifs correspondants. Il est à noter que l'optique ondulatoire permet également de rendre compte des phénomènes de déphasages induits lors des réflexions aux interfaces du guide. Ces phénomènes sont associés au champ évanescent dont on parlera plus loin. Cependant, cette approche ne permet pas d'accéder au profil des modes. Il faut pour cela avoir recours à la théorie des ondes électromagnétiques régie par les équations de Maxwell.

iii. Approche électromagnétique

L'approche électromagnétique permet de rendre compte des phénomènes tels que le couplage des modes ou encore les effets liés à la polarisation du signal ainsi que de calculer les profils des modes. Une onde électromagnétique consiste en la propagation dans l'espace, à la vitesse de la lumière, d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{H} vibrant en phase. Les ondes électromagnétiques sont transversales : le vecteur du champ électrique \vec{E} et le vecteur du champ magnétique \vec{H} sont perpendiculaires l'un à l'autre et situés dans un plan normal à la direction de propagation de l'axe z , colinéaire au vecteur d'onde \vec{k} . Cela constitue un repère orthogonal avec $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{k})$ un trièdre direct (**Figure A. 11**).

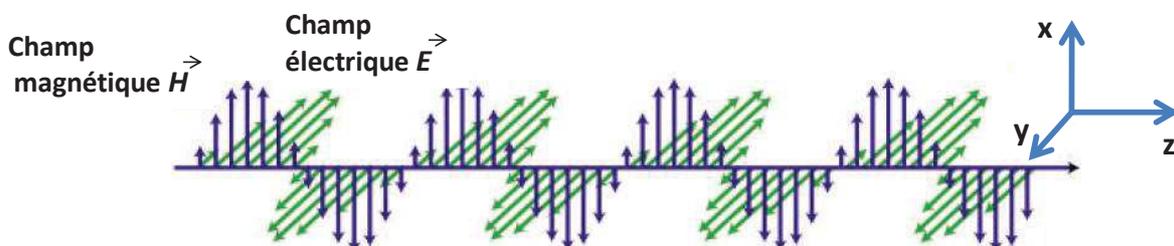


Figure A. 11 : Propagation du champ électrique et du champ magnétique.

Les champs électriques et magnétiques sont gouvernés par les équations de Maxwell qui, dans un diélectrique homogène, linéaire, isotrope, sans charge, sans courant et sans perte, s'expriment comme suit :

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{d\vec{H}}{dt} \qquad \text{div}\vec{E} = \vec{0} \qquad \text{(Eq. A. 11)}$$

$$\text{rot}\vec{H} = \varepsilon \frac{d\vec{E}}{dt} \qquad \text{div}\vec{H} = \vec{0} \qquad \text{(Eq. A. 12)}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et ε est la permittivité diélectrique du milieu.

Dans le cas d'un guide diélectrique, la lumière peut être confinée selon une ou deux directions. Les directions selon lesquelles il n'y a pas de confinement constituent les axes de propagation.

Si l'amplitude de l'onde lumineuse peut être maintenue constante, dans une direction donnée z , il est possible de considérer qu'elle se propage dans cette direction avec la constante de propagation β . Si en plus on est en régime harmonique, l'écriture des champs électriques et magnétiques se simplifie :

$$\vec{F}(x, y, z, t) = \vec{F}_t(x, y) e^{-i\beta z} e^{i\omega t} \qquad \text{(Eq. A. 13)}$$

où ω est la pulsation de l'onde optique, \vec{F} peut être indifféremment \vec{E} ou \vec{H} ; x et y représentent les coordonnées du plan transverse. F_t représente la composante du champ dans le plan transverse. Il est à rappeler que β est la projection du vecteur d'onde k sur la direction de propagation z . Elle est liée à la vitesse de phase de l'onde dans la direction z .

Dans le cas d'un confinement 1D selon x , le guide est invariant en y . En tenant compte de cette invariance, la résolution des équations de Maxwell permet de grouper les solutions en deux polarisations orthogonales.

- les modes transverses électriques TE (\vec{E} est parallèle à l'interface, $E_z = 0$, solution en considérant les composantes E_y, H_x, H_z seulement) (**Figure A. 12a**),

- les modes transverses magnétiques TM (\vec{H} est parallèle à l'interface, $H_z = 0$, intervention des composantes H_y, E_x, E_z) (**Figure A. 12b**).

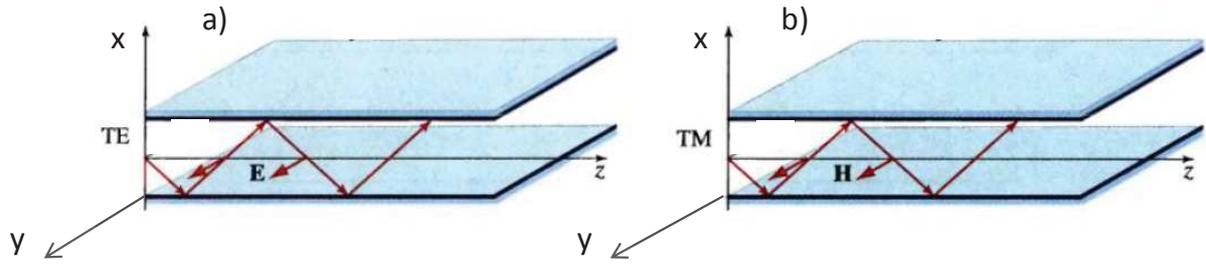


Figure A. 12 : Polarisations : a) Transverse Electric (TE) et b) Transverse Magnétique (TM).

Toujours en régime harmonique, nous pouvons écrire les composantes du champ électrique en TE et du champ magnétique en TM de la manière suivante :

$$\vec{E} = \begin{cases} E_x = 0 \\ E_y = E_y(x)e^{-j\beta z} \\ E_z = 0 \end{cases} \quad \vec{H} = \begin{cases} H_x = 0 \\ H_y = H_y(x)e^{-j\beta z} \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. A. 14})$$

Les conditions de guidage d'une telle structure sont satisfaites lorsque $\max(n_s, n_{sup}) < n_{eff,m} < n_c$ où $n_{eff,m}$ est l'indice effectif d'ordre m .

Les faisceaux polarisés rectilignement, TE ou TM, sont les seuls faisceaux qui conservent leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle dans un guide. Un mode guidé sera donc forcément polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre de ces deux polarisations.

En isolant un des deux champs dans l'Equation A. 14, on obtient l'équation pour les modes TE et TM :

$$\frac{\partial^2 F_t(y)}{\partial y^2} + (n^2 k_0^2 - \beta^2) F_t(y) = 0 \quad (\text{Eq. A. 15})$$

Polarisation TE : $F_t = E_y$

Polarisation TM : $F_t = H_y$

La résolution de cette équation doit ensuite être faite dans chacun des trois milieux d'indices n_s , n_c et n_{sup} . La nature des solutions dépend du signe de $(n^2 k_0^2 - \beta^2)$. Lorsque ce terme est supérieur à zéro, les solutions sont de la forme d'une sinusoïde. Dans le cas

contraire, les solutions sont de la forme d'une exponentielle décroissante et décrivent un champ évanescent selon x .

L'ensemble des β solutions propagatives selon z est discret. En effet, la propagation dans le guide plan ne peut se faire que pour des valeurs discrètes de l'angle de propagation θ (comme expliqué précédemment dans la partie approche d'optique ondulatoire). Chaque constante de propagation est associée à une répartition d'intensité transverse F_t qui se calcule grâce à l'équation de propagation **Equation A. 15**. Dans le cas des modes guidés, qui obéissent aux conditions de guidage de réflexion totale interne et d'interférences constructives dans le cœur, la forme du champ selon x est sinusoidale dans le cœur et exponentielle décroissante (ou évanescente) dans le superstrat et le substrat. L'onde est donc confinée dans la micro-structure guidante et se propage selon la direction z .

Pour un guide défini par les paramètres (d , n_c , n_s et n_{sup}) dans lequel doit se propager un signal de longueur d'onde λ , on distingue deux cas : le guide monomode qui n'admet qu'un seul mode guidé et le guide multimode qui admet plusieurs modes guidés.

Il est à noter que l'indice effectif dépend aussi de la polarisation (TE ou TM), du nombre m du mode, de la longueur d'onde λ , des propriétés optogéométriques du cœur du guide (c'est-à-dire son épaisseur d et son indice de réfraction) et des indices de réfraction du superstrat et du substrat.

Pour chaque valeur de m , il existe une valeur d'épaisseur d minimale appelée épaisseur de coupure d_m . Cette épaisseur correspond à l'épaisseur minimale du guide plan en dessous duquel le mode n'est plus propagé. Pour que l'onde puisse se propager dans un guide, la taille de ce dernier doit être du même ordre de grandeur que la longueur de l'onde.

On définit la longueur d'onde de coupure λ_c , comme la limite entre le régime monomode et le régime multimode.

b) Notion de champ évanescent

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'onde transmise au travers d'une interface (appelée dioptré), par exemple de type cœur/gaine dans le cas des fibres, est considérée comme nulle et qu'il n'existe pas de rayon réfracté porté par un vecteur d'onde

réel dans le cas de la réflexion totale. Il existe toutefois une partie de l'onde se trouvant dans la gaine (dans le cas des fibres) ou dans le superstrat (dans le cas des guides planaires), qui ne se propage pas selon l'axe x mais selon l'axe z et qui reste donc à proximité immédiate du dioptre : c'est l'onde dite « évanescente » (**Figure A. 13**).

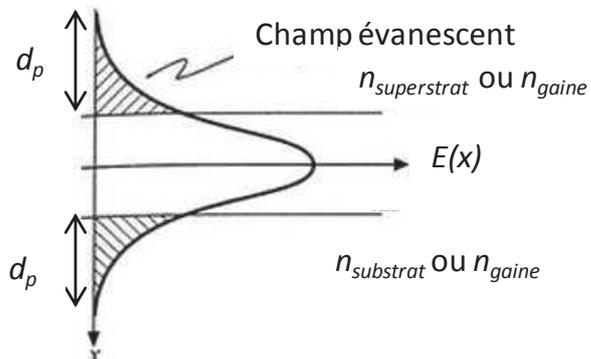


Figure A. 13 : Onde évanescente et sa profondeur de pénétration d_p .

Cette onde a une amplitude qui décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de l'interface cœur/gaine dans le cas des fibres, ou des deux interfaces cœur/substrat et cœur/superstrat dans le cas des guides d'onde planaires, d'où le terme « évanescent ». D'après Harrick, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le cas des fibres optiques peut s'exprimer selon l'**Equation A. 16** [12] :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_c^2 \sin^2 \theta - n_g^2}} \quad (\text{Eq. A. 16})$$

où n_c est l'indice de réfraction du cœur et n_g est l'indice de la gaine de la fibre.

Cette profondeur de pénétration (d_p) des ondes évanescentes dépend donc de plusieurs facteurs : de la longueur d'onde de travail, de l'angle d'incident θ par rapport à la direction de la propagation du guide, ainsi que des indices de réfraction des milieux considérés. Elle est d'autant plus petite que l'angle incident est grand et la longueur d'onde de travail est faible. Elle est de l'ordre de quelques microns. Le champ évanescent reste donc localisé au voisinage immédiat de l'interface. Il est très exploité comme sonde optique dans le cas des capteurs. En effet, lorsque le milieu environnant est un gaz, celui-ci va absorber l'énergie venant du champ évanescent. L'intensité lumineuse dans le guide va être modifiée et sa diminution pourra être reliée à une concentration de gaz. Quelques expériences ont démontré que cette valeur est suffisante pour permettre son utilisation dans des contextes variés [13, 14].

c) Les pertes en optique guidée

Dans le cas d'une mesure en intensité, il faut isoler les causes de variation d'intensité autres que le mesurande. La puissance lumineuse peut être atténuée pour plusieurs raisons :

- Les pertes par absorption qui dépendent de la composition chimique du matériau, caractérisées par les modes de vibration moléculaires (dans l'IR) et les transitions électroniques (dans l'UV-visible). Les pertes par absorption peuvent également être dues aux impuretés.
- Les pertes par diffusion, principalement causées par la diffusion de Rayleigh. Il s'agit d'un phénomène de diffusion de la lumière par des défauts de petite taille devant la longueur d'onde de la lumière. La lumière diffusée n'est que très peu transmise par le guide d'onde car elle est émise dans toutes les directions. Ces pertes sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde de la lumière guidée est courte car elles sont proportionnelles à $1/\lambda^4$. Lors de la fabrication dans le cas d'un verre, il peut y avoir la présence d'inclusions (particules cristallines dans les vitrocéramiques ou seconde phase vitreuse dans les verres à séparation de phase) au sein du matériau ou aux interfaces. L'intensité diffusée I_d est d'autant plus importante que l'écart d'indice, la concentration en particules et leur taille sont grands. Si la théorie de diffusion de Rayleigh est utilisée avec des particules de petites tailles, il peut y avoir d'autres phénomènes de diffusion tels que la diffusion de Mie avec des particules de tailles importantes (de l'ordre de 100 nm ou plus). Celle-ci varie en fonction de $1/\lambda^2$. Travaillant dans l'infrarouge où la longueur de travail est élevée, ces phénomènes seront moins importants que dans le visible.
- Les pertes par diffraction à l'interface cœur/gaine : liées à la rugosité de surface, aux rayures, poussières... qui entraînent une modification des conditions de réflexion et provoquent ainsi une diminution de l'intensité du signal. Ces pertes sont plus grandes pour les modes de propagation d'ordre élevé pour lesquels l'intensité à l'interface est plus importante.
- Les pertes par radiation non dues à la diffraction : courbure excessive du guide, couplage imparfait lors de l'injection, ou fonction optique non optimisée.
- Les pertes de Fresnel dues à la réflexion en entrée/sortie du guide.

Les pertes par absorption dues à la composition chimique du matériau et par diffusion de Rayleigh sont des pertes intrinsèques. Les autres pertes décrites ci-dessus sont quant à elle des pertes extrinsèques. Les pertes extrinsèques générées par les défauts/limites résultant des procédés d'élaboration peuvent être diminuées par l'optimisation des technologies utilisées.

On retient deux types de pertes dans un guide d'onde : pertes de propagation et pertes de couplage en entrée/sortie. Les pertes de propagation sont exprimées en dB/cm, les pertes de couplage en dB. Les pertes de propagation sont principalement dues aux pertes par absorption. Les pertes de couplage apparaissent seulement lors de l'injection de la lumière dans le guide ainsi que lors de la récupération. Lors d'un couplage fibre optique/guide d'onde, les profils de champ de mode ne sont pas forcément identiques ni parfaitement alignés ; cela a pour effet une diminution du recouvrement des champs et donc un couplage énergétique partiel. A l'injection, des pertes de couplage supplémentaires existent sous forme de réflexion de Fresnel. Il est à noter que ces atténuations dépendent de la longueur d'onde du signal.

1.4.2. Principaux capteurs de gaz basés sur l'optique guidée

Si les fibres optiques n'ont été longtemps utilisées que pour transporter la lumière, elles ont petit à petit été envisagées pour la détection. En effet, il est apparu qu'elles étaient fortement sensibles aux facteurs environnementaux. Lorsqu'elles sont utilisées pour des applications de capteurs, la lumière qu'elles transportent doit interagir avec le milieu environnant. Les paramètres tels que l'intensité, la fréquence, la phase ou l'état de polarisation, qui sont les paramètres sensibles à l'environnement, sont alors mesurés. De nombreuses équipes de recherche dans le monde entier essaient depuis quelques décennies de développer des capteurs à fibres optiques pour des applications de plus en plus diversifiées. Les capteurs à base de fibres optiques sont la première génération de capteurs de l'optique guidée. Actuellement, la plupart des capteurs optiques dédiés à la détection de gaz sont encore des capteurs à fibres optiques. Ensuite, la deuxième génération de l'optique guidée utilise des techniques planaires qui permettent d'envisager l'intégration de nombreuses fonctions sur une petite surface et laissent donc présager un composant miniaturisé, compatible avec la production de masse (ceci n'est pas possible dans le cas

d'une fibre optique) et de bas coût. Ces capteurs à guides d'onde planaires sont souvent créés à partir de structures multi-couches de quelques microns d'épaisseur sur des supports tels que le verre ou le silicium. La lumière est confinée dans les deux directions transverses. Cette lumière guidée joue le rôle d'une sonde du milieu environnant via par exemple le champ évanescent ou le changement d'indice de réfraction.

Il est difficile de classer les types de capteurs. Néanmoins, certains auteurs ont tenté de les classer selon de nombreux critères (mesurande, transduction, mode d'interrogation, modulation, multiplexage,...) [15].

Nous allons, en ce qui nous concerne, classer les capteurs en fonction de leur mécanisme de détection : i) absorption et ii) changement d'indice de réfraction (capteur réfractométrique), afin de montrer les avantages et les inconvénients de ces différents types de capteurs. Il est à noter que dans les deux cas, le lieu d'interaction entre le gaz et le guide d'onde est très variable. Il peut être à l'extrémité du guide d'onde, à l'interface du cœur/gaine et à l'intérieur du cœur lui-même. Dans le cas réfractométrique, on utilise des composants complexes tels que l'interféromètre March-Zehnder, le réseau de Bragg et le résonateur pour interroger l'indice.

a) Capteurs par absorption

Il existe différents types de capteurs fonctionnant par absorption. Dans les paragraphes suivants, nous faisons la distinction entre les capteurs pour lesquels l'interaction entre le gaz et le guide (fibre optique ou guide planaire) se fait à l'extrémité du guide, ceux pour lesquels l'interaction se fait à l'interface cœur/gaine (ou cœur/superstrat), et enfin ceux où l'interaction se fait directement dans le cœur du guide.

i. Absorption à l'extrémité du guide

Pour ce type de capteurs, un matériau sensible au gaz à analyser est déposé à l'extrémité des guides d'onde. Dans ce cas, le guide d'onde a pour seul rôle de transporter le faisceau lumineux depuis la source vers le matériau sensible et depuis le matériau sensible jusqu'au système de détection. Ce matériau est en général composé d'une substance dont l'absorption varie en présence du gaz à détecter ou qui présente des propriétés de fluorescence ou phosphorescence. Ses propriétés sont alors modifiées en présence du gaz à

détecter. Ces capteurs peuvent être à base de fibres optiques ou de guides d'onde planaires tels que présentés dans les **Figure A. 14a** et **A. 14b**, respectivement.

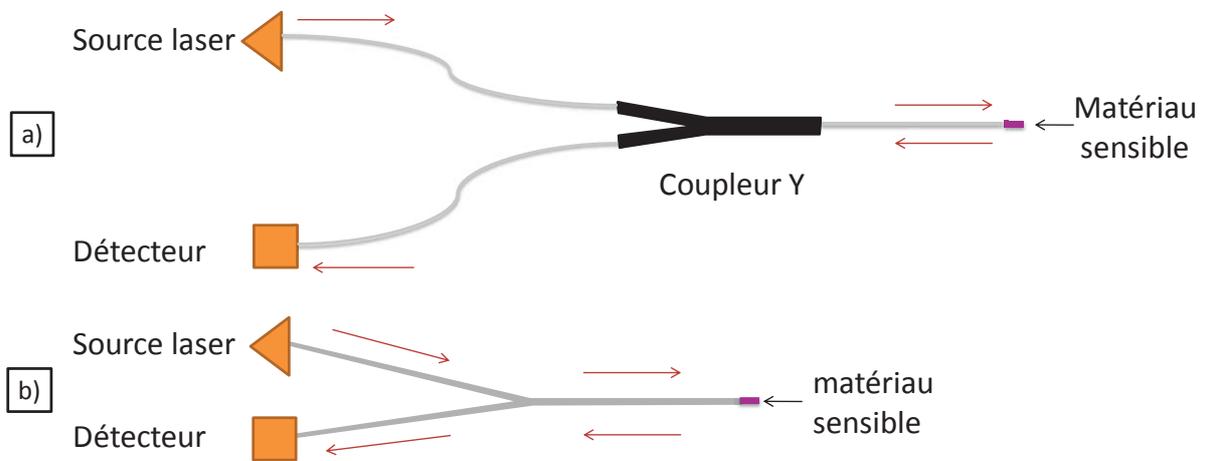


Figure A. 14 : Principe de fonctionnement des capteurs avec un matériau sensible à l'extrémité du guide d'onde : a) en technologie fibre optique et b) en technologie planaire.

Dans le cas des capteurs à fibres optiques, trois portions de fibres optiques sont utilisées (**Figure A. 14a**) : une qui amène la lumière excitatrice (intensité I_0) depuis la source, une seconde qui transporte le signal émis par le matériau sensible (intensité I), à une longueur d'onde qui peut être celle de la lumière excitatrice (absorption, réflexion) ou différente de celle-ci (luminescence, diffusion inélastique) et la troisième qui transporte la lumière vers le détecteur. C'est un coupleur en Y qui permet de séparer le faisceau excitateur et celui de retour vers le détecteur. Grâce à leur forme, ces capteurs à fibres optiques ont une très grande flexibilité, permettant d'accéder à des endroits difficiles. Ces types de capteurs à fibres optiques sont très utilisés pour la détection du gaz H_2 [16-18], par exemple pour contrôler s'il n'y a pas de fuites à bord des fusées Ariane [17]. Le montage alors utilisé est composé d'une source de lumière proche infrarouge (850 nm) et d'un détecteur. Les deux sont connectés à une fibre multi-mode en silice à travers un connecteur optique en Y. Un système automatisé de traitement des données analyse le changement relatif de l'intensité lumineuse réfléchie de la fibre en temps réel. Une fine couche de palladium est déposée à l'extrémité de la fibre optique car le palladium est un matériau très sensible à l'hydrogène. En présence d'hydrogène, la couche mince va l'absorber et il en résulte une augmentation de son volume. Cette couche connaît donc une variation de son

indice de réfraction complexe en présence d'hydrogène, ce qui modifie le coefficient de réflexion de Fresnel de la fibre. En effet, l'indice complexe du matériau est défini comme :

$$n = n' + jn'' \quad (\text{Eq. A. 17})$$

où n' est la partie réelle de l'indice de réfraction usuel (ou indice de dispersion) et où n'' est la partie imaginaire de l'indice, qui prend en compte le coefficient d'extinction du matériau. La variation d'indice de réfraction vient du changement de phase de l'onde (n') et/ou de l'absorption du milieu (n'').

Dans le cas des capteurs à guides d'onde planaires (**Figure A. 14b**), une jonction Y peut être réalisée directement sur le support (silicium ou verre) grâce à la technologie microélectronique. Cela permet de diminuer les pertes optiques liées à la connexion entre les fibres. Il est à noter qu'il est toutefois difficile de déposer un élément sensible à l'extrémité d'un guide d'onde planaire, ce qui explique qu'il n'y ait guère de travaux faisant état de cette technologie.

ii. Absorption à l'interface cœur/gaine

Dans la partie précédente, nous avons montré que lors de la propagation de la lumière dans un guide d'onde, une partie de l'énergie (appelée onde évanescente) est transportée dans la gaine de la fibre optique ou dans le superstrat d'un guide d'onde planaire (**Figure A. 13**). Cette onde évanescente joue le rôle d'une sonde de détection optique. En effet, le champ évanescent est sensible au changement de la distribution de l'indice de réfraction proche de la surface du guide d'onde. Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les dispositifs de détection par ondes évanescentes dans le cas des capteurs à fibres optiques puis dans le cas des capteurs en technologie planaire.

- Capteurs à fibres optiques

La profondeur de pénétration du champ évanescent d_p donnée par l'**Equation A. 16** est seulement de l'ordre de quelques microns, il est donc impossible de faire la détection de gaz en présence de la gaine. La première solution consiste alors à remplacer, sur une certaine longueur de la fibre, la gaine optique par une gaine spécifique capable d'absorber le gaz à détecter, comme illustré dans la **Figure A. 15a**.

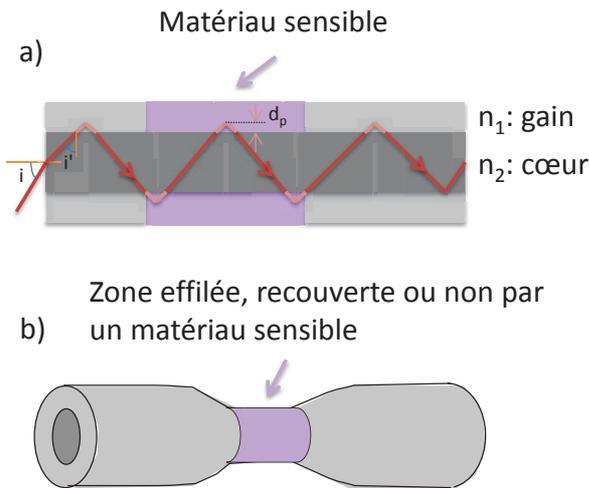


Figure A. 15 : Différents principes de détection de gaz par champ évanescent dans le cas des capteurs à fibres optiques : a) capteurs dont la gaine optique est remplacée par un élément sensible et b) capteurs dont la fibre est effilée.

Les indices effectifs complexes des modes guidés sont alors modifiés par la présence du gaz. Il est donc possible de mesurer une perturbation du signal optique guidé à la sortie de la fibre, due au changement des conditions de propagation et ainsi de relier une concentration de gaz à une diminution d'intensité lumineuse ou à une variation de phase, selon si c'est la partie imaginaire ou réelle de l'indice effectif qui est affectée. Ce dispositif a fait ses preuves en technologie silice, par exemple pour la détection de l'oxygène [19, 20] ou encore de l'hydrogène dans l'air [21]. Pour la détection de l'hydrogène dans l'air, la gaine plastique d'une fibre, dont le cœur de 200 μm de diamètre est en silice, est remplacée par une gaine optique formée par un film mince de Pt/WO_3 préparée par voie sol-gel. Une forte absorption de l'onde évanescente sur une longueur de 7,5 cm est ainsi observée en présence de l'hydrogène. Afin d'améliorer la sensibilité des capteurs à fibres optiques, il est également possible d'utiliser une fibre effilée (**Figure A. 15b**). Une fibre multimode est alors étirée à la chaleur jusqu'à quelques microns de rayons sur une certaine longueur. Dans la partie effilée, le champ évanescent peut alors interagir avec le milieu extérieur. En effet, le nombre de réflexions ayant lieu à l'interface fibre/milieu augmente lorsque le diamètre de la fibre diminue, favorisant ainsi la sensibilité par onde évanescente. Cette solution technologique a par exemple été utilisée par la détection de l'hydrogène. Il est à noter qu'une couche ultra mince de palladium (4 nm d'épaisseur au maximum) a dans ce cas été déposée sur un côté de la zone effilée [22, 23]. Les ondes évanescentes interagissent avec le film de palladium. La variation d'intensité peut être facilement mesurée grâce à une diode laser à 1500 nm ou une diode électroluminescente de basse puissance à 850 nm. Le seuil de détection est de 4 % et le temps de réponse de 10 s. La solution des fibres effilées a également été envisagée en

technologie chalcogénure pour détecter les milieux liquides [24-28] mais aussi les milieux gazeux tels que le dioxyde de carbone [28, 29], avec toutefois une faible sensibilité. Il est à noter que dans le cas des travaux portant sur des fibres effilées en chalcogénures, il est question de fibres mono-indices, c'est-à-dire seulement constituées d'un cœur et exemptes de gaines.

Les capteurs à fibres optiques présentent plusieurs avantages. Les pertes optiques sont très faibles, permettant d'avoir de grands parcours optiques. D'autres avantages majeurs des fibres optiques sont leur capacité à déporter le signal infrarouge du spectromètre vers le lieu d'analyse et le fait qu'elles permettent des analyses in-situ rapides et en continu des gaz. Cependant, même si les fibres optiques présentent des avantages certains, les guides d'onde planaires sont de plus en plus considérés dans la réalisation de ce type de capteurs exploitant les champs évanescents.

- Capteurs en technologie planaire

Comme dans le cas des capteurs à fibres optiques, la détection de gaz par le biais des champs évanescents ne peut se faire que si le superstrat est retiré sur certaines zones des guides d'onde, voire s'il est inexistant.

Les zones dépourvues de superstrat peuvent aussi être recouvertes d'un matériau sensible au gaz à analyser. A titre d'exemple, une famille de nouveaux micro-capteurs photoniques intégrés sur des guides d'onde monomodes en polymère SU-8 et dédiés à la détection d'ammoniac, a récemment été développée et caractérisée (**Figure A. 16**) [30]. Un matériau sensible (la polyaniline) a été déposé partiellement sur le guide.

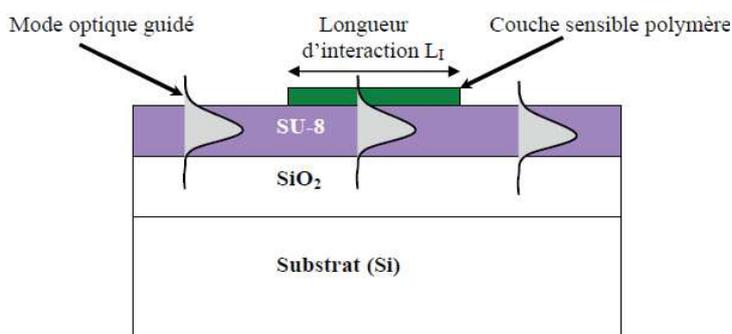


Figure A. 16 : Micro-capteur organique dont l'élément sensible est la polyaniline composite, pour la détection du gaz NH_3 [30].

Nous avons dit précédemment qu'un des avantages des fibres optiques était qu'elles permettaient d'avoir de longs parcours optiques et donc de gagner en sensibilité vis-à-vis des gaz à détecter. Une façon de compenser la faible longueur des composants en technologie planaire est d'envisager des guides non pas « droits » mais « en serpent » ou encore « en spirale » (**Figure A. 17**) [31, 32], sans pour autant augmenter le volume de la cellule de mesure. Il faut par contre trouver un bon compromis entre la longueur optique et les pertes de propagation afin d'avoir des capteurs les plus performants possibles. Il est à souligner que les capteurs les plus avantageux sont ceux qui présentent un rapport chemin optique sur volume élevé.

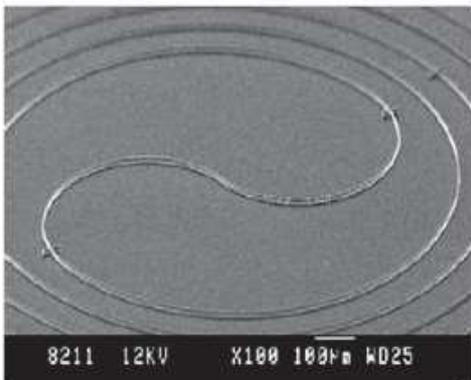


Figure A. 17: Guide spirale. Le guide a été fabriqué à partir de silicium cristallin [31].

La sensibilité des capteurs exploitant les champs évanescents, qu'ils soient à fibres optiques ou en technologie planaire, est d'autant plus importante que la longueur d'onde transmise dans le guide correspond au meilleur coefficient d'absorption du gaz concerné. Contrairement au cas des capteurs pour lesquels l'interaction avec le gaz se fait à l'extrémité du guide, le guide d'onde fait partie intégrante du système de détection. Les capteurs exploitant les champs évanescents sont donc plus sensibles car leur principe de détection est réparti. De plus, la détection par champ évanescent permet de scruter des phénomènes à l'interface.

iii. Absorption dans le cœur du guide d'onde

Les seuls capteurs répertoriés à ce jour qui exploitent le cœur du guide d'onde sont des capteurs à fibres optiques. Par ailleurs, les fibres optiques utilisées sont principalement des fibres microstructurées, telles que celles présentées dans la **Figure A. 18**.

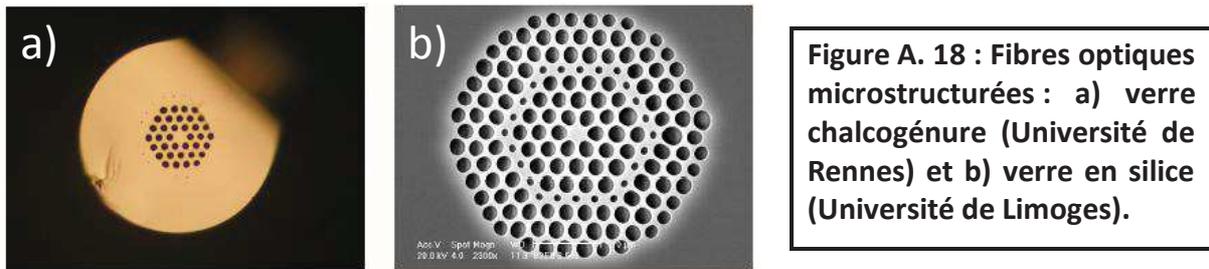


Figure A. 18 : Fibres optiques microstructurées : a) verre chalcogénure (Université de Rennes) et b) verre en silice (Université de Limoges).

Par définition, une fibre microstructurée est une fibre formée d'un ensemble d'inclusions de formes ou d'indices variés, disposées au sein d'une matrice.

Les fibres microstructurées présentent plusieurs spécificités :

- elles peuvent être à fort contraste d'indices de réfraction car les trous sont constitués d'air,
- elles sont caractéristiques d'un fort confinement transverse par réflexions de Bragg,
- la géométrie de leur microstructure permet de maîtriser la localisation des pics d'intensité du champ,
- la répartition d'intensité et l'indice effectif des modes guidés sont fortement sensibles à une variation d'indice de réfraction du matériau à cause de la diffraction.

Les fibres optiques microstructurées peuvent donc être très sensibles et se sont beaucoup développées durant ces dernières années. Dans les capteurs utilisant ces fibres, l'interaction entre le champ optique et le gaz se situe donc au sein de la microstructure. On peut citer par exemple les fibres microstructurées à base de verre de silice qui sont utilisées pour détecter le gaz C_2H_2 [33] ou celles à base de As-Se ou Ge-Se pour détecter le gaz CO_2 [29].

b) Capteurs réfractométriques

Ces capteurs sont basés sur le changement d'indice de réfraction du matériau ou du milieu environnant en présence du gaz. Pour la plupart, la méthode d'interrogation utilise les interférences pour convertir la variation d'indice en variation d'intensité.

i. Capteurs fonctionnant avec un réseau de Bragg

Le nom de “réseau de Bragg” vient du nom de Sir W. L. Bragg, prix Nobel de physique en 1915 et auteur de la célèbre loi de Bragg. Un réseau de Bragg est une structure dans laquelle alternent des zones de deux matériaux d’indices de réfraction différents n_1 et n_2 (Figure A. 19), provoquant alors une variation périodique de l’indice de réfraction effectif dans le guide.

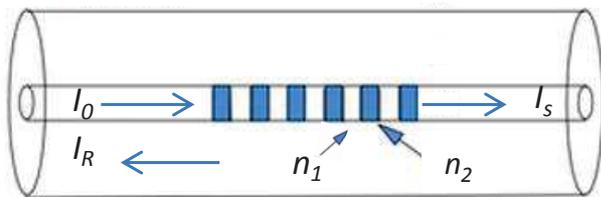


Figure A. 19 : Illustration du réseau de Bragg dans le cas d’une fibre optique.

Le phénomène physique propre à la résonance de Bragg est schématisé sur la Figure

A. 20.

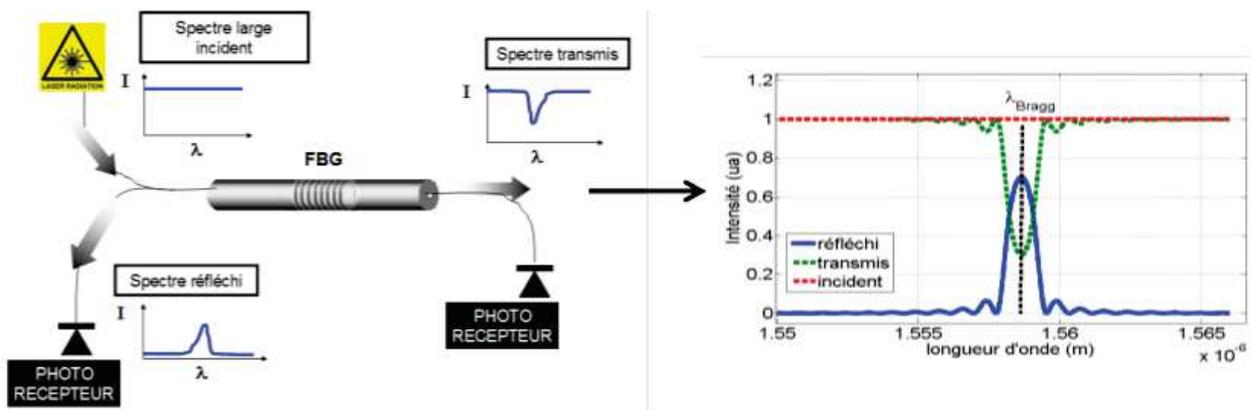


Figure A. 20 : Transmission et réflexion dans les fibres optiques à réseau de Bragg.

Lorsqu’une lumière incidente avec une large bande spectrale en longueur d’onde est envoyée dans un guide d’onde à réseau de Bragg, on observe alors un spectre caractéristique $I = f(\lambda)$ en forme de pic côté lumière réfléchie et de “trou” côté lumière transmise. La position du pic correspond à la longueur d’onde dite de Bragg λ_B pour laquelle la réflexion (ou la transmission) présente un extremum. La longueur d’onde de Bragg réfléchie est définie par :

$$\lambda_B = 2N_{eff}\Lambda \tag{Eq. A. 18}$$

où N_{eff} est l'indice effectif dans la zone d'indice n_i et Λ est la période du réseau. Les différences d'indices de ces zones sont choisies afin d'obtenir des interférences constructives en réflexion. La valeur de λ_B est de l'ordre de la centaine de picomètres [34].

Un guide d'onde à réseau de Bragg laisse passer toutes les longueurs d'onde sauf celles autour de la longueur d'onde de résonance qui correspond à l'extremum. Il agit donc comme un filtre coupe-bande en transmission et passe-bande en réflexion.

Le premier réseau de Bragg sur fibre optique (FBG) a été démontré par Hill et al. en 1978 [35]. La technologie de fabrication de ce type de réseau est basée sur la photo-inscription, c'est-à-dire l'insolation intense par des franges d'interférences de faisceaux lumineux dans l'ultra-violet autour de 244 nm. La modulation d'indice de réfraction produite est permanente après extinction du procédé d'insolation UV par franges.

A titre d'exemple, dans le cas des fibres à base de silice dopée germanium, l'indice est modifié dans le cœur suite à la réorganisation des défauts dus au dopage au germanium de la matrice vitreuse.

La première utilisation des fibres optiques à réseau de Bragg a été destinée au filtrage des données dans le domaine des télécommunications. Elles ont ensuite été utilisées pour des capteurs. Le principe de mesure est alors de suivre la variation de la longueur d'onde de Bragg. En effet, l'indice N_{eff} et la période du réseau Λ dépendent des conditions externes d'origines : thermique, mécanique, pression, ... représentées par α . La variation de λ_B est exprimée par la relation :

$$d\lambda_B = 2\left[\left(\frac{dN_{eff}}{d\alpha} * d\alpha\right) \Lambda + N_{eff} \left(\frac{d\Lambda}{d\alpha} * d\alpha\right)\right] \quad \text{(Eq. A. 19)}$$

Cette méthode a par exemple été utilisée pour détecter le gaz hydrogène [36]. La fibre est dans ce cas couverte d'une couche mince de palladium. Ce matériau métallique a la propriété d'absorber l'hydrogène et de voir son volume varier comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents. La déformation est mesurée par la fibre optique à réseau de Bragg. Ces capteurs sont très employés dans l'industrie pétrolière car ils peuvent supporter des conditions très difficiles (haute pression ou haute température). Leur durée de vie peut aller jusqu'à 5 ans dans ces conditions. De plus, ces capteurs sont multiplexables en longueur d'onde, ce qui permet la distribution en réseau des capteurs en plusieurs points de mesure

dans différents endroits. De nombreux brevets protègent également son utilisation industrielle. Plusieurs applications des fibres optiques à réseau de Bragg ont démontré que ces capteurs à fibres sont déjà passés du rang de candidat potentiel à celui de solution de pointe, ce qui n'est pas encore le cas pour les capteurs planaires. Cependant, les capteurs planaires sont de plus en plus développés pour trois raisons :

- il est facile de fonctionnaliser la surface du capteur planaire grâce à des dépôts des couches minces,
- la structure planaire facilite l'intégration de la puce capteur (microcomposant optique) au montage constitué de la source et du détecteur,
- et elle permet l'intégration sur la puce des structures fluidiques pour détecter les espèces chimiques sous forme liquide en plus des gaz.

La société montpelliéraine Kloé développe des capteurs basés sur ce principe en technologie planaire pour détecter des gaz tels que CH_4 , C_3H_8 ou C_4H_{10} . Girschikofsky et al. ont développé un capteur planaire pour détecter le benzène, le toluène et le xylène dans les vapeurs de solvant [37]. Le capteur est fonctionnalisé grâce à un produit à base de cyclodextrine par un revêtement par immersion (dip coating).

ii. Capteurs à modulation de phase

Ce sont principalement des dispositifs basés sur le principe de l'interférométrie de Mach-Zehnder. Cet interféromètre a été mis au point en 1891 et en 1892 respectivement par Mach et Zehnder. Il est basé sur une interférence à deux ondes.

Dans le cas des capteurs à fibres optiques, ceux-ci sont composés d'une source, d'un détecteur et de deux fibres optiques connectées par un coupleur en Y à l'entrée et par un coupleur en Y en sortie (**Figure A. 21a**). Dans le cas des capteurs en technologie planaire, l'architecture est composée de deux jonctions Y tête-bêche reliées entre elles par deux branches (**Figure A.21b**). Ce sont donc des interféromètres à deux bras, offrant deux parcours optiques distincts. Lorsque deux ondes cohérentes transmises dans les deux bras sont superposées, l'intensité de l'onde résultante est de la forme suivante :

$$I_S = \frac{I_e}{2} (1 + \cos(\Delta\varphi)) \quad (\text{Eq. A. 20})$$

où $\Delta\varphi$ est le déphasage entre les deux ondes.

Lorsque l'interféromètre est équilibré, c'est-à-dire qu'il n'y a ni déphasage ni défaut de fabrication, l'intensité dans chaque bras est la même. L'intensité lumineuse de sortie est donc maximale et égale à I_e car la variation de l'intensité est liée à celle de la variation du déphasage.

$$dI_S = \frac{I_e}{2} d(\Delta\varphi) \sin(\Delta\varphi) \quad (\text{Eq. A. 21})$$

Le maximum de sensibilité sera obtenu lorsque le point de fonctionnement $\Delta\varphi = n\pi/2$.

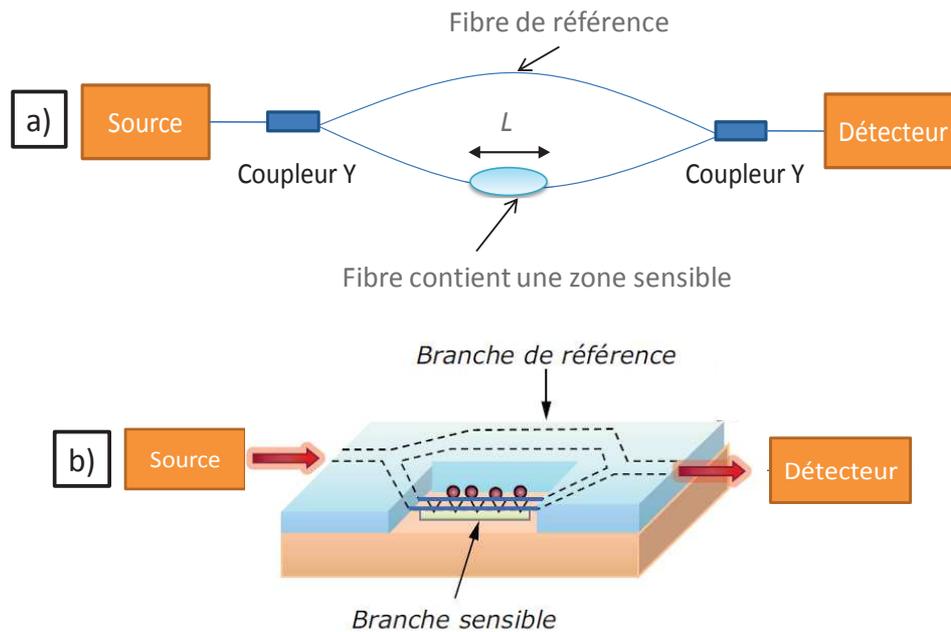


Figure A. 21 : a) Illustration d'un interféromètre de Mach-Zehnder dans le cas d'une fibre optique. Le déphasage $\Delta\varphi = (2\pi/\lambda)nL$ varie sous l'effet de la variation d'une grandeur modifiant la longueur L de la zone sensible et la valeur n de l'indice. b) Illustration d'un interféromètre de Mach-Zehnder en technologie planaire.

Dans le cadre de la réalisation d'un capteur de gaz, un des deux bras (fibre ou branche) est fonctionnalisé et utilisé comme bras sensible, alors que l'autre est un bras de référence. À la sortie, la lumière propagée dans les deux bras (fibres ou branches) est réunie dans le coupleur en Y ou bien dans la jonction Y, et il en résulte une interférence. La modulation de la phase $\Delta\varphi = (2\pi/\lambda)nL$ provient d'une modification due à l'absorption du gaz. Il est à noter que L est la longueur de modulation.

Ce système de détection est facile à mettre en œuvre et intéressant en technologie fibre optique car le parcours optique, et donc la zone de modulation, peut être long, et sans perte de signal. A titre d'exemple, la société Montpellieraine Kloé a développé une gamme

de capteurs optiques K-MZS (Kloé Mach Zehnder Sensor), dédiés à la détection en temps réel de substances chimiques. Ces capteurs fonctionnent sur le principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder, couplé à un agent absorbant qui joue le rôle d'élément actif sélectif. L'intégration de plusieurs interféromètres sur la même puce, couplés chacun à un élément absorbant sélectif différent, permet la détection de plusieurs substances.

Même si les capteurs à modulation de phase sont le plus souvent basés sur l'interférométrie de Mach-Zehnder, ils peuvent aussi faire appel à des interféromètres multimodes (MMI). Ces interféromètres sont des dispositifs originaux, initialement utilisés comme diviseurs de puissance compacts. Ils sont composés de 3 parties. La première partie est un ou plusieurs guide(s) d'entrée généralement monomode(s). La deuxième partie est un guide multi-mode dans lequel les interférences ont lieu. La dernière partie est la sortie composée d'un ou de plusieurs guide(s) généralement monomode(s) (**Figure A. 22**). En entrant dans la section multi-mode, la lumière se décompose en plusieurs modes guidés, chacun possédant une répartition du champ électrique spécifique. Les modes se déphasent lors de la propagation et interfèrent entre eux. Lorsque les déphasages sont tous un multiple de 2π , l'image du profil est reconstruite. La distribution du champ dans la section multi-mode reprend donc périodiquement son état d'origine, ce phénomène est appelé self imaging ou auto imagerie. La longueur caractéristique associée à cette périodicité est appelée la longueur de self-imaging, dénommée L_{si} comme le montre la **Figure A. 22**. Lorsque cette structure est en contact avec le gaz, son indice de réfraction va être modifié, par conséquent le L_{si} devient L'_{si} . La concentration du gaz peut être donc reliée avec la variation de longueur L_{si} .

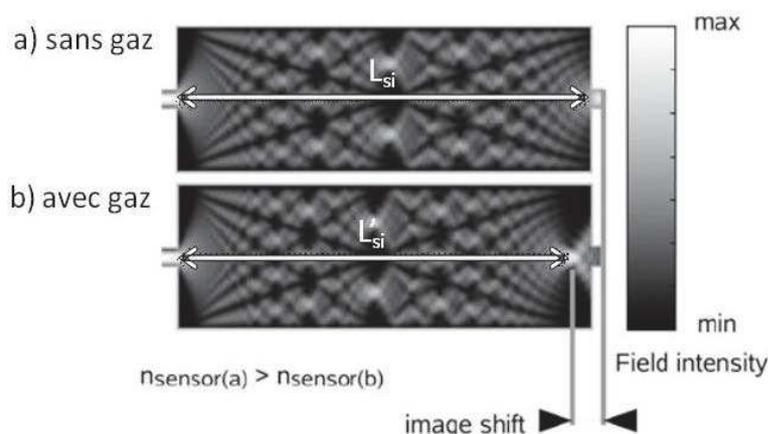


Figure A. 22 : Interféromètre multi mode : a) sans gaz et b) en présence de gaz.

Cette structure a récemment été utilisée pour faire des micro-capteurs optiques de gaz avec un seul guide de sortie (projet ANR, nommé Pellet Photonic Sensor (PEPS)). Le but de ce projet est de concevoir une nouvelle génération de capteurs innovants basés sur les principes de l'optique guidée. L'originalité de ce projet vient du fait de la combinaison de deux différentes technologies : la catalyse et la transduction optique comme le montre la **Figure A. 23**. Le but est de concentrer les avantages de chacun dans un même dispositif pour détecter les gaz explosifs tels que le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Dans ce projet, il était nécessaire de sonder la variation des propriétés optiques d'une couche sensible par l'installation des modes guidés [38]. L'architecture des interféromètres a été retenue car elle présente l'avantage de disposer d'une grande surface plane sur laquelle il est possible de déposer la poudre catalytique (située directement au-dessus de la section multimode). Dans ce projet, le composant optique est réalisé par des techniques de microélectronique (photolithographie laser Dilase®).

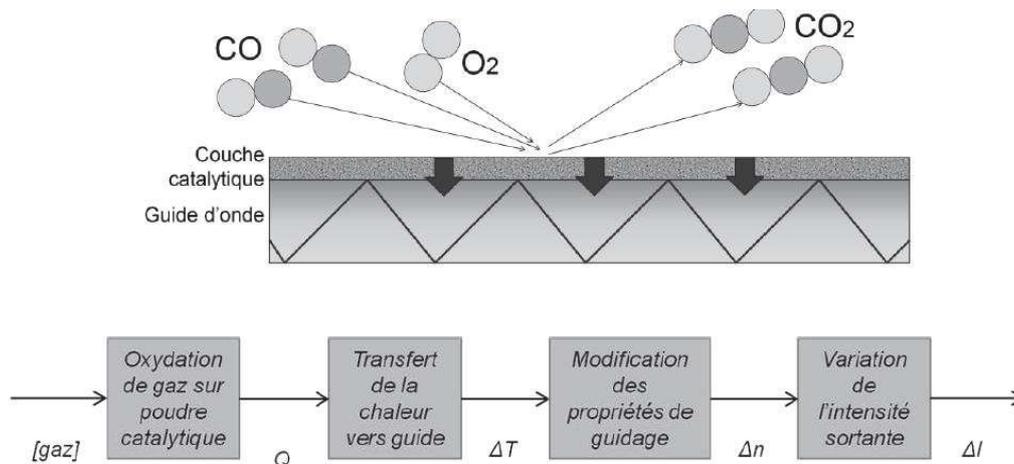


Figure A. 23 : Principe de fonctionnement du micro-capteur de gaz du projet PEPS.

iii. Les résonateurs

Ce type de capteurs ne peut être réalisé qu'en technologie planaire à cause des fortes courbures nécessaires et de la difficulté de réglage de la zone de couplage entre le guide d'injection et la cavité résonnante. En effet, le composant est constitué de deux guides droits monomodes et d'une cavité entre les deux guides. Cette cavité peut être sous forme

d'un disque, d'un anneau ou d'un polygone régulier. La **Figure A. 24a** montre l'exemple d'un système à disque, où le couplage s'effectue latéralement.

Le principe de fonctionnement est basé sur le couplage du champ évanescent entre les guides droits et le disque dont l'efficacité dépend de la résonance dans ce dernier. En effet, lors de l'injection de la lumière dans le guide droit monomode supérieur, le mode fondamental de celui-ci est excité et va se coupler de manière évanescente avec les modes pouvant résonner dans la cavité qui eux même vont pouvoir : soit se coupler avec le mode du guide d'injection, soit avec le mode du guide monomode inférieur. La condition de résonance des modes intra-cavités dépend de la longueur d'onde et du couplage en sortie de ceux-ci, qui dépend lui-même de la résonance. Plus la longueur d'onde de travail est grande, plus un fort échange d'énergie sera réalisé sur de courtes distances car l'interaction est importante. Il faut noter que la lumière est guidée au sein de la cavité grâce au phénomène de réflexion totale interne. Le nombre de modes dans la cavité dépend de la géométrie de la cavité : par exemple, dans un anneau il n'y a en général qu'un seul mode alors que dans un disque, il peut y en avoir plusieurs.

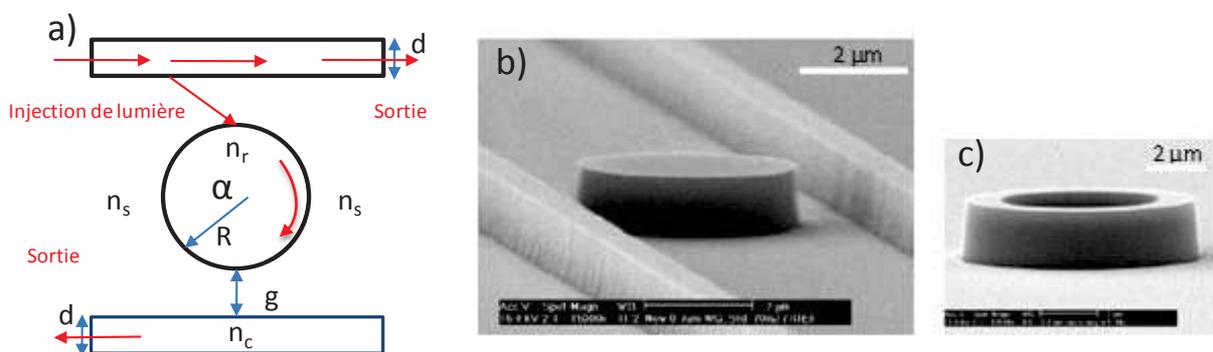


Figure A. 24 : a) Schéma d'un système à disque avec n_c : indice du guide ; n_r : indice du résonateur ; n_s : indice du substrat ; g : distance entre le guide et le résonateur ; d : largeur du guide et R : rayon de courbure du résonateur ; b) Image MEB d'un résonateur à micro-disque et c) Image MEB d'un micro-anneau qui pourrait également être utilisé dans un résonateur (university of southern California).

Quelques exemples sont illustrés sur les **Figure A. 24b** et **A. 24c**. Nous pouvons constater qu'il s'agit d'objets de très faibles dimensions, de l'ordre de quelques microns. Les matériaux utilisés pour réaliser ces composants sont principalement les semi-conducteurs tels que Ga-As ou Si mais aussi quelques polymères. La différence d'indices doit être élevée

afin de pouvoir travailler avec des rayons de courbure faibles, inférieurs à 10λ et limiter les pertes de propagation en conservant un grand nombre de tours pour augmenter le facteur de qualité Q . Il est à noter que le facteur de qualité Q de la résonance est défini par [39]:

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (\text{Eq. A. 22})$$

où $\Delta\nu$ représente la largeur à mi-hauteur d'une raie à la fréquence de résonance ν . $\Delta\nu$ est potentiellement (dans un cas idéal) extrêmement faible ce qui signifie que Q serait très élevé. En réalité, des pertes existent. En effet, Xin gai et al. ont fabriqué des résonateurs à base du verre chalcogénure Ge-As-Se dont le facteur Q est environ de $7.6 \cdot 10^5$ tandis que théoriquement, il devrait être égal à $1.7 \cdot 10^6$ [40].

Plus la différence d'indices est forte et plus le mode sera confiné, en revanche moins il n'y aura de champs évanescents et plus les pertes de courbures seront faibles. Nous pouvons constater que la surface d'interaction entre le résonateur et le guide est faible. Pour augmenter cette surface, un couplage vertical peut être utilisé. Il s'agit de poser les deux guides droits sur le résonateur. Le couplage vertical offre une plus grande surface de réponse par rapport au latéral dans la mesure où la technologie multicouche est bien maîtrisée. Cependant, cette technologie implique l'utilisation de plusieurs masques et nécessite une très grande précision sur l'alignement de ces derniers. Le couplage latéral est plus simple et moins onéreux à mettre en œuvre.

Les techniques d'interrogation des micro-résonateurs utilisés en tant que micro-capteurs de gaz sont le balayage spectral en fréquence ou en longueur d'onde et la variation d'intensité à une longueur d'onde fixe (**Figure A. 25**). Ces capteurs sont à l'heure actuelle très développés pour détecter des substances chimiques [41, 42].

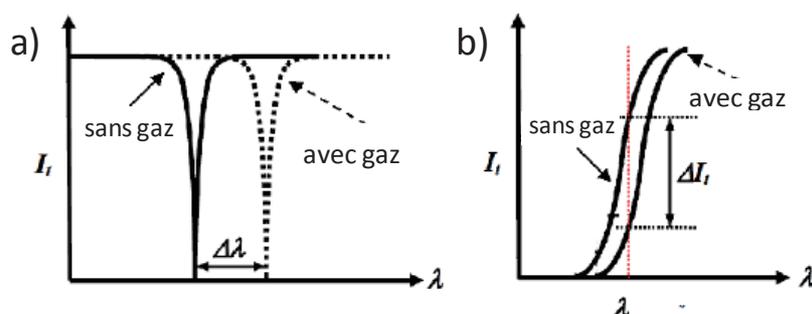


Figure A. 25 : Technique de mesure de la réponse d'un microrésonateur : a) Balayage spectral et b) mesure de l'intensité transmise.

I. 5. Conclusion/Positionnement de notre projet

Comme nous avons pu le constater, la technologie des capteurs optiques IR basés sur la spectroscopie en espace libre ou les fibres optiques, est mature. Leurs performances sont pour l'instant inégalées et ils présentent plusieurs avantages : leur capacité à mesurer dans les milieux difficiles (gaz explosifs, en environnement radiatif ou à haute température), leur fiabilité, leur facilité de mise en œuvre et leur durée de vie élevée. Cependant, ces capteurs présentent également des inconvénients, qui sont les suivants : l'encombrement (surtout dans le cas des capteurs en espace libre), la difficulté de production en masse ou encore le coût. Les chercheurs se sont donc rapidement inspirés des principes de détection par fibre optique pour faire des capteurs en technologie planaire.

En effet, ceux-ci présentent des avantages indéniables comme :

- la possibilité d'intégration de la source, du guide d'onde et du détecteur sur une même puce,
- la possibilité de production en masse,
- une plus grande robustesse que les fibres optiques,
- leur compatibilité avec la microfluidique,
- la possibilité d'intégrer plusieurs fonctionnalités sur le même support, ce qui répond aux tendances actuelles, c'est-à-dire la miniaturisation et la mutualisation des fonctions optiques,
- la possibilité de fonctionnaliser le capteur si besoin est avec une couche sensible grâce au dépôt des couches minces ; les capteurs qui utilisent une couche sensible présentent toutefois un rendement de conversion de l'absorption du gaz qui n'atteint jamais 100 %, c'est pourquoi les performances de ces capteurs s'en trouvent limitées.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au développement de micro-composants d'optique intégrée fonctionnant dans le moyen IR, en vue d'une utilisation en tant que détecteurs dans des micro-capteurs optiques. Le principe de fonctionnement de ces capteurs est basé sur l'optique intégrée. Ces capteurs ne nécessitent pas de matériau sensible, ce qui a pour conséquences : une meilleure reproductibilité, une bonne réversibilité, une durée de vie élevée et la possibilité de détecter plusieurs gaz en changeant la longueur d'onde. Afin de pouvoir envisager la détection de différents gaz, nous avons orienté notre recherche vers des éléments pouvant fonctionner dans une large gamme de

longueurs d'onde infrarouges : des longueurs d'onde allant de celles des télécommunications (1,3 et 1,55 μm) jusqu'à 16-17 μm environ.

Ce large domaine est particulièrement attractif puisqu'en plus d'inclure le domaine allant de 2 à 5 μm dans lequel l'atmosphère est transparente et où l'on trouve des raies d'absorption caractéristiques de la majorité de gaz nocifs et/ou explosifs comme illustré dans la **Figure A. 26**, il inclut aussi la large bande d'absorption du CO_2 de 13 à 16 μm .

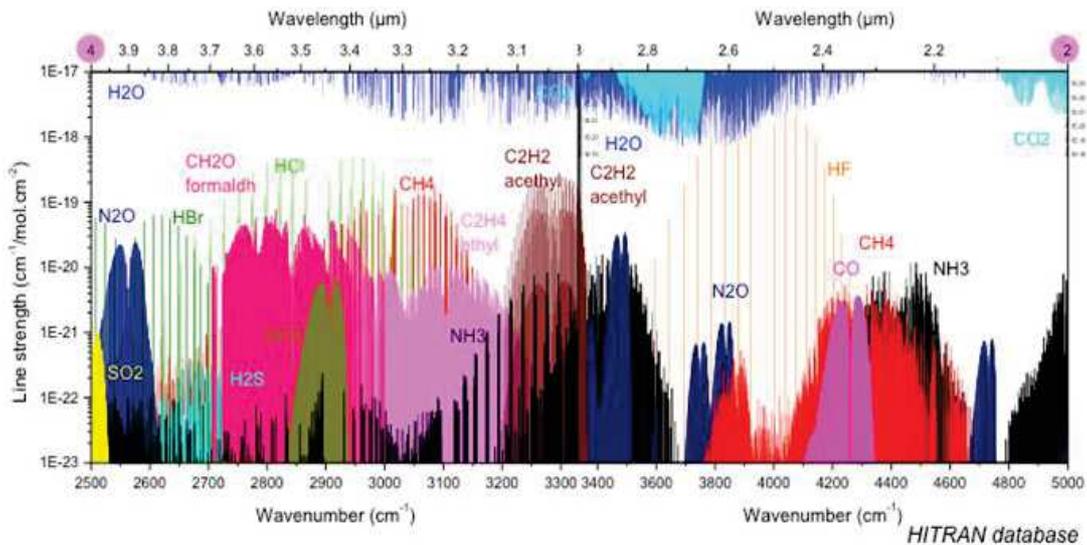


Figure A. 26 : Différentes bandes d'absorptions de gaz aux longueurs d'onde comprises entre 2 et 4 μm .

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, il existe différents types de capteurs à technologie planaire. L'objectif de cette thèse est de montrer que tous les éléments de base de ces micro-capteurs peuvent être fabriqués à base de couches minces du système Ge-Se-Te, à savoir des guides d'onde droits d'une part, mais également des guides courbes, spirales ou encore des jonctions Y ou des interféromètres de type Mach Zehnder.

II. Pourquoi des éléments de base des micro-capteurs de gaz à base des couches Ge-Se-Te ?

Comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, dans le cadre de cette thèse, notre objectif a été de réaliser des composants d'optique intégrée capables de fonctionner de 1 à 16-17 μm environ. Cette gamme spectrale est particulièrement intéressante car :

- elle inclut les longueurs d'onde des télécommunications (1,3 et 1,55 μm) si bien que les composants pourront être testés sur les bancs de caractérisation de l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES),
- elle inclut le domaine spectral allant de 2 à 5 μm où l'atmosphère est transparente et où l'on trouve la majorité des raies d'absorption des principaux gaz polluants et/ou explosifs. De plus, le prix d'achat des équipements optiques ainsi que leurs performances à l'heure actuelle restent très corrects à ces longueurs d'onde par rapport aux équipements adaptés aux plus grandes longueurs d'onde,
- elle comprend également toutes les bandes d'absorption du CO_2 (2,7 ; 4,26 et 13-16 μm).

Les matériaux de base de ces éléments d'optique intégrée doivent donc être transparents dans cette gamme spectrale. Les paragraphes suivants sont destinés à faire l'inventaire des matériaux répondant à ce critère mais également à d'autres critères importants et à justifier notre choix des verres chalcogénures du système ternaire Ge-Se-Te.

II.1. Cahier des charges des matériaux pour l'optique intégrée IR

Pour ce projet, plusieurs critères sont à prendre en compte. Tout d'abord, le matériau doit être transparent de 1 μm jusqu'au 16-17 μm comme nous l'avons expliqué précédemment.

Les pertes optiques du matériau sont également importantes à considérer. Elles doivent être les plus faibles possibles afin d'obtenir le meilleur rendement optique.

Les stabilités thermique, chimique et mécanique du matériau, son homogénéité et sa toxicité sont aussi des critères cruciaux. On évitera si possible par exemple l'utilisation des

éléments toxiques comme le plomb, l'arsenic ... La recyclabilité du matériau est également importante lorsque des métaux rares sont utilisés. En effet, d'après un rapport récent de la Commission Innovation installée par le Président de la République en avril 2013 [43], l'une des sept premières ambitions en matière d'innovation en France est de recycler les matériaux à cause de la raréfaction et du renchérissement des métaux, ainsi que la protection de l'environnement.

Il faut tenir compte aussi de la température limite d'utilisation du matériau. Une plage de température de fonctionnement large permet de couvrir un vaste domaine d'applications.

Il est important également de tenir compte de la valeur de l'indice de réfraction : il faut que sa valeur soit la plus proche possible de celle des fibres optiques utilisées pour le couplage afin de diminuer les pertes de couplage. En effet, lors du couplage de la fibre optique avec les guides, il y a des réflexions de Fresnel, définies par :

$$r_{TE} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{Eq. A. 23})$$

où n_1 est l'indice de nos matériaux et n_2 est l'indice de la fibre à la longueur d'onde de fonctionnement. D'après cette **Equation A. 23**, plus la différence de n_1 et n_2 est importante, plus il y aura de réflexions.

Enfin, il faut s'assurer que les structures guidantes sont réalisables à partir du matériau choisi : possibilité de déposer le matériau choisi sous forme de couches minces homogènes puis de modifier la géométrie des couches déposées.

II.2. Différents matériaux utilisés pour la réalisation des guides d'onde pour l'optique intégrée IR

Les capteurs d'optique intégrée que l'on rencontre actuellement sont essentiellement fabriqués à partir de polymères, car leur prix est accessible et qu'ils sont faciles à travailler. Cependant la fenêtre de transmission de ces matériaux est très réduite dans l'IR, et leurs températures de fonctionnement ainsi que leurs durées de vie sont limitées. Ils ne répondent donc pas au cahier des charges que nous avons défini précédemment. Les matériaux envisageables pour une application en optique infrarouge

sont essentiellement des diélectriques tels que les verres ou les semi-conducteurs qui peuvent être soit cristallins soit amorphes.

II.2.1. Les Semi-conducteurs

Le plus connu des semi-conducteurs est le silicium. Sa fenêtre de transmission s'étend de 1,5 à 8 μm . On voit déjà que cela ne satisfait pas au cahier des charges défini précédemment. Il reste à l'heure actuelle le semi-conducteur le plus utilisé aux longueurs d'onde des télécommunications, et il existe deux technologies de fabrication à base de ce matériau pour développer des guides 3D.

La première technologie est dite « Silicium sur Silice » : la couche guidante est le silicium et la couche tampon (ou le substrat) est la silice. A cause de la très forte différence d'indices entre le silicium et la silice, cette technologie convient seulement à la réalisation des guides monomodes de très petites tailles ($< 1\mu\text{m}$). Les faibles dimensions des guides induisent des pertes de couplage avec les fibres optiques à base de silice. De plus, la fenêtre spectrale du silicium est limitée entre 1,5 et 8 μm .

La seconde technologie est dite « Silice sur Silicium » : la couche guidante est en général à base de silice (par exemple $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$) et la couche tampon est la silice. Cette couche tampon SiO_2 a été créée par l'oxydation du silicium. Contrairement à la technologie « Silicium sur Silice », cette deuxième technologie présente l'avantage d'être compatible avec les fibres optiques toute silice. Par contre, sa fenêtre de transmission est limitée entre 0,2 et 4 μm à cause de la couche guidante à base de silice SiO_2 .

Dans les applications de communication par téléphone, entre satellites, ou par fibre optique, les circuits intégrés à base d'arséniure de gallium Ga-As sont fréquemment utilisés [44-46]. Ces circuits sont utilisés seulement aux longueurs d'onde des télécommunications malgré la large fenêtre de transmission de ce matériau qui s'étend de 1 à 17 μm . L'utilisation de Ga-As dans le moyen IR est limitée à cause de son coût très élevé et de la difficulté à le manipuler à cause de la toxicité de l'arsenic et de la faible température de fusion du gallium.

Les semi-conducteurs Cd-Te ou Cd-Se sont quant à eux très répandus dans la production de cellules photovoltaïques. Ils sont également intéressants pour l'optique car leur fenêtre de transparence est large. En effet, elle s'étend de 2 à 20 μm pour Cd-Te. Cependant, leur indice de réfraction n'est pas modifiable du fait de la stœchiométrie fixe de ces matériaux. Ils sont donc difficilement envisageables pour réaliser des guides d'onde où

des couches d'indices différents sont souvent nécessaires. D'autre part, le domaine de transmission de Cd-Te commence seulement à partir de 2 μm au lieu de 1 μm , ce qui ne répond pas à notre cahier des charges.

Il existe également la famille des halogénures cristallins comme Ag-Cl, Ag-Cl-Br, K-Br, Cs-Cl... Ils présentent une très grande fenêtre de transmission, jusqu'à 30 μm pour certaines compositions mais ils sont en général mous et fragiles. Ils peuvent donc être endommagés durant la réalisation des composants. De manière générale, ils sont hygroscopiques et solubles dans l'eau ce qui réduit leur durabilité. Leurs excellentes qualités optiques risquent donc d'être détériorées pendant la fabrication et l'utilisation.

En résumé, les semi-conducteurs présentent certes des avantages comme le fait de permettre une intégration monolithique, c'est-à-dire la possibilité d'intégrer plusieurs types de composants sur une même puce (optiques, optoélectroniques et électroniques), mais ils présentent de nombreux inconvénients comme le coût de la matière première élevé (pour l'arséniure de gallium par exemple) ainsi qu'une fenêtre de transmission réduite (comme pour le silicium).

D'autres types de matériaux sont donc envisagés : les verres. Ils peuvent avoir une fenêtre de transparence aussi, voire plus large dans l'IR que les semi-conducteurs et leur indice de réfraction est ajustable grâce à la flexibilité de leur composition. De plus, ils présentent une grande stabilité chimique et du fait de leur structure équivalente à un liquide figé, ils sont des matériaux homogènes dans lesquels les liaisons chimiques s'établissent sans discontinuité et dans lesquels la lumière va pouvoir se propager sans rencontrer d'obstacles.

II.2.2. Les verres

a) Les différentes familles de verres pour l'optique intégrée IR

Les verres sont omniprésents dans notre environnement avec une production mondiale de millions de tonnes par an. Grâce au développement récent des télécommunications optiques, entre autres, la recherche dans le domaine verrier est en plein essor. Les premiers guides d'onde intégrés à base de verre ont vu le jour suite aux travaux d'Izawa et al. en 1972 [47]. Ces guides d'onde avaient été obtenus par implantation ionique dans un substrat de verre, l'implantation ayant pour conséquence de créer

localement un contraste d'indices de réfraction et donc de remplir les conditions de guidage de la lumière.

Les verres présentent plusieurs avantages : ils présentent une remarquable stabilité chimique, leur synthèse est simple et ils sont faciles à mettre en forme. Il est facile d'en changer la composition et donc d'en adapter l'indice de réfraction, dès lors que l'on reste dans le domaine vitreux. De plus, ils présentent de faibles pertes optiques.

Les grandes familles de verres sont les verres oxydes, les verres halogénures ou les verres chalcogénures. Les verres oxydes sont généralement transparents jusqu'à 4 μm à cause de l'absorption des vibrations Si-O. Seuls les verres halogénures et chalcogénures sont transparents plus loin dans l'IR, jusqu'à 28 μm pour certains des verres tellurures et jusqu'à 30 μm pour certaines compositions de verres halogénures. En effet, il y a deux moyens pour étendre la fenêtre de transmission dans l'IR. Si l'on considère l'expression de la longueur d'onde d'absorption d'une liaison chimique :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\mu/k} \quad \text{(Eq. A. 24)}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, μ est la masse réduite des vibrations, et k est la constante de force de liaison, on voit que l'on peut jouer soit sur μ , soit sur k .

Première possibilité : l'utilisation des éléments plus lourds que l'oxygène tels que le soufre, le sélénium ou le tellure de la famille des chalcogènes permet d'augmenter la masse réduite μ . Dans ce cas, les vibrations des molécules deviennent très lentes et absorbent la lumière seulement très loin dans l'IR. On rappelle que dans le cas d'un vibreur comprenant deux atomes de masse m_a et m_b , l'expression de la masse réduite du système est :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \quad \text{(Eq. A. 25)}$$

Deuxième possibilité : le remplacement de l'oxygène par un élément halogène entraîne une diminution de la force de liaison k . En effet, la force des liaisons de M-X dans les verres halogénures est moins importante que celle des Si-O dans les verres oxydes. Il est à noter que M est un élément formateur et X est un élément halogène. Les verres halogénures sont par conséquent transparents très loin dans l'IR. Cependant, ils présentent des problèmes d'instabilité (dévitrification). En effet, la relative faiblesse des liaisons M-X rend ces verres hygroscopiques.

Nous allons montrer dans le paragraphe suivant que les verres chalcogénures sont par contre des verres très prometteurs pour des applications en optique intégrée infrarouge.

b) Les verres chalcogénures

Les verres de la famille des chalcogènes contiennent un ou plusieurs chalcogènes comme le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), associé (s) avec un ou plusieurs éléments du groupe IV ou V tels que le germanium (Ge), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) ou le silicium (Si). Ils se présentent sous la forme de verres de couleur transparente jaune-orange à rouge pour les verres à base de soufre et rouge à noire pour les verres à base de sélénium et de tellure. Il existe un grand nombre de systèmes vitreux à base de chalcogènes et le nombre de publications portant sur ces systèmes est en forte augmentation. Cet intérêt pour les verres chalcogénures s'explique par leurs propriétés remarquables:

- transparence dans l'infrarouge,
- propriétés non linéaires,
- facilité de mise sous forme de couches minces ou encore de fibres,
- photosensibilité,
- faibles pertes intrinsèques,
- faibles énergies de phonon,
- large gamme d'indices de réfraction (2 à 4).

Les paragraphes suivants traitent i) de leurs différentes méthodes d'élaboration et ii) de leurs différents domaines d'application.

i) Méthodes d'élaboration

Les verres chalcogénures, comme les verres oxydes, peuvent se présenter sous trois formes : massif, fibre ou couche mince.

Les principales méthodes d'élaboration des verres massifs sont la trempe classique ou l'ultra trempe en atmosphère contrôlée, exempte d'oxygène.

En ce qui concerne les fibres optiques, elles peuvent être monomodes, multimodes, à saut d'indice, à gradient d'indice ou encore micro-structurées. Leur fabrication est similaire à celle des fibres monomodes à base de silice. Il faut tout d'abord élaborer une « préforme », c'est-à-dire un barreau de verre cylindrique plein. Ce barreau est généralement obtenu par synthèse sous vide dans un tube en silice scellé afin d'éviter les contaminations par l'oxygène et l'eau. Ensuite, la préforme est placée verticalement en haut d'une tour de fibrage d'une quinzaine de mètres de hauteur. Dans le cas des verres chalcogénures, par

exemple pour les verres issus des diagrammes Ga-Ge-Te et Ge-Se-Te [28], la vitesse du tambour est de l'ordre de quelques mètres par seconde et la température du four est de l'ordre de 120°C. Pour ce qui est des fibres microstructurées, la plus connue est la méthode d'assemblage et étirage (Stack and Draw) [29, 48, 49] mais elles peuvent également être réalisées par moulage [49].

La réalisation de couches minces de verres chalcogénures utilise différentes techniques comme la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, l'évaporation thermique... Chaque technique sera détaillée dans le chapitre B.

ii) Domaines d'application

Le premier verre chalcogénure à avoir été commercialisé est le verre As_2S_3 dans les années 50, mais les verres du système Ge-As-Se font partie des verres les plus utilisés. Les domaines d'applications des verres chalcogénures se diversifient grâce à leurs différentes propriétés très attractives depuis quelques décennies. L'une de leurs propriétés intéressantes est le changement de phase (Amorphe \leftrightarrow Cristallin). Cette propriété est très étudiée ces dernières années dans les verres des systèmes Ge-Te [50-52], Ge-Te-Sb [53], Ge-Se-Te [54, 55], Ge-Sb-Se [56] ou encore Ge-As-Se [57] en vue d'une utilisation de ces matériaux pour le stockage de l'information. En effet, l'archivage des données numériques de manière pérenne devient l'un des défis du 21^{ème} siècle. Les verres chalcogénures sont également employés pour faire des commutateurs opto-électriques [58]. Ils peuvent aussi être dopés par des ions de terres rares comme Er^{3+} , Ho^{3+} ou Dy^{3+} pour faire des amplificateurs optiques [59]. Ils offrent en effet de bons rendements d'émission dans l'infrarouge moyen, ceci étant dû à leurs faibles énergies de phonons en comparaison de celles des verres fluorés ou oxydes. Le fort potentiel en optique non linéaire est également démontré pour les verres chalcogénures à base des systèmes As-S-Se, As-S ou Ge-Se-Te grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire [57, 60-64]. L'effet Kerr optique dans les verres chalcogénures est en effet cent fois plus important que dans les verres silicates. De plus, les verres chalcogénures sont actuellement envisagés pour l'interférométrie spatiale [65-69], les capteurs biologiques [13, 70, 71] ou pour la métrologie d'environnement [72-76]. Les principaux développements ont conduit jusqu'à la commercialisation d'objets, tels que des lentilles (lentilles de GASIR de Umicore), ou des caméras infrarouges (THALES) [77, 78]. La société BMW a proposé des caméras IR à base de matériaux chalcogénures pour

assistance à la conduite automobile de nuit, par temps de brouillard ou par visibilité réduite dans les voitures haut de gamme. Les verres chalcogénures sont également utilisés dans les CD réinscriptibles ou DVD (C-RAM : Chalcogénure - Random Access Memory) qui sont commercialisés. Le **Tableau A. 2** donne un aperçu de différents systèmes chalcogénures utilisés ou envisagés pour l'optique intégrée infrarouge. La liste présentée est loin d'être exhaustive. Il s'agit essentiellement de présenter les systèmes les plus étudiés. Dans chaque cas, les applications visées et la technologie utilisée pour fabriquer les composants sont indiquées. Les différentes technologies citées seront détaillées dans les paragraphes suivants, dont l'objectif est de justifier non seulement notre choix du système Ge-Se-Te, mais aussi celui de la technologie « empilement et gravure de couches » pour la réalisation de guides d'onde, destinés à être les briques de base de micro-capteurs IR.

Système étudié	application	Technologie	Réf
As-S	Commutateur optique	Empilement et Gravure	[57]
	Capteur	Micro-moulage par capillaire Micro-moulage par transfert	[79]
	Réseau de bragg pour filtrage de longueur d'onde pour le laser de Raman	Masque	[80]
	Guides d'onde en général	Photoinscription	[81]
	Non précisé	Empilement et Gravure	[82]
Ge-S	Circuit optique en général	Empilement et Gravure	[83]
As-S-Se	Commutateur optique	Empilement et Gravure	[57]
	Circuit optique en général	Photoinscription	[84]
Ge-As-Se	Commutateur optique	Empilement et Gravure	[57]
	Capteur	Empilement et Gravure	[85]
	Circuit optique en général	Thermomoulage	[86]
Ge-As-Se-Te	Circuit optique en général	Thermomoulage	[87]
Se-Ge-Sb	Non précisé	Empilement et Gravure	[88]
	Télécommunication	Empilement et Gravure	[89]
	Capteur	Empilement et Gravure	[90]
Te-As-Se	Interférométrie spatiale	Empilement et Gravure	[91, 92]
Ge-Te	Interférométrie spatiale	Empilement et Gravure	[69, 93]
Ga-Ge-Sb-S	Communication optique ou capteur	Empilement et Gravure	[94]

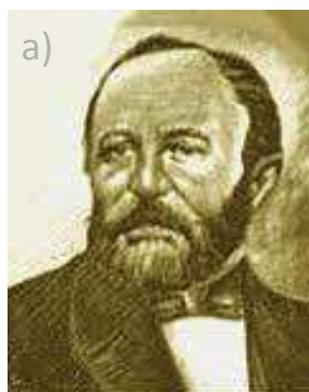
Tableau A. 2 : Principaux systèmes chalcogénures pour l'optique intégrée IR.

II.3. Les verres du système ternaire Ge-Se-Te

Parmi les matériaux chalcogénures qui peuvent être utilisés pour le développement des composants d'optique intégrée IR, les verres Ge-Se-Te sont particulièrement attractifs, comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants.

II.3.1. Présentation générale du sélénium et du tellure, éléments chalcogènes de base des verres du système Ge-Se-Te

Nous rappelons que le sélénium et le tellure appartiennent à la famille des chalcogènes. Le sélénium occupe la 34^{ème} place et le tellure, quant à lui, occupe la 52^{ème} place du tableau de Mendeleïev. Le tellure a été découvert en 1782 par Franz Joseph Müller von Reichenstein (**Figure A. 27a**) dans les minerais d'or de Transylvanie. Son nom lui a été donné en référence à Tellus, la déesse romaine de la Terre. Le sélénium a été découvert peu de temps après en 1817 par Jöns Jakob Berzelius (**Figure A. 27b**). Son nom a été choisi en référence à la déesse grecque de la lune, Séléné, afin de souligner la ressemblance entre ces deux éléments (le tellure et le sélénium) toujours liés dans les minerais, comme le sont la Terre et la Lune.



Franz Joseph Müller von Reichenstein
(1740-1825)



Jöns Jakob Berzelius
(1779-1848)

Figure A. 27 : a) Franz Joseph Müller von Reichenstein, à l'origine de la découverte du tellure et b) Jöns Jakob Berzelius, ayant découvert le sélénium.

Le sélénium et le tellure se présentent sous forme de solides gris métallique et gris argenté, respectivement (**Figure A. 28**).

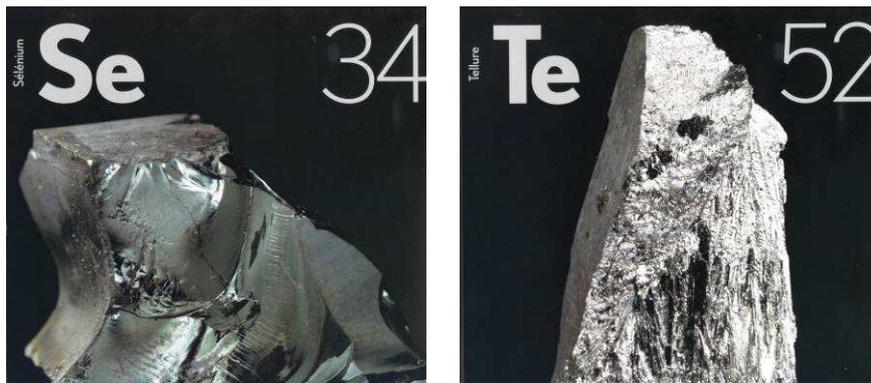


Figure A. 28 : Sélénium et tellure.

Le sélénium est un semi-conducteur sensible à la lumière : sa conductivité électrique augmente jusqu'à 200 fois en fonction de l'intensité de l'éclairage. Il est utilisé depuis 2007 pour fabriquer des cellules photovoltaïques (couches minces CIGS : Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium). Comme le sélénium, le tellure est également un semi-conducteur, utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques (Cd-Te) mais sa conductivité électrique augmente moins lorsqu'il est exposé à la lumière. Les propriétés chimiques du sélénium sont intermédiaires entre celles du soufre et du tellure. Le tellure, bien que proche du sélénium, est plus basique, plus métallique et plus fortement amphotérique car il a un nombre atomique important. Le tellure est un métalloïde (qui n'est classé ni dans les métaux ni dans les non-métaux) alors que le sélénium (comme le soufre) est classé dans les non métaux. Leurs propriétés générales sont données dans le **Tableau A. 3**. Ces éléments sont relativement rares. En effet, l'abondance moyenne du sélénium dans la croûte terrestre est seulement de 50 ppb et elle est encore plus faible pour le tellure (1 ppb) comme le montre le **Tableau A. 3**. Leur production est quasiment entièrement réalisée à partir des boues d'électroraffinage du cuivre. Leur recyclage est par ailleurs primordial. Celui du sélénium est déjà effectué dans la filière électronique et les panneaux solaires photovoltaïques à base de sélénium et de tellure sont maintenant recyclés à la fin de leur vie.

	Se	Te
Z	34	52
Configuration électronique	4s ² 4p ⁴	5s ² 5p ⁴
Rayon de covalence (nm)	0,202	0,222
Rayon atomique (pm)	115	140
Masse molaire (g/mol)	78.96	127.60
Densité	4,81	6,24
Point de fusion (°C)	217	449.5
Point d'ébullition (°C)	685	988
Abondance moyenne dans la croûte terrestre (ppb)	50 (50 mg/t)	1 (1mg/t)

Tableau A. 3 : Principales propriétés du tellure et du sélénium.

II.3.2. Verres chalcogénures du système ternaire Ge-Se-Te

La structure cristalline du tellure et du sélénium est de type hexagonal et se présente sous forme de chaînes hélicoïdales Te_n et Se_n. La coordinence du Te et du Se est le plus couramment de 2. La structure du réseau vitreux est monodimensionnelle et les propriétés mécaniques des verres binaires Se-Te restent médiocres. Le germanium, de structure cubique, permet en tant qu'élément tétravalent, d'accroître la dimensionnalité ainsi que la rigidité du réseau, et améliore donc les propriétés mécaniques et thermiques. Pour le sélénium et le germanium, la structure est déterminée par les liaisons à caractère covalent prédominant. L'une des premières publications sur le système Ge-Se-Te date de juin 1967 dans le journal of Physics and Chemistry of Solids [95]. Le but des chercheurs était d'élargir la gamme des semi-conducteurs. Pour cela, ils ont étudié les cristaux GeSe_{0,75}Te_{0,25}. Ceux-ci étaient obtenus par un procédé de transport de vapeur en présence d'iode. Les auteurs se sont intéressés aux propriétés électriques et optiques de ces cristaux. Ensuite, quelques chercheurs ont continué à étudier ce nouveau matériau par différentes méthodes de synthèse. Leur but était alors d'obtenir un matériau vitreux. Pendant longtemps, seules les

propriétés thermiques et électriques ont intéressé les chercheurs. Ce n'est qu'avec l'intérêt croissant du stockage de l'information que ce matériau a été envisagé pour ses propriétés de changement de phase déjà largement étudiées dans le système Ge-Sb-Te [55, 96-100]. Ses propriétés optiques non linéaires ont aussi fait l'objet d'études. En effet, l'effet Kerr optique dans un verre massif $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ est une centaine de fois plus important que celui observé dans la silice [61]. Enfin, sa transparence dans l'IR a suscité l'intérêt des chercheurs, d'où son utilisation sous forme de fibre optique pour la détection de gaz CO_2 par exemple [65, 101].

Cette propriété de transparence dans l'IR a bien évidemment été l'un des critères qui a orienté notre choix de système Ge-Se-Te pour réaliser les briques de bases des micro-capteurs de gaz. L'autre critère qui a suscité ce choix, est le fait que l'équipe avait une expérience importante dans la réalisation de guides d'onde à base de couches du système binaire Ge-Te. Il est apparu relativement facile de transférer la technologie au système Ge-Se-Te. L'ajout de Se au système Ge-Te a enfin plusieurs avantages. Tout d'abord, la masse molaire du sélénium étant plus faible que celle du tellure, l'ajout de Se dans Ge-Te doit permettre de déplacer le gap optique vers le visible/proche IR. Les couches Ge-Te étudiées dans l'équipe étant transparentes de 4 à 20 μm , on peut donc espérer trouver une gamme de compositions Ge-Se-Te qui soient transparentes de 1 à 17 μm . L'ajout de Se au système Ge-Te doit aussi permettre de diminuer l'indice de réfraction de la couche. Le couplage avec les fibres optiques d'injection devrait être facilité et la différence d'indices avec le milieu environnant s'en trouvera diminuée. Enfin, le sélénium est garant d'une augmentation de la stabilité envers la cristallisation. En effet, les verres tellurures sont très difficiles à vitrifier. De plus, ils ont de mauvaises propriétés thermiques. L'ajout de sélénium permet de faciliter la vitrification car à l'état liquide, le sélénium est un fluide visqueux où subsistent les chaînes polymériques : il se révèle être un excellent vitrificateur.

II.4. Les principales méthodes de fabrication des guides d'onde chalcogénures

Depuis ces dernières années, les verres chalcogénures sont devenus très prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques en raison de leurs propriétés uniques, telles que : une large gamme de transparence dans l'infrarouge, une faible énergie de phonons, des

propriétés de changement de phase ou encore des propriétés optiques non-linéaires remarquables, comme nous avons pu le voir dans les parties précédentes.

Pour réaliser des guides d'onde à base de ces matériaux, différentes méthodes sont employées dans la littérature, comme la photoinscription, l'implantation ionique, le dopage à l'argent, le thermomoulage, et enfin l'empilement et la gravure de couches. Nous allons détailler brièvement chaque méthode dans les paragraphes suivants.

II.4.1. La photoinscription

Les verres chalcogénures ont une structure flexible due à une faible coordination, ce qui les rend photo-sensibles. Les changements photo-induits des propriétés optiques (changement d'indice de réfraction, de gap) de ces verres sont à la base de la réalisation de guides d'onde par photoinscription. Les modifications optiques induites par la lumière au voisinage du gap ont été étudiées dans de nombreux systèmes ($As_{24}S_{38}Se_{38}$ [84] et As_2S_3 [81, 84, 102, 103], $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$ [104], $Ge_{10}As_{40}S_{25}Se_{25}$ [105]). Il est à noter que les systèmes à base de S ou de Se ont été plus étudiés que ceux de Te, celui-ci étant moins photosensible que les deux autres éléments chalcogènes. Le principe de la photoinscription est illustré sur la **Figure A. 29** : sous l'effet d'une illumination à une longueur d'onde appropriée (à partir d'une source laser), l'indice de réfraction de la couche se voit augmenter. L'amplitude du changement de l'indice (Δn) dépend du temps d'exposition aux radiations. Le principe est donc extrêmement simple et permet de créer des géométries complexes (courbes, spirales, etc) puisqu'il suffit de programmer le déplacement du laser à la surface de la couche.

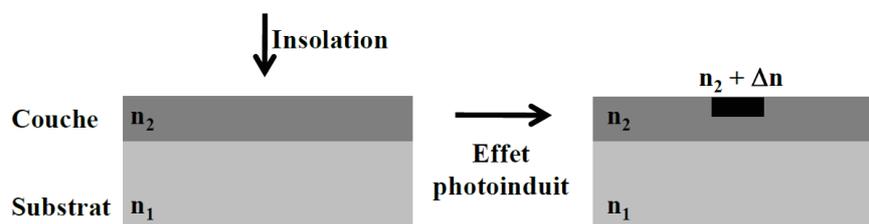


Figure A. 29 : Principe de la photoinscription.

Il peut permettre des gradients d'indice exploitables pour certaines applications comme pour la réalisation de lentilles à gradient d'indice (GRIN). En revanche, la

photoinscription présente certains inconvénients comme le manque de résolution latérale, la stabilité dans le temps (changements réversibles), une amplitude limitée et un contrôle difficile de la variation d'indice. Il a quand même été utilisé pour créer des guides d'onde, par exemple dans le système As_2S_3 avec l'obtention de structures dont les pertes sont relativement faibles ($\sim 0,5 \text{ dB.cm}^{-1}$) [106] ; ou encore avec des couches $Ge_{10}As_{40}S_{25}Se_{25}$ avec l'obtention de pertes inférieures à $0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ [105].

Nous pouvons citer également que des pertes optiques de $0,9 \text{ dB.cm}^{-1}$ et de 2 dB.cm^{-1} à $\lambda = 1300 \text{ nm}$ ont été obtenues après irradiation par un laser argon à 514 nm des couches As_2S_3 et $As_{24}S_{38}Se_{38}$, respectivement.

II.4.2. Le dopage à l'argent

Une des méthodes simples qui consiste à augmenter l'indice de réfraction localement, est le dopage de la couche avec de l'argent (**Figure A. 30**). La diffusion de l'argent peut être activée thermiquement [107] ou par illumination grâce à un laser [108, 109]. Mais l'inconvénient de cette technique est la difficulté de contrôler la profondeur de la diffusion de l'argent et la différence d'indices obtenue.

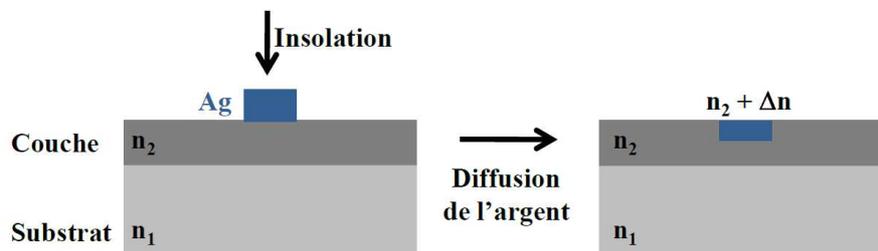


Figure A. 30 : Principe du photodopage à l'argent.

On peut citer parmi les différents travaux exploitant cette méthode, ceux de Fick et al. [107] à l'IMEP de Grenoble. Leur méthode consiste à graver une couche d'argent déposée sur un substrat (lame de microscope), puis à la recouvrir d'une couche mince chalcogénure. L'échantillon est ensuite recuit pour permettre la diffusion de l'argent. L'augmentation de l'indice de réfraction peut atteindre $\Delta n = 0,4$ selon la proportion d'argent.

II.4.3. L'implantation ionique

L'implantation ionique est une autre technique permettant de réaliser des guides d'onde [110]. Elle consiste à implanter des ions dans un matériau afin de changer ses propriétés notamment optiques (augmentation de l'indice de réfraction) (**Figure A. 31**). La profondeur de pénétration des ions dépend de la nature du matériau implanté, de la nature des ions et de l'énergie d'accélération (variant de quelques keV à quelques MeV). L'utilisation de cette méthode est limitée à de faibles changements d'indices et nécessite un accélérateur de Van de Graaff.

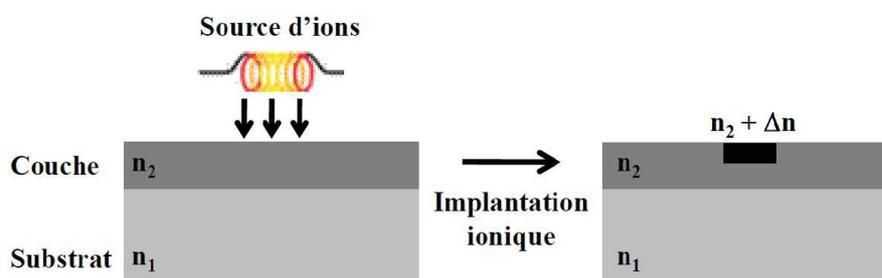


Figure A. 31 : Principe de l'implantation ionique.

Les travaux les plus récents portant sur la fabrication de guide à base des verres chalcogénures obtenues par cette technique ont été menés par Lin Zhang et al. [111]. Ceux-ci ont réalisé des guides planaires en implantant des ions de carbone dans les verres massiques $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_5(\text{In}_2\text{S}_3)_{15}$.

II.4.4. Le thermo-moulage

Les techniques décrites précédemment consistent toutes les trois en une modification locale de l'indice de réfraction (soit par illumination, par dopage ou implantation d'ions). Le thermomoulage quant à lui consiste à modifier la géométrie de la couche de cœur dans laquelle sera confinée la lumière. Cette modification de la géométrie s'effectue par pressage de la couche préalablement chauffée au-dessus de sa température de ramollissement, en utilisant un outil microstructuré (moule de géométrie approprié) (**Figure A. 32**). Cette technique s'avère être prometteuse pour la réalisation de composants d'optique intégrée.

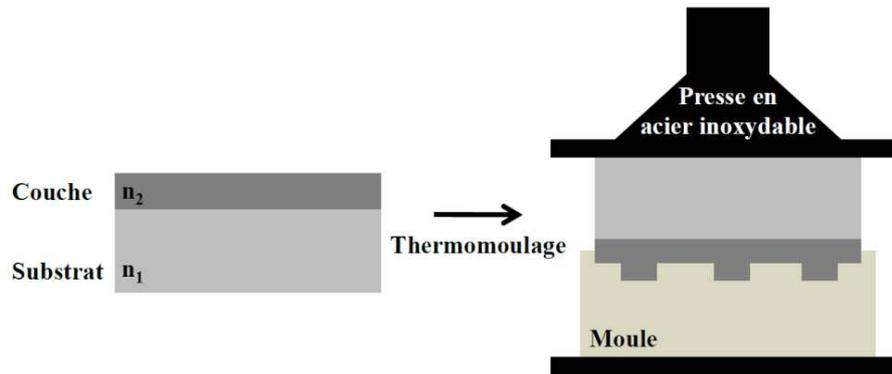


Figure A. 32 : Principe du thermomoulage.

Cette méthode a tout d'abord été utilisée pour les polymères thermoplastiques car leur température de ramollissement est en général plus faible, mais a récemment été envisagée pour les verres chalcogénures.

Des premiers travaux ont été réalisés sur les systèmes tels que Ge-As-Se ou Ge-As-Se-Te ou As-S par exemple [86, 87, 112]. Les guides d'onde obtenus par thermomoulage d'une couche $As_{40}Se_{60}$ déposée sur un substrat $Ge_{17}As_{18}Se_{65}$ ont par exemple donné lieu à des pertes optiques d'environ $0,8 \text{ dB.cm}^{-1}$ à $1,55 \mu\text{m}$ [112].

Il existe des techniques dérivées du thermomoulage comme le micro-moulage dans un capillaire ou le moulage par micro transfert, proposés récemment par C. Tsay et al. [79]. Des guides d'onde à base de couches As_2S_3 déposées sur $LiNbO_3$ ont par exemple été réalisés par ce biais, leurs pertes optiques ayant été estimées à $4,52 \text{ dB.cm}^{-1}$ à la longueur d'onde de $5 \mu\text{m}$.

II.4.5. L'empilement et la gravure de couches

Cette technique consiste à déposer une ou plusieurs couches de verres chalcogénures sur un substrat. La couche guidante (ou la couche de cœur) est ensuite gravée pour obtenir un confinement bidimensionnel de la lumière. Un superstrat peut éventuellement être déposé suivant les propriétés recherchées. La **Figure A. 33** montre les principales étapes de cette technique.

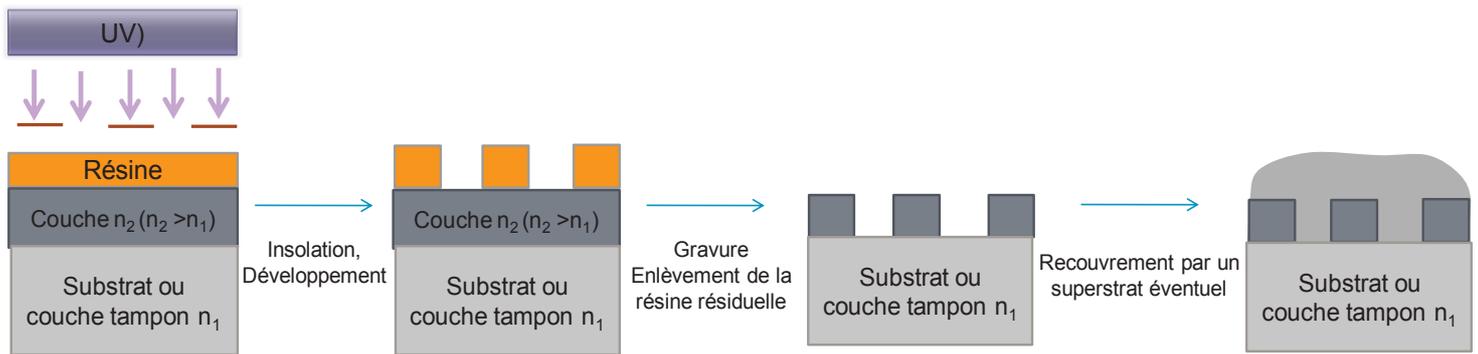


Figure A. 33 : Fabrication de guides d'onde par la technologie d'empilement et gravure.

Jusqu'au début des années 2000, cette technique était encore très peu utilisée pour fabriquer des guides d'onde à base de couches chalcogénures et l'on ne trouvait que quelques papiers [84, 113].

Mais depuis 15 ans environ, le nombre de travaux utilisant cette méthode ne cesse d'augmenter. Cette technique est en effet facile à mettre en œuvre et est compatible avec les méthodes de la lithographie microélectronique. Elle permet une grande latitude au niveau du Δn qui ne dépend que des matériaux utilisés (couche de cœur et couche inférieure ou substrat). Parmi les différents travaux, on peut citer ceux de Ruan et al. [57], portant sur les systèmes As-S-Se, Ge-As-Se, As-S, ceux de Wei Zhang et al. qui ont réalisé avec succès des guides chargés ou rubans à base des couches Ge-Sb-Se [88] ou encore ceux de Jun Li et al. [89]. Cette technique a été largement exploitée dans l'équipe pour (i) la fabrication des guides d'onde de type ARROW (AntiResonnant Reflective Optical Waveguides) à partir des verres chalcogénures des systèmes Ge-As-Se et Ge-Sb-Se [114] ; (ii) la réalisation de guides d'ondes chargés constitués d'une couche $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ déposée sur un substrat commercial As_2Se_3 [91] mais aussi (iii) pour la fabrication de guides d'ondes chargés constitués d'une couche Te-Ge déposée sur un substrat Te-Ge-Ga [69, 93, 115, 116].

II.5. La méthode de fabrication de guides d'onde retenue pour le projet et le type de guides d'onde choisi

II.5.1. Méthode de fabrication de guides retenue

Les différentes techniques pour fabriquer des guides d'onde à base de couches chalcogénures présentent toutes des avantages et des inconvénients. Notre choix s'est porté sur l'empilement et la gravure des couches car cette méthode offre la possibilité de choisir une différence d'indices Δn très flexible et donc de fabriquer des guides d'onde avec des designs très variables. Le thermomoulage aurait pu être une alternative, mais cette technique est beaucoup moins mature et n'a jamais été étudiée à Montpellier. Par ailleurs, la technique par empilement et gravure permet de bénéficier de toutes les technologies de lithographie utilisées en microélectronique (photolithographie classique mais aussi lithographie laser par exemple), et donc de fabriquer des guides d'onde à géométrie variable. Elle permet enfin, en jouant sur la nature des couches empilées, de travailler sur différents niveaux (compacité, multi-matériaux).

II.5.2. Le type de guide d'onde retenu (RIB)

Les guides d'onde fabriqués par empilement et gravure sont des guides d'onde à saut d'indice. En fonction de la géométrie du cœur du guide, ils peuvent être soit plans soit canaux. Ils sont par ailleurs dits enterrés lorsque le cœur du guide est recouvert d'un matériau (le superstrat). L'architecture des guides d'onde peut donc être variée. Quelques exemples sont illustrés sur la **Figure A. 34** : ceux d'un guide planaire (**a** et **a'**), ceux d'un guide canal chargé (**b** et **b'**) et ceux d'un guide canal enterré (**c** et **c'**). Il est à noter que pour les structures des figures **a**, **b** et **c**, les substrats utilisés pourraient être un wafer de silicium [57, 89], un substrat SiO_2 [85, 88] ou du CaF_2 [90]. Ceux-ci nécessitent généralement le dépôt d'une couche intermédiaire, dite couche tampon, avant celui de la couche guidante, afin notamment de respecter $n_{\text{couche guidante}} > n_{\text{milieu inférieur}}$. L'intérêt d'utiliser un substrat en verre chalcogénure, tel que présenté dans les figures **a'**, **b'** et **c'** [68, 69, 93, 117, 118], est de s'affranchir du dépôt de cette couche tampon.

On remarque que dans le cas des guides chargés (RIB), la couche de cœur est partiellement gravée tandis que dans le cas des guides enterrés (STRIP), la couche de cœur

est totalement gravée et recouverte d'un superstrat de même indice que le substrat (ou que la couche inférieure).

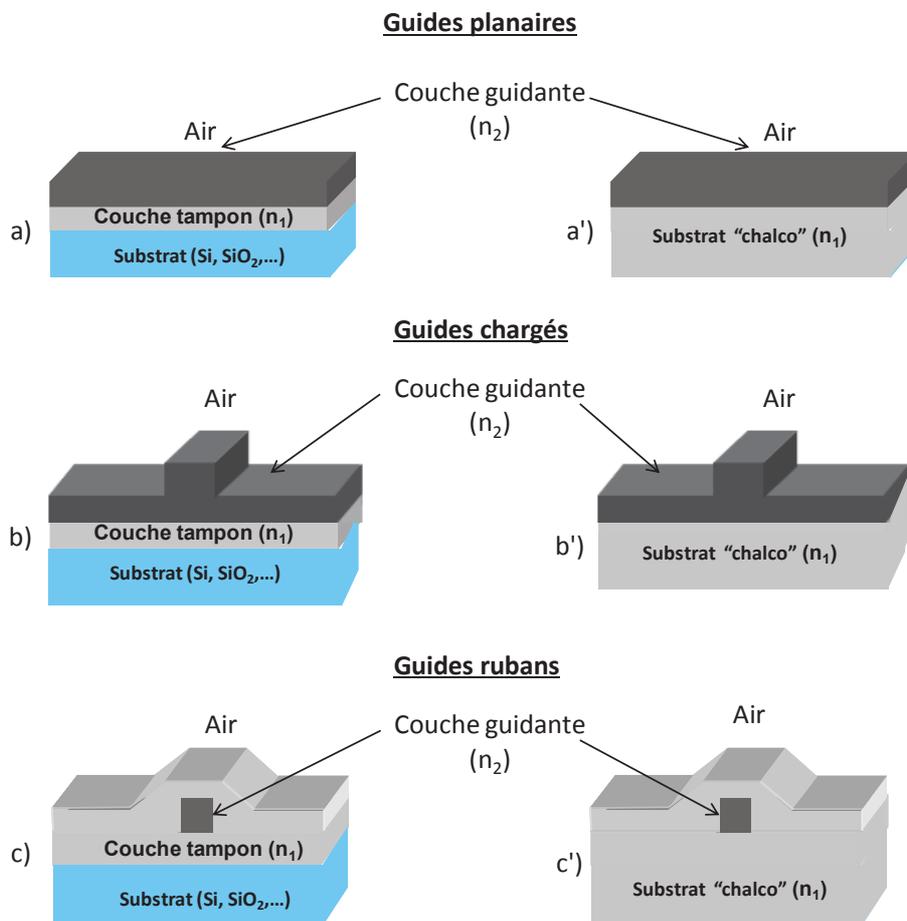


Figure A. 34 : Schémas types des guides planaires (a et a'), guides chargés (b et b') et guides d'onde rubans (c et c') à base de couches minces chalcogénures. Pour chaque schéma la couche guidante (ou cœur) d'indice de réfraction n_2 (avec $n_2 > n_1$) est représentée en gris foncé. Dans le cas des guides chargés (b et b'), elle est partiellement gravée en profondeur. Dans le cas des guides rubans (c et c'), elle est gravée entièrement et couverte par un superstrat.

La sélection d'une architecture dépend principalement de l'application visée. Dans le cadre de ce travail, l'objectif est de développer les briques de base d'un micro-capteur de gaz fonctionnant par absorption via le champ évanescent. Celui-ci doit donc être « en contact » direct avec le milieu environnant. Cela exclut les guides enterrés (et donc recouverts par un superstrat), au moins dans la partie active des composants. De plus, la taille des guides d'onde enterrés est en général très petite. Les guides d'onde planaires ne présentent guère d'intérêt pour ce type d'application, des motifs étant indispensables

(jonction Y pour avoir un signal de référence par exemple, spirales pour augmenter le chemin optique et donc la zone de sensibilité de gaz, etc...). Les guides chargés se sont donc révélés être le meilleur choix. Comme il l'est spécifié dans la **Figure A. 34**, la couche guidante (ou de cœur) peut être déposée directement sur un substrat (si le Δn est compatible) ou bien sur une couche intermédiaire, appelée couche tampon. C'est alors la différence d'indices entre la couche de cœur et la couche tampon qui sera à prendre en compte. Il est à noter que différents substrats sont utilisés pour la fabrication de guides d'onde à base des couches chalcogénures. Quelques uns de ces substrats sont présentés dans le **Tableau A. 4**.

Type de substrat	Fenêtre de transmission	Indice de réfraction à 1,55 μm	Référence
Verre SiO_2	0,2-3,7	1,47	[88] Ge-Sb-Se [40] Ge-As-Se [85] Ge-As-Se
Si	1,5-8	3,47	[57] As-S [89] Ge-Sb-Se
MgF_2	0,11-7,5	1,3774	[85] Ge-As-Se
CaF_2	0,11-12	1,4338	[90] Ge-Sb-Se
LiNbO_3	0,370-5,2	2,286 à 623,8 μm	[79] As-S
As_2S_3	0,5-10	2,45	[119] Te-As-Se
Te-Ge-Ga	2-20	3,399 à 10,6 μm	[69, 115] Te-Ge

Tableau A. 4 : Différents substrats utilisés pour réaliser des micro-composants optiques à base des couches chalcogénures.

Dans l'équipe, de nombreux travaux ont été effectués en choisissant un verre chalcogénure en tant que substrat (As_2S_3 , As_2Se_3 et $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$). Comme dit plus haut dans le texte, cela a permis d'être dispensé du dépôt d'une couche tampon. En revanche, cela a posé le problème de la préparation des faces d'entrée et de sortie des guides. En effet, ces matériaux étant des verres, seul le polissage peut être utilisé. Pour ce travail de thèse, notre choix s'est donc orienté vers le substrat le plus le classiquement utilisé en microélectronique, qui permettra de préparer les faces par une étape de clivage : le silicium. Celui-ci présente en outre d'autres avantages :

- Une possibilité d'intégrer plusieurs fonctions sur un même support grâce à la grande dimension du silicium. La taille des wafers est actuellement de 300 mm. Les fabricants de wafer prévoient un diamètre de 621 mm en 2021. L'avantage d'un diamètre plus important est de pouvoir graver un plus grand nombre de puces sur une même wafer en une seule fois et donc de diminuer les coûts de production. Les technologies silicium sont adaptées à la production de masse, ce qui diminue le coût de fabrication à l'unité.
- Une intégration monolithique est envisageable.

Conclusion

Nous avons tout d'abord montré l'intérêt des capteurs de gaz basés sur l'optique dans le domaine moyen infrarouge (MIR), domaine où se situent la grande majorité des bandes d'absorption des gaz polluants et/ou explosifs. Nous avons ensuite démontré tout l'intérêt des micro-capteurs de gaz basés sur l'optique intégrée, qui offrent par exemple la possibilité de miniaturisation, et d'intégration de plusieurs fonctions sur un même système. Nous avons également présenté les différents éléments de base nécessaires à la réalisation des micro-capteurs, tels que les spirales, les jonctions Y, les interféromètres de Mach Zehnder, les réseaux de Bragg, les résonateurs, ...

Nous avons ensuite justifié notre choix de matériaux pour la réalisation de ces micro-composants. En vue de développer un micro-capteur optique fonctionnant dans le MIR pour la métrologie de l'environnement, plusieurs critères doivent être pris en compte tels que le recyclage, les nouvelles lois sur l'utilisation des produits chimiques, les équipements existants ou potentiels dans cette gamme spectrale MIR. Le matériau retenu doit par ailleurs répondre à d'autres critères comme : une large gamme de transmission, un faible indice de réfraction, de bonnes stabilités thermique et optique, de faibles pertes optiques, une facilité de mise en œuvre... Parmi tous les matériaux évoqués, les matériaux chalcogénures et plus particulièrement les verres du système ternaire Ge-Se-Te nous sont apparus comme les plus adaptés pour la réalisation des micro-capteurs de gaz.

Après avoir décrit toutes les technologies possibles pour réaliser des guides d'onde à base de couches chalcogénures, nous avons justifié notre choix de la méthode d'empilement

et de gravure des couches. Cette méthode consiste à déposer une ou plusieurs couches sur un substrat, choisis de sorte à obtenir une différence d'indices de réfraction autorisant un guidage monomode. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler avec des substrats silicium, substrats classiquement utilisés en microélectronique et permettant un clivage des faces d'entrée et de sortie des guides d'onde. En choisissant ce substrat de fort indice, il est nécessaire de déposer une couche tampon avant de déposer la couche de cœur afin de satisfaire les conditions de guidage de la lumière. Nous avons finalement justifié notre choix du design des micro-composants de type RIB. Cette structure impose une gravure partielle de la couche de cœur et l'absence de superstrat afin que la lumière puisse interagir directement avec le gaz via le champ évanescent. Ce type de structure permet également un large choix de création de motifs en vue de réaliser un micro-capteur de gaz.

- [1] P. MENINI, Du Capteur de Gaz à Oxydes Métalliques vers les Nez Electroniques sans Fil, in: l'Université Paul Sabatier, l'Université Paul Sabatier, 2011.
- [2] O. Valley, Rapport activité 2004, in, 2004.
- [3] A. VICET, Détection haute sensibilité de polluants par mesures optiques résonantes dans l'infrarouge, in, Montpellier, 2013.
- [4] C.-L. Yao, S.-L. Lee, Y.-J. Hung, Y.-T. Pan, J.-L. Jeng, H.-C. Wang, Novel tunable laser sources with 1.5 μm and 1.57 μm cascaded DFB reflectors for in situ gas monitoring applications, *Sensors and Actuators B*, 140 (2009) 371–377.
- [5] A. Hangauer, J. Chen, R. Strzoda, M. Ortsiefer, M.-C. Amann, Wavelength modulation spectroscopy with a widely tunable InP-based 2.3 μm vertical-cavity surface-emitting laser, *Optics Letters*, 33 (2008) 1566.
- [6] R. Jiménez, M. Taslakov, V. Simeonov, B. Calpini, F. Jeanneret, D. Hofstetter, M. Beck, J. Faist, H.V.D. Bergh, Ozone detection by differential absorption spectroscopy at ambient pressure with a 9.6 μm pulsed quantum-cascade laser, *Appl. Phys. B*, (2003).
- [7] C. Bergaud, M. Bouvet, C. Dejous, I. Dufour, P. Fabry, L. Fadel, J.-P. Goure, N. Jaffrezic, D. Jamois, E. Llobet, C. Lucat, C. Martelet, F. Ménil, P. Mielle, A. Pauly, C. Pellet, C. Pijolat, D. Rebière, P. Tardy, P. Temple-Boyer, A. Tetelin, C. Zimmermann, *Microcapteurs de gaz*, Lavoisier ed., Hermes Science, 2008.
- [8] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.-L. Doualan, T.D. S. Guy, A. Boutarfaia, J.L. Adam, Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, *Journal of Fluorine Chemistry*, 134 (2012) 18-23.
- [9] A. Tervonen, B.R. West, S. Honkanen, Ion-exchanged glass waveguide technology: a review, *Optical Engineering*, 50 (2011) 071107.
- [10] J.E. Broquin, Ion-exchanged integrated devices, *Proceedings of SPIE*, 4277 (2001) 105.
- [11] B.E.A. Sale, M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, 2007.
- [12] N.J. Harrick, *Internal reflection Spectroscopy*, 1967.
- [13] P. Lucas, M.A. Solis, D.L. Coq, C. Juncker, M.R. Riley, J. Collier, D.E. Boesewetter, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 119 (2006) 355-362.
- [14] B. Bureau, X.H. Zhang, F. Smektala, J.L. Adam, J. Troles, H.L. Ma, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, P. Lucas, D.L. Coq, M.R. Riley, J.H. Simmons, in: *Recent advances in chalcogenide*

glasses, 10th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS), 2003, pp. 276-283.

[15] P. Ferdinand, Capteurs à fibres optiques et réseaux associés, 1992.

[16] M.A. Butler, Fiber optic Sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit, *J. Electrochem.Soc.*, 138 (1991) 46–47.

[17] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, M. Clément, Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications, *Sensors and Actuators B* 67 (2000) 57–67.

[18] M. Alexandre, P. Corredera, M.L. Hernanz, J. Gutierrez-Montrea, Development of fiber optic hydrogen Sensor for testing nuclear waste repositories, *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 113–120.

[19] C. Ronot, M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, T. Pichery, Detection of chemical vapors with a specifically coated optical-fibre sensor, *Sensors and Actuators B*, 1 (1993) 375-381.

[20] M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, A simple intrinsic optical-fibre chemical sensor, *Sensors and Actuators B*, 8 (1992) 161-166.

[21] S. Sekimoto, H. Nakagawa, S. Okazaki, K. Fukuda, S. Asakura, T. Shigemori, S. Takahashi, a fibre-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) 142-145.

[22] J. Villatoro, D. Monzon-Hernandez, Fast detection of hydrogen with nano tapers fibre coated with ultra thin palladium layers, *Sensors and Actuators B*, 13 (2005) 5087-5092.

[23] L.-M. J. Villatoro, D. Monzon-Hernandez, , Optical fibre hydrogen sensor for concentrations below the lower explosive limit, *Sensors and Actuators B*, 110 (2005) 23-27.

[24] M.L. Anne, Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques, in: Thèse de l'Université de Rennes 1, l'Université de Rennes 1, 2007.

[25] K. Michel, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, T. Jouan, J.L. Adam, K. Staubmann, T. Baumann, Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101 (2004) 252-259.

[26] J. Keirsse, Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur, in: Thèse de l'université de Rennes 1, Thèse de l'université de Rennes 1, Rennes, 2003.

- [27] K. Michel, Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau, in: Thèse de l'université de Rennes 1, université de Rennes 1, Rennes, 2003.
- [28] S. Maurugeon, Fibres infrarouges pour l'optique spatiale, in, Université de Rennes 1, 2009.
- [29] F. Charpentier, Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO₂, in: UNIVERSITÉ DE RENNES 1, UNIVERSITÉ DE RENNES 1, RENNES 2009.
- [30] A. AIROUDJ, Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline, in: Le Mans, A L'UNIVERSITE DU MAINE, 2007.
- [31] R. Siebert, J. Muller, Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis Part I: System design, *Sensors and Actuators a-Physical*, 119 (2005) 138-149.
- [32] R. Siebert, J. Muller, Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis Part II. Fabrication, 119 (2005) 584-592.
- [33] E. Austin, A.v. Brakel, M.N. Petrovich, D.J. Richardson, Fibre optical sensor for C₂H₂ gas using gas-filled photonic bandgap fibre reference cell, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139 (2009) 30-34.
- [34] P. Ferdinand, Capteurs à fibres optiques à réseaux de Bragg, *Technique de l'ingénieur*, (1999).
- [35] K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson, B.S. Kawasaki, Photosensitivity in optical fiber waveguides: application to reflection fiber fabrication, *Appl. Phys. Lett.*, 32 (1978) 647-649.
- [36] B. Sutabun, M. TaTabid-Azar, A. Kazemid, Pd-coated elasto-optic fibre optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing, *Sensors and Actuators B*, 60 (1999) 27-34.
- [37] M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S.R. Waldvogel, R. Hellmann, Optical planar Bragg grating sensor for real-time detection of benzene, toluene and xylene in solvent vapour, *Sensors and Actuators B*, 171- 172 (2012) 338- 342.
- [38] T. Wood, Application des techniques d'optique guidée à la détection de gaz, in: Aix Marseille Université, Aix Marseille Université, Aix Marseille Université, 2013.
- [39] T. Baer, Continuous-wave laser oscillation in a Nd:Y AG sphere, *Optics Letters*, 12 (1987) 392.

- [40] X. Gai, B. Luther-Davies, T.P. White, Photonic crystal nanocavities fabricated from chalcogenide glass fully embedded in an index matched cladding with a high Q-factor, *Opt. Express*, 20 (2012) 15503.
- [41] A. Ksendzon, Y. Lin, Integrated ring resonator sensors for protein detection, *Opt. Lett.*, 30 (2005) 3344-3346.
- [42] S. Arnold, M. Khoshshima, I. Teraoka, S. Holler, F. Vollmer, Shift of Whispering-Gallery Modes in Microspheres by Protein Adsorption, *Opt. Lett.*, 28 (2003) 272-274.
- [43] A. Lauvergeon, B. Legait, A. Faitot, Un principe et sept ambitions pour l'innovation, in: P.d.l. République (Ed.), 2013.
- [44] C. ARNAUD, Étude de fonctions actives et/ou passives à base de micro-résonateurs à modes de galerie, in: L'Université de Rennes I, L'Université de Rennes I, Rennes, 2004.
- [45] S. Lauffenburger, Caractérisation des circuits intégrés micro-onde à base d'Arséniure de Gallium par sondage électro-optique utilisant un faisceau laser continu, in: Paris, Télécom ParisTech, Paris, 2003.
- [46] M.S. Chang, W.S.C. Chang, B.L. Sopori, H.R. Vann, M.W. Muller, M.G. Craford, D. Finn, W.O. Groves, A.H. Herzog, GaAs optical waveguide structures at 10.6- μm wavelength, 14 (1975) 1572.
- [47] T. Izawa, H. Nakagome, T. Kimura, Optical waveguides formed by electrically induced migration of ions in glass plates, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 8 (1972) 545-546.
- [48] F. Désévéday, Fibres optiques microstructurées à base de verres de chalcogénures pour applications dans le domaine des télécommunications et moyen IR, in: Université de Rennes, Université de Rennes, Université de Rennes, 2008.
- [49] Q. Coulombier, Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5, in: Université de Rennes 1, Université de Rennes 1, 2010.
- [50] S.R. Ovshinky, *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968) 1450-1453.
- [51] D.Kang, D. Lee, H.-M. Kim, S.-W.Nam, M.-H.Kwon, K.-B.Kim, Analysis of the electric field induced elemental separation of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ by transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 011904.
- [52] W.Welnic, M. Wuttig, S. Botti, L. Reining, Local atomic order and optical properties in amorphous and laser-crystallized GeTe, *C. R. Physique* 10, (2009) 514-527.
- [53] D.H. Kang, D.H. Ahn, K.B. Kim, J.F. Webb, K.W. Yi, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 3536.

- [54] E.-B. Lee, B.-K. Ju, Y.-T. Kim, Phase change and electrical characteristics of Ge-Se-Te alloys, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 1950-1953.
- [55] C. Das, M.G. Mahesha, G.M. Rao, S. Asokan, Electrical switching and optical studies on amorphous $\text{Ge}_x\text{Se}_{35-x}\text{Te}_{65}$ thin films, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2278-2282.
- [56] Y. Gu, Z. Song, T. Zhang, B. Lui, S. Feng, *Solid-State Electroics*, 54 (2010) 443-446.
- [57] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, B. Luther-Davies, Fabrication and characterization of low rib chalcogenide waveguides made by dry etching, *Optics Express*, 12 (2004) 5140-5145.
- [58] J.A. Savage, *Infrared Optical Materials and their Antireflexion Coatings*, Bristol, 1985.
- [59] V. Nazabal; P. Nemeč; J. Jedelský; C. Duverger; J. Le Person; J. L. Adam; M. Frumar, Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition, *Optical Materials*, 29 (2006) 273-278.
- [60] Q. Liu, X. Zhao, K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, F. Gan, Secondharmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism, *Optics Communications*, 198 (2001) 187-192.
- [61] G. Lenz, J. Zimmermann, T. Katsufuji, M.E. Lines, H.Y. Hwang, S. Spalter, R.E. Slusher, S.W. Cheong, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses, *Opt. Lett.* , 25 (2000) 254.
- [62] T. Cardinal, K.A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R.Beatty, K.L. Foulgoc, C. Meneghini, J.F. Viens, A.Villeneuve, *J. Non-Cryst. Solids*, 256&257 (1999) 353.
- [63] J.S. Sanghera, C.M. Florea, L.B. Shaw, P. Pureza, V.Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, I.D. Aggarwal, Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 462–467.
- [64] M. Asobe, T. Kanamori, K. Naganuma, H. Itoh, T.Kaino, *J. Appl. Phys*, 77 (1995) 5518.
- [65] S. Maurugeon, B.Bureau, C. Boussard-Plédel, A.J.Faber, P.Lucas, X.H. Zhang, J.Lucas, Selenium modified GeTe_4 based glasses optical fibers for far-infrared sensing, *Optical Materials*, 33 (2011) 660-663.
- [66] C.B.-P. A. Wilhelm, Quentin Coulombier, Jacques Lucas, Bruno Bureau; Pierre Lucas, Development of Far-Infrared-Transmitting Te Based Glasses Suitable for Carbon Dioxide Detection and Space Optics, *Advanced Materials*, 19 (2007) 22.

- [67] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X.-H. Zhang, F. Smektala, J. Lucas, A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga-Ge-Te System for Space Applications, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 1847-1852.
- [68] E. Barthélémy, S. Albert, C. Vigreux, A. Pradel, Effect of composition on the properties of Te-Ge thick films deposited by co-thermal evaporation, *Journal of Non- Crystalline Solids*, 356 (2010) 2175-2180.
- [69] E. Barthélémy, C. Vigreux, G. Parent, M. Barillot, A. Pradel, Telluride films and waveguides for IR integrated optics, *Physica status solid C*, 8 (2011) 2890-2894.
- [70] A. Ganjoo, H. Jain, C. Yu, R. Song, J.V. Ryan, J. Irudayaraj, Y.J. Ding, C.G. Pantano, Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 584-588.
- [71] M.-L. Anne, J. Keirsse, V. Nazabal, K. Hyodo, S. Inoue, C. Boussard-Pledel, H. Lhermite, J. Charrier, K. Yanakata, O. Loreal, F. Colas, C. Compère, B. bureau, Chalcogenide Glass optical Waveguides for infrared biosensing, *Sensors*, 9 (2009) 7398-7411.
- [72] D. Tsiulyanu, S. Marian, H.-D. Liess, I. Eisele, Effect of annealing and temperature on the NO₂ sensing properties of tellurium based films, *Sensors and actuators B*, 100 (2004) 380-386.
- [73] F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles, C. Boussard-Plédel, K. Michel-LePierrès, F. Smektala, J.L. Adam, *Opt. Mater.*, 31 (2009) 496.
- [74] J. Wüsten, K. Potje-Kamloth, Chalcogenides for thin film NO sensors *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145 (2010) 216-224.
- [75] D. Tsiulyanu, S. Marian, V. Miron, H.-D. Liess, High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 73 (2001) 35-39.
- [76] S. Sen, K.P. Muthe, N. Joshi, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, Jagannath, M. Roy, S.K. Deshpande, J.V. Yakhmi, Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98 (2004) 154-159.
- [77] Y. Guimond, Nouveaux verres à base de sulfure de germanium pour des applications infrarouges actives et passives, in: université de Rennes1, université de Rennes1, Rennes, 1999.
- [78] J. Nishi, S. Morimoto, I. Ingawa, R. Iizuka, T. Yamashita, *J. Non-Cryst. Solids*, 140 (1992) 199.

- [79] C. Tsay, Y. Zha, C.B. Arnold, Solution-processed chalcogenide glass for integrated single-mode mid-infrared waveguides, *Optics Express*, 18 (2010) 26744-26753.
- [80] D.-Y. Chol, S. Madden, A. Rode, R. Wang, B. Luther-Davies, N.J. Baker, B.J. Eggleton, Integrated shadow mask for sampled Bragg gratings in chalcogenide (As_2S_3) planar waveguides, *Optics Express*, 15 (2007) 7708-7712.
- [81] A.V. Rode, A. Zakery, M. Samoc, R.B. Charters, E.G. Gamaly, B. Luther-Davies, Laser-deposited As_2S_3 chalcogenide films for waveguide applications, *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) 481-485.
- [82] X. Xia, Q. Chen, C. Tsay, C.B. Arnold, C. K. Madsen, Low-loss chalcogenide waveguides on lithium niobate for the mid-infrared, *Optics Letters*, 35 (2010) 3228.
- [83] C.C. Huang, D.W. Hewak, J.V. Badding, Deposition and characterization of germanium sulphide glass planar waveguides, *Optics Express*, 12 (2004) 2501.
- [84] J.F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T.V. Galstian, E.J. Knystautas, M.A. Duguay, K.A. Richardson, T. Cardinal, Fabrication and Characterization of Integrated Optical Waveguides in Sulfide Chalcogenide Glasses, *Journal of Lightwave Technology*, 17 (1999) 1184-1191.
- [85] P. Ma, D.-Y. Choi, Y. Yu, X. Gai, Z. Yang, S. Debbarma, S. Madden, B. Luther-Davies, Low-loss chalcogenide waveguides for chemical sensing in the mid-infrared, *OPTICS EXPRESS* 21 (2013) 29927- 29937.
- [86] A.B. Seddon, W.J. Pan, D. Furniss, C.A. Miller, H. Rowe, D. Zhang, E. McBrearty, Y. Zhang, A. Loni, P. Sewell, T.M. Benson, Fine embossing of chalcogenide glasses - a new fabrication route for photonic integrated circuits, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2515-2520.
- [87] W.J. Pan, D. Furniss, H. Rowe, C.A. Millera, A. Lonib, P. Sewellb, T.M. Bensonb, A.B. Seddon, Fine embossing of chalcogenide glasses: First time submicron definition of surface embossed features, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 1302–1306.
- [88] W. Zhang, S. Dai, X. Shen, Y. Chen, S. Zhao, C. Lin, L. Zhang, J. Bai, *Materials Letters* 98 (2013) 42-46.
- [89] J. Li, X. Shen, J. Sun, K. Vu, D.-Y. Choi, R. Wang, B. Luther-Davies, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, Fabrication and characterization of $Ge_{20}Sb_{15}Se_{65}$ chalcogenide glass rib waveguides for telecommunication wavelengths, *Thin Solid Films*, 545 (2013) 462-465.

- [90] J. Charrier, M.L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal, Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass, *Sens. Actuators B Chem*, 173 (2012) 468-476
- [91] C. Vigreux, E. Bonhomme, A. Pradel, J.E. Broquin, L. Labadie, P. Kern, Transmission at 10.6 μm of $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ rib-waveguides on As_2S_3 substrate, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 11110.
- [92] C. Vigreux-Bercovici; V. Ranieri; L. Labadie; J. E. Broquin; P. Kern; A. Pradel, Waveguides based on $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ thick films for spatial interferometry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2416-2419.
- [93] C. Vigreux, S.D. Sousa, V. Foucan, E. Barthélémy, A. Pradel, Deep reactive etching ion etching of thermally co-evaporated Te-Ge films for IR integrated optics components, *Microelectronic Engineering*, 88 (2011) 222.
- [94] J. Charrier, M.L. Anne, H. Lhermite, V. Nazabal, J.P. Guin, F. Charpentier, T. Jouan, F. Henrio, D. Bosc, J.L. Adam, Sulphide $\text{Ga}_x\text{Ge}_{25-x}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ($x=0,5$) sputtered films: Fabrication and optical characterizations of planar and rib optical waveguides, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 073110.
- [95] J.A. Muir, R.J. Cashman, *Journal of physics and chemistry of Solids*, volume 28 (1967) 1009-1016.
- [96] B.-K.e.Y.-T.K. Eui-Bok Lee, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 1950-1953.
- [97] E.M. Vinod, A.K. Singh, R. Ganesan, K.S. Sangunni, *Journal of Alloys and Compounds*, 537 (2012) 127-132.
- [98] S.B.B. Prashanth, S. Asokan, Composition dependent electrical switching in image glasses-the influence of network rigidity and thermal properties, *Solid State Communications*, 147 (2008) 452-456.
- [99] S.A. Fayek, Study on the electrical properties and the effect of heat treatment on structure of Ge-Se-Te alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 62 (2000) 95-102.
- [100] S.A. Khan, M. Zulfequar, M. Husain, Effects of annealing on crystallization process in amorphous $\text{Ge}_5\text{Se}_{95-x}\text{Te}_x$ thin films, *Physica B*, 324 (2002) 336-343.
- [101] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A.J. Faber, X.H. Zhang, W. Geliesen, J. Lucas, Te-rich Ge-Te-Se glass for the CO_2 infrared detection at 15 μm Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 2074-2078.

- [102] N. Hô, M.C. Phillips, H. Qiao, P.J. Allen, K. Krishnaswami, B.J. Riley, T.L. Myers, N.C. Anheier, Single-mode low loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared, *Optics Letters*, 31 (2006) 1860.
- [103] A. Zakery, Y. Ruan, A.V. Rode, M. Samoc, B. Luther-Davies, Low-loss waveguides in ultrafast laser-deposited As_2S_3 chalcogenide films, *Optical Society of America*, 9 (2003) 1844
- [104] M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi, E. Skordeva, P.-J. Koch, H. Bradaczek, Photo-induced softening and hardening in Ge-As-S amorphous films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230 (1998) 719-722.
- [105] S. Ramachandran, S.G. Bishop, Low loss photoinduced waveguides in rapid thermally annealed films of chalcogenide glasses, *Appl. Phys. Lett.*, 74 (1999) 13.
- [106] M.C.P. N. Hô, H. Qiao, P. J. Allen, K. Krishnaswami, B. J. Riley, T. L. Myers, and N. C. Anheier, Jr., Single-mode low-loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared, *Opt. Lett.*, 31 (2006) 1860-1862.
- [107] B.N. J. Fick, C. Rivero, K. Elshot, K. A. Richardson, M. Fischer and R. Vallée,, Thermally activated silver diffusion in chalcogenide thin films, *Thin Solid Films*, 418 (2002) 215-221.
- [108] M. Frumar, T. Wagner, Ag doped chalcogenide glasses and their applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7 (2003) 117-126
- [109] C.C. Huang, D.W. Hewak, Silver-doped germanium sulphide glass channel waveguides fabricated by chemical vapour deposition and photo-dissolution process, *Thin Solid Films*, 500 (2006) 247-251.
- [110] P.D. Townsend, *Vacuum*, 51 (1998) 301.
- [111] L. Zhang, P. Liu, T. Liu, Y.-F. Zhou, X.-F. Yu, T.-J. Wang, D.-T. Huang, J. Guan, X.-L. Wang, Visible and near-infrared waveguides in a chalcogenide glass via dual-energy ion implantation, *Optical Materials* 36 (2013) 376-379.
- [112] Z.G. Lian, W.J. Pan, D. Furniss, T.M. Benson, A.B. Seddon, T. Kohoutek, J. Orava, T. Wagner, Embossing of chalcogenide glasses: monomode rib optical waveguides in evaporated thin films, *Opt. Lett.*, 34 (2009) 1234-1236.
- [113] N. V. Nikonov, L. B. Glebov, G. Y. Petrovsky, K. A. Cerqua-Richardson, *SPIE*, (1994).
- [114] V. Balan, C. Vigreux, A. Pradel, A. Llobera, C. Dominguez, M.I. Alonso, M. Garriga, Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326&327 (2003) 455.

[115] E. Barthélémy, Développement de guides d'onde IR à base de couches épaisses de verres tellures pour l'interférométrie spatiale, in, Université de sciences et techniques du Languedoc-UM2, Montpellier, 2010.

[116] C. Vigreux, E. Barthélémy, A. Pradel, Guides d'onde canaux à base de couches chalcogénures déposées par co-évaporation thermique et gravées par voie sèche pour des applications en optique intégrée infrarouge, *Matériaux & Techniques*, 98 (2010) 453.

[117] C. Vigreux, M.V. Thi, R. Escalier, G. Maulion, R. Kribich, A. Pradel, Channel waveguides based on thermally co-evaporated Te-Ge-Se films for infrared integrated optics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 (2013) 205-208.

[118] J. Frayret, E. Barthélémy, S. Albert, C. Vigreux, A. Pradel, Te-Ge-Ga thin films deposited by co-thermal evaporation, *Optoelectronics and advanced materials - rapid communications*, 3 (2009) 260-264.

[119] L. Labadie, P. Kern, P. Labeye, E. Lecoarer, C. Vigreux-Bercovici, A. Pradel, J.-E. Broquin, V. Kirschner, Technology challenges for space interferometry, The option of mid-infrared integrated optics, *Advances in Space Research*, 41 (2008) 1975-1982.

Chapitre B

Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord justifier le choix de la technique de co-évaporation thermique pour élaborer des couches du système ternaire. Un grand nombre de couches vont ensuite être déposées par cette technique afin de bien comprendre l'ensemble de ce système ternaire. Différentes caractérisations vont être réalisées au niveau de l'adhérence, de la composition, de la structure, des propriétés thermiques et optiques. Cette étape cruciale dans la compréhension des couches tellurées vont nous permettre de déterminer la composition de la couche tampon et de cœur dans la réalisation des guides d'onde.

I. Dépôt des couches Ge-Se-Te par co-évaporation thermique

La formation d'une couche mince peut être réalisée à partir d'une phase gazeuse, liquide ou solide, et il existe plusieurs types de méthodes de dépôt pour obtenir des couches minces. Les deux principales méthodes sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Dans le cadre de ce manuscrit, nous ne nous intéressons qu'aux techniques de dépôt physique en phase vapeur, car elles sont largement plus utilisées que celles par voie chimique pour les matériaux chalcogénures. Il est à noter que les équipements doivent être sous vide car l'élaboration doit être exempte d'oxygène : c'est d'autant plus vrai pour les applications optiques dans lesquelles il faut minimiser le plus possible les impuretés pour bénéficier d'une transmission optimale. Les paragraphes suivants décrivent les méthodes de dépôt par voie physique les plus utilisées et présentent la méthode de co-évaporation thermique, méthode qui a été utilisée pour les dépôts effectués dans le cadre de cette thèse.

I.1. Principales méthodes de dépôt des matériaux chalcogénures par voie physique en phase vapeur

Parmi les différentes méthodes de dépôt des couches chalcogénures, la méthode la plus utilisée est l'évaporation sous vide comme en témoignent les nombreuses publications. Dans la majorité d'entre elles, les travaux portent sur les systèmes: As-S [1-3] et Ge-As-Se [4-7], mais d'autres systèmes sont également étudiés comme Ge-Sb-S [8, 9], Ge-Sb-Se [10], Ge-S [11], Te-

As-Se [12, 13], Ga-As-Te [14], ainsi que les systèmes As-S-Se [1, 15, 16], ou encore le système Ge-Se-Te [17-21] qui nous intéresse tout particulièrement.

La technique d'évaporation sous vide procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat que l'on doit recouvrir. La couche mince est donc formée à partir d'une phase gazeuse non réactive. Cette technique présente plusieurs avantages comme sa facilité de mise en œuvre ou encore la vitesse de dépôt très élevée (de 1 à 10000 nm/min suivant l'appareillage). Mais elle présente un inconvénient majeur qui est la difficulté d'évaporer des matériaux composés, due au fait des différences de tensions de vapeur des éléments. Pour remédier à ce problème, il est possible d'utiliser un excès de l'élément le plus volatil ou de choisir une des techniques dérivées de l'évaporation sous vide comme l'évaporation flash. Cette technique consiste à alimenter petit à petit la matière à évaporer sur une source portée à très haute température de sorte à obtenir une évaporation instantanée de petites quantités de matière. La composition de la vapeur est ainsi maintenue constante tout au long du dépôt. Cependant, selon le type de matériau, l'évaporation flash peut conduire à des dissociations, c'est le cas par exemple pour SiO_2 . Il est à noter qu'il existe des travaux où des couches Ge-Te [22] ou même Ge-Te-Se [23] ont été déposées par cette technique. Une autre technique moins connue dans le domaine verrier permet de résoudre le problème des différentes tensions de vapeur. C'est la co-évaporation thermique. En effet, cette technique consiste à évaporer séparément les différents éléments constitutifs de la couche. Elle est classiquement utilisée pour les dépôts des alliages métalliques. En effet, Boeing avait déjà annoncé la maîtrise du contrôle de dépôt des couches polycristallines CuInSe_2 (CIS) par co-évaporation multi-sources dans les années 80 [24]. On trouve tout de même quelques travaux utilisant cette technique pour le dopage des ions de terre rare des couches chalcogénures : dans ce cas-là, c'est l'élément terre rare qui est évaporé séparément. L'équipe ChV a montré au travers de l'étude de trois systèmes : Ge-Te [25-32], Ge-Te-Sb ou Ge-Te-Ga [33], que la co-évaporation thermique était une technique très prometteuse pour le dépôt des couches tellurures.

Ensuite, les couches chalcogénures ont été largement élaborées ces dernières années grâce à la pulvérisation cathodique. Nous pouvons par exemple citer des travaux où cette technique est employée pour le dépôt des couches des systèmes tels que: Te-As-Se [13], Ge-Sb-Te [34], Ge-As-Se [35] mais aussi Ge-Se, Ge-Te ou Se-Te [36] et Ge-Se-Te [37]. Des couches

minces $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, As_2Se_3 et As_2S_3 dopées erbium [38, 39] ou Ge-Sb-Te [40] et Ge-Ag-Se [41] ont également été déposées au sein de notre laboratoire par cette technique. Cette dernière présente un avantage majeur qui est celui de préserver la stœchiométrie entre le matériau de départ et le film déposé mais elle présente plusieurs inconvénients importants :

- Le premier inconvénient est la nécessité d'élaborer une cible massive pour chaque composition de couche à déposer, ce qui rend difficile le changement de composition et augmente donc le nombre d'étapes de fabrication pour les composants finaux.
- Le deuxième inconvénient est sa faible vitesse de dépôt par rapport à l'évaporation sous vide.

Enfin, une troisième méthode pour obtenir des couches minces par voie physique est l'ablation laser. Malgré le fait que cette technique requiert la fabrication de cibles massives, comme la pulvérisation cathodique, elle est de plus en plus employée car le contrôle du procédé de dépôt est simple et elle permet un excellent contrôle de la stœchiométrie [42-46]. Les travaux par cette technique portent par exemple sur les systèmes: Ge-As-Se, As-S, As-S-Se [43] ou encore sur le système Ge-Se-Sb [44]. Certains auteurs ont même démontré la possibilité de déposer des multicouches par cette méthode [47, 48]. Récemment, des couches minces Ge-Se ont également été déposées par cette voie [49]. Il est à noter que cette technique utilise un plasma très directif, et qu'il engendre une inhomogénéité en épaisseur sitôt que l'on s'éloigne de la direction normale à la cible : son utilisation est donc limitée à des substrats de petites tailles.

I.2. Choix de la co-évaporation thermique

Dans le cadre de notre projet, des guides d'onde doivent être fabriqués à base de couches minces du système Ge-Se-Te. Les designs de ces guides d'onde imposent la connaissance des indices de réfraction des couches utilisées. Dans ce contexte, il est indispensable de connaître l'indice de réfraction en fonction de la composition des couches de ce système. Cela passe nécessairement par le dépôt de couches de compositions très différentes. Les méthodes de dépôt requérant la fabrication de cibles massives ont donc été écartées. Les guides d'onde étant destinés à une utilisation dans l'infrarouge, ils vont par ailleurs requérir des couches d'épaisseur de 1 à plusieurs micromètres. Une méthode de dépôt

rapide est donc mieux adaptée. L'évaporation thermique s'avère donc être la technique de choix. Ceci étant, pour éviter les problèmes liés aux différences de tension de vapeur de nos trois éléments à savoir $4,10^{-9}$ atm, 9,93 atm et 0,64 atm à 1250 K pour le germanium, le sélénium et le tellure, respectivement, et pour faciliter le changement de composition d'une couche à une autre, la co-évaporation thermique est apparue comme le meilleur compromis.

L'utilisation de cette technique pour le dépôt des couches du système binaire Ge-Te [25, 28, 31] a d'ores et déjà démontré les avantages suivants :

- Elle permet d'éviter les problèmes liés aux différences de tension de vapeur saturante des éléments tout en gardant les avantages de l'évaporation thermique, à savoir : la facilité de mise en œuvre et les vitesses de dépôt élevées.
- Elle facilite le changement de composition, puisqu'il suffit de changer une ou plusieurs vitesses d'évaporation des éléments.
- Elle permet d'obtenir des couches épaisses, denses et homogènes en termes d'épaisseur et de composition [25, 26].
- Elle permet d'élargir le domaine amorphe, en comparaison d'autres techniques (ultra-trempe par exemple) [31].

I.3. La co-évaporation thermique

I.3.1. Principe

Le principe de cette méthode consiste à chauffer et évaporer séparément les différents éléments constitutifs de la couche à déposer soit par effet Joule, soit par bombardement électronique, à l'intérieur d'une enceinte sous vide secondaire. La co-évaporation, tout comme n'importe quelle technique de dépôt sous vide, procède par condensation de la vapeur des différents éléments à déposer sur un substrat. Elle peut être décrite en faisant intervenir quatre étapes essentielles :

- l'évaporation des éléments à partir des différentes sources,
- le transfert des différentes espèces des sources vers le substrat,
- la condensation de la vapeur des éléments constitutifs de la couche sur le substrat,
- la nucléation et la croissance de la couche sur le substrat.

Cette technique présente plusieurs avantages mais l'intérêt majeur réside dans le fait d'utiliser des sources différentes pour chacun des éléments. Cela permet de pouvoir varier facilement la composition des couches, en changeant simplement une ou plusieurs des vitesses d'évaporation des éléments, tout en s'affranchissant des problèmes liés aux différences de tension de vapeur entre les différents éléments.

I.3.2. Conditions de dépôt

a) Choix des sources de chauffage et des creusets

Notre bâti (Plassys MEB 500) est composé de 3 sources de chauffage dont deux par effet Joule et une par bombardement électronique (**Figure B. 1**).

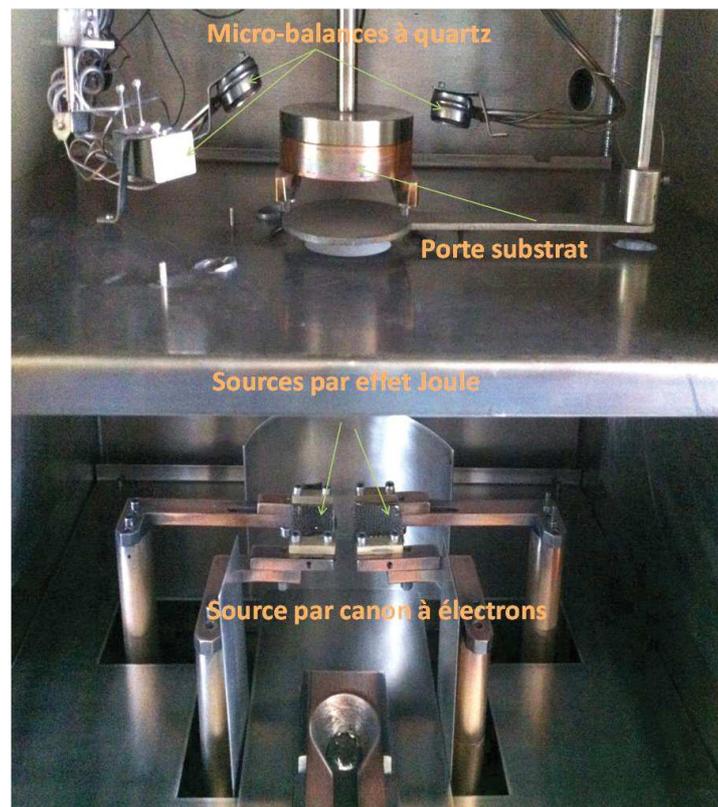


Figure B. 1 : Photographie de l'enceinte du bâti de co-évaporation. On distingue les 3 sources dont deux fonctionnent par effet Joule et la dernière par canon à électrons.

Le positionnement des trois sources ainsi que leur distance par rapport au substrat ont été choisis de sorte à obtenir un bon compromis en termes de vitesse d'évaporation et

d'homogénéité des couches. Ils ont été réglés par le constructeur ayant pris connaissance de nos objectifs de dépôt.

Les conditions de dépôt telles que le choix du creuset, la méthode de chauffage en fonction de l'élément évaporé ainsi que les paramètres de régulation des vitesses de dépôt, ont été choisies en nous inspirant de celles utilisées pour les couches Ge-Te lors des travaux antérieurs : les deux sources par effet Joule étaient utilisées pour l'évaporation du tellure et le canon à électrons était utilisé pour l'évaporation du germanium. Pour notre projet, nous avons dédié une source par effet Joule pour le sélénium et donc une seule source par effet Joule pour le tellure et le canon à électrons a été utilisé pour l'évaporation du germanium comme dans les travaux précédents. Le sélénium ayant des propriétés similaires à celles du tellure, nous avons utilisé le même type de creuset pour les deux éléments à savoir un creuset en carbone, inséré dans une nacelle en molybdène et recouvert d'un couvercle en molybdène perforé avec des trous de 1 mm de diamètre. Ce type de creuset a montré qu'il permettait de réguler les vitesses avec une grande précision. Il est à noter que pour le tellure, nous avons gardé le même creuset que dans le cadre de l'étude des couches Ge-Te : il contient 4 compartiments (**Figure B. 2a**). Pour le sélénium, nous nous sommes contentés d'un creuset à un seul compartiment (**Figure B. 2b**). Le creuset pour le germanium est un creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau.

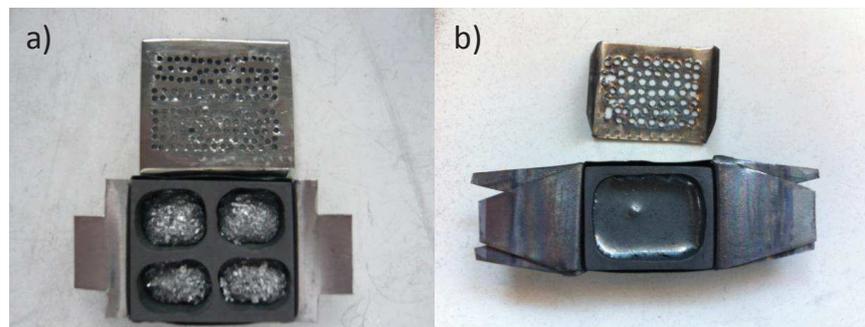


Figure B. 2 : Photographie des creusets utilisés : a) pour le tellure ; b) pour le sélénium.

b) Paramètres de dépôt

L'objectif étant l'étude de compositions très différentes du système ternaire Ge-Se-Te, les vitesses d'évaporation des trois éléments ont été variées dans une large gamme : de 0 à 60

$\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ pour Te et Se et de 0 à $29 \text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ pour Ge. Mais quel que soit le dépôt, nous avons travaillé à une vitesse totale constante de $69 \text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$.

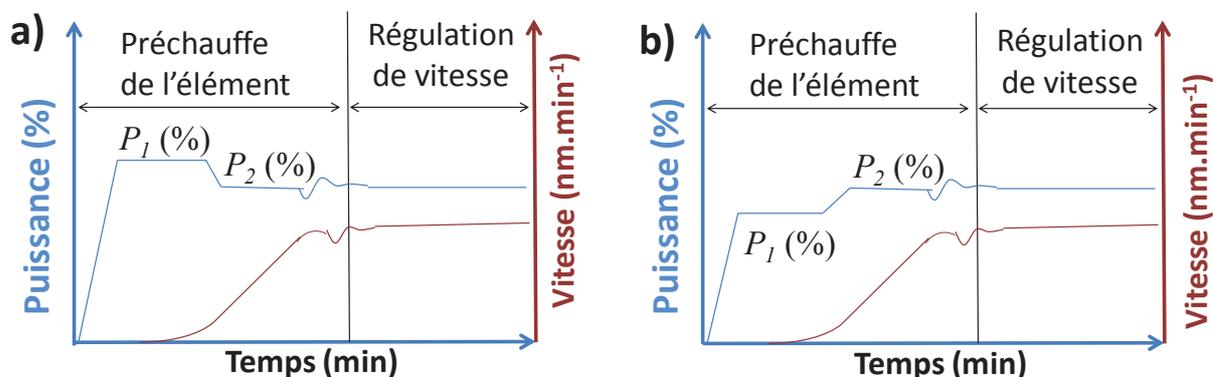


Figure B. 3 : Schéma des étapes de préchauffe pour les différents éléments : a) dans le cas de l'évaporation du tellure et du sélénium; b) pour l'évaporation du germanium.

Avant le dépôt proprement dit de chaque couche, les éléments sont préchauffés afin de stabiliser la vitesse de dépôt au plus proche de celle visée pour le dépôt. Il est crucial ensuite que les vitesses d'évaporation des éléments soient stables durant toute la procédure de dépôt. Il est donc important de bien choisir les paramètres permettant d'atteindre les vitesses adéquates (préchauffe) et de les maintenir stables (régulation) pour chaque source. Un procédé en deux étapes utilisant deux puissances de chauffe P_1 et P_2 est donc appliqué pour le préchauffage avant le dépôt de la matière sur le substrat. Nous avons décidé d'utiliser les mêmes valeurs de P_1 et de P_2 que celles déjà optimisées lors des travaux antérieurs, dans le cas du germanium et du tellure. Pour le tellure, un palier de puissance P_1 dont la modulation est à 55 % est donc effectué pendant un temps t_1 de sorte à homogénéiser thermiquement le matériau et à enclencher l'évaporation. Un deuxième palier de puissance P_2 inférieure à P_1 (45 % au lieu de 55 %), et de temps t_2 , est effectué de manière à ralentir l'augmentation de la vitesse d'évaporation et à stabiliser la vitesse autour de la valeur désirée (**Figure B. 3a**). La préchauffe du germanium est différente de celle du tellure car il s'agit d'un chauffage par bombardement électronique. La préchauffe est également en deux étapes mais la puissance P_1 du premier palier est inférieure à celle du deuxième palier (**Figure B. 3b**). Cependant, les rôles des paliers sont les mêmes, c'est-à-dire l'homogénéisation thermique du germanium pour le premier palier et l'atteinte d'une vitesse d'évaporation désirée pour le deuxième palier. Il est à

noter que pour le germanium les puissances (P_1 et P_2) et temps (t_1 et t_2) sont différentes selon la vitesse d'évaporation désirée. Dans notre cas, la modulation de puissance maximale a été de 20 %. Il est à noter également que pendant la préchauffe, le faisceau d'électrons est balayé en x et en y afin d'uniformiser le chauffage.

Pour le sélénium, nous avons utilisé un procédé en deux temps comme pour le tellure (**Figure B. 3a**). Après avoir fait plusieurs tests, nous avons optimisé les puissances de travail P_1 et P_2 et nous avons finalement choisi 30 % et 26 %, respectivement. Les modulations de puissance de chauffe utilisées pour le sélénium sont inférieures à celles utilisées pour le tellure car la température de fusion du sélénium est inférieure à celle du tellure (217°C au lieu de 449,5°C).

En ce qui concerne la régulation de vitesse de dépôt pour chaque élément, plusieurs paramètres sont à optimiser pour que la vitesse de dépôt soit stable et n'oscille pas. Ces paramètres sont :

- le Gain ($\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\%^{-1}$) : il représente le rapport de la vitesse d'évaporation sur la puissance de chauffe. Plus le gain est élevé, plus les variations de puissance appliquées seront faibles pour réguler la vitesse d'évaporation et inversement.
- DT (s) : il correspond au temps après lequel une modification de la puissance de chauffe entraîne une modification notable de la vitesse d'évaporation.
- TC (s) : il correspond au temps écoulé entre la variation de puissance de chauffe et l'obtention d'une valeur de 63,2 % de la nouvelle vitesse d'évaporation.

Pour le tellure et le germanium, nous avons gardé les paramètres optimisés lors des travaux précédents. Ils sont donnés dans le **Tableau B. 1** suivant :

Paramètre	Ge	Te
Gain ($\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\%^{-1}$)	2000	15
DT (s)	0	10
TC (s)	5	100

Tableau B. 1 : Paramètres de régulation de vitesse durant le dépôt pour Ge et Te.

Nous avons effectué différents tests avant de finalement choisir pour le sélénium: $5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \%^{-1}$, 10 s et 100 s pour le gain, le DT et le TC, respectivement.

La **Figure B. 4** ci-dessous montre les courbes de vitesse d'évaporation ainsi que les puissances de chauffe en fonction du temps pour chaque élément, au cours d'un dépôt type. Notons que la composition visée était ici : $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{50}\text{Te}_{35}$.

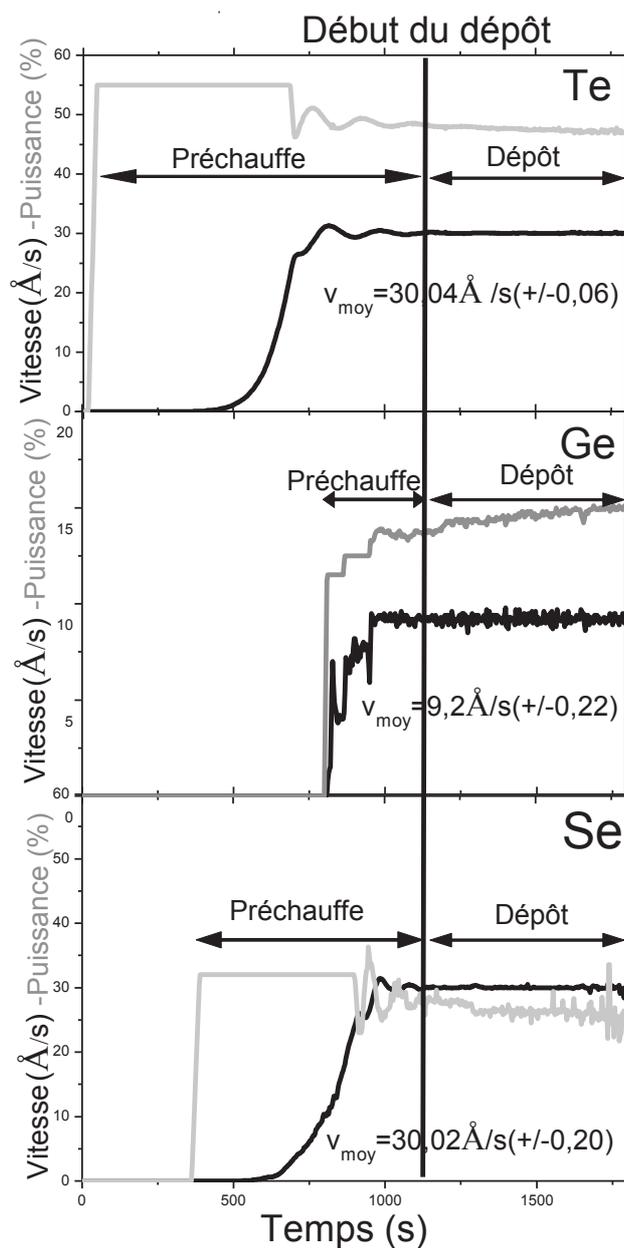


Figure B. 4 : Comportement des trois sources Ge, Se et Te lors du dépôt d'une couche après avoir optimisé les différents paramètres.

On voit sur les courbes de la **Figure B. 4** que dès lors que le dépôt commence, les vitesses d'évaporation des 3 éléments sont très stables, chose primordiale pour accéder à des couches dont la composition sera homogène dans toute l'épaisseur de la couche.

Il est à noter que les vitesses de dépôt de chaque source sont obtenues grâce à l'utilisation de microbalances piézoélectriques à quartz (une par source). Leur principe de fonctionnement est basé sur la mesure des variations de fréquence d'oscillation du quartz dues à la variation de masse déposée. Leur sensibilité est de quelques nanogrammes.cm⁻². Les informations fournies par chaque microbalance, à savoir les vitesses de dépôt et les épaisseurs déposées, sont recueillies sur ordinateur, ainsi que l'épaisseur totale attendue sur le substrat (celle-ci est égale à la somme des épaisseurs des trois éléments).

Un paramètre est toutefois à ajuster afin que l'épaisseur affichée par les balances soit en accord avec l'épaisseur réellement déposée sur le substrat. Ce paramètre est le « tooling factor » (TF). Ce paramètre TF dépend de la taille et de la forme du creuset, de la présence ou non de couvercle percé mais également de la position de la tête à quartz par rapport à la source (**Figure B. 5**).

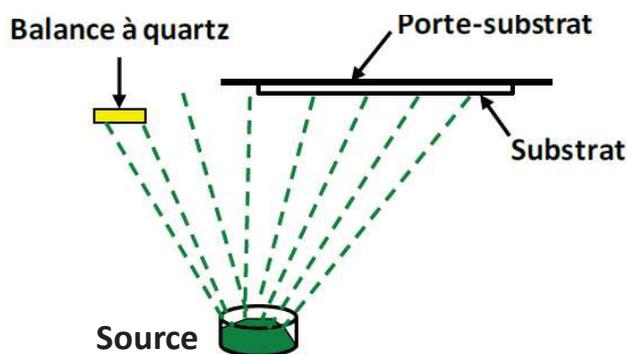


Figure B. 5 : Représentation schématique de la position des balances à quartz par rapport à la source du matériau à évaporer et au substrat à recouvrir.

La valeur du TF d'un élément est obtenue en déposant une couche uniquement de cet élément sur une lame de verre et en comparant l'épaisseur réelle de la couche mesurée par profilométrie avec celle indiquée par la micro-balance. Pour calculer le TF, on applique ensuite la formule suivante :

$$TF = Ancien\ TF * \frac{\text{épaisseur réelle}}{\text{épaisseur indiquée}} \quad (\text{Eq. B.1})$$

Dans le temps, si nous remarquons que l'épaisseur de la couche mesurée par profilométrie est différente de celle affichée par les microbalances, il faut répéter cette opération.

Il faut souligner que la durée de vie des têtes à quartz est limitée. Elles perdent de leur précision après plusieurs dépôts, surtout s'il s'agit de dépôts de couches épaisses, typiquement de plus de 14-15 μm . Elles sont donc changées avant chaque nouveau dépôt, afin de limiter le risque de perte de précision durant le dépôt et d'assurer la meilleure reproductibilité possible d'un dépôt à l'autre.

Il est à noter également que la qualité du vide utilisé lors du dépôt est un paramètre très important. En effet, les couches pour l'optique sont très sensibles à la présence d'impuretés car cela peut altérer la transmission des échantillons par diffusion ou par absorption dans leur fenêtre de transparence. Le vide secondaire appliqué est donc de l'ordre de 5.10^{-7} mbar avant le démarrage du dépôt. Enfin, les substrats sont collés sur un porte substrat tournant et chauffé à 70°C à l'aide d'un bain thermostaté. La rotation du porte substrat permet d'optimiser l'homogénéité de la couche. Le chauffage du porte substrat permet, quant à lui, d'optimiser l'adhérence de la couche. Le substrat doit être propre et exempt de toute impureté ou contamination afin d'améliorer l'adhérence de la couche au substrat ainsi que sa robustesse face au choc thermique. Il est à noter que plusieurs types de substrats ont été utilisés : des lames de microscope, des verres polis $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$ et des wafers de silicium. Les lames de microscope et les verres $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$ ont été nettoyés à l'éthanol puis séchés sous air comprimé. En ce qui concerne les substrats de silicium, ils ont été décapés dans un solvant contenant 40 % de HF, afin d'éliminer la couche native d'oxyde de silicium, avant d'être rincé à l'eau distillé puis séchés sous air comprimé.

II. Caractérisation des couches Ge-Se-Te

Nous avons déposé plus d'une quarantaine de couches de compositions très différentes comme le montre la **Figure B. 6** suivante :

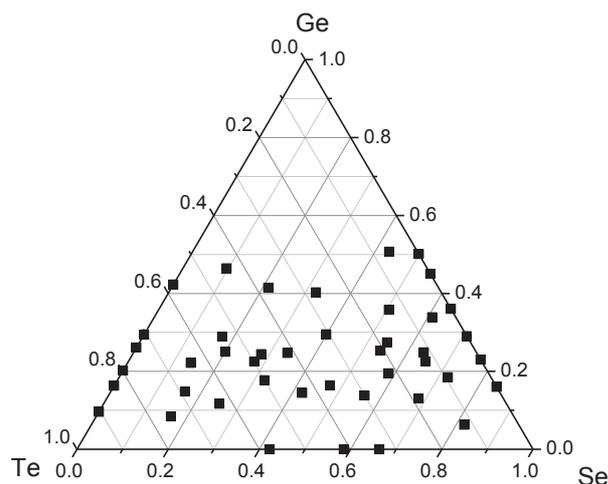


Figure B. 6 : Diagramme ternaire Ge-Se-Te.

Le dépôt des couches a été arrêté lorsque leur épaisseur atteignait au minimum 5 μm , afin d’avoir suffisamment de matière pour faire des analyses thermiques DSC (Differential Scanning Calorimetric) par la suite. L’épaisseur réelle des couches a ensuite été mesurée à l’aide d’un profilomètre Dektak 3 Veeco (résolution verticale : 10 nm, résolution horizontale : 2000 points/balayages, sensibilité verticale : 10 nm). Dans la littérature, il est question de couches minces du système ternaire Ge-Se-Te obtenues par différentes techniques, mais leur épaisseur est en général limitée à 1,5 μm [18-21, 50], si bien qu’aucune analyse thermique n’a pu être effectuée.

Les compositions des différentes couches étudiées dans ce ternaire sont limitées à 50 % atomique en germanium. En effet, comme nous nous intéressons à des applications pour l’IR, nous avons choisi de nous limiter aux compositions riches en éléments chalcogènes (Te ou/et Se). Les compositions ont été déterminées par l’analyse dispersive en énergie (EDX) grâce à l’appareil JEOL JEM2100F. Il est à noter que cette méthode de mesure EDX permet d’effectuer des analyses chimiques sur un volume au minimum de l’ordre de 1 μm^3 . C’est une méthode semi-qualitative. L’erreur de l’appareil est de l’ordre de 3 % pour chaque élément. Pour chaque couche, nous avons effectué trois différentes mesures, l’écart-type de ces trois points pour chaque élément est inférieure à 1 % atomique. Pour avoir des informations complémentaires, nous avons effectué des analyses EDX d’une des couches grâce à un autre appareil de mesure du service commun de l’université (FEI Quanta FEG 200). Les résultats ont montré que la différence du pourcentage de chaque élément entre les deux appareils est inférieure à 0,5 %. Cependant, due à cette méthode d’analyse semi-qualitative, l’erreur sur la composition de chaque élément est de $\pm 3\%$.

Pour pouvoir caractériser différentes propriétés de nos matériaux, nous avons déposé nos couches sur différents types de substrat comme annoncé dans un paragraphe précédent. Tout d'abord, nous avons utilisé des lames de microscope pour déterminer les propriétés optiques à courte longueur d'onde par la spectroscopie visible et proche IR, les propriétés thermiques par des analyses DSC mais également pour mesurer l'épaisseur des couches grâce à la profilométrie. L'utilisation de ce type de substrat se justifie par le fait qu'il est transparent de 200 nm jusqu'à 4 μm et que sa dureté est élevée : cela permet d'enlever localement la couche en faisant une rayure pour faire une mesure de profilométrie, et de gratter de la matière pour faire des analyses DSC. Ensuite, comme notre matériau peut être transparent jusqu'à au moins 20 μm suivant la composition, il est nécessaire d'utiliser un matériau qui soit transparent jusqu'au moins 20 μm pour connaître la coupure multi-phonon à grande longueur d'onde. Il a donc fallu utiliser un verre tellure du système Te-Ge-Ga (TGG). Enfin, comme les composants finaux seront réalisés avec le silicium comme substrat, nous avons également déposé nos couches sur des wafers de silicium.

II.1. Caractérisation générale

II.1.1. Structure

Pour vérifier le caractère amorphe de nos couches, ces dernières ont été caractérisées par diffraction des rayons X (**Figure B. 7**). Pour toutes les couches répertoriées sur la **Figure B. 6**, excepté pour $\text{Ge}_{42,3}\text{Se}_{0,0}\text{Te}_{57,7}$, aucun pic de diffraction n'a été enregistré, ce qui nous a permis de conclure quant à leur caractère amorphe. Quelques exemples de diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour des couches de compositions très différentes sont présentés dans la **Figure B. 7**.

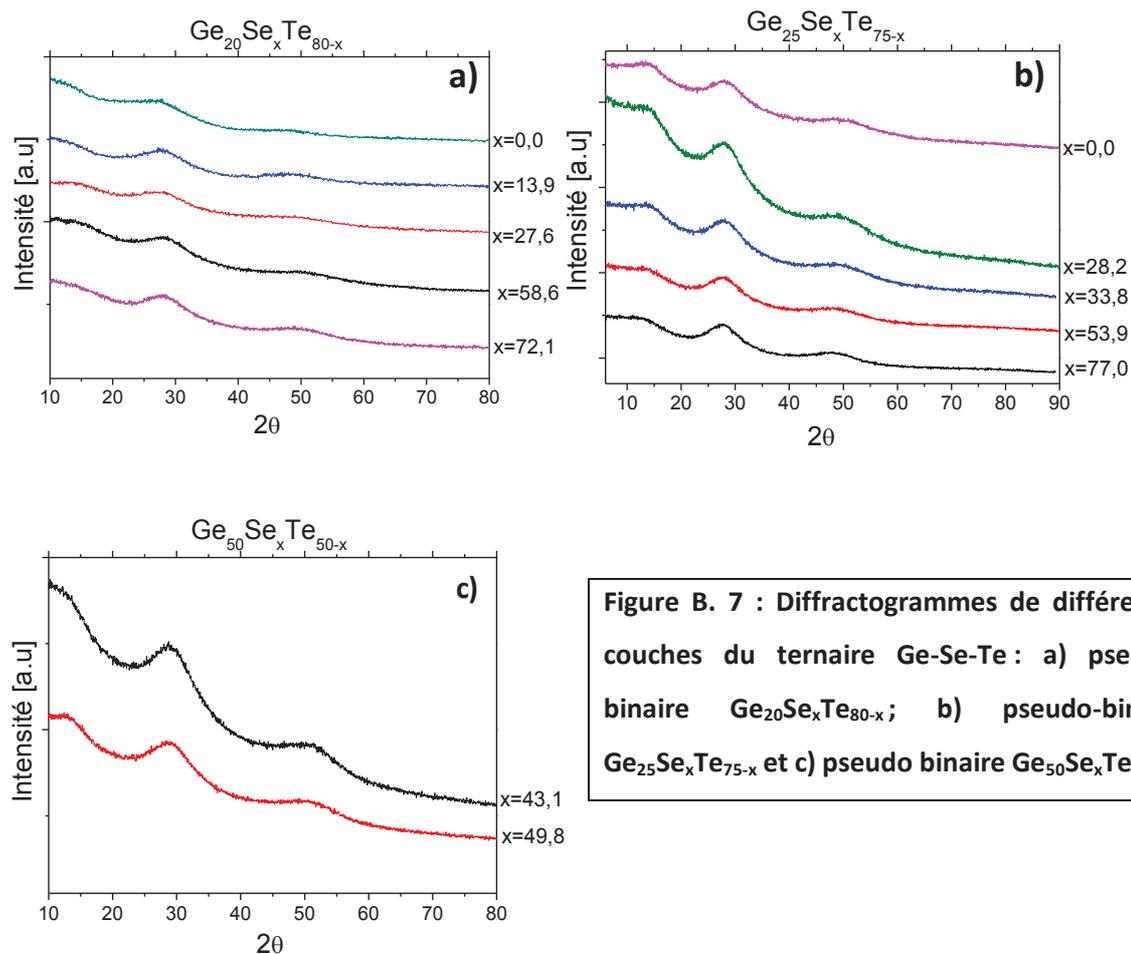


Figure B. 7 : Diffractogrammes de différentes couches du ternaire Ge-Se-Te: a) pseudo-binaire $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$; b) pseudo-binaire $Ge_{25}Se_xTe_{75-x}$ et c) pseudo binaire $Ge_{50}Se_xTe_{50-x}$.

Les **Figure B. 7a** et **B. 7b** montrent l'exemple des diagrammes de diffraction X des couches du pseudo binaire $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$ et de celles du pseudo binaire $Ge_{25}Se_xTe_{75-x}$, respectivement. Ces diagrammes montrent bien l'absence de pics de diffraction. Nous obtenons le même résultat pour des couches très riches en germanium sur la **Figure B. 7c**.

Il est à noter que dans le cas des verres massifs, le domaine amorphe est plus restreint. En effet, comme nous pouvons le constater sur la **Figure B. 8**, le système ternaire Ge-Se-Te possède deux régions réduites (I et II) de formation du verre par trempe classique [51]. La frontière entre ces deux régions est séparée par le pseudo binaire $GeSe_2$ -Te. Seulement certains auteurs [52] ont réussi à obtenir par trempe classique des verres dont la composition varie de $(GeSe_2)_{95}Te_5$ et $(GeSe_2)_{72}Te_{28}$ dans ce pseudo-binaire.

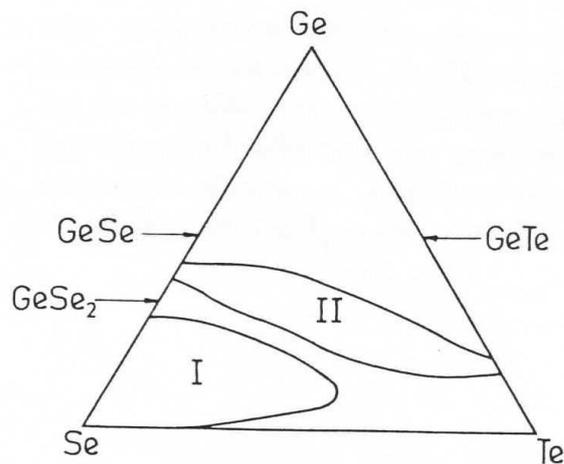


Figure B. 8 : Région de formation des verres du système ternaire Ge-Se-Te.

Dans notre cas, le domaine amorphe est donc élargi : cela s'explique par le fait que lors de la synthèse par co-évaporation thermique, la vitesse de trempe est plus importante. Cela avait déjà été montré pour le binaire Ge-Te. En effet, le domaine amorphe des couches binaires Ge-Te s'étend au moins de 55,6 à 82 % atomique en tellure en utilisant cette technique [53]. Il est seulement de 78 à 88,3 % atomique de tellure en utilisant le procédé d'ultra trempe [31], qui permet pourtant déjà d'élargir le domaine vitreux par rapport à la synthèse par trempe classique.

II.1.2. Adhérence

Nos couches vont être soumises à des attaques acides ou basiques mais également à des sollicitations mécaniques lors des étapes de fabrication des guides d'onde. L'adhérence de la couche sur le substrat est donc très importante. Par ailleurs, elle est une condition indispensable à l'utilisation des couches pour n'importe quelle application.

Pour tester l'adhérence des couches, nous avons utilisé le test du scotch. Il consiste à appliquer une bande de scotch sur la couche puis à la retirer progressivement. Si la couche reste solidaire du substrat, son adhérence est jugée très bonne. Si elle est complètement enlevée par le scotch, elle est au contraire jugée mauvaise. Ce test est qualitatif mais permet réellement d'avoir une idée de la qualité de l'adhérence.

L'adhérence des couches Ge-Se-Te est médiocre sur lame de microscope dans la majorité des cas, malgré le nettoyage des lames à l'éthanol. En revanche, l'adhérence est excellente sur les wafers de silicium qui, comme il l'a été dit plus haut, ont été préalablement décapés grâce à un solvant à 40 % d'acide fluorhydrique (HF).

La bonne adhérence des couches Ge-Se-Te sur silicium est confirmée par les photographies obtenues au MEB (*Microscope à Balayage Hitachi S2600N*) : après clivage des échantillons constitués d'une couche Ge-Se-Te déposée sur un substrat Si décapé sous HF, on s'aperçoit en effet que les couches même épaisses sont restées solidaires du substrat (**Figure B. 9**).

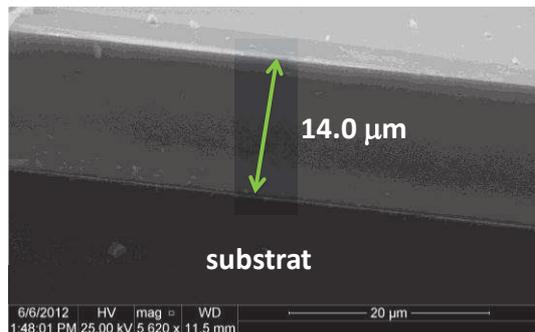


Figure B. 9 : Image MEB de la section d'un échantillon constitué d'une couche de $\text{Ge}_{18,2}\text{Se}_{60,0}\text{Te}_{21,8}$ déposée sur un wafer de silicium décapé sous HF.

Nous n'avons pas effectué le test du scotch pour les quelques couches déposées sur substrat Te-Ge-Ga afin de ne pas détériorer les échantillons, nécessaires pour des analyses de transmission dans tout le domaine IR. Ce type de substrat ne sera de toute façon pas utilisé pour la fabrication des micro-composants.

II.1.3. Homogénéité des couches

Durant le dépôt, les éléments évaporés forment un angle solide au-dessus de la source. La densité surfacique des éléments condensés est plus importante dans la direction normale à la source et diminue de façon co-sinusoidale lorsqu'on s'en éloigne (loi de Knudsen). Le substrat doit être disposé le plus proche possible de la direction normale pour chacune des sources (et donc les sources ne doivent pas être trop écartées), mais également dans la zone d'intersection des cônes de chaque élément (**Figure B. 10**).

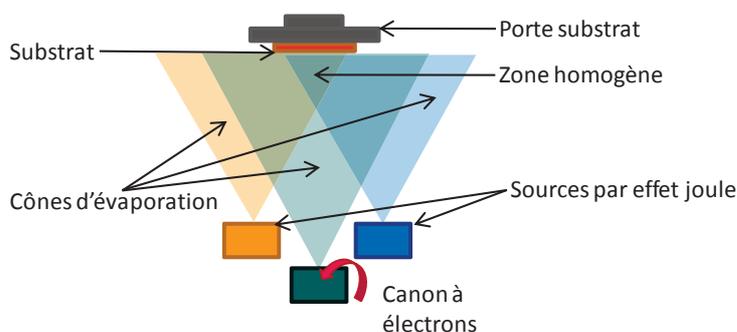


Figure B. 10 : Schéma de positionnement du substrat compte tenu des cônes d'évaporation.

Nous avons déposé sur une lame de microscope de dimension 5*5 cm² une couche du système ternaire Ge-Se-Te afin de vérifier la zone homogène en termes d'épaisseur (mesure par profilométrie), de composition en surface (analyse par microsonde de Castaing en français ou Electron Probe Micro Analysis (EPMA) en anglais) et de composition en profondeur (mesure par Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)).

Tout d'abord, nous avons mesuré l'épaisseur de la couche en plusieurs points sur toute la surface de la lame. Nous obtenons un profil en épaisseur comme le montre la **Figure B. 11**

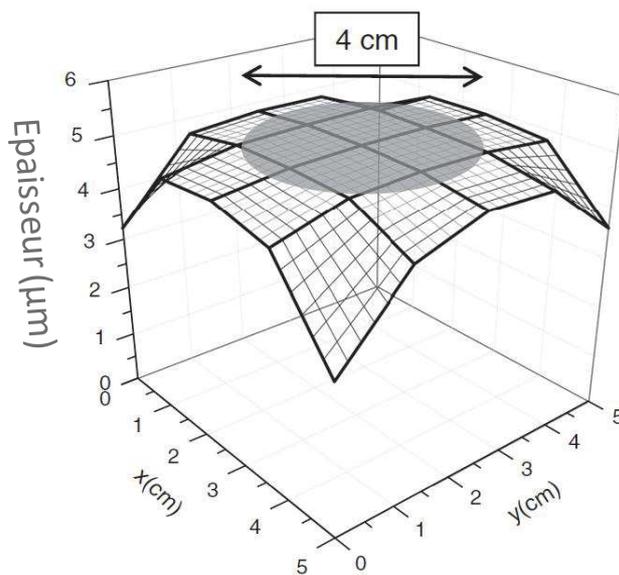


Figure B. 11 : Profil en épaisseur de la couche $\text{Ge}_{17,7}\text{Se}_{32,2}\text{Te}_{50,0}$ caractérisée par une épaisseur de 5 µm.

Comme indiqué sur la **Figure B. 11** la couche présente une très bonne homogénéité en termes d'épaisseur sur une zone de 4 cm de diamètre avec une dispersion par rapport à la valeur mesurée au centre de la couche (4,98 µm) de 3 %. Cette zone d'homogénéité est plus faible que celle obtenue dans le cas du binaire Ge-Te (4,8 cm [54]). Cela s'explique probablement par le fait que les deux sources par effet Joule sont utilisées ici pour deux éléments différents, le tellure et le sélénium, tandis qu'elles étaient utilisées pour un seul élément (le tellure) dans les travaux précédents.

Nous avons ensuite vérifié la composition sur une diagonale de la lame. Le résultat montre que l'homogénéité de la couche en composition est également excellente ($\pm 2\%$) sur une région de 4 cm comme illustré **Figure B. 12**.

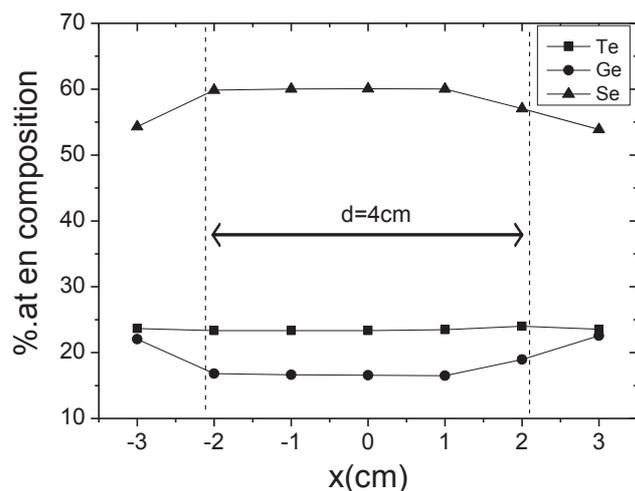


Figure B. 12 : Représentation de l'évolution des concentrations en Se, en Ge et en Te, mesurées en différents points suivant une diagonale d'un échantillon constitué d'une couche Ge-Se-Te déposée sur lame de microscope.

Comme les mesures de composition par microsonde ou par EDX ne concernent que 1 μm d'épaisseur de la couche, cela ne prouve pas l'homogénéité de la couche en profondeur. Nous avons donc fait des expériences complémentaires par SIMS (microsonde ionique CAMECA IMS5f). La **Figure B. 13** présente le profil en composition sur toute l'épaisseur de la couche.

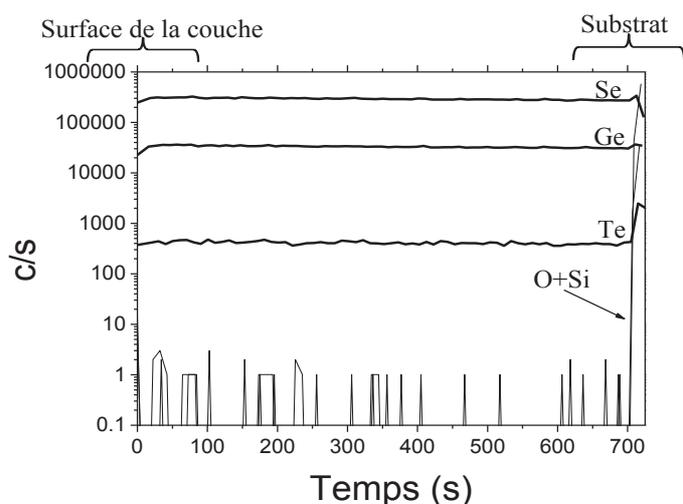


Figure B. 13 : Analyse SIMS d'une couche Ge-Se-Te caractérisée par une épaisseur de 5 μm : Représentation de l'évolution des concentrations en Se, en Ge et en Te dans toute l'épaisseur de la couche. Il est à noter que les concentrations en Si et en O sont dues à la contribution de la lame de microscope utilisée comme substrat.

Nous notons que la concentration des différents éléments reste constante de la surface de la couche (à gauche de la courbe) jusqu'à la surface du substrat (à droite de la courbe). Cela démontre la bonne homogénéité en profondeur de la couche. Grâce à cette technique de dépôt, nous obtenons donc une zone homogène en composition et en épaisseur sur une zone de 4 cm de diamètre. Cette zone est elle-même homogène en profondeur.

La rugosité des couches a été étudiée par AFM (Digital Instruments D3100) en sondant des surfaces de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$; elle est faible et de l'ordre de 1,2 nm.

II.2. Comportement thermique

Pour connaître la gamme de température de fonctionnement de l'objet final, il est important de faire des études sur le comportement thermique des couches. Il existe déjà des études sur le comportement thermique des verres massifs Ge-Se-Te [17, 52, 55-58] mais très peu concernant des couches à cause du manque de matière. L'une des études sur les propriétés thermiques du système Ge-Se-Te les plus importantes est celle de J. Sarrach en 1976 [37]. Mais pour cette étude, les matériaux sont principalement sous forme massifs (par trempe ou spray cooling). Il est question de quelques couches seulement, déposées par pulvérisation cathodique. Dans notre cas, il s'agit de couches épaisses, toutes déposées par la même technique de synthèse : la co-évaporation thermique.

Les propriétés thermiques de nos couches ont été étudiées par DSC (Mettler DSC 30). Cette technique met en évidence les transformations endothermiques et exothermiques que subit un matériau, sous atmosphère contrôlée (sous azote dans notre cas) et en fonction de la température. Les courbes DSC sont enregistrées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min de 25°C à 450°C. Nous obtenons des courbes DSC très différentes selon la composition des couches. La **Figure B. 14** en donne quelques exemples. La première transformation endothermique observée sur les courbes DSC nous intéresse particulièrement puisqu'elle permet de définir la température de transition vitreuse notée T_g . Celle-ci est définie comme étant la température à laquelle la viscosité du matériau est égale à $10^{13,3}$ poises. En-dessous de T_g , le verre est considéré comme un solide. Au-dessus de cette température, il commence à « ramollir ». Sur la **Figure B. 14**, nous pouvons remarquer que certaines courbes présentent deux transformations endothermiques, notées T_{g1} et T_{g2} . Ces cas seront discutés plus loin dans le texte. Les courbes de DSC permettent aussi de déterminer les températures de cristallisation T_{xi} et les températures de fusion notées T_{mi} .

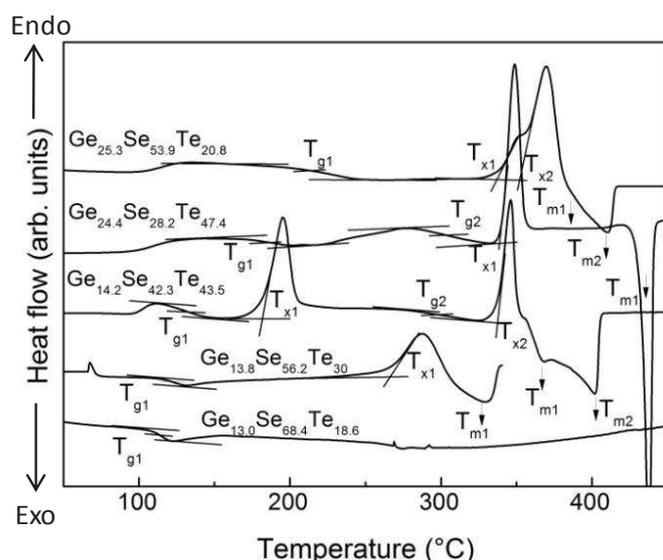


Figure B. 14 : Courbes DSC de certaines couches Ge-Se-Te de composition très différentes déposées par co-évaporation thermique.

La cristallisation du verre se traduit par un pic exothermique sur le thermogramme. Elle correspond à la transformation de l'ordre à courte distance (typique des liquides et des gaz) en un ordre à longue distance (caractéristique des cristaux). Comme le verre est un liquide figé, dans un état hors équilibre thermodynamique, il est prêt à cristalliser dès lors que l'agitation thermique permet aux atomes de se recombinaison pour retrouver leur état d'équilibre thermodynamique le plus bas, donc le plus stable, c'est-à-dire le cristal. Nous remarquerons que certaines courbes ont deux températures de cristallisations T_{x1} et T_{x2} ou deux températures de fusions T_{m1} et T_{m2} . Nous pouvons ensuite déduire des courbes DSC la stabilité thermique des couches qui peut être estimée grâce à la différence des températures T_{x1} et T_{g1} , notée ΔT . Plus cette différence est grande, plus le matériau est thermiquement stable. Les méthodes de mesure des différentes grandeurs T_{gi} , T_{xi} et T_{mi} sont montrées sur la **Figure B. 14**. Pour déterminer les valeurs de T_g , nous avons utilisé la méthode bien connue des tangentes. Il est important de souligner que les températures de transition vitreuse dépendent de la vitesse de chauffe. En effet, plus la vitesse de chauffe est importante, plus la température de transition est élevée car les molécules ont moins de temps pour se réorganiser. Pour comparer les résultats entre différents travaux, il est donc nécessaire de préciser la vitesse de chauffe ; dans notre cas elle est de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les valeurs de T_{xi} et T_{mi} sont quant à elle déterminées au début du pic de cristallisation et de fusion, respectivement (« onset » en anglais).

Pour les couches $\text{Ge}_{14,2}\text{Se}_{42,3}\text{Te}_{43,5}$, $\text{Ge}_{24,4}\text{Se}_{28,2}\text{Te}_{47,4}$ et $\text{Ge}_{25,3}\text{Se}_{53,9}\text{Te}_{20,5}$ de la **Figure B. 14**, nous remarquons sur les courbes DSC correspondantes que le phénomène de transition vitreuse est précédé d'un évènement exothermique. Afin de vérifier que celui-ci correspond à

une relaxation des contraintes créées lors de la formation des couches, nous avons réitéré l'analyse DSC de ces couches en effectuant un pré-cycle de température, composé d'une montée en température jusqu'à $T_g - 10^\circ\text{C}$ suivie d'une descente très lente ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à l'ambiante. L'objectif de ce pré-cycle est de permettre au matériau de relaxer les contraintes, si bien que le pré-pic exothermique doit être inexistant sur les courbes DSC enregistrées par la suite. Cela a été confirmé, comme illustré sur les courbes DSC enregistrées sans et avec pré-cycle sur la **Figure B. 15**, dans le cas d'une couche $\text{Ge}_{24,4}\text{Se}_{28,2}\text{Te}_{47,4}$. Le pré-cycle effectué à $T_{g1} - 10^\circ\text{C}$ a bien permis d'éliminer les contraintes internes pour le premier phénomène endothermique. Le reste de la courbe est inchangé : on retrouve les mêmes phénomènes T_{g2} , T_x et T_m sur les deux courbes DSC.

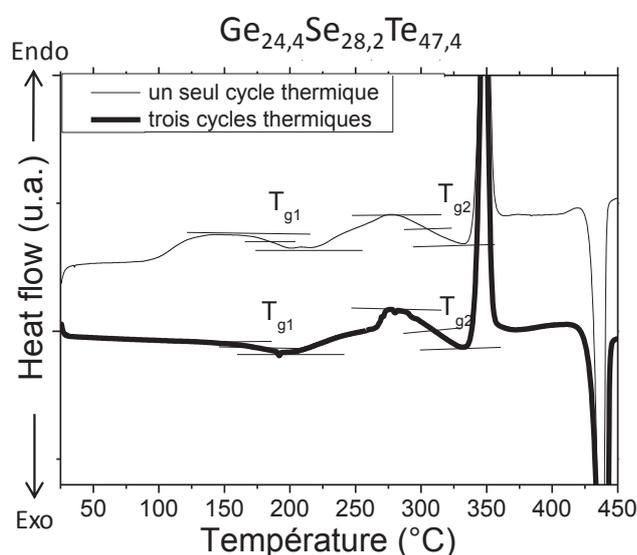


Figure B. 15 : Deux courbes DSC de la couche $\text{Ge}_{24,4}\text{Se}_{28,2}\text{Te}_{47,4}$: une ayant subi un seul cycle thermique de 25 à 450°C à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (trait fin) et l'autre ayant subi trois cycles thermiques : montée de 25°C à $T_g - 10^\circ\text{C}$, avec une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis descente lente à $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et enfin cycle de 25 à 450°C à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (trait épais).

Les valeurs des températures caractéristiques obtenues pour les différentes couches sont données dans le **Tableau B. 2**.

No.	Compositions (% atomique)	T _{g1} (K)	T _{g2} (K)	T _{x1} (K)	T _{x2} (K)	T _{m1} (K)	T _{m2} (K)	ΔT = T _{x1} -T _{g1} (K)
1	Ge ₀ Se _{42.2} Te _{57.8}	350	/	367	/	577	/	17
2	Ge ₀ Se _{58.5} Te _{41.5}	355	/	373	/	579	/	18
3	Ge ₀ Se _{66.3} Te _{33.7}	N. A.	N.A	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
4	Ge _{6.3} Se _{81.7} Te _{11.9}	353	/	478	/	503	/	25
5	Ge _{8.4} Se _{16.4} Te _{75.2}	No Tg	/	375	619	712	N.O.	/
6	Ge _{11.6} Se ₀ Te _{88.4}	389	/	415	/	658	/	26
7	Ge _{11.6} Se _{25.4} Te _{63.0}	No Tg	/	381	614	711	N.O.	/
8	Ge _{13.0} Se _{68.4} Te _{18.6}	386	/	/	/	/	/	∞
9	Ge _{13.8} Se _{56.2} Te _{30.0}	396	/	539	/	600	/	143
10	Ge _{14.2} Se _{42.3} Te _{43.5}	404	572	455	610	641	675	-
11	Ge _{14.8} Se _{16.3} Te _{68.9}	445	575	595	/	703	/	-
12	Ge _{16.0} Se _{84.0} Te ₀	403	/	/	/	/	/	∞
13	Ge _{16.3} Se ₀ Te _{83.7}	413	/	453	483	657	681	40
14	Ge _{16.4} Se _{47.3} Te _{36.3}	416	573	490	608	641	665	-
15	Ge _{17.7} Se _{32.3} Te _{50.0}	449	593	620	/	N.O.	/	-
16	Ge _{18.5} Se _{72.1} Te _{9.4}	430	/	/	/	/	/	∞
17	Ge _{19.5} Se _{58.6} Te _{21.9}	433	/	/	/	/	/	∞
18	Ge _{20.2} Se ₀ Te _{79.8}	432	/	474	/	660	/	42
19	Ge _{22.1} Se _{13.9} Te _{63.9}	438	557	493	587	635	648	-
20	Ge _{22.5} Se _{27.6} Te _{49.9}	472	558	600	/	706	/	-
21	Ge _{22.5} Se _{65.2} Te _{12.3}	488	/	/	/	/	/	∞
22	Ge _{23.0} Se _{77.0} Te ₀	478	/	/	/	/	/	∞
23	Ge _{24.4} Se _{28.2} Te _{47.4}	457	578	611	/	708	/	-
24	Ge _{24.7} Se _{33.8} Te _{41.5}	473	593	626	/	700	/	-
25	Ge _{25.0} Se _{20.0} Te _{55.0}	N. A.	N.A	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
26	Ge _{25.3} Se _{53.9} Te _{20.8}	489	/	607	624	658	679	135
27	Ge _{26.1} Se ₀ Te _{73.9}	456	/	494	/	659	681	38
28	Ge _{27.4} Se _{54.3} Te _{18.3}	493	/	612	629	661	713	119
29	Ge _{28.9} Se _{17.4} Te _{53.7}	480	/	591	635	682	699	111
30	Ge _{29.0} Se _{71.0} Te ₀	543	/	666	/	N.O.	N.O.	123
31	Ge _{29.4} Se ₀ Te _{70.6}	470	/	494	/	659	681	24
32	Ge _{29.5} Se _{39.9} Te _{30.6}	541	/	625	635	698	N.O.	84
33	Ge _{33.9} Se _{61.0} Te _{5.1}	576	/	674	695	N.O.	N.O.	98
34	Ge _{35.8} Se _{50.6} Te _{13.7}	571	/	630	674	711	N.O.	59
35	Ge _{36.0} Se _{64.0} Te ₀	643	/	768	/	/	/	125
36	Ge _{40.2} Se _{32.3} Te _{27.5}	573	/	645	683	748	753	72
37	Ge _{41.5} Se _{21.2} Te _{37.3}	545	/	595	604	N.O.	N.O.	50
38	Ge _{42.3} Se ₀ Te _{57.7}	No Tg	/	443	/	N.O.	N.O.	/
40	Ge _{45.0} Se _{55.0} Te ₀	583	/	678	701	N.O.	N.O.	95
41	Ge _{46.4} Se _{9.6} Te ₄₄	No Tg	/	473	493	718	N.O.	/
42	Ge _{50.1} Se _{49.9} Te ₀	573	/	581	614	N.O.	N.O.	8
43	Ge _{50.7} Se _{43.1} Te _{6.2}	570	/	589	626	N.O.	N.O.	19

Tableau B. 2 : tableau récapitulatif des températures caractéristiques T_g , T_x , T_m et du critère de stabilité ($\Delta T = T_{x1} - T_{g1}$), pour les différentes couches dont la composition a été déterminée par EDX ou microsonde. "N.O." signifie que la température caractéristique n'a pas été observée. "N.A." signifie que l'échantillon n'a pas été analysé à cause du manque de matière.

Comme déjà souligné plus haut dans le texte, plusieurs couches présentent deux phénomènes de transition vitreuse : c'est le cas par exemple des couches $\text{Ge}_{14,2}\text{Se}_{42,3}\text{Te}_{43,5}$ (numérotée 10 du **Tableau B. 2**) et $\text{Ge}_{24,4}\text{Se}_{28,2}\text{Te}_{47,4}$ (numérotée 23 dans le **Tableau B. 2**) dont les courbes DSC sont présentées dans la **Figure B. 14**. C'est le cas aussi pour d'autres couches tel qu'on peut le voir dans le **Tableau B. 2**. Ces couches se situent dans la zone jaune tâchée de points sur la **Figure B. 16**.

Nous remarquons dans le **Tableau B. 2** que les couches $\text{Ge}_{8,4}\text{Se}_{16,4}\text{Te}_{57,2}$, $\text{Ge}_{11,6}\text{Se}_{25,4}\text{Te}_{63,0}$, $\text{Ge}_{42,3}\text{Se}_{0,0}\text{Te}_{57,7}$ et $\text{Ge}_{46,4}\text{Se}_{9,6}\text{Te}_{44,0}$ ne présentent quant à elles pas de T_g . Ce résultat est en accord avec les travaux de Sarrach et al. [37] puisque cette composition appartient à la zone de compositions où en effet aucun T_g n'était observé. L'absence de T_g est significative d'une très faible stabilité thermique : les verres concernés cristallisent avant même que la transition vitreuse ne se produise.

Pour utiliser les couches afin de réaliser des composants d'optique intégrée, il est important de connaître non seulement leur température de transition vitreuse (qui définit la température limite d'utilisation) mais également leur stabilité thermique ΔT . Comme nous l'avons dit précédemment, plus ΔT est grand, plus le matériau est stable, c'est-à-dire susceptible de conserver ses propriétés lors de son utilisation. Il existe un critère qui dit que le matériau est stable thermiquement si ΔT est supérieur à 100°C. Toujours pour faciliter l'interprétation des résultats dans le **Tableau B. 2**, nous avons indiqué la stabilité de nos couches sur un diagramme projection (**Figure B. 17**). Sur ce dernier, deux zones correspondant aux compositions des couches dont la stabilité est la plus grande ont été identifiées. La stabilité thermique est infinie (T_x est inexistant sur les thermogrammes de 25 à 450°C) pour la zone hachurée et elle est supérieure à 100°C pour la zone bleue. A titre de comparaison, un verre massif de composition $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{55}\text{Te}_{30}$ (et donc situé dans la zone bleue) a été caractérisé par une valeur de T_g de 424 K et ΔT de 138 K [37] ; la couche numéro 5 du **Tableau B. 2** dont la composition est très proche, $\text{Ge}_{13,8}\text{Se}_{56,2}\text{Te}_{30,0}$, est quant à elle caractérisée par un T_g et un ΔT de 396 K et 143 K, respectivement. Compte tenu du fait que les courbes DSC n'ont pas été enregistrées avec la même vitesse de chauffe (20°C.min⁻¹ contre 10°C.min⁻¹ dans notre cas), ces résultats sont très similaires.

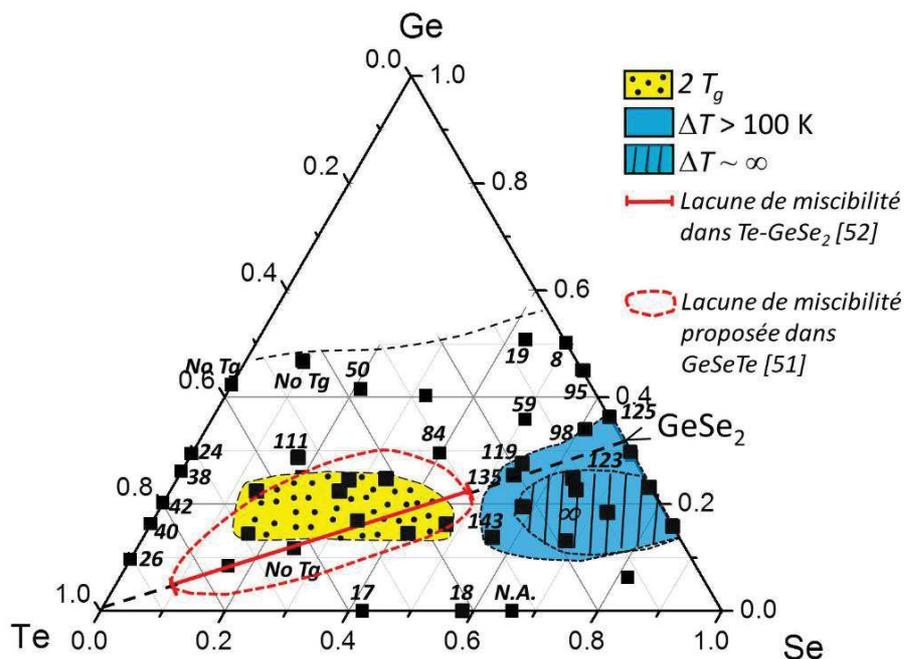


Figure B. 17 : Critère de stabilité ΔT des différentes couches du ternaire Ge-Se-Te. La zone hachurée délimite des couches qui ne contiennent pas de pics de cristallisation. La zone bleue correspond à des couches dont $\Delta T > 100$ K et la zone jaune avec des points représente le domaine où il y a deux T_g . La zone rouge en pointillés représente la lacune de miscibilité L/L pour le système Ge-Se-Te, d'après Borisova [51]. La zone rouge en trait continu représente la lacune de miscibilité observée dans ce pseudo-binaire Te-GeSe₂ [52].

D'après le diagramme des phases du pseudo-binaire GeSe₂-Te, établi dans le cas des verres massifs, il existe une zone de démixtion en phase liquide pour des compositions comprises entre 28 % atomique et 86 % atomique de tellure [52]. Elle est représentée par le segment rouge sur la **Figure B. 17**. La présence d'une démixtion Liquide/Liquide permet d'expliquer la difficulté à obtenir une phase amorphe. Elle s'étend très probablement au-delà de cette ligne dans le ternaire Ge-Se-Te (zone délimitée en rouge d'après Borisova[51]). D'ailleurs, une démixtion a été observée pour les verres Ge₁₀Se₄₅Te₄₅, Ge₁₅Se_{42,5}Te_{42,5} et Ge₂₂Se₃₉Te₃₉ du pseudo-binaire Ge-SeTe [37].

Les compositions les plus intéressantes pour notre projet sont celles qui appartiennent à la zone en bleu de la **Figure B. 17**. Elles sont caractérisées par un ΔT élevé et sont monophasées. Les compositions appartenant à la zone en jaune avec des points noirs sont

moins pertinentes puisqu'elles sont biphasées pour la plupart d'entre elles, ce qui diminue la transmission de la couche par le phénomène de diffusion. Les autres compositions, présentant une très faible stabilité thermique, entraînent facilement le phénomène de dévitrification. Ce phénomène résulte de la combinaison de deux mécanismes : la nucléation et la croissance des cristallites. Ce phénomène est le plus souvent redouté puisqu'il conduit à des matériaux opaques dans lesquels la propagation de la lumière se heurte à la présence de ces grains qui diffusent les photons.

Afin de valider la stabilité thermique des couches, quelques couches du domaine en bleu ont été recuites pendant 4 jours à leur température respective $T_g - 10^\circ\text{C}$ [61]. Aucun pic de cristallisation n'a été observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X après le recuit, ce qui prouve la bonne stabilité thermique de ces couches.

II.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches sont très importantes pour des applications futures en optique guidée, en particulier leur domaine de transmission et leur indice de réfraction. La connaissance de ces propriétés permettra de choisir les compositions les plus judicieuses pour la fabrication des composants.

Il est à noter que la fenêtre de transmission optique d'un verre est limitée par deux frontières :

- A courte longueur d'onde (UV-Visible), elle est limitée par l'absorption de la lumière par les transitions électroniques. Les électrons de la bande de valence absorbent les photons dont l'énergie est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupés de la bande de conduction. L'écart énergétique entre les deux bandes définit le gap optique.
- A grande longueur d'onde (IR), elle est limitée par l'absorption de la lumière par les vibrations des molécules chimiques qui constituent le matériau. En effet, lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique infrarouge est égale à une fréquence propre de vibration de la molécule, la molécule entre en résonance et le photon est absorbé. On appelle la limite aux grandes longueurs d'onde, la barrière multi-phonons.

Ces deux limites dans le spectre électromagnétique sont intrinsèques et ne dépendent que de la nature des éléments chimiques constituant le verre, et des liaisons chimiques qui constituent le matériau ainsi que de leurs harmoniques.

Parmi les différentes couches que l'on a déposées, trois couches du binaire Ge-Se ($\text{Ge}_{16}\text{Se}_{84}$, $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$ et $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$) sont transparentes de couleur rouge. Les couches plus riches en germanium ou encore les couches du ternaire Ge-Se-Te s'opacifient et leur gap optique est déplacé vers l'infrarouge. Afin de déterminer le gap optique des couches, nous avons enregistré leur spectre de transmission de 500 à 2500 nm grâce à un spectrophotomètre CARY VARIAN 5000 UV-visible-NIR. Une lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse le substrat (une lame de microscope), puis la couche et l'air. L'appareil mesure instantanément l'intensité de la lumière I transmise. La transmission est définie comme le rapport de I/I_0 .

La **Figure B. 18** ci-dessous montre, à titre d'exemple, la courbe de transmission de la couche $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$.

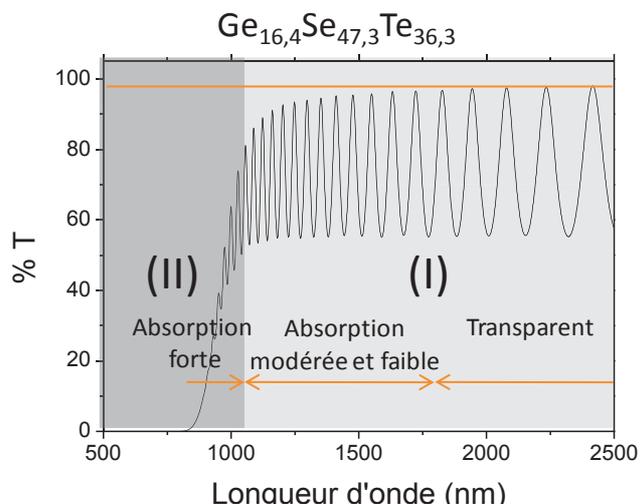


Figure B. 18 : Courbe de transmission de la couche $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$.

Sur cette courbe de transmission, on observe deux régions bien distinctes :

- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs sensiblement constantes (région de transparence et région où l'absorption reste faible ou modérée) (**partie (I)** sur la **Figure B. 18**). Les oscillations observées dans cette partie transmissive sont caractéristiques de la transmission au travers des couches d'indice supérieur au substrat et à l'air. Elles sont dues à des interférences entre la lumière transmise directement et celle subissant une ou plusieurs réflexions à l'intérieur de la couche avant d'être transmise.

La périodicité des oscillations dépend de l'épaisseur optique de la couche analysée, c'est-à-dire du produit $n \cdot e$, « n » étant l'indice de réfraction de la couche et « e » son épaisseur. L'analyse de cette partie de la courbe de transmission nous permettra de déterminer l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'épaisseur de la couche (Voir § II. 3.2).

- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, avec un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance (**partie (II)** sur la **Figure B. 18**). C'est dans cette région qu'est déterminée l'énergie du gap optique, tel que présenté dans le paragraphe qui suit.

II.3.1. Gap optique

a) Principe

Pour déterminer la valeur de l'énergie du gap optique, plusieurs méthodes peuvent être utilisées mais la plus couramment exploitée est la méthode de Tauc [62]. Tauc considère 3 régions distinctes dans le domaine d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

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

Pour calculer l'énergie du gap optique E_g , on utilise donc la théorie de Tauc dans la zone de forte absorption où les transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction sont régies par la relation :

$$\alpha(\omega) = \beta \frac{(\hbar\omega - E_g)^M}{\hbar\omega} \quad (\text{Eq. B. 2})$$

où β est une constante qui dépend de la probabilité de transition, ω la fréquence angulaire du photo incident, \hbar la constante de Planck réduite et M un nombre qui caractérise le processus de transition. M est égal à $\frac{1}{2}$ lorsque la transition est directe et égal à 2 pour des transitions indirectes. Dans le cas présent, le système ternaire Ge-Se-Te obéit à des transitions indirectes [62-64]. M est donc pris égal à 2.

L'énergie du gap optique est obtenue en traçant $\hbar\omega$ (ou $h\nu$) en fonction de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ (ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$) comme montré sur la **Figure B. 19** pour la couche $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$ (dont la courbe de transmission a été montrée sur la **Figure B. 18**).

Il est à noter que les coefficients d'absorption α sont déduits directement à partir des courbes de transmission à travers l'équation de Beer-Lambert :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Eq. B. 3})$$

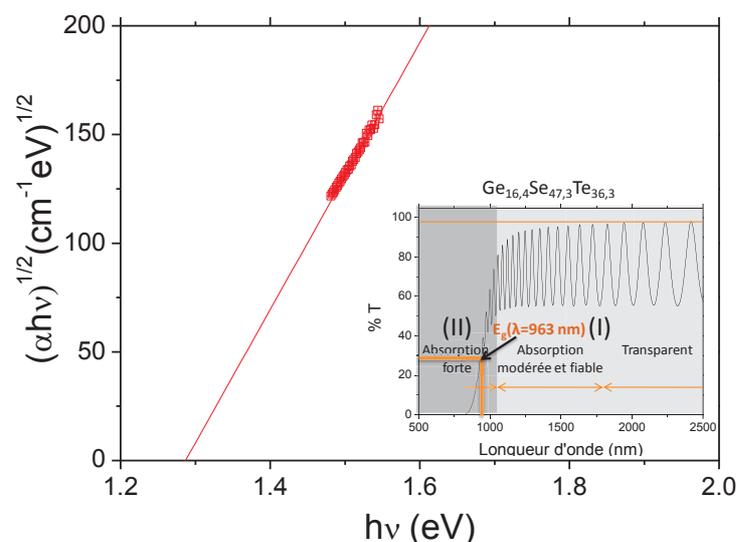


Figure B. 19 : Droite $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ obtenue à partir de la courbe de transmission du $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$, dans le domaine $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Image insérée : « position » du gap optique déduite de la méthode de Tauc.

b) Résultats et discussion

Les valeurs de l'énergie du gap optique de toutes les couches du système ternaire Ge-Se-Te déposées dans le cadre de ce travail sont reportées en fonction de la composition des couches sur les **Figure B. 20a** et **B.20b**. L'erreur de la mesure est estimée à 0,03 en répétant la même procédure de mesure par plusieurs opérateurs. La **Figure B. 20a** donne une vue 3D de l'évolution du gap et la **Figure B. 20b** en donne la projection sur le triangle Ge-Se-Te. Ces figures mettent en évidence que l'énergie du gap optique des couches se situe entre 0,8 et 2 eV, selon la composition. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur des couches du même système mais par simple évaporation thermique [18, 49] ou par ablation laser [48]. Par contre, les valeurs du gap optique des couches sont légèrement supérieures à celles obtenues pour des verres massifs de compositions équivalentes.

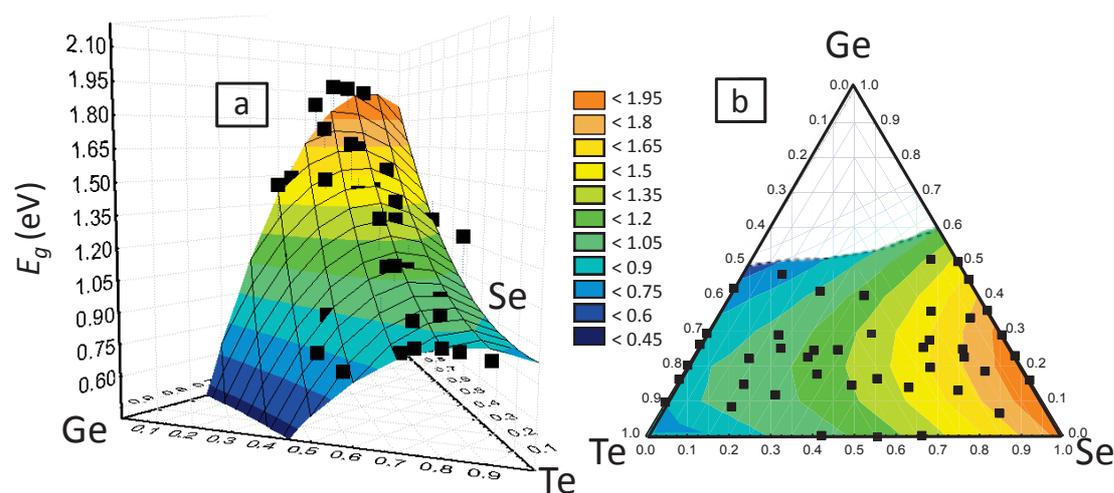


Figure B. 20 : a) Evolution en 3D de l'énergie du gap optique E_g du ternaire Ge-Se-Te en fonction de la composition des couches et b) Projection correspondante en 2D.

Les **Figure B. 20a** et **B. 20b** mettent également en évidence que plus la couche est riche en sélénium, plus l'énergie du gap optique augmente. Afin de mieux illustrer cette tendance, la **Figure B. 21** rend compte des résultats obtenus pour les couches contenant un taux de germanium environ constant aux alentours de 20-25 % at. et signifiées par des points en rouge sur la **Figure B. 21a**. Les courbes de transmission de ces couches sont superposées sur la **Figure B. 21b** : elles montrent bien que plus les couches sont riches en sélénium, plus les courbes de transmission sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde. Cela se traduit par une augmentation de l'énergie du gap optique, tel qu'on peut le vérifier sur la **Figure B. 21c**. De tels résultats ont déjà été observés dans le cas des pseudo-binaires $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85-x}\text{Te}_x$ [61] et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ [65] et l'augmentation du gap optique avec le taux de sélénium a également déjà été reporté dans le ternaire Ge-Se-Te [18, 20, 50]. Selon la littérature [18, 50], l'augmentation de E_g avec le taux de sélénium est due à l'augmentation du nombre de liaisons Se-Ge et Se-Te dont les énergies (206,8 et 185,0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement) sont plus grandes que celles des liaisons Te-Te et Te-Ge (138,2 et 148,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement). A titre de remarque, l'énergie des différentes liaisons possibles dans le système ternaire Ge-Se-Te est calculée à partir du postulat de Pauling:

$$D(a - b) = [D(a - a) * D(b - b)]^{0.5} + 30(x_a - x_b)^2 \quad (\text{Eq. B. 4})$$

où les x_i sont les électronégativités de l'atome i (2,1 pour Te; 2,01 pour Ge et 2,55 pour Se [26]), et où $D(a-a)$ et $D(b-b)$ sont les énergies des liaisons homopolaires a-a et b-b, respectivement ($138,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Te-Te; $157,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Ge-Ge et $184,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Se-Se [66]).

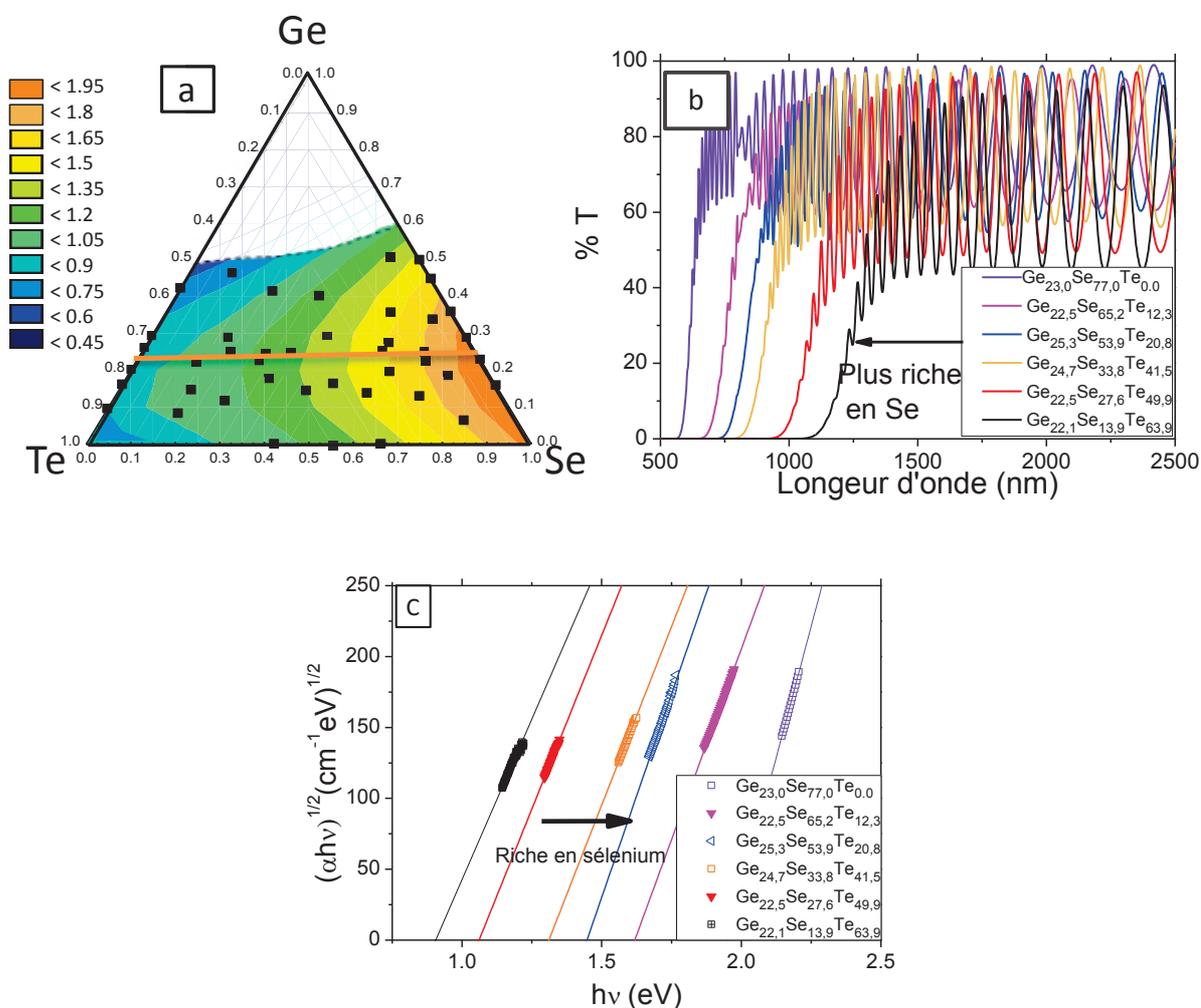


Figure B. 21: a) Visualisation du pseudo binaire $\text{Ge}_{25}\text{Se}_x\text{Te}_{75-x}$ b) courbes de transmission des couches correspondantes et c) droites $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$ obtenues à partir des courbes de transmission correspondantes dans le domaine $1 \text{ cm}^{-1}<\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Les Figure B. 20a et B. 20b permettent non seulement de voir que l'énergie augmente avec le taux de sélénium, comme discuté ci-dessus, mais également de mettre en évidence une singularité aux alentours de 20-25 % at. en germanium. En effet, il apparaît que la nappe permettant de rendre compte au mieux des points expérimentaux passe par un maximum pour

ces teneurs en germanium. Il est à noter qu'un tel maximum a déjà été observé à la fois dans le binaire Ge-Te [67, 68] et dans le binaire Ge-Se [59, 60]. La présence d'un extremum de l'énergie du gap optique avec la composition a également déjà été observée dans d'autres systèmes que Ge-Te ou Ge-Se. Elle a par exemple été reportée dans les systèmes Ge-S, As-Se, Ge-S-Bi, Ge-Sb-Se, Ge-As-Se, Ge-As-S [69]. Dans certains cas, l'extremum du gap optique est accompagné d'une singularité de la température de la transition vitreuse à la même composition. Dans ces cas-ci, il est expliqué par une séparation de phase à l'échelle nanométrique, qui surviendrait au-delà de la composition de l'extremum. Dans le cas qui nous intéresse, nous avons mis en évidence la présence d'un domaine biphasé dans une des zones du diagramme (**Figure B. 17**). Cette zone, située plutôt pour des teneurs en Se et Te équivalentes, se situe à des taux de Ge de 15 à 25 % at. environ. Pour ce domaine du diagramme, la singularité dans l'évolution de l'énergie du gap optique peut donc tout à fait être reliée à l'apparition d'une séparation de phase. En revanche, en dehors de cette zone, c'est-à-dire proche du binaire Ge-Se ou proche du binaire Ge-Te, nous avons constaté sur la **Figure B. 17** que la température de transition vitreuse T_{g1} augmentait continûment avec le taux de germanium jusqu'au moins 33,3 % at. de Ge. Ici la présence d'un maximum de l'énergie du gap optique pour 20-25 % at. en Ge ne peut donc pas être expliquée par une séparation de phase. En revanche, elle peut être discutée en terme de transition flexible/rigide, en référence au modèle des contraintes de liaisons (Bond Constraint Model) proposé par Philips et Thorpe [70, 71]. Dans ce modèle, la nature du réseau (flexible ou rigide) est déterminée par le nombre de degrés de liberté par atome N_d comparé au nombre de contraintes N_c . Lorsque le nombre de contraintes est inférieur au nombre de degrés de liberté, le réseau est flexible ; lorsque le nombre de contraintes est au contraire supérieur au nombre de degrés de liberté, le réseau est rigide (ou sur-contraint). Enfin, lorsque les deux nombres sont égaux, le réseau est isostatique.

Pour un réseau tridimensionnel comme celui des verres, $N_d = N_c$ lorsque le nombre de coordination moyen (MCN) est égal à 2,4. Ce nombre est utilisé dans le modèle topologique de Philips [70] pour interpréter les propriétés de covalence des réseaux vitreux. Dans le cas du système Ge-Te-Se, ce nombre peut être calculé grâce à l'équation [72]:

$$MCN = 8 - \left\{ \frac{4\alpha + 6\beta + 6\gamma}{100} \right\} \quad (\text{Eq. B. 5})$$

où α , β et γ sont les taux de Ge, Se et Te, respectivement.

Dans cette équation est faite l'hypothèse simplificatrice que les nombres de valence des atomes de Ge, Se et Te sont exactement de 4, 6 et 6, respectivement. Avec cette hypothèse, une valeur de MCN de 2,4 correspond alors à un pourcentage en germanium de 20 %, quels que soient les taux de Se et Te. Ce pourcentage est bien dans la zone [20-25] où nous observons une singularité dans l'évolution de l'énergie du gap optique. On peut donc penser que le maximum de l'indice de réfraction est étroitement lié à la transition flexible/rigide. Il est à noter que dans le système Ge-Se, la transition flexible/rigide a déjà largement été discutée et a été située entre 20 et 25 % at. en germanium par Boolchand et al [60, 73].

II.3.2. Indice de réfraction

a) Principe

L'indice de réfraction de différentes couches du système ternaire Ge-Se-Te a été calculé grâce à la méthode de Swanepoel [74], méthode valable pour des couches homogènes en épaisseur comme c'est le cas des couches déposées par co-évaporation thermique. La méthode de Swanepoel porte également le nom de méthode des enveloppes de transmission. En effet, chaque courbe de transmission peut être enveloppée par 2 courbes $T_M(\lambda)$ et $T_m(\lambda)$, telles que représentées sur la **Figure B. 22**.

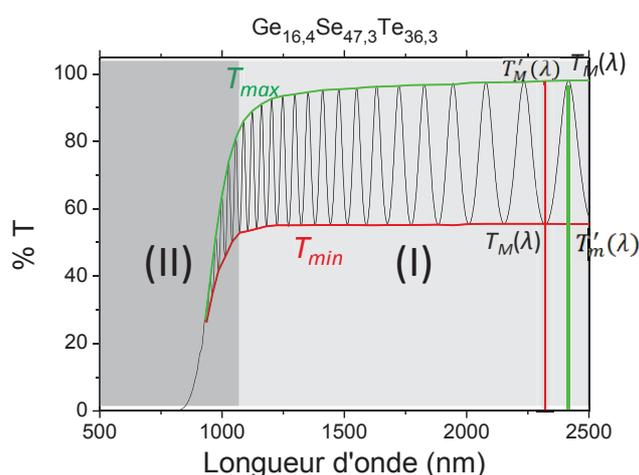


Figure B. 22 : Courbe de transmission délimitée par les deux courbes $T_M(\lambda)$ et $T_m(\lambda)$.

Cette méthode prévoit que plus la différence entre deux enveloppes est importante, plus l'indice de réfraction est élevée. La courbe $T_M(\lambda)$ est l'enveloppe des maxima de la courbe de transmission, et la courbe $T_m(\lambda)$ est l'enveloppe des minima. La première étape de la méthode de Swanepoel consiste à repérer les positions λ (nm) de tous les extrema de la courbe

de transmission, en se limitant à la **partie (I)** de la courbe (partie transmittive). Pour chacune des positions ($T_m(\lambda)$ ou $T_M(\lambda)$), deux valeurs sont ensuite relevées : la valeur de l'extremum « réel » et la valeur de l'extremum fictif correspondant ($T'_M(\lambda)$ ou $T'_m(\lambda)$). Pour chaque position d'un extremum, on a donc deux valeurs $T_m(\lambda)$ et $T_M(\lambda)$. A partir de ces valeurs, on détermine les valeurs de $N(\lambda)$ en appliquant l'équation suivante :

$$N(\lambda) = \frac{2 n_s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{1}{2}(1 + n_s^2) \quad (\text{Eq. B. 6})$$

où n_s est l'indice de réfraction du substrat ($n_s=1.51$ pour la lame de microscope).

A partir des valeurs de $N(\lambda)$, on obtient une première estimation des indices de réfraction $n(\lambda)$ selon l'équation :

$$n(\lambda) = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (\text{Eq. B. 7})$$

A chaque extremum de la courbe de transmission, l'épaisseur optique, c'est-à-dire le produit $n(\lambda)*e$, vérifie ensuite l'équation :

$$2n(\lambda)e = m\lambda \quad (\text{Eq. B. 8})$$

où m est un nombre représentant l'ordre des interférences. m est un entier pour les maxima de la courbe de transmission, et m est un demi-entier pour les minima de la courbe de transmission. Si on appelle m_1 l'ordre du premier extremum de la courbe de transmission, en partant des grandes longueurs d'onde, on peut écrire pour le premier extremum, puis pour les extrema suivants :

$$2 [n(\lambda_1)/\lambda_1]*e = m_1$$

$$2 [n(\lambda_2)/\lambda_2]*e = m_1 + 1/2$$

$$2 [n(\lambda_3)/\lambda_3]*e = m_1 + 1$$

$$2 [n(\lambda_4)/\lambda_4]*e = m_1 + 3/2$$

etc.

(Eq. B. 9)

On peut généraliser ces expressions par : $2 [n(\lambda_i)/\lambda_i]*e = m_1 + l_i/2$ où les l_i sont des nombres entiers : 0 pour le premier extremum en partant des grandes longueurs d'onde, puis, 1, 2, etc, pour les extrema successifs suivants. On voit alors que si l'on trace $l_i/2$ en fonction des $n(\lambda_i)/\lambda_i$, on doit obtenir une droite, dont l'ordonnée à l'origine doit être une valeur approchée de m_1 , et dont la pente doit être égale à $2e$. La **Figure B. 23** donne l'exemple du tracé $l_i/2 = f[n(\lambda_i)/\lambda_i]$ pour la couche $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$ dont la courbe de transmission est donnée dans la **Figure B. 18**.

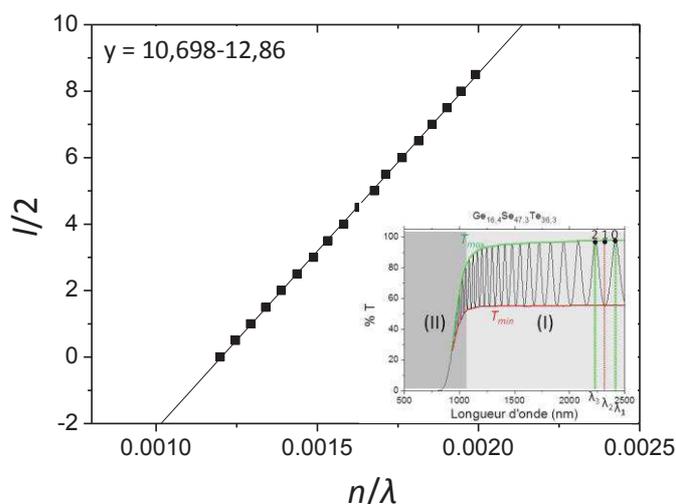


Figure B. 23 : Droit $l_i/2$ en fonction de n/λ . Image insérée : illustration des l_i .

On obtient bien une droite. L'ordonnée à l'origine de 12,86 est donc une valeur approchée de m_1 . Comme ici le premier extremum est un maximum, on en déduit que $m_1 = 12$ (le plus petit des deux entiers qui encadrent la valeur obtenue). La pente de la droite, c'est-à-dire 10,698 ici, est une des premières façons d'obtenir l'épaisseur, soit environ $10,698/2 \mu\text{m}$.

Afin de vérifier la validité de la valeur m_1 déterminée par ce biais, on calcule ensuite e pour toute valeur λ_i , grâce à l'équation $e = [m_1 + l_i/2] / 2[n(\lambda_i)/\lambda_i]$. En principe, on doit trouver à peu près la même valeur de e pour chaque extremum, puisque l'épaisseur ne dépend pas de la longueur d'onde. Dans le cas de notre exemple, on obtient $\bar{e} = 5,10 \pm 0,05 \mu\text{m}$, ce qui est tout à fait satisfaisant. Bien entendu cette valeur de l'épaisseur est du même ordre de grandeur que celle déduite de la valeur de la pente de la droite $l_i/2 = f[n(\lambda_i)/\lambda_i]$, soit $10,698/2 \mu\text{m}$ ici.

Il reste maintenant à remplacer e par la valeur moyenne \bar{e} trouvée (soit $5,10 \mu\text{m}$ ici) dans l'expression : $2 [n(\lambda_i)/\lambda_i]*e = m_1 + l_i/2$. On obtient alors :

$$n(\lambda_i) = [m_1 + l_i/2] \lambda_i / (2 \bar{e}) \quad (\text{Eq. B. 9})$$

Cette équation nous permet de déterminer l'indice de réfraction aux longueurs d'onde correspondant à tous les extrema de la courbe de transmission (carrés noirs sur la Figure B.26 dans le cas de la couche $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$). Ces points suivent une loi de Cauchy [75], à savoir :

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 \quad (\text{Eq. B. 10})$$

La simulation des points expérimentaux permet donc de déterminer l'équation de l'évolution de l'indice en fonction de la longueur d'onde, via le calcul des grandeurs A et B (voir exemple de la **Figure B. 24**).

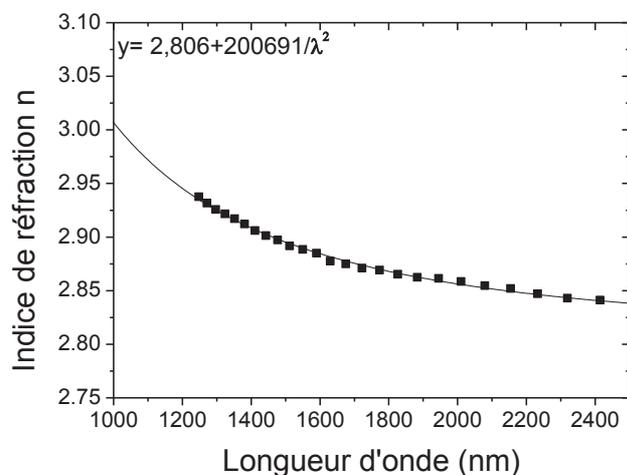


Figure B. 24 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour la couche $\text{Ge}_{16,4}\text{Se}_{47,3}\text{Te}_{36,3}$.

On voit sur la **Figure B. 24** que l'indice de réfraction diminue avec la longueur d'onde. On appelle ce phénomène le phénomène de dispersion. Il est dû au fait que les différentes fréquences de l'onde lumineuse ne se propagent pas à la même vitesse à l'intérieur de la couche. Dans la zone où la couche est transparente, la dispersion est qualifiée de « normale » ; elle devient « anormale » lorsqu'on s'approche du domaine où l'absorption devient non négligeable.

b) Résultats et discussion

Le modèle de Swanepoel est appliqué à toutes les couches du système ternaire Ge-Se-Te. Les évolutions $n(\lambda)$ obtenues pour chacune d'elles sont extrapolées grâce à la loi de Cauchy. Pour chaque couche, nous obtenons donc une équation de type $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$ à partir de laquelle nous calculons la valeur d'indice de réfraction à la longueur d'onde $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ (longueur d'onde à laquelle seront effectués les tests optiques des guides d'onde dans le chapitre C). Ces valeurs $n(1,55)$ sont enfin reportées en fonction de la composition de la

couche, sur les **Figure B. 25a** et **25b**. L'erreur sur la mesure est estimée à 0,03, ce qui est en accord avec des travaux précédents menés par l'équipe [68]. Il est à noter qu'il existe des méthodes de mesure d'indice de réfraction plus précises telles que le réfractomètre d'Abbe, l'ellipsométrie ou la méthode M-lines. Cependant, le réfractomètre d'Abbe permet seulement de mesurer des matériaux dont l'indice de réfraction est inférieur à 1,7. Quant à l'ellipsométrie et la méthode M-lines, elles ne sont pas faciles à mettre en œuvre. Comme pour le gap optique, la **Figure B. 25a** donne une vue 3D de l'évolution de $n(1,55)$ tandis que la **Figure B. 25b** donne une projection sur un triangle de base.

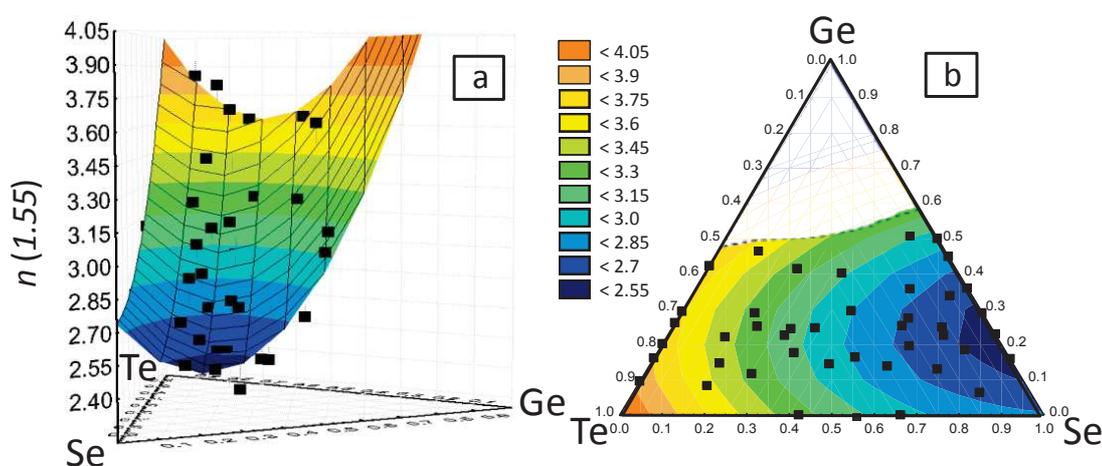


Figure B. 25 : a) Evolution en 3D de l'indice de réfraction à 1,55 μm du système ternaire Ge-Se-Te et b) Sa projection en 2D.

Sur ces figures, nous remarquons que l'indice de réfraction à 1,55 μm varie de 2,4 à 4,3 selon la composition des couches. Nous pouvons comparer les valeurs d'indice de réfraction obtenues pour les couches Ge-Se déposées par co-évaporation thermique avec celles des indices de réfraction des verres massifs mesurés grâce à un coupleur prisme Metricon à 1,55 μm par G. Yang et al. [59]. Les valeurs d'indice de réfraction des couches obtenues par co-évaporation thermique sont légèrement plus élevées que celles obtenues par trempe classique [59]. Cette différence d'indices de réfraction a déjà été observée entre les couches obtenues par évaporation simple et les verres massifs du système ternaire Ge-As-Se [6]. En effet, la valeur de l'indice de réfraction dépend principalement de la polarisabilité des atomes mais il dépend également d'autres paramètres comme la nature des liaisons chimiques ou la densité suivant la loi de Gladstone-Dale. Cette différence d'indices peut s'expliquer par le fait que le

désordre est plus important dans les couches que dans les verres massifs. En effet, les couches sont obtenues avec des vitesses de trempe plus élevées que les verres massifs. Les liaisons formées dans les deux cas sont souvent très différentes. Il est à noter que la densité des matériaux n'est pas la même selon qu'ils se présentent sous forme de couche mince ou de verre massif.

Au vu des **Figure B. 25a et B.25b**, nous constatons également que plus le matériau est riche en Se, plus l'indice de réfraction est faible. L'indice évolue donc à l'inverse de l'énergie du gap optique, ce qui est attendu compte tenu des différentes équations qui relient l'indice de réfraction et le gap. On peut par exemple donner l'équation de Moss [76] :

$$n^4 E_g = K \quad (\text{Eq. B.12})$$

où K est une constante.

Nous observons également une zone minimum en termes d'indice de réfraction pour le pourcentage atomique de Ge aux alentours de 25 % comme attendu d'après l'**Equation B.12**.

Pour illustrer ce phénomène d'extremum en fonction du taux de Ge, nous avons isolé les valeurs d'indice de réfraction à 1,55 μm des couches situées sur deux pseudo-binaires différents (rapports Se/Te $\sim 0,6$ et ~ 6) représentés par les droites sur la **Figure B. 26**.

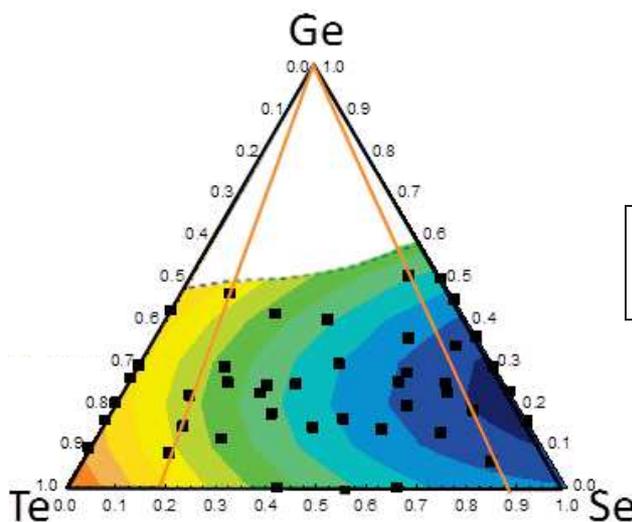


Figure B. 26 : Visualisation de deux pseudo-binaires différents (rapports Se/Te $\sim 0,6$ et rapport Se/Te ~ 6).

Les valeurs ont été reportées sur les **Tableaux B. 2 et B. 3** respectivement, et reportées en fonction du taux de Ge sur les **Figure B. 27 et B.28**.

	% Ge	% Se	% Te	Rapport Se/Te	Indice (± 0.03)
No. 6	11.6	25.4	63	0.40	3.20
No. 15	17.7	32.3	50	0.65	3.08
No. 23	24.4	28.2	47	0.59	2.95
No. 37	41.5	21.2	37	0.57	3.23

Tableau B. 2. Pseudo-binaire dont le rapport Se/Te est de l'ordre de 0,6.

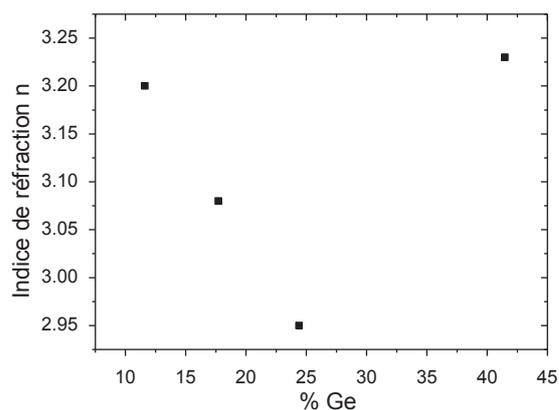


Figure B. 27 : Indice de réfraction en fonction du pourcentage atomique de germanium dans le pseudo-binaire (rapport Se/Te $\sim 0,6$).

	% Ge	% Se	% Te	Rapport Se/Te	Indice (± 0.03)
No. 04	6.3	81.7	12	6.87	2.63
No. 21	22.5	65.2	12	5.30	2.55
No. 43	50.7	43.1	6.2	6.95	3.11

Tableau B.2. Pseudo-binaire dont le rapport Se/Te est de l'ordre de 6.

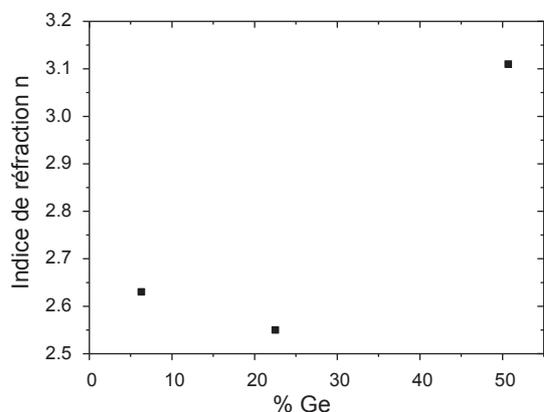


Figure B. 28 : Indice de réfraction en fonction du pourcentage atomique de germanium dans le pseudo-binaire (rapport Se/Te ~ 6).

Sur ces deux courbes, nous pouvons voir une zone d'extremum comprise entre 20 et 30 % atomique de Ge. La présence de la zone minimum en termes d'indice est continue du système binaire Ge-Te jusqu'au système Ge-Se. Ce résultat est cohérent avec le fait que Te et

Se sont censés jouer le même rôle dans la structure des matériaux $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, en raison de leur caractère bivalent, contrairement au caractère tétravalent de Ge.

Outre la présence d'une zone minimum de l'indice de réfraction dans le ternaire, on constate que l'indice diminue avec le taux de sélénium. Afin de mieux illustrer l'évolution de n avec le taux de Se, nous pouvons regarder ce qu'il se passe sur le pseudo-binaire déjà étudié en terme de gap optique (**Figure B. 21b**). Nous avons reporté sur la **Figure B. 29**, les évolutions $n(\lambda)$ pour ces couches, ainsi que les courbes de Cauchy correspondantes.

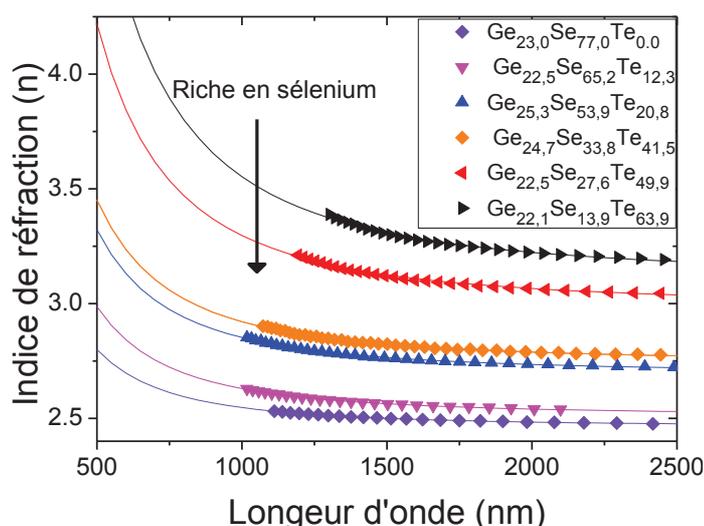


Figure B. 29 : Variations de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes couches Ge-Se-Te dont le taux de germanium est environ constant.

Comme on pouvait le prévoir grâce à la **Figure B. 21b**, où l'on peut observer que la différence de transmissions ($T_M - T_m$) diminue lorsque les couches sont de plus en plus riches en sélénium (de gauche à droite de la figure), l'indice de réfraction diminue avec le pourcentage atomique de sélénium dans la couche (tendance mise en évidence par [74]). Cela peut être corrélé avec la diminution de la polarisabilité α_p , lors du remplacement des atomes de tellure (de rayon atomique de 142 pm) par des atomes de sélénium de plus petite taille (rayon atomique de 115 pm). En effet, un atome dont le nuage électronique se déforme sous l'action d'un champ électrique est dit polarisable. Plus un atome sera gros et plus ses orbitales seront diffuses, c'est-à-dire que les électrons seront très éloignés du noyau de l'atome. Ainsi, ils seront moins influencés par l'action attractive du noyau et donc plus sensibles aux champs électriques

externes. Donc, plus un atome sera gros, plus il sera polarisable. Il est connu que l'indice de réfraction et la polarisabilité électronique sont reliés par la relation de Lorentz-Lorenz [77] :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j (N_j \alpha_{p,j}) \quad (\text{Eq. B. 13})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, N_j le nombre d'unité de polarisabilité de type j par unité de volume et $\alpha_{p,j}$ la polarisabilité électronique (en \AA^3). Pour les couches du pseudo-binaire $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75-x}\text{Te}_x$, on peut écrire :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_{\text{Ge}}\alpha_{p,\text{Ge}} + N_{\text{Se}}\alpha_{p,\text{Se}} + N_{\text{Te}}\alpha_{p,\text{Te}}) \quad (\text{Eq. B. 14})$$

Si l'on considère que le pourcentage atomique du germanium est constant dans toutes les couches, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} ((N_{\text{Se}}(\alpha_{p,\text{Se}} - \alpha_{p,\text{Te}}) + N(\frac{1}{3}\alpha_{p,\text{Ge}} + \alpha_{p,\text{Te}})) \quad (\text{Eq. B.15})$$

où $N = N_{\text{Se}} + N_{\text{Te}}$ est une constante et $N_{\text{Ge}} = \frac{1}{3}N$. D'après l'Equation B. 15, le rapport $(n^2-1)/(n^2+2)$ doit donc dépendre et évoluer linéairement en fonction de N_{Se} ou de son équivalent (pourcentage atomique en sélénium dans le cas de la Figure B. 30).

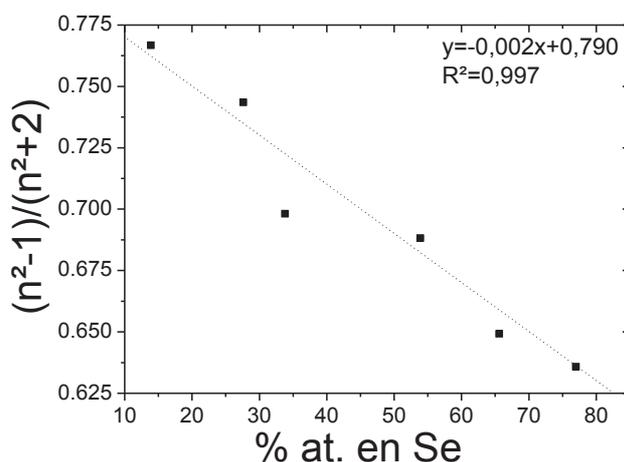


Figure B. 30 : Facteur d'indice de réfraction $(n^2-1)/(n^2+2)$ à $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ en fonction du pourcentage atomique en sélénium en utilisant la relation Lorentz-Lorenz.

Nous avons donc établi le rapport $(n^2-1)/(n^2+2)$ à partir des indices de réfraction déterminés par la méthode de Swanepoel et nous avons porté les valeurs obtenues en fonction du taux de sélénium dans la couche, toujours pour la série des couches Ge-Te-Se contenant un taux de Ge environ constant à 25 % atomique de Ge (Figure B. 30). Comme prévu, on observe

une évolution quasi-linéaire du rapport $(n^2-1)/(n^2+2)$ en fonction du pourcentage atomique en Se. Ce phénomène a également été observé par J.M. Gonzalez-Leal et al. [16] pour le pseudo-binaire $As_{40}S_{60-x}Se_x$. En effet, les auteurs trouvent une augmentation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage atomique de sélénium car la polarisabilité α_p de sélénium est plus importante que celle du soufre (115 pm au lieu de 110 pm).

Conclusion

Après avoir justifié notre choix de la technique de co-évaporation thermique, technique permettant de déposer des couches rapidement et d'en varier facilement la composition, nous avons optimisé les conditions de dépôt des couches du système ternaire Ge-Se-Te. Le tellure et le sélénium ont été évaporés par effet Joule, tandis que le germanium a été évaporé par bombardement électronique.

Un très grand nombre de couches de compositions différentes (plus d'une quarantaine) et d'épaisseur supérieure à 5 μm ont ensuite été déposées et caractérisées. Nous avons montré que ces couches étaient adhérentes aux substrats Si, à condition que ceux-ci aient subi un décapage chimique dans une solution de HF. Nous avons également mis en évidence leur homogénéité en termes d'épaisseur et de composition sur une zone de 4 cm de diamètre environ, ainsi que leur homogénéité en profondeur : leur composition est identique de la surface de la couche jusqu'à l'interface avec le substrat. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré que le domaine amorphe du système Ge-Se-Te sous forme de films était particulièrement large comparé à celui obtenu pour les verres massifs correspondants. Afin de choisir le plus judicieusement possible les compositions des couches pour la réalisation de guides d'onde (Chapitre C), plusieurs types de caractérisations ont été entrepris.

Les caractérisations thermiques ont permis de révéler des zones de compositions à écarter, comme les zones où deux phases amorphes coexistent ou bien les zones où la stabilité thermique est très faible. En revanche elles ont permis de mettre en évidence un domaine de compositions très intéressant. Dans ce domaine, correspondant aux couches contenant plus de 55 % atomique en sélénium et entre 20 et 30 % atomique en germanium environ, les couches sont très stables thermiquement, et qui plus est sont caractérisées par des températures de

transition vitreuse élevées, permettant d'envisager leur utilisation dans une large gamme de températures.

Les caractérisations optiques ont quant à elles montré que plus les couches étaient riches en sélénium, plus leur fenêtre de transparence était déplacée vers le proche infrarouge. Le domaine de compositions intéressant en termes de propriétés thermiques est ainsi apparu également intéressant d'un point de vue des propriétés optiques. En effet, ce domaine, pour lequel le taux de sélénium est élevé (plus de 55 % atomique), se trouve correspondre à des couches transparentes dès 1 μm et jusqu'à 16 μm environ, domaine de transparence très attractif pour la métrologie de l'environnement, comme démontré dans le Chapitre A. Ce domaine correspond enfin aux couches d'indices de réfraction les plus faibles du diagramme Ge-Se-Te, et à une zone où l'indice passe par un minimum, laissant espérer une meilleure reproductibilité sur l'indice.

Grâce à cette étude, nous avons acquis une meilleure connaissance du diagramme ternaire Ge-Se-Te et révélé une zone de compositions particulièrement intéressante pour la fabrication de guides d'onde.

- [1] J.F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T.V. Galstian, E.J. Knystautas, M.A. Duguay, K.A. Richardson, T. Cardinal, Fabrication and Characterization of Integrated Optical Waveguides in Sulfide Chalcogenide Glasses, *Journal of Lightwave Technology*, 17 (1999) 1184-1191.
- [2] N. Hô, M.C. Phillips, H. Qiao, P.J. Allen, K. Krishnaswami, B.J. Riley, T.L. Myers, N.C. Anheier, Single-mode low loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared, *Optics Letters*, 31 (2006) 1860.
- [3] N. Baker, H. Lee, I. Littler, C.D. Sterke, B. Eggleton, D. Choi, S. Madden, B. Luther-Davies, Sampled Bragg gratings in chalcogenide (As_2S_3) rib-waveguides, *OPTICS EXPRESS*, 14 (2006) 9451.
- [4] Z.G. Lian, W.J. Pan, D. Furniss, T.M. Benson, A.B. Seddon, T. Kohoutek, J. Orava, T. Wagner, Embossing of chalcogenide glasses: monomode rib optical waveguides in evaporated thin films, *Opt. Lett.*, 34 (2009) 1234-1236.
- [5] R.A. Jarvis, R.P. Wang, A.V. Rode, C. Zha, B. Luther-Davies, Thin film deposition of $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ by pulsed laser deposition and thermal evaporation: Comparison of properties, *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 947-949.
- [6] D.A.P. Bulla, R.P. Wang, A. Prasad, A.V. Rode, S.J. Madden, B. Luther-Davies, On the properties and stability of thermally evaporated Ge-As-Se thin films, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 96 (2009) 615-625.
- [7] G. Yang, H.S. Jain, A.T. Ganjoo, D.H. Zhao, Y.S. Xu, H.D. Zeng, G.R. Chen, A photo-stable chalcogenide glass, *Opt. Express*, 16 (2008) 10565-10571.
- [8] J. Hu, V. Tarasov, N. Carlie, L. Petit, A. Agarwal, K. Richardson, L. Kimerling, Exploration of waveguide fabrication from thermally evaporated Ge-Sb-S glass films, *Opt. Mater.*, 30 (2008) 1560-1566.
- [9] J. Hu, V. Tarasov, A. Agarwal, L. Kimerling, N. Carlie, L. Petit, K. Richardson, Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor, *Opt. Express*, 15 (2007) 2307-2314.
- [10] A. Ganjoo, H. Jain, C. Yu, R. Song, J.V. Ryan, J. Irudayaraj, Y.J. Ding, C.G. Pantano, Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 584-588.
- [11] B. Monchev, D. Filenko, N. Nikolov, C. Popov, T. Ivanov, P. Petkov, I.W. Rangelow, Investigation of the sorption properties of thin Ge-S-Agl films deposited on cantilever-based gas sensor., *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 87 (2007) 31-36.

- [12] C. Vigreux, E. Bonhomme, A. Pradel, J.E. Broquin, L. Labadie, P. Kern, Transmission at 10.6 μm of $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ rib-waveguides on As_2S_3 substrate, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 11110.
- [13] C. Vigreux-Bercovici; V. Ranieri; L. Labadie; J. E. Broquin; P. Kern; A. Pradel, Waveguides based on $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ thick films for spatial interferometry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2416-2419.
- [14] M.A. Abdel-Rahin, Annealing dependence of optical and electrical properties of $\text{Ga}_8\text{As}_{46}\text{Te}_{46}$ thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (1999) 29.
- [15] J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, T. Kohoutek, M. Vleck, M. Frumar, Selective wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1637-1640.
- [16] J.M. Gonzales-Leal, R. Pietro-Alcon, J.A. Angel, E. Marquez, Optical properties of thermally evaporated amorphous $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315 (2003) 134-143.
- [17] A. El-Korashy, A. Bakry, M.A. Abdel-Rahim, M.A. El-Sattar, Annealing effects on some physical properties of $\text{Ge}_5\text{Se}_{25}\text{Te}_{70}$ chalcogenide glasses, *Physica B*, 391 (2007) 266-273.
- [18] K.A.Aly, Optical properties of Ge-Se-Te wedge-shaped films by using only transmission spectra, *Journal of Non -Crystalline Solids*, 355 (2009) 1489-1495.
- [19] S.A. Khan, M. Zulfequar, M. Husain, Effects of annealing on crystallization process in amorphous $\text{Ge}_5\text{Se}_{95-x}\text{Te}_x$ thin films, *Physica B*, 324 (2002) 336-343.
- [20] P. Sharma, S.C. Katyal, Thickness dependence of optical parameters for Ge-Se-Te thin films, *Materials letters*, 61 (2007) 4516-4518.
- [21] P. Sharma, S.C. Katyal, Effect of substrate temperature on the optical parameters of thermally evaporated Ge-Se-Te thin films, *Thin solid films*, 517 (2009) 3813-3816.
- [22] T. Okabe, M. Nakagawa, Crystallisation behavior and local order of amorphous $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 88 (1986) 182-195.
- [23] C. Das, M.G. Mahesha, G.M. Rao, S. Asokan, Electrical switching and optical studies on amorphous $\text{Ge}_x\text{Se}_{35-x}\text{Te}_{65}$ thin films, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2278-2282.
- [24] A. Hermann, K.ZWeibel, R. Mitchell, Proc. of 17th IEEE photovoltaic Specialists Conf. , (1984) 190.

- [25] E. Barthélémy, S. Albert, C. Vigreux, A. Pradel, Effect of composition on the properties of Te-Ge thick films deposited by co-thermal evaporation, *Journal of Non- Crystalline Solids*, 356 (2010) 2175-2180.
- [26] E. Barthélémy, C. Vigreux, G. Parent, M. Barillot, A. Pradel, Telluride films and waveguides for IR integrated optics, *Physica status solid C*, 8 (2011) 2890-2894.
- [27] E. Barthélémy, Développement de guides d'onde IR à base de couches épaisses de verres tellures pour l'interférométrie spatiale, in, *Université de sciences et techniques du Languedoc-UM2, Montpellier, 2010.*
- [28] E. Barthélémy, C. Vigreux, A. Pradel, P. Yot, Co-thermal evaporation, a new method to deposit telluride films, *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, 1 (2007) 487.
- [29] C. Vigreux, S.D. Sousa, V. Foucan, E. Barthélémy, A. Pradel, Deep reactive etching ion etching of thermally co-evaporated Te-Ge films for IR integrated optics components, *Microelectronic Engineering*, 88 (2011) 222.
- [30] C. Vigreux, E. Barthélémy, L. Bastard, J.-E. Broquin, S. Ménard, M. Barillot, G. Parent, A. Pradel, Fabrication and testing of all-telluride rib waveguides for nulling interferometry, *Optical Materials Express*, 1 (2011) 357-364.
- [31] A. Piarristeguy, E. Barthélémy, M. Krbal, J. Frayret, C. Vigreux, A. Pradel, Glass formation in the $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ binary system, Synthesis by twin roller quenching and co-thermal evaporation techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 2088-2091.
- [32] C. Vigreux, E. Barthélémy, A. Pradel, Guides d'onde canaux à base de couches chalcogénures déposées par co-évaporation thermique et gravées par voie sèche pour des applications en optique intégrée infrarouge, *Matériaux & Techniques*, 98 (2010) 453.
- [33] J. Frayret, E. Barthélémy, S. Albert, C. Vigreux, A. Pradel, Te-Ge-Ga thin films deposited by co-thermal evaporation, *Optoelectronics and advanced materials - rapid communications*, 3 (2009) 260-264.
- [34] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, Raman scattering study of GeTe and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 1074-1078.
- [35] D.A. Turnbull, J.S. Sanghera, V. Nguyen, I.D. Aggarwal, Fabrication of waveguides in sputtered films of GeAsSe glass via photodarkening with above bandgap light, *Materials Letters*, 58 (2003) 51-54.

- [36] E.-B. Lee, B.-K. Ju, Y.-T. Kim, Phase change and electrical characteristics of Ge-Se-Te alloys, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 1950-1953.
- [37] D.J. Sarrach, J.P.D. Neuville, W.L. Haworth, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976) 245.
- [38] V. Balan, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, in, *Université Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier, Montpellier, 2003*, pp. 187.
- [39] C. Vigreux-bercovici, A. Pradel, A. Fuchs, J. Fick, Effect of annealing on the photoluminescence in sputtered film of Er-doped chalcogenide glasses, *Phys. Chem. Glass*, 47 (2006) 162.
- [40] V. Balan, C. Vigreux, A. Pradel, A. Llobera, C. Dominguez, M.I. Alonso, M. Garriga, Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326&327 (2003) 455.
- [41] N. Frolet, Verres chalcogénures pour mémoires électriques : caractérisation par spectroscopie Raman et microscopie en champ proche, in: *Montpellier, université Montpellier 2, Montpellier, 2009*.
- [42] V. Nazabal, P. Neme, A.M. Jurdy, S. Zhang, F. Charpentier, H. Lhermite, J. Charriere, J.P. Guinf, A. Moreac, M. Frumar, J.L. Adam, Optical waveguide based on amorphous Er³⁺ doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4941-4947.
- [43] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, B. Luther-Davies, Fabrication and characterization of low rib chalcogenide waveguides made by dry etching, *Optics Express*, 12 (2004) 5140-5145.
- [44] A.P. A. Ureña, M. Fontana, C. Vigreux-Bercovici, A. Pradel and B. Arcondo, Characterisation of thin films obtained by laser ablation of Ge₂₈Se₆₀Sb₁₂, *Journal of physics and chemistry of solids*, 68 (2007) 993-997.
- [45] M.O. P. Hawlováa, F. Vergera, V. Nazabalb, a, P. Němec, Photosensitivity of pulsed laser deposited Ge₂₀As₂₀Se₆₀ and Ge₁₀As₃₀Se₆₀ amorphous thin films, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3860-3864.
- [46] V.N. P. Němec, M. Dussauzec, H.-L. Ma, Y. Bouyrie, X.-H. Zhang, Ga-Ge-Te amorphous thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 531 (2013) 454-459.
- [47] P. Neme, V. Takats, A. Csik, S. Kokenyesi, GeSe/GeS nanomultilayers prepared by pulsed laser deposition, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 5421-5424.

- [48] P.N. V. Nazabal, A.M. Jurdyc, S. Zhang, F. Charpentier, H. Lhermite, J. Charrier, J.P. Guin, A. Moreac, M. Frumar, J.L. Adam, , pp. , Optical waveguide based on amorphous Er³⁺-doped Ga–Ge–Sb–S(Se) pulsed laser deposited thin films, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4941-4947.
- [49] R.K. Pan, H.Z. Tao, J.Z. Wang, J.Y. Wang, H.F. Chu, T.J. Zhang, D.F. Wang, X.J. Zhao, *Optik*, 124 (2013) 4943-4946.
- [50] P. Sharma, S.C. Katyal, Optical study of Ge₁₀Se_{90-x}Te_x glassy semiconductors, *Thin Solid Film*, 515 (2007) 7966-7970.
- [51] Z. Borisova, *Glass Semiconductors*, Plenum Press, 1981.
- [52] S. Bordas, M. Geli, J. Casas-Vazquez, Diagramme des phases et domaine de formation de verres dans le système pseudo-binaire GeSe₂-Te, *Revue de physique appliquée*, 12 (1977) 677.
- [53] P. Jónvári, A. Piarristeguy, R. Escalier, I. Kaban, J. Bednarčík, A. Pradel, Short range order and stability of amorphous Ge_xTe_{100-x} alloys (12 < x < 44,6), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 (2013) 195401-195409.
- [54] S. Albert, E. Barthélémy, C. Vigreux, M. Bariloot, Fabrications of far infrared rib waveguides based on Te-Ge-Ga films deposited by co-thermal evaporation, *Proc. SPIE*, 7101 (2008).
- [55] M.A.Abdel-Rahim, Calorimetric studies of the glassy alloys in the Ge-Se-Te system, *Physica B*, 239 (1997) 238-244.
- [56] S.A. Fayek, Study on the electrical properties and the effect of heat treatment on structure of Ge-Se-Te alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 62 (2000) 95-102.
- [57] A. Giridhar, S. Mahadevan, A.K. Singh, thermal expansion of some Ge-Se-Te glasses, *Journal of non Crystalline Solids* 103 (1988) 73-78.
- [58] S. Mauriceon, B.Bureau, C. Boussard-Plédel, A.J.Faber, P.Lucas, X.H. Zhang, J.Lucas, Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing, *Optical Materials*, 33 (2011) 660-663.
- [59] G. Yang, Y. Gueguen, J.-C. Sangleboeuf, T. Rouxel, C. Boussard-Plédel, J. Troles, P. Lucas, B. Bureau, Physical properties of the Ge_xSe_{1-x} glasses in the 0 < x < 0.42 range in correlation with their structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 (2013) 54-59.
- [60] P. Boolchand, X. Feng, W.J. Bresser, Rigidity transitions in binary Ge–Se glasses and the intermediate phase, *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 (2001) 348.

- [61] V.T. Mai, R. Escalier, C. Vigreux, A. Pradel, Selenium modified $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ films elaborated by thermal co-evaporation for infrared applications, *Thin Solid Films*, 524 (2012) 309-315.
- [62] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15 (1996) 627.
- [63] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine*, 22 (1970) 903-922.
- [64] F. Urbach, *Phys. Rev. B*, 92 (1953) 1324.
- [65] C. Vigreux, M.V. Thi, R. Escalier, G. Maulion, R. Kribich, A. Pradel, Channel waveguides based on thermally co-evaporated Te-Ge-Se films for infrared integrated optics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 (2013) 205-208.
- [66] J. Bicerano, S.R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids*, 74 (1985) 75.
- [67] N. El-Kabany, Compositional dependence of the optical properties of the amorphous $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ system, *Physica B: Condensed Matter*, 403 (2008) 2949-2955.
- [68] C. Vigreux, A. Piarristeguy, R. Escalier, S. Ménard, M. Barillot, A. Pradel, *Physica Status Solidi A*, (2014).
- [69] W.-H. Wei, R.-P. Wang, X. Shen, L. Fang, B. Luther-Davies, Correlation between Structural and Physical Properties in Ge–Sb–Se Glasses, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117 (2013) 16571-16576.
- [70] J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979) 153.
- [71] M.F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983) 355.
- [72] G. Saffarini, A. Schlieper, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 61 (1995) 29.
- [73] X.W. Feng, W.J. Bresser, P. Boolchand, Direct evidence for stiffness threshold in Chalcogenide glasses, *Phys. Rev. Lett.* 21, 78 (1997) 4422.
- [74] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal Physics E: Scientific instruments*, 16 (1983).
- [75] T.S. Moss, *Optical properties of Semiconductors*, Butterworths, London, 1959.
- [76] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*, 63 (1950) 167.
- [77] S.R. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, Chichester, 2000.

Chapitre C

Guides d'onde à base de couches Ge-Se-Te : conception, fabrication et caractérisation optique

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord justifier le choix des compositions des couches du système ternaire Ge-Se-Te en vue de la réalisation de guides d'onde chargés (RIB) avec différentes géométries. Nous allons ensuite décrire la fabrication de ces guides d'onde. Enfin, nous donnerons les résultats obtenus en termes de guidage pour chacune de ces structures.

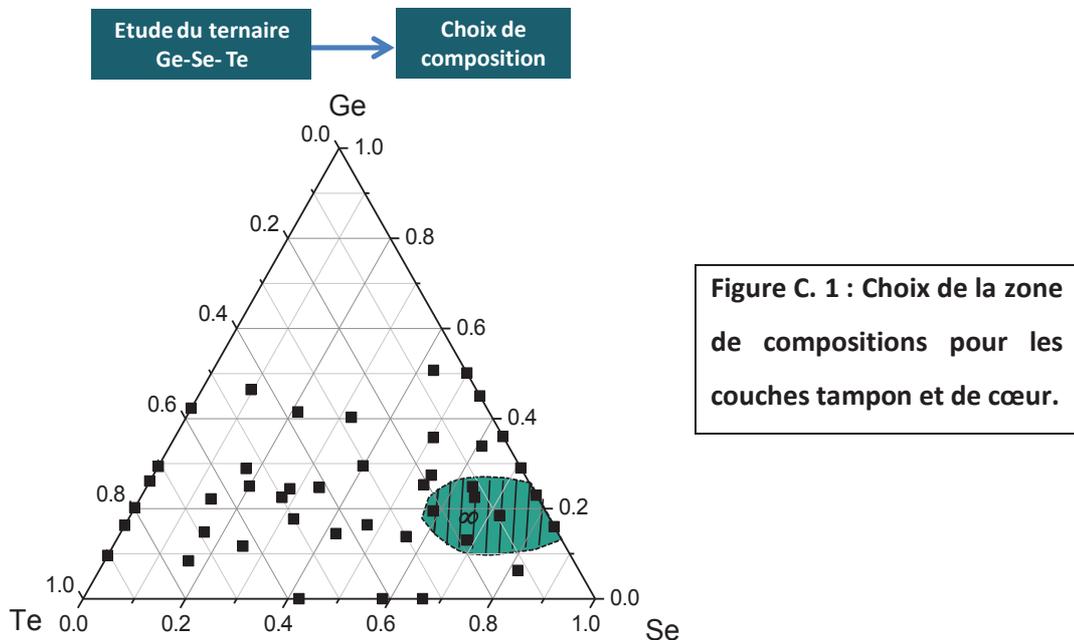
I. Choix des compositions et vérification de leur validité en termes de reproductibilité, vieillissement et coupure multi-phonon

La justification du choix des compositions des couches du système Ge-Se-Te va être détaillée dans les parties suivantes. Les couches choisies vont ensuite être vérifiées en termes de reproductibilité (indice de réfraction et énergie du gap optique), vieillissement et coupure multi-phonon.

I.1. Choix des compositions dans le système Ge-Se-Te

Nous rappelons en premier lieu que toutes les structures que nous allons réaliser sont basées sur les guides d'onde chargés (RIB). Ceux-ci sont constitués d'une couche guidante partiellement gravée, soit déposée directement sur un substrat adéquat, soit déposée sur une couche tampon, elle-même déposée sur un substrat. Nous rappelons également que nous avons choisi de travailler avec des substrats silicium dont l'indice de réfraction est plus élevé que celui des couches du système Ge-Se-Te. Dans notre cas, une couche tampon est donc requise. La fabrication des guides d'onde chargés nécessite alors le choix de deux compositions différentes : une pour la couche tampon et une autre pour la couche guidante. La différence d'indices entre les deux couches doit être suffisamment petite pour limiter le nombre des modes propagés mais elle doit être suffisamment grande pour que le confinement de la lumière soit possible. Nous avons décidé de travailler avec une différence d'indices Δn ($\Delta n = n_{\text{couche guidante}} - n_{\text{couche tampon}}$) de 0,1 afin de réaliser des micro-composants compacts et de nous affranchir du problème lié aux fluctuations d'indices (les travaux précédents ont mis en évidence que l'indice de chacune des couches était contrôlé à $\pm 0,02$, c'est pourquoi nous n'avons pas intérêt à choisir un Δn trop petit [1]). D'après les

différentes études menées sur le ternaire Ge-Se-Te dans le chapitre B, nous avons décidé de choisir des couches dont les compositions se situeraient dans la zone bleue et hachurée de la **Figure B. 17**. Nous avons reporté cette zone sur le ternaire Ge-Se-Te de la **Figure C. 1**.



Nous rappelons ci-dessous l'intérêt de cette zone de composition :

- Les couches dans cette zone sont transparentes à partir de $1\ \mu\text{m}$, répondant ainsi au cahier des charges. En effet, les guides d'onde à base de ces matériaux pourront ainsi être caractérisés sur banc optique à $1,55\ \mu\text{m}$.
- Les couches dont les compositions se trouvent dans cette zone sont très stables thermiquement ($\Delta T = \infty$, dû à l'absence de pic de cristallisation sur les courbes DSC correspondantes). Ceci est une condition nécessaire pour espérer un vieillissement le plus faible possible. De plus, leur température de transition vitreuse est supérieure à 150°C , si bien qu'elles peuvent être utilisées dans une large gamme de températures.
- Les couches dans cette zone sont monophasées, ce qui est garant d'une bonne homogénéité.
- L'indice de réfraction des couches dans cette zone est moins élevé que celui des couches plus riches en Te, ce qui doit permettre de limiter les pertes de couplage avec les fibres optiques. Par ailleurs, nous avons pu constater qu'il

existait une zone « minimum » de l'indice pour des compositions comprises entre 20 et 30 % en Ge. Nous avons donc décidé de limiter notre choix de composition à de telles teneurs en Ge. En effet, on peut espérer avoir un meilleur contrôle ainsi qu'une meilleure reproductibilité de l'indice de réfraction pour ces couches : en effet, comme elles se situent dans la zone où l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la composition passe par un minimum, on peut s'attendre à ce que l'indice de réfraction soit moins sensible à une fluctuation de composition qu'ailleurs. L'illustration en est donnée sur le schéma de la **Figure C. 2**. Ceci a d'ailleurs pu être vérifié dans le cas des couches Ge-Te [2] .

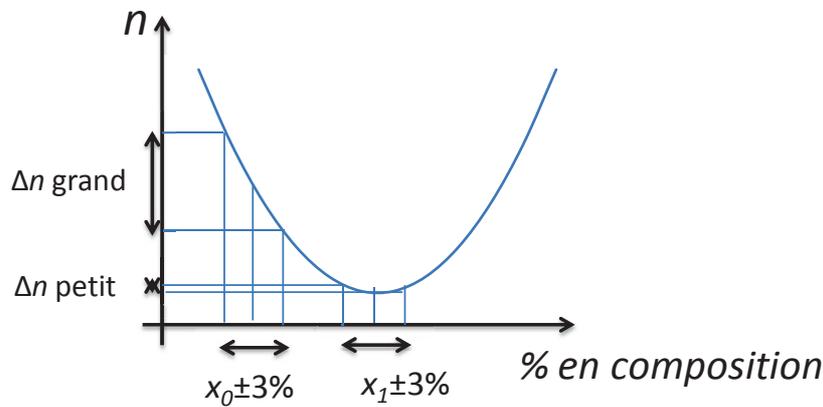


Figure C. 2 : Illustration de l'effet d'une fluctuation de composition (Δx) sur la fluctuation de l'indice. Dans la zone du minimum, l'effet est minimisé.

Les couches que nous allons utiliser pour réaliser des guides d'onde seront donc constituées de plus de 55 % atomique de sélénium et de 20 à 30 % atomique de germanium. D'après les études menées dans le chapitre B, leurs indices de réfraction sont compris entre 2,5 et 2,7 environ. Visant un $\Delta n = 0,1$, nous avons donc choisi deux compositions de couches normalement caractérisées par des indices de 2,55 et 2,65. Il s'agit des couches $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$, pour la couche tampon et la couche de cœur, respectivement. Nous allons dans les paragraphes suivants vérifier la reproductibilité en termes d'indice de réfraction de ces deux couches, puis étudier leur vieillissement. Nous ferons enfin une étude de la coupure multi-phonon afin de vérifier leur domaine spectral d'utilisation.

I.2. Reproductibilité

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, nous avons choisi pour les couches tampon et de cœur, les couches de compositions nominales $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$, normalement caractérisées par des indices de 2,55 et 2,65 à 1,55 μm . Afin de vérifier ces valeurs mais également de vérifier leur reproductibilité, nous avons déposé 5 couches de chaque composition, exactement dans les mêmes conditions. Pour chacune d'elles, nous avons vérifié la composition par microanalyse dispersive en énergie (EDX) puis estimé l'indice à 1,55 μm à partir des courbes de transmission UV-Vis-NIR comme décrit dans le chapitre B. Les résultats sont donnés dans les **Tableaux C. 1** et **C. 2** pour les couches « tampons » et les couches de cœur, respectivement.

	Composition ($\pm 3\%$)			Indice ($\pm 0,03$) à 1,55 μm
	%Ge	%Se	%Te	
Couche 1	22.5	65.2	12.3	2.55
Couche 2	21.3	66.5	12.3	2.57
Couche 3	23.4	64.5	12.1	2.57
Couche 4	23.8	64.1	12.1	2.55
Couche 5	23.4	64.6	11.9	2.57
Moyenne	22.9	65.0	12.1	2.56

Tableau C. 1 : Tableau récapitulatif des compositions et des indices à 1,55 μm pour une série de couches tampons.

	Composition ($\pm 3\%$)			Indice ($\pm 0,03$) à 1,55 μm
	%Ge	%Se	%Te	
Couche 1	23.4	58.4	18.2	2.68
Couche 2	21.9	58.5	19.6	2.68
Couche 3	23.4	58.7	17.8	2.67
Couche 4	23.0	59.9	17.1	2.65
Couche 5	22.3	60.1	17.6	2.65
Moyenne	22.8	59.1	18.1	2.66

Tableau C. 2 : Tableau récapitulatif des compositions et des indices à 1,55 μm pour une série de couches de cœur.

Il est à noter que l'indice de réfraction a été calculé par la méthode de Swanepoel telle que décrite dans le chapitre B. Les indices de réfraction obtenus en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur la **Figure C. 3**. Nous avons ensuite calculé l'indice de réfraction de ces couches à 1,55 μm grâce à la loi de Cauchy. Il est à noter que l'erreur sur l'indice de réfraction par cette méthode est de 0,03 environ.

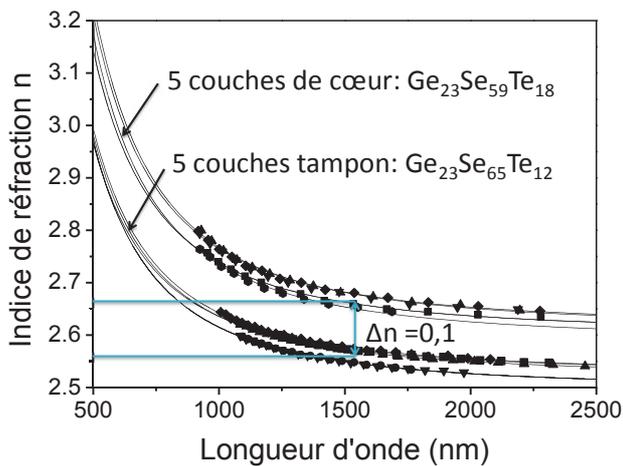


Figure C. 3 : Indices de réfraction obtenus en fonction de la longueur d'onde pour 5 couches de cœur différentes et 5 couches tampons différentes déposées dans les mêmes conditions en visant une différence d'indice de 0,1.

En faisant la moyenne des indices de réfraction à 1,55 μm obtenus pour ces différentes couches, nous avons pu déterminer que l'incertitude sur l'indice de réfraction des couches déposées par co-évaporation thermique est de $\pm 2 \cdot 10^{-2}$. En effet, l'indice de réfraction à 1,55 μm est estimé à $2,56 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ et à $2,66 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ pour les couches tampons et de cœur, respectivement. Ce résultat est en accord avec les travaux menés par Vigreux et al. sur des couches Ge-Te qui ont elles aussi été déposées par co-évaporation thermique [1]. Nous constatons ensuite que l'on a bien le Δn visé. Ceci est vrai à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ mais également à plus grande longueur d'onde comme illustré sur la **Figure C. 3**. Un $\Delta n = 0,1$ sera donc appliqué pour les simulations des structures guidantes indépendamment de la plage de longueur d'onde considérée. Il est à noter malgré tout que dû aux erreurs sur les indices, l'erreur sur cette différence d'indices est de $\pm 4 \cdot 10^{-2}$. Cette erreur est assez importante mais le Δn reste suffisamment grand pour que le confinement de la lumière puisse être effectif.

I.3. Vieillessement

Afin de nous assurer que les matériaux choisis conservent bien leurs propriétés physico-chimiques, et plus particulièrement leurs propriétés optiques avec le temps, il est important d'évaluer ces propriétés à long terme par un test de vieillissement. La

méthodologie utilisée est basée sur le principe de l'équivalence temps-température, selon lequel un même état du matériau est atteint aussi bien après un temps long à la température de service qu'après un temps plus court à une température plus élevée. L'étude de vieillissement que nous avons donc menée sur les couches choisies (couche tampon et couche de cœur) a consisté à effectuer des recuits à une température autour de T_{g1} avec différentes durées. Pour cela, nous avons fait un dépôt pour chaque couche. A chaque dépôt, nous avons utilisé 10 substrats identiques (morceaux de lame de microscope d'environ 1 cm x 1 cm) que nous avons placés dans la zone homogène de dépôt qui est de 4 cm de diamètre (chapitre B). Chaque échantillon « couche sur substrat » est donc équivalent. Concernant le cycle de recuit, une montée en température jusqu'au palier de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été choisie. Dans notre cas, comme le phénomène de transition vitreuse est large, nous avons décidé de faire des recuits à la température $T_{g1} - 15^{\circ}\text{C}$. La température de recuit est donc aux alentours de 185°C . Différentes durées de recuit ont ensuite été appliquées aux différents échantillons : 15 min, 1 h, 2 h, 3 j, 7 j et 14 j. Les échantillons ont ensuite été refroidis dans le four de manière naturelle, sans rampe (**Figure C. 4**). Les recuits ont été effectués sous vide pour éviter l'oxydation. Les recuits des couches tampon et de cœur ont toujours été effectués en même temps.

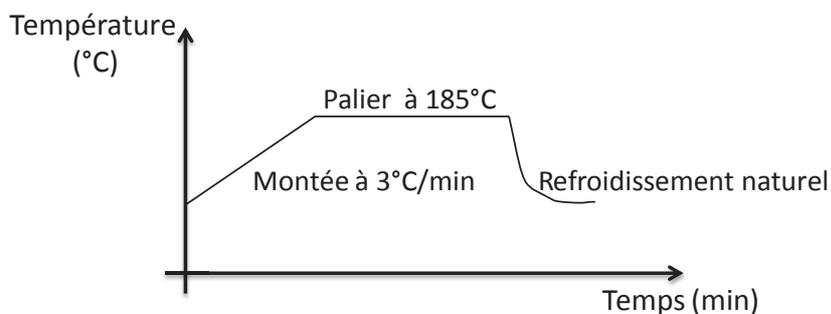


Figure C. 4 : Cycle de température pour le recuit.

A la sortie du four, aucune différence entre les couches avant et après recuit n'a été constatée à l'œil nu, et ce quelque soit la durée de recuit. Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés pour les couches après recuit, même de 14 jours, ne présentent aucun pic de cristallisation : les couches sont donc restées amorphes même après deux semaines de recuit à $T_{g1} - 15^{\circ}\text{C}$. Cela confirme leur stabilité thermique.

Les couches ont ensuite été analysées par spectroscopie UV/Visible/NIR. La **Figure C. 5** montre deux courbes de transmission enregistrées pour deux échantillons de la couche de

cœur : un échantillon témoin n'ayant subi aucun recuit et un échantillon ayant subi le recuit le plus long (14 j). Nous remarquons sur cette **Figure C. 5** que la courbe de transmission de la couche de cœur après le recuit de 14 j est légèrement déplacée (environ 30 nm) vers le visible par rapport à celle de la couche non recuite. Nous obtenons le même résultat pour la couche tampon.

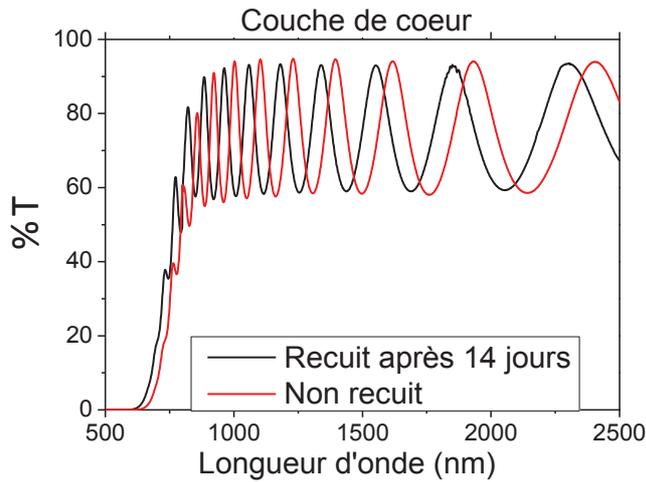


Figure C. 5 : Courbe de transmission de la couche de cœur avant et après recuit de 14 jours.

Pour mieux illustrer ce résultat, l'énergie du gap optique a été calculée de la même manière que cela a été fait dans le chapitre B (méthode de Tauc) pour tous les échantillons (couches tampon et couches de cœur, sans recuit et après différentes durées de recuit). Les valeurs obtenues ont été reportées sur la **Figure C. 6**. On constate sur cette figure que l'énergie du gap optique des deux types de couches augmente d'environ 0,06 eV dès les premières minutes de recuit, avant de se stabiliser.

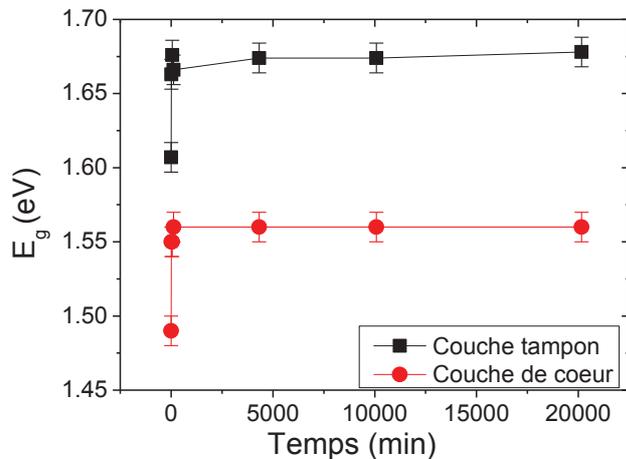


Figure C. 6 : Evolution du gap optique pour la couche de cœur et la couche tampon en fonction du temps de recuit à 185°C.

Cette faible variation de l'énergie du gap optique après recuit conforte notre choix de compositions. Elle peut par ailleurs s'expliquer par la réorganisation de la microstructure des

couches. En effet, après recuit d'une semaine, nous avons constaté que l'épaisseur des couches avait diminué de 2 % : les couches se sont densifiées et leur structure est probablement moins désordonnée. Le recuit permet également aux couches de relâcher des contraintes accumulées lors de l'étape de dépôt. Le phénomène de déplacement du gap optique vers des longueurs d'onde plus faibles après recuit a déjà été observé dans la littérature, par exemple pour des couches de compositions $\text{Ga}_5\text{Se}_{85}\text{Sb}_{10}$ et $\text{Ge}_5\text{Se}_{95-x}\text{Te}_x$ [3]. La durée du recuit était de 2 h, et différentes températures ont été appliquées. Les auteurs ont montré que plus la température de recuit était élevée, plus l'énergie du gap optique augmentait. Cette augmentation de l'énergie du gap optique a été expliquée par l'élimination des contraintes initialement présentes, la diminution du désordre, une augmentation de la taille des particules ou encore la diminution de la densité d'états des défauts.

Après avoir vérifié l'effet du recuit sur l'énergie du gap optique, nous avons calculé l'indice de réfraction des couches avant et après recuit de 14 j. Comme attendu, nous avons constaté que l'indice de réfraction augmentait légèrement ($\pm 0,02$) (**Figure C. 7**).

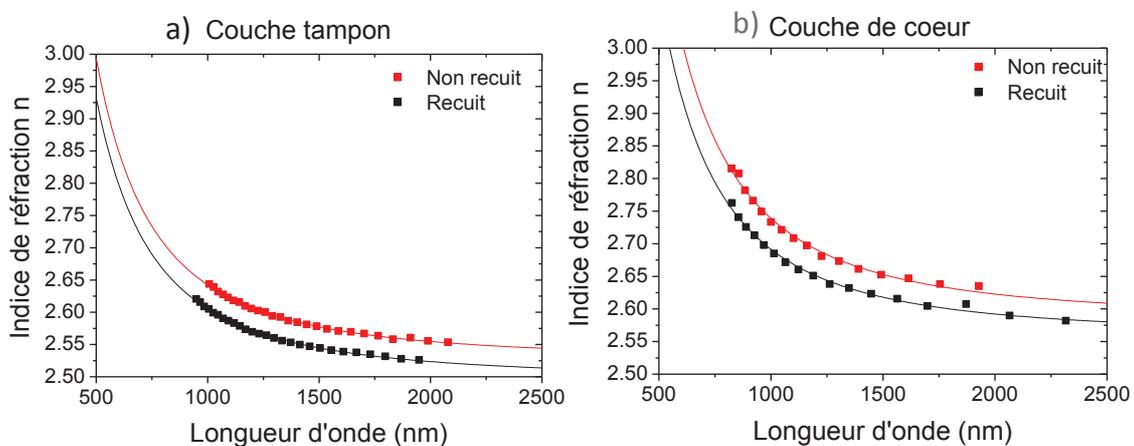


Figure C. 7 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde avant et après recuit. a) Couche tampon et b) couche de cœur.

Compte tenu des erreurs dues à la méthode de mesure de l'indice qui est de 0,03, cette valeur reste très faible. Nous pouvons enfin constater que les deux couches vieillissent de la même manière, avec une même augmentation de l'indice après recuit.

Les tests de recuit ont donc confirmé que les couches choisies vieillissaient très peu et que la différence d'indices de ces couches restait la même avant et après recuit. Cela laisse supposer une durée de vie élevée pour des composants développés à partir de ces compositions.

I.4. Coupure multiphonon

La coupure multiphonon limite la transmission optique des verres aux grandes longueurs d'onde, due aux vibrations chimiques qui constituent le matériau. Les énergies de phonons associées aux vibrations des liaisons au sein d'un matériau sont d'autant plus basses que les masses molaires des éléments mis en jeu dans la liaison chimique sont importantes, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre A. Comme les éléments chalcogènes sont lourds, leurs vibrations se trouvent à basses énergies, donc aux grandes longueurs d'onde. Les verres chalcogénures perdent en revanche leurs propriétés de transparence dans le visible.

Afin de déterminer le domaine spectral d'utilisation de nos futurs composants, une couche tampon (composition nominale $\text{Ge}_{23,0}\text{Se}_{65,0}\text{Te}_{12,0}$, composition réelle : $\text{Ge}_{25,6}\text{Se}_{64,3}\text{Te}_{10,2}$) a été déposée sur un substrat tellure de composition $\text{Ge}_{15,0}\text{Ga}_{10,0}\text{Te}_{75,0}$ (TGG), verre transparent jusqu'à 20 μm , synthétisé et mis en forme par l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Le choix d'utiliser une couche tampon plutôt qu'une couche de cœur pour estimer la coupure multiphonon vient du fait que les couches tampons contiennent moins de tellure que les couches de cœur ; leur fenêtre de transmission sera par conséquent plus limitée dans l'IR que celle des couches de cœur. Ce seront donc les couches tampons qui détermineront la longueur d'onde maximale d'utilisation des guides d'onde. Nous avons enregistré la courbe de transmission de la couche tampon, déposée sur substrat Te-Ge-Ga, dans le domaine infrarouge, grâce à un spectromètre Bruker IFS 66v/s. Après soustraction de la courbe de transmission du substrat vierge, nous avons obtenu la courbe donnée sur la **Figure C. 8**. On voit sur cette figure que la couche tampon constituée de 64,3 % de sélénium est transparente jusqu'à 16 μm environ. Cette barrière multi-phonon à 16 μm peut être attribuée au mode de vibration intense de la liaison Ge-Se présente dans la matrice. En effet, cette liaison a son énergie centrée entre 17,8 et 18 μm [4]. Il est à noter

que la valeur de 16 μm est intermédiaire entre celles obtenues pour GeSe_4 (15 μm [5]) et GeTe_4 (20 μm [5]).

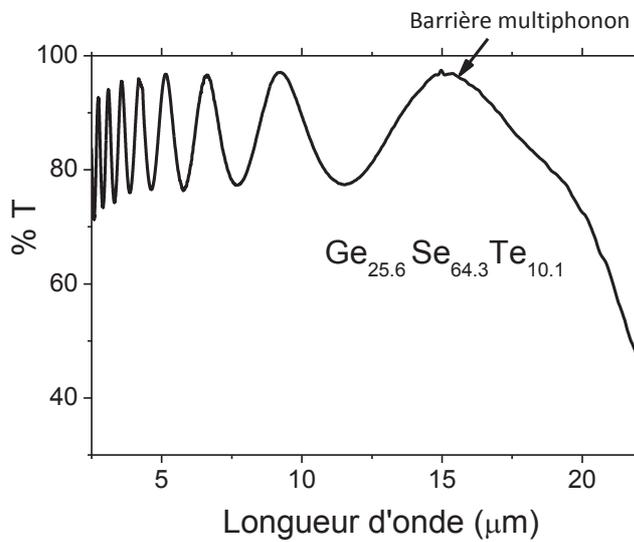


Figure C. 8 : Courbe de transmission de la couche tampon $\text{Ge}_{25,6}\text{Se}_{64,3}\text{Te}_{10,1}$.

Ce résultat montre que les composants à base des guides d'onde réalisés à partir des couches que nous avons choisies doivent être en mesure de fonctionner au moins jusqu'à 16 μm , tel que nous l'avons défini dans notre cahier des charges.

II. Choix des technologies de fabrication des guides d'onde

Notre objectif est de réaliser par la technique d'empilement et gravure de couches des guides d'onde de structure simple mais aussi de structure plus complexe puis de les caractériser à la longueur d'onde de 1,55 μm . Les structures simples, à savoir les guides droits (ou canaux), vont nous permettre de vérifier le caractère monomode et également d'évaluer facilement les pertes optiques. Mais comme nous l'avons vu dans le chapitre A, les guides droits ne permettent pas de réaliser des capteurs optiques de gaz car le chemin optique en interaction avec le gaz est alors trop faible. L'augmentation du chemin optique peut être réalisée grâce à des structures plus complexes. Nous avons donc envisagé de réaliser aussi des guides courbes, des spirales et des structures avec un bras de référence telles que des jonctions Y ou des interféromètres de type Mach Zehnder. Cela a nécessité de choisir une technologie judicieuse afin de créer des motifs de géométrie variée. Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les différentes techniques de création de motif et nous justifierons le choix de la lithographie laser. Nous décrirons ensuite le principe de la

gravure et les différentes techniques possibles. Nous justifierons enfin notre choix de la gravure par usinage ionique.

II.1. Choix de la méthode de création des motifs

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre A, nous avons décidé d'utiliser la méthode d'empilement et gravure de couches pour fabriquer les guides d'onde. Une fois déposées la couche tampon puis la couche de cœur, il faut modifier la géométrie de cette dernière. Pour cela, deux étapes sont nécessaires : (i) création d'un masque de résine à la surface de la couche de cœur, masque qui doit présenter la même géométrie que celle souhaitée pour la couche, puis (ii) gravure des zones de la couche de cœur non protégées par ce masque. La création du masque de résine s'effectue par lithographie. Nous allons présenter dans les parties suivantes les différentes méthodes de lithographie, puis nous justifierons notre choix de la lithographie laser.

II.1.1. Différentes méthodes de lithographie existantes

Le terme « lithographie » désigne un ensemble de procédés qui diffèrent entre eux par la méthode effective employée pour réaliser le dessin du motif comme la lithographie optique (photolithographie), la lithographie laser ou la lithographie électronique... La lithographie électronique permet d'obtenir des motifs submicroniques qui ne correspondent pas aux critères que nous avons définis précédemment. Cette méthode a donc été écartée rapidement. La microélectronique quant à elle fait appel principalement à la méthode de photolithographie. Celle-ci permet d'obtenir des motifs de taille caractéristique comprise entre 1 μm et 1 mm. Une méthode plus récente que la photolithographie est la lithographie laser. Nous allons décrire brièvement la photolithographie et la lithographie laser car ces deux méthodes sont très similaires et disponibles dans la salle blanche de l'université.

a. Photolithographie ou lithographie par masque

La première étape de la photolithographie consiste à déposer une résine photosensible sur la couche de cœur. Il est à noter qu'il existe deux types de résines : positive ou négative selon le changement de leurs propriétés vis-à-vis de la lumière. Cette résine, visqueuse après son étalement sur l'échantillon à l'aide d'un spin coating, est ensuite

durcie grâce à un recuit sur une plaque chauffante de façon à éliminer toutes traces de solvant. Le recuit à une température appropriée permet de durcir la résine et d'augmenter ses propriétés photosensibles. Il est à noter également que ce traitement permet d'améliorer l'adhérence de la résine sur la couche. Puis, la résine est insolée au travers d'un masque par une lampe UV (**Figure C. 9**). Le masque est typiquement une plaque d'oxyde de chrome (qui est transparent aux UV) sur lequel ont été au préalable créés des motifs de chrome (qui est lui opaque aux UV). Dans le cas de la photolithographie par masque, il faut donc utiliser une résine positive afin d'obtenir les mêmes motifs que ceux de chrome. En effet, l'exposition UV crée des réactions au sein de la résine et engendre des modifications chimiques : les zones photo-exposées vont voir leur solubilité accrue dans le cas d'une résine positive ; cela entraîne au contraire une polymérisation quant à la résine négative. Lors de l'utilisation d'une résine positive, les parties protégées par le masque vont donc rester et les parties insolées vont être dissoutes après passage dans un solvant approprié appelé « développeur ». C'est le cas contraire pour la résine négative. Pour stopper ces réactions, il faut ensuite rincer abondamment les échantillons dans l'eau. Après ce rinçage puis un séchage, on obtient un échantillon avec des motifs de résine en surface.

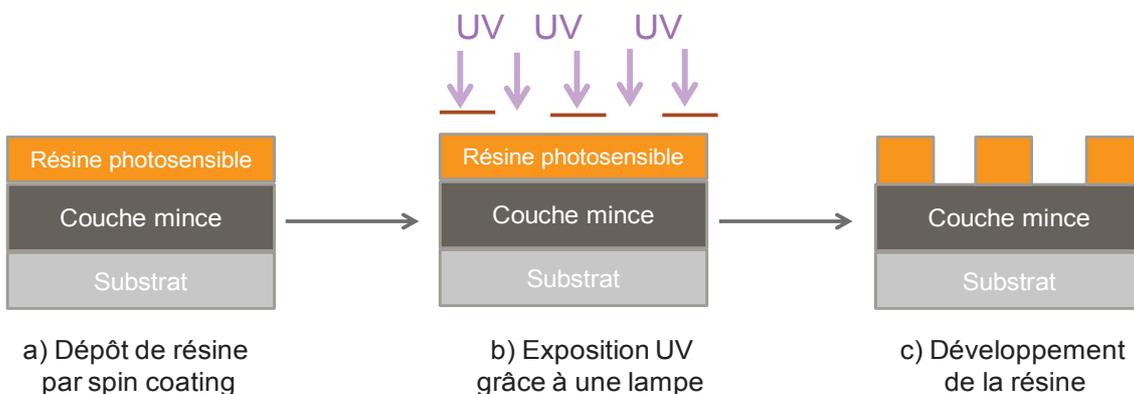


Figure C. 9 : Photolithographie par masque.

L'avantage de cette technique est de pouvoir faire une production en masse et en série avec une bonne reproductibilité. En revanche, le coût d'un masque reste encore relativement cher et le délai de livraison est de quelques semaines. Il ne permet pas d'erreur lors de son développement et sa réalisation.

b. Lithographie laser

Certaines étapes de la lithographie laser telles que le dépôt de résine ou le recuit, sont les mêmes que pour la photolithographie. Par contre, au lieu d'insoler la résine par des rayons UV, la lithographie laser utilise une source laser pour réaliser les motifs. Les principales étapes de ce type de lithographie sont résumées sur la **Figure C. 10** :

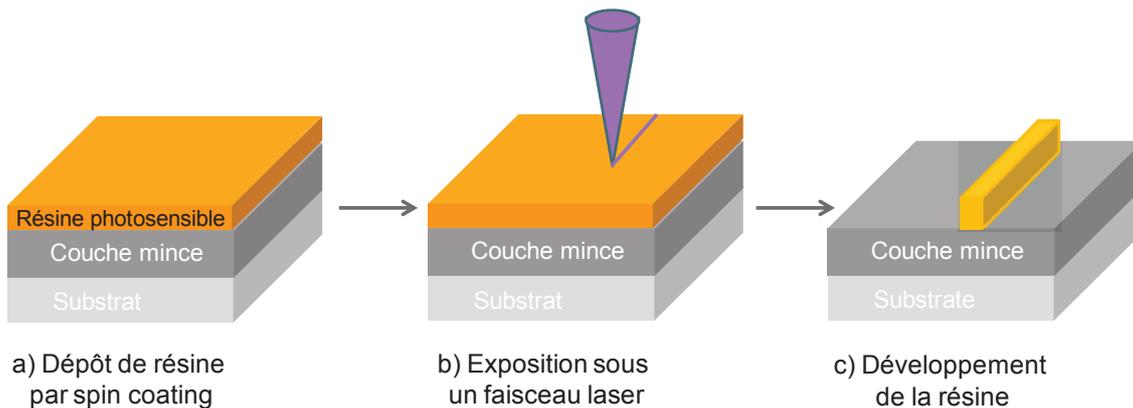


Figure C. 10 : Principe de la lithographie laser.

Le déplacement du laser (ou de l'échantillon) servira à créer des motifs de géométrie variable. Il est programmé grâce à un logiciel avec lequel il est possible de réaliser des motifs basiques (traits droits avec différentes largeurs), ou plus complexes tels que des arcs, des « S », des jonctions Y, des coupleurs, des spirales, ou encore des interféromètres de type Mach Zehnder...

Différentes largeurs de traits peuvent facilement être obtenues en effectuant des balayages successifs du laser. Dans le cas de la lithographie laser, il faut utiliser une résine négative afin d'obtenir le motif généré par le faisceau laser contrairement à la photolithographie par masque.

II.1.2. Justification du choix de la lithographie laser

La photolithographie est un procédé extrêmement simple et parfaitement maîtrisé. Il est idéal lorsque le type de motifs à réaliser est toujours le même. Dans ce cas, une fois le masque approprié fabriqué, il permet de réaliser en une insolation de quelques secondes,

plusieurs motifs sur un même échantillon. En revanche, la photolithographie devient contraignante si l'on souhaite réaliser différents motifs, et tester différentes configurations. En effet, cela signifie qu'il faut faire fabriquer plusieurs masques. La lithographie laser devient alors très intéressante. Même si c'est un procédé sériel (et donc beaucoup plus long), il présente plusieurs avantages :

- il offre tout d'abord une grande liberté dans la réalisation des motifs,
- il est dynamique. On peut soit déplacer l'échantillon en faisant bouger le microdéplacement XY par rapport au faisceau laser, soit déplacer le faisceau laser par rapport à l'échantillon,
- il permet d'être dispensé de la fabrication de masques qui demande un délai d'environ un mois.

II.2. Choix de la méthode de gravure

Après l'étape de lithographie laser, suit l'étape de gravure qui consiste à enlever de la matière, jusqu'à une certaine profondeur, dans les zones non protégées par la résine. La gravure doit être précise (bonne résolution), sélective (la résine doit être le moins attaquée possible) et directive (pas de gravure latérale, en dessous des motifs de résine). Nous allons présenter dans les parties suivantes les différentes méthodes de gravure existantes, puis nous justifierons notre choix de gravure par usinage ionique.

II.2.1. Différentes méthodes de gravure existantes

Il existe des méthodes de gravure par voie humide et des méthodes de gravure par voie sèche. Dans la littérature, on trouve des travaux sur la gravure des matériaux chalcogénures par ces deux types de méthodes. Nous allons décrire brièvement ces deux méthodes de gravure (voie humide et voie sèche). Nous verrons ensuite pourquoi nous avons écarté la voie chimique puis pourquoi, parmi les méthodes par voie sèche, nous avons choisi de travailler avec l'usinage ionique (Ion Beam Etching).

a. Gravure par voie humide (ou gravure chimique)

La gravure par voie humide consiste tout simplement à plonger l'échantillon dans un bain (qui peut être acide, basique, oxydant,...) choisi de sorte que la résine ne soit pas

dissoute tandis que la couche non protégée par la résine le soit. Dès que la couche non protégée aura été dissoute sur une profondeur appropriée, l'échantillon doit être rincé abondamment dans l'eau afin de stopper l'effet du solvant.

Nous aurions pu envisager d'utiliser la gravure chimique car les chalcogénures sont connus pour réagir fortement aux solutions alcalines [6] ainsi qu'aux acides et aux bases (par exemple NaOH). Ce procédé présente d'ailleurs plusieurs avantages tels que la facilité de mise en œuvre, la rapidité, la possibilité de traiter un grand nombre d'échantillons en même temps, et la sélectivité (rapport entre la vitesse de gravure du matériau et celle de la résine de masquage). Malgré tous ces avantages, nous avons écarté cette méthode de gravure car la résolution des motifs est généralement très faible. En effet, il s'agit d'une gravure isotrope, c'est-à-dire que le matériau est attaqué à la même vitesse dans toutes les directions : même les parties protégées par la résine sont alors attaquées latéralement. Cela donne le plus souvent un profil de gravure presque semi-sphérique comme le montre la **Figure C. 11**.

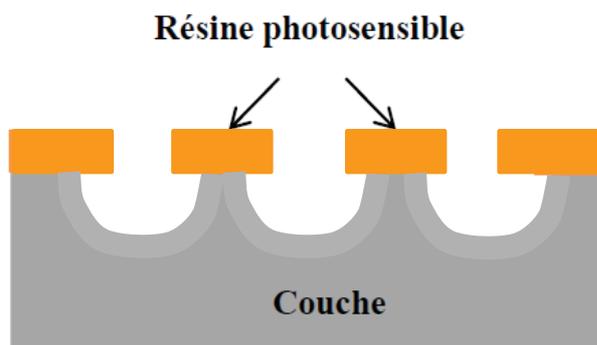


Figure C. 11 : Profil après gravure chimique fortement isotrope.

Il est possible d'obtenir des flancs verticaux, mais seulement pour des couches cristallisées, en utilisant le fait que certains plans cristallins sont plus denses que d'autres. C'est ce qui est utilisé en microélectronique pour la gravure du silicium par exemple. Dans le cas des matériaux chalcogénures, qui sont amorphes, la gravure chimique s'avère être limitée. On lui préférera donc une méthode par voie sèche.

b. Gravure par voie sèche

Les différentes techniques de gravure par voie sèche ont été privilégiées car elles permettent d'obtenir des gravures anisotropes. Nous allons présenter brièvement dans les

paragraphes suivants les différentes techniques de gravure par voie sèche : la gravure par plasma inerte, la gravure par plasma réactif (ou RIE pour Reactive Ion Etching) et l'usinage ionique (IBE pour Ion Beam Etching). Ces gravures se réalisent à partir de la formation d'un plasma ionique énergétique. Lors de l'interaction ion-matière, pour des énergies élevées (de quelques keV à quelques MeV), les ions incidents pénètrent profondément dans le solide et peuvent ainsi être implantés. C'est à la base de l'implantation ionique dont nous avons brièvement parlé dans le chapitre A. Lorsque les ions incidents ont des énergies plus faibles (de la centaine d'eV à quelques keV), leur impact peut provoquer le déplacement et l'arrachage des atomes de surface. Ce phénomène physique appelé pulvérisation permet donc de graver la matière et peut être exploité pour modifier la géométrie des couches. La distinction entre les 3 techniques de gravure précitées et décrites ci-dessous vient de la nature des ions et de leur source de production.

i. Gravure par plasma inerte

Ce type de gravure est généralement effectué dans un bâti de dépôt de couches par pulvérisation cathodique. Dans ce cas, la cible de pulvérisation cathodique est remplacée par l'échantillon à graver. Une différence de potentiel est appliquée entre l'échantillon (qui joue le rôle de cathode) et le porte substrat (qui sert d'anode), entre lesquels circule un gaz inerte (le plus souvent l'argon). La source utilisée est une source radiofréquence RF. La différence de potentiel initie un plasma entre la cathode et l'anode qui sera ensuite auto-entretenu. Les ions inertes générés dans ce plasma sont accélérés vers l'échantillon, et viennent bombarder sa surface en pulvérisant les atomes qui le constituent. Cette méthode de gravure fait appel à un processus purement physique et est strictement anisotrope. Elle permet donc un bon contrôle des profils et des angles avec une très bonne reproductibilité, avec l'obtention de flans quasi verticaux pour de petites profondeurs de gravure. De plus, cette technique permet de graver tout type de matériau. Elle a été utilisée par l'équipe Montpellieraine pour graver des couches de Te-As-Se et les résultats obtenus étaient satisfaisants dès lors que la profondeur de gravure souhaitée était faible. En effet, due à une faible sélectivité, la résine est gravée à peu près à la même vitesse que les couches, si bien que la profondeur de gravure est limitée environ à l'épaisseur de la résine [7, 8]. Cette technique a aussi été utilisée par d'autres équipes pour réaliser des guides d'onde à base de couches de As_2S_3 qui ont été caractérisés à $1,55 \mu\text{m}$ [9] ou encore à $4,8 \mu\text{m}$ [10].

ii. Gravure ionique réactive (RIE)

La gravure ionique réactive est une technique dérivée de la gravure plasma inerte à laquelle on ajoute une composante chimique en remplaçant l'atmosphère inerte par une atmosphère dite réactive. Cette méthode met en jeu des radicaux créés dans le plasma qui réagissent avec les atomes de la surface pour former des espèces volatiles. Le gaz réactif (ou le mélange de gaz réactifs) doit être choisi convenablement, de façon à produire des radicaux actifs qui réagiront avec tous les éléments qui constituent le matériau, mais qui par contre ne réagiront pas avec ceux qui constituent la résine de masquage.

En appliquant un fort champ électrique en radio-fréquence entre le porte-échantillon et l'électrode supérieure, on amorce un plasma dans lequel sont générées des espèces réactives. Le champ électrique est réglé à une fréquence de 13,56 MHz et à une puissance RF, typiquement de l'ordre d'une centaine de watts. Ce champ électrique oscillant ionise les molécules de gaz en leur arrachant certains de leurs électrons, créant ainsi un plasma d'atomes ionisés et de radicaux libres capables de graver les couches.

Le procédé de gravure ionique réactive peut être résumé par les étapes suivantes :

- génération d'un plasma qui va engendrer la création d'espèces réactives,
- diffusion des espèces réactives du plasma vers la surface de la couche à graver,
- absorption des espèces réactives à la surface de la couche,
- actions physique et chimique : réaction entre les espèces réactives et les éléments constituant la couche,
- désorption des espèces volatiles créées,
- diffusion dans l'environnement gazeux.

De nombreux travaux portent sur la gravure ionique réactive de couches chalcogénures de différents systèmes : Te-As-Se [7, 11], Ge-Sb-Te [12-14], Ge-Sb-S [15, 16], Ge-Sb-Se [17-19], Ge-As-Se [20], Ga-Ge-Sb-S (Se) [21-23], As-S [9, 24, 25] avec, dans la majorité des cas, du tétrafluorométhane (CF_4), du trifluorométhane (CHF_3) et de l'hexafluorure de soufre (SF_6) ou des mélanges de gaz réactifs constitués de CF_4 ou CHF_3 avec du dioxygène (O_2) ou de l'argon (Ar). Dans ce cas, il y a en effet formation de radicaux F^\bullet qui forment des composés volatils avec les éléments de la couche.

La RIE regroupe les avantages de la gravure physique et de la gravure chimique, c'est-à-dire allie le caractère anisotrope de la gravure physique et les vitesses de gravure élevées de la gravure chimique. La vitesse de gravure des couches As_2S_3 par voie physico-chimique sous atmosphère $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ ($210 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) est par exemple environ 10 fois plus importante que celle obtenue par voie inerte sous argon ($20 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) [25].

La sélectivité, dont on a dit qu'elle était le point limitant de la voie inerte, peut être augmentée par le choix des gaz ou du mélange de gaz réactifs. Par exemple, Yoon *et al.* ont montré que la sélectivité, lors de la gravure de couches $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ vis-à-vis du substrat SiO_2/Si était environ 5 fois plus élevée avec un mélange de gaz réactifs 60 % $\text{Cl}_2 + 40$ % Ar qu'avec 60 % $\text{CHF}_3 + 40$ % Ar [12].

En jouant sur les proportions de gaz dans le mélange réactif, on peut non seulement augmenter la sélectivité mais aussi faire varier les angles des marches gravées afin d'obtenir différents types de profil de gravure des couches. On peut par exemple citer les travaux de Feng *et al.* qui ont étudié l'effet du pourcentage d'argon dans le mélange $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ sur le profil des motifs créés dans des couches $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [13].

Contrairement au cas des gravures inertes, l'angle peut être obtenu vertical même pour des profondeurs de gravure importantes. C'est ce qu'ont montré Vigreux *et al.* pour des couches de composition $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ gravées sous une atmosphère constituée de $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ [7]. Les auteurs ont obtenu les mêmes résultats pour des couches du système binaire Ge-Te gravées sous une atmosphère constituée de $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ [26].

iii. Gravure par usinage ionique

Le principe de gravure par usinage ionique est le même que la gravure par plasma inerte. Il consiste à usiner un matériau sous vide secondaire en le pulvérisant à l'aide d'ions générés par un plasma. Ce plasma peut être inerte ou réactif selon la nature du gaz introduit comme nous allons le voir plus loin dans le texte. La source du faisceau d'ions utilisée est souvent de type Kaufman (schéma de principe donné dans la **Figure C. 12**).

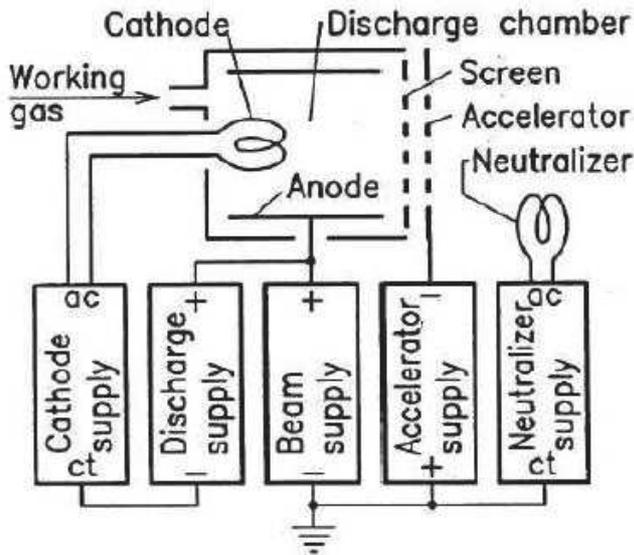


Figure C. 12 : Schéma de principe d'une source de type « Kaufman ».

Les ions sont générés dans une chambre de décharge, où les atomes de gaz (souvent argon) sont ionisés par bombardement d'électrons énergétiques. Les électrons sont émis à partir d'un filament souvent de tungstène (que l'on appelle aussi la cathode) et sont ensuite extraits grâce à l'anode. Un champ magnétique est utilisé pour augmenter le trajet des électrons afin de favoriser l'ionisation des atomes du gaz introduit dans la chambre et augmenter la probabilité d'ionisation. Le bombardement des atomes de gaz par les électrons forme donc un plasma conducteur. Ce type de source de Kaufman est souvent composé de 2 grilles. Une première grille polarisée négativement est utilisée pour accélérer les ions qui passent à travers la grille pour former le faisceau d'ions. Après cette grille d'accélération, un filament (appelé neutraliseur) est utilisé pour introduire des électrons, afin de neutraliser les ions chargés positivement. Le courant de faisceau et la tension peuvent être contrôlés indépendamment pour obtenir l'énergie et la densité de courant souhaitées. Les atomes ionisés vont être accélérés à une énergie suffisante pour bombarder la surface en arrachant les molécules ou les atomes de la couche non protégés par la résine et aussi la résine elle-même.

Le plus souvent, l'usinage ionique s'effectue avec des ions Ar^+ , et c'est alors un processus purement physique. Cependant, pour améliorer la vitesse de gravure ou la sélectivité en particulier, il est possible d'introduire un gaz réactif dans l'enceinte (comme de l'oxygène par exemple). On parle alors généralement de RIBE pour « Reactive Ion Beam Etching ».

Jusqu'à présent, l'usinage ionique a très peu été utilisé pour les couches chalcogénures. On peut citer quand même les travaux de C.C. Huang et al [27]. Les auteurs ont fabriqué des guides RIB de Ge-S grâce à l'usinage ionique en utilisant le gaz inerte Ar⁺. La vitesse de gravure de la couche était la même que celle de la résine sensible, soit de 30 nm/min. On peut également citer les travaux de W. Zhang et al [28] concernant la gravure des couches à base de Ge-Sb-Se par usinage ionique réactif (RIBE) sous l'atmosphère CF₄+Ar. La vitesse de gravure obtenue était alors de l'ordre de 140 nm.min⁻¹.

II.2.2 Justification du choix de l'usinage ionique

Nous avons pu constater dans les parties précédentes que la gravure chimique donnait des profils de guides d'onde finaux presque semi-sphériques pour des matériaux amorphes, ce qui est le cas des matériaux chalcogénures. Elle a donc été tout de suite écartée. Les trois méthodes de gravures par voie sèche décrites dans les paragraphes précédents auraient toutes pu être envisagées dans le cadre de ce travail. En effet, les profondeurs de gravure dont nous aurons besoin seront relativement faibles, n'excluant donc pas les méthodes purement physiques comme la gravure par plasma inerte dans un bâti de pulvérisation. La gravure par plasma réactif (ou RIE) a quant à elle été largement utilisée dans l'équipe pour graver des couches chalcogénures (Ge-As-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Te, Ge-Ga-Te,...). Elle aurait donc tout à fait pu faire l'affaire dans le cadre de ce travail. Cependant, afin de limiter les coûts des expérimentations, nous nous sommes plutôt orientés vers un dispositif propre à l'équipe. Le bâti de RIE faisant partie des matériels de la salle blanche de l'université, notre choix s'est donc porté sur l'usinage ionique, un bâti ayant été acquis en tout début de ma thèse. Même s'il y a peu de travaux qui utilisent l'usinage ionique pour graver des couches chalcogénures, les travaux menés dans l'équipe sur des couches Ge-Te ont montré plusieurs avantages :

- excellente reproductibilité,
- forte anisotropie,
- contrôle des profils et des angles, en changeant l'angle du porte substrat,
- surface très peu endommagée après gravure (rugosité extrêmement faible).

III. Fabrication et caractérisation des guides d'onde droits

Nous allons tout d'abord discuter brièvement du choix du design des guides d'onde droits. Nous décrirons ensuite les différentes étapes de fabrication de ces guides d'onde, avant de présenter les résultats de caractérisation optique de ces derniers à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$.

III.1. Design des guides d'onde droits

La structure retenue est celle d'un guide chargé à saut d'indice, constitué d'une couche de cœur (dont l'indice de réfraction est de $2,65 \pm 0,02$), isolé du substrat silicium par une couche tampon (dont l'indice de réfraction est de $2,55 \pm 0,02$). La modalité d'une telle structure peut principalement être contrôlée par l'intermédiaire de la différence d'indices entre la couche tampon et la couche de cœur qui est de 0,1, mais aussi de la largeur d du guide. La couche de cœur d'épaisseur H_c doit être gravée d'une profondeur h afin d'assurer le confinement bidimensionnel de la lumière comme le montre la **Figure C. 13**.

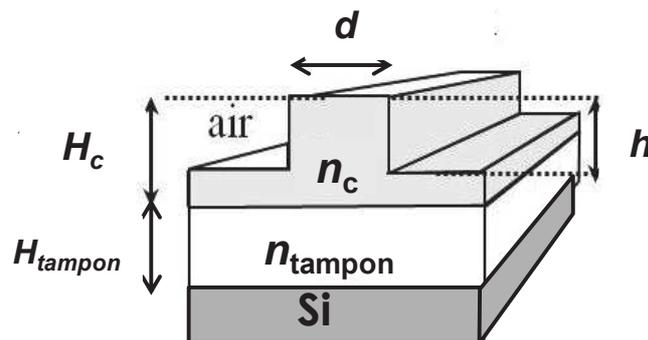


Figure C. 13 : Structure du guide d'onde chargé (RIB).

L'épaisseur de la couche tampon H_{tampon} est un critère déterminant. En effet, la couche tampon doit être suffisamment épaisse pour éviter les pertes par onde évanescente vers le substrat silicium car l'indice de réfraction du silicium est plus élevé que celui de la couche guidante. Pour éviter ces pertes, l'épaisseur de la couche tampon doit donc être supérieure à la profondeur de pénétration du champ évanescent.

Afin de modéliser les dimensions du guide, l'approche du dimensionnement d'un guide confiné en s'appuyant sur le comportement d'un guide plan est répandue dans la littérature. A titre d'exemple, la méthode de l'indice effectif permet de dimensionner un guide confiné en considérant que le confinement vertical et horizontal n'interfèrent pas. Cela permet de ramener le cas du guide canal à l'étude successive de deux guides plans, l'un

représentant le confinement horizontal et l'autre le confinement vertical. Cependant, cette méthode est une méthode approchée. Elle ne fonctionne pas pour des structures avec un écart d'indices élevé comme dans notre cas. De plus, cette méthode ne permet pas de répondre au design complexe tel que le RIB. Dans le cadre de cette thèse, afin d'avoir une méthode rigoureuse, le design des structures a ainsi été calculé grâce à la méthode de différences finies appliquée aux équations de Maxwell vectorielles. Le domaine de calcul est typiquement de $200 \times 15 \mu\text{m}^2$. Cette méthode est basée sur la discrétisation des équations à deux dimensions du champ se trouvant dans le plan de section. La suite logicielle utilisée est OlympIOs. Ce logiciel de calcul pour l'optique intégrée, développé par la société Alcatel Optronics, permet de calculer les modes d'une structure guidante selon différentes méthodes ainsi que la propagation lumineuse le long d'un guide. Tout le travail de simulation a été réalisé par des chercheurs de l'IES.

Afin de concevoir la structure de confinement monomode initiale, nous avons décidé de nous orienter vers une voie qui nous permet de limiter les difficultés de fabrication afin de tester les résultats dans un délai réduit. Pour cela nous avons décidé de nous limiter à des guides d'une largeur de $2 \mu\text{m}$ dans un premier temps, ce qui correspond à la largeur du pinceau laser utilisé pour la lithographie laser. En effet, ce choix permet d'envisager l'écriture des guides d'onde en un seul passage, ce qui devrait faciliter l'écriture des motifs plus complexes comme les diviseurs en Y, l'interféromètre de type Mach-Zehnder,... La simulation a été effectuée pour une différence d'indices de 0,1. L'indice de réfraction de la couche de cœur a été fixé à 2,65 et celui de la couche tampon a été fixé à 2,55. Le choix des dimensions du guide à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ s'effectue en trois étapes :

Hauteur de la couche de cœur

La première étude porte sur la hauteur de la couche de cœur : celle-ci doit être suffisamment faible pour éviter un guidage vertical multimode. Le résultat de la simulation fournit l'évolution de l'indice effectif des premiers modes guidés en fonction de la hauteur dans un guide plan. Le calcul est effectué pour des hauteurs allant de 1 à $3 \mu\text{m}$ par pas de $0,1 \mu\text{m}$. La **Figure C. 14** représente l'indice effectif en fonction de la hauteur de la couche guidante. Il est à noter que l'indice effectif est la moyenne des indices vu par la lumière. On observe sur la **Figure C. 14** que la structure devient multimode pour une hauteur de $1,6 \mu\text{m}$.

Afin de maximiser le confinement vertical monomode, nous avons donc choisi une hauteur de $1,5 \mu\text{m}$.

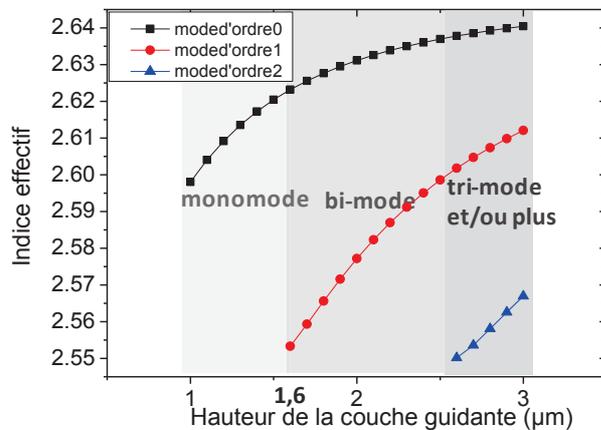


Figure C. 14 : Indice effectif en fonction de l'épaisseur de la couche de cœur.

Hauteur du guide plan (profondeur de gravure)

Une étude a ensuite été menée quant à l'existence du mode fondamental et à l'apparition du mode d'ordre 1 en fonction de la profondeur de gravure h . Les calculs relatifs ont été effectués pour des profondeurs de gravure allant de 0 à la hauteur de la couche de cœur H_c , soit $1,5 \mu\text{m}$, tout d'abord pour des largeurs de guides de $2 \mu\text{m}$. On remarque sur la **Figure C. 15** que pour les faibles profondeurs de gravure, soit $h \leq 0,3 \mu\text{m}$, le comportement s'apparente à celui d'un guide plan : il n'a pas de modes confinés latéralement.

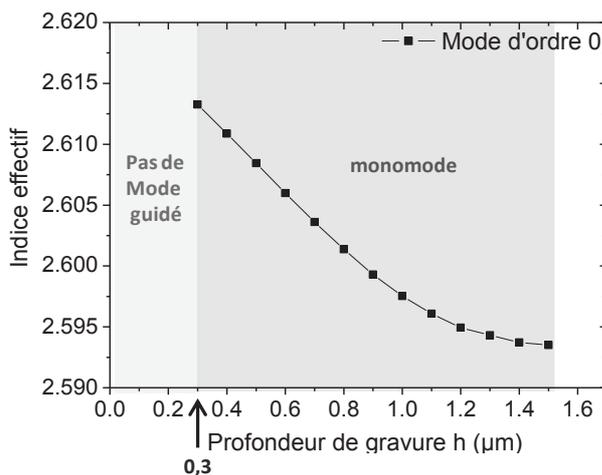


Figure C. 15 : Indice effectif en fonction de la profondeur de gravure h pour un guide dont $d = 2 \mu\text{m}$ et $H_c = 1,5 \mu\text{m}$.

Ce résultat est confirmé par l'observation des profils du mode d'ordre 0 en fonction de la profondeur de gravure h , tels que présentés sur la **Figure C. 16**. On voit en effet que pour h inférieur ou égal à $0,3$, la lumière n'est pas du tout, ou est mal confinée latéralement (mode plan avec plusieurs tâches lumineuses à cause de la fenêtre de calcul limitée pour $h =$

0,2 μm ; tâche étalée pour $h = 0,3 \mu\text{m}$). On remarque également sur la **Figure C. 15** que le mode d'ordre 1 n'apparaît jamais, probablement dû à la difficulté de confiner deux lobes d'intensité dans une faible largeur de guide (2 μm).

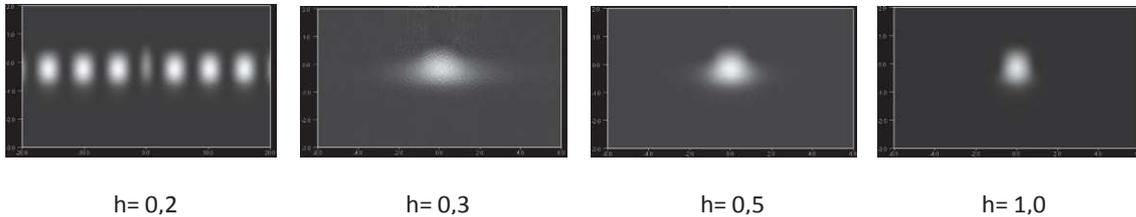


Figure C. 16 : Profil du mode d'ordre 0 pour un guide dont $d = 2 \mu\text{m}$ et $H_c = 1,5 \mu\text{m}$ avec différentes profondeurs de gravure h .

Le choix de réaliser des guides de 2 μm de largeur est donc tout à fait justifié. Cependant, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, nous allons fabriquer des séries de guides de largeurs différentes. Aussi, nous avons souhaité étudier l'effet de la profondeur de gravure h sur les modes propagés.

Largeur du guide canal

Afin d'étudier l'influence de la largeur des guides sur les modes propagés, nous avons effectué deux types de calculs. Tout d'abord, nous avons fixé la largeur des guides à 4 puis à 6 μm , et nous avons regardé, pour une hauteur de couche de cœur $H_c = 1,5 \mu\text{m}$ toujours, l'influence de la profondeur de gravure, tel que nous l'avons fait pour des largeurs de guides de 2 μm . Les résultats sont présentés sur la **Figure C. 17**.

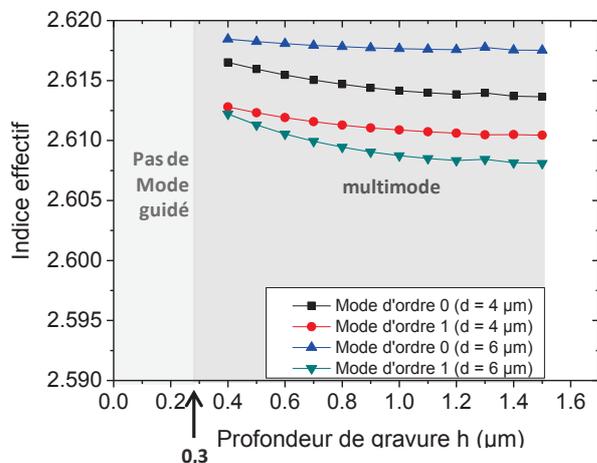


Figure C. 17 : Indice effectif en fonction de la profondeur de gravure h pour un guide dont $d = 4$ et 6 μm et $H_c = 1,5 \mu\text{m}$.

Comme pour des guides de largeur $2 \mu\text{m}$, il existe une zone ($h \leq 0,3 \mu\text{m}$) où le comportement est celui d'un guide plan. Pour des profondeurs de gravure plus importantes, on constate sur la **Figure C. 17** que deux modes sont propagés : le mode d'ordre 0 et le mode d'ordre 1. Etant donné le pas utilisé pour les calculs, soit 100 nm , il n'est pas possible de discriminer l'ordre d'apparition de ces deux modes. Dans tous les cas, ces résultats confortent le choix d'une largeur de guide de $2 \mu\text{m}$, pour laquelle seul le mode d'ordre 0 est confiné.

Ensuite, nous avons fixé la profondeur de gravure h à $0,5 \mu\text{m}$, et nous avons regardé à partir de quelle largeur de guide il y avait apparition du mode d'ordre 1. La hauteur de la couche de cœur étant toujours fixée ($H_c = 1,5 \mu\text{m}$), la largeur du guide canal a été variée de 2 à $10 \mu\text{m}$. On observe un comportement monomode en dessous de $4 \mu\text{m}$ (**Figure C. 18**). Les guides de largeur inférieure à $4 \mu\text{m}$ devraient donc être monomodes une fois fabriqués.

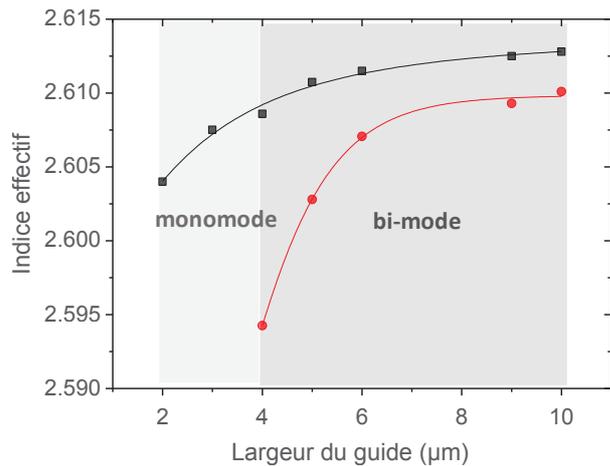


Figure C. 18 : Indice effectif en fonction de la largeur du guide pour les modes d'ordre 0 et d'ordre 1.

Épaisseur de la couche tampon

Afin de déterminer l'épaisseur minimale de la couche tampon H_{tampon} , nous avons étudié la coupe verticale du profil d'intensité du mode fondamental. Pour ces simulations, nous avons fixé la différence d'indices de réfraction entre la couche de cœur et la couche tampon à $0,1$, comme pour tous les calculs précédents, et nous avons fixé la hauteur de la couche de cœur H_c à $1,5 \mu\text{m}$, la profondeur de gravure h à $0,5 \mu\text{m}$, et la largeur des guides à $2 \mu\text{m}$. Les résultats de la simulation sont reportés sur la **Figure C. 19**.

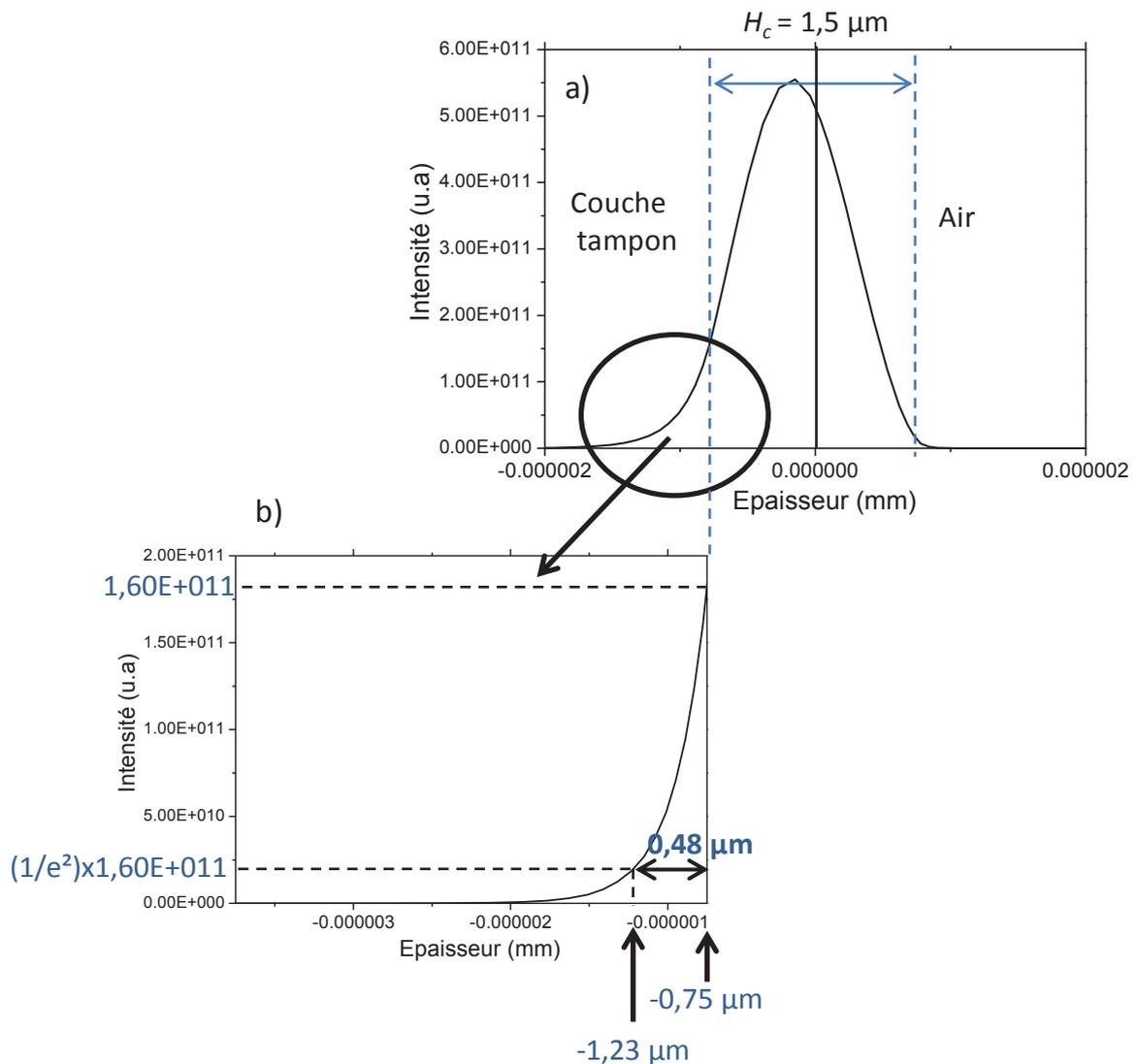


Figure C. 19 : a) Profil du champ évanescent pour le mode fondamental dans un guide chalcogénure Ge-Se-Te dont $\Delta n = 0,1$ et l'épaisseur de la couche tampon $H_c = 1,5 \mu\text{m}$ et b) zoom sur le profil du champ évanescent entre la couche de cœur et la couche tampon.

On voit sur cette figure qu'une partie de l'intensité lumineuse se situe dans la couche tampon et dans l'air : cela constitue les champs évanescents dont nous avons discuté dans le chapitre A. Il est à noter que la queue du champ évanescent est nettement plus importante dans la couche tampon que dans l'air : ceci est dû au fait que la différence d'indices est plus grande entre la couche de cœur et l'air qu'entre la couche de cœur et la couche tampon.

Compte tenu de la grande différence d'indices de réfraction des couches, l'étalement du champ évanescent reste faible, de l'ordre de $0,48 \mu\text{m}$ comme nous pouvons le constater sur la **Figure C. 19b**. Cet étalement est calculé pour une intensité égale à $[(1/e^2) \times \text{intensité en bord du guide}]$ (bord signalé par des pointillés dans la **Figure C. 19a**). En effet, le profil du champ du mode fondamental d'un guide peut être approché par une gaussienne.

Pour bien isoler la couche de cœur du substrat silicium, l'épaisseur de la couche tampon doit être supérieure à $0,48 \mu\text{m}$. Pour la fabrication de nos structures guidantes, nous choisirons une épaisseur de la couche tampon de l'ordre de $4 \mu\text{m}$ afin de bien éviter les fuites de la lumière vers le substrat. Il est à souligner que l'intensité à $4 \mu\text{m}$ est 10^7 fois moins importante que l'intensité du bord en guide.

Bilan

Pour résumer, les dimensions retenues d'après les simulations sont illustrées sur la **Figure C. 20**. Selon les analyses modales et les simulations numériques à la longueur d'onde de $1,55 \mu\text{m}$, l'épaisseur de la couche de cœur doit être de $1,5 \mu\text{m}$. Cette couche de cœur doit ensuite être gravée de $0,5 \mu\text{m}$. D'après les simulations, si la différence d'indices est de $0,1$ entre la couche tampon et la couche de cœur, et si l'épaisseur $H_c = 1,5 \mu\text{m}$ et $h = 0,5 \mu\text{m}$, alors les guides d'onde RIB doivent présenter un comportement monomode dès lors que la largeur d est inférieure à $4 \mu\text{m}$. Nous allons fabriquer des guides d'onde RIB à partir de ces considérations avec différentes largeurs, d variant de 2 à $10 \mu\text{m}$. Une fois fabriqués, ces guides d'onde seront caractérisés à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ et les résultats obtenus seront comparés par rapport aux résultats des simulations.

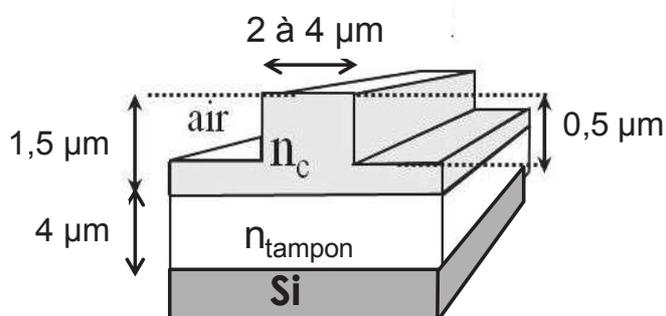


Figure C. 20 : Design et dimensions retenues.

III.2. Fabrication des guides d'onde droits

La lithographie laser a été utilisée pour créer des motifs de résine sur la couche de cœur avant que cette dernière soit gravée par usinage ionique, comme nous l'avons expliqué dans les paragraphes précédents. Avant de présenter les étapes de fabrication des guides d'onde, nous allons donc détailler les paramètres expérimentaux utilisés pour chacune de ces techniques (lithographie laser et usinage ionique).

III.2.1. Optimisation des conditions expérimentales utilisées pour la lithographie laser et l'usinage ionique

a. Conditions expérimentales utilisées pour la lithographie laser

La première étape de la lithographie laser est le dépôt sur la couche à graver d'une couche de résine photosensible par spin coating. Cette première étape est importante car la couche de résine doit être intacte et exempte d'impuretés, celles-ci pouvant nuire à son adhésion sur la couche à graver, à son uniformité et à sa future insolation. Pour respecter ces deux exigences, il est préférable de déposer la résine le plus tôt possible sur la couche chalcogénure déposée préalablement par co-évaporation thermique. On s'assure ainsi de la propreté et de la qualité de la surface de contact. La résine choisie (résine négative AZ20.20) est étalée à l'aide d'une platine rotative dont la vitesse de rotation a été fixée à 4000 tr.min^{-1} pendant 30 s et avec une durée d'accélération de 9 s. Dans ces conditions, on s'attend à avoir une épaisseur de résine de l'ordre de $2 \mu\text{m}$. Avant l'étape d'écriture laser, la couche de résine obtenue par spin coating est recuite à 110°C durant 1 min afin d'assurer son durcissement et sa résistance aux différentes sollicitations lors des étapes suivantes. Ensuite, les bandes correspondant aux guides d'onde canaux sont directement dessinées dans la résine par écriture laser grâce à l'appareil DILASE 250 (Kloé). L'échantillon est positionné sous le faisceau laser et maintenu au contact du porte substrat grâce à un système d'aspiration. Lorsque le positionnement est correct, c'est-à-dire que les bords de l'échantillon sont parallèles aux axes de déplacement des platines motorisées permettant le dessin du motif bidimensionnel, le réglage de la focalisation du laser peut commencer. La focalisation est d'abord réglée grâce à une lumière blanche puis avec le laser lui-même à une modulation de puissance de 20 %. La mise au point du laser doit être faite sur une zone où la

résine est homogène sans effet de bord afin d'obtenir un profil régulier. Il est à noter que le déplacement vertical du laser est contrôlé à 2 μm près.

Vient ensuite l'étape d'écriture laser proprement dite. Nous avons vu que l'insolation est dynamique et dans notre cas c'est l'échantillon qui se déplace par rapport au faisceau laser. Après avoir fait plusieurs tests sur les modulations de puissance ainsi que sur la vitesse de déplacement du moteur, nous avons constaté plusieurs points :

- La largeur des motifs augmente avec la modulation de puissance. Cependant, pour les modulations inférieures à 10 %, la puissance n'est pas stable, ce qui ne permet pas d'avoir des largeurs des guides d'onde reproductibles. Pour les modules trop importants, on obtient des profils qui ne sont pas bien définis comme le montre la **Figure C. 21**. Nous avons finalement opté pour une modulation de puissance de 10 %.

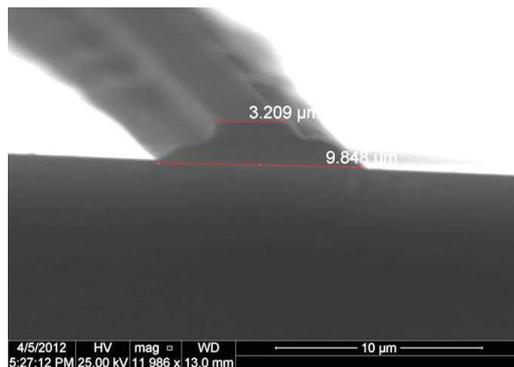


Figure C. 21 : Exemple de profil d'une résine négative lors d'un test de modulation à 40 % avec une vitesse de 3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

- Pour des vitesses importantes de déplacement du moteur, il peut y avoir des oscillations de trajectoire. Nous avons donc décidé d'utiliser une vitesse de 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le choix de travailler à cette vitesse permet d'avoir les déplacements optimaux du moteur et ainsi une meilleure précision d'écriture.

Il est à noter que durant la lithographie laser, il faut éviter les vibrations de la machine en éteignant la climatisation et le système de surpression (utilisé pour éviter que les poussières rentrent dans la pièce).

Après insolation au travers du faisceau laser, la résine est recuite une seconde fois. Ce recuit, dit « recuit d'inversion », provoque la réticulation des chaînes de polymère qui ont subi une transformation photochimique lors de l'exposition. Ce recuit s'effectue aussi à

110°C pendant 1 min. Ensuite, la résine est développée par immersion dans un bain de développeur appelé AZ726 pendant une à deux minutes selon la durée de vie de la résine. Il s'agit d'une résine négative, les parties insolées (motifs voulus) vont donc rester et les parties non insolées vont être éliminées et dissoutes dans le développeur. A la révélation, toutes les régions qui n'avaient pas été insolées, seront alors éliminées. L'échantillon est ensuite rincé abondamment à l'eau pour stopper l'action du développeur puis recuit à 110°C pendant 1 min sur la plaque chauffante afin d'augmenter l'adhérence ainsi que la résistance de la résine à la gravure ultérieure. Les couches minces ainsi masquées peuvent être gravées. L'ensemble des étapes est schématisé dans la **Figure C. 22**.

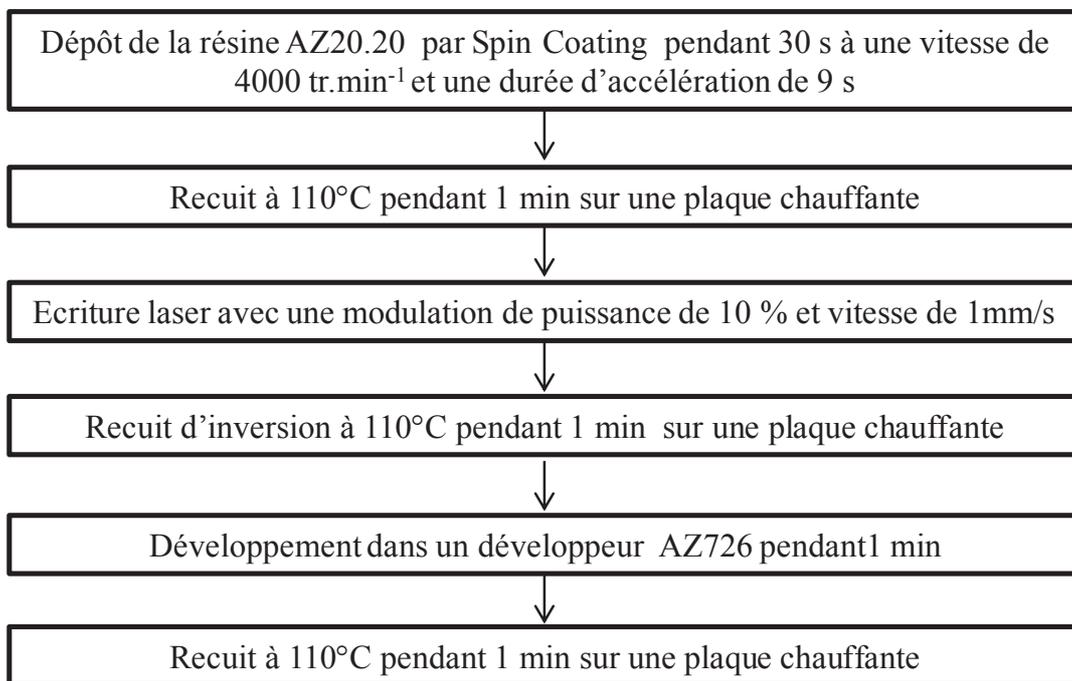


Figure C. 22 : Ensemble des étapes de lithographie laser.

b. Optimisation des paramètres expérimentaux pour l'usage ionique

Il existe plusieurs paramètres du bâti d'usinage ionique à optimiser. Ces paramètres influencent fortement la vitesse de gravure ainsi que le profil du guide. Nous pouvons citer par exemple :

- la tension appliquée pour les différentes parties (la source, la bobine, l'accélérateur, le neutraliseur...),

- le choix des gaz et leur pression partielle,
- l'angle du porte substrat par rapport à la direction du faisceau d'ions.

Cependant, ceux-ci avaient déjà été optimisés dans le cadre d'un travail antérieur portant sur la gravure des couches Ge-Te. Il est à noter que quelques pourcents d'oxygène étaient utilisés pour augmenter la sélectivité de la gravure. Nous avons décidé de garder le même mélange gazeux (Ar+O₂). Etant donné la grande similitude des systèmes, nous avons également décidé de conserver les paramètres expérimentaux mis en place pour graver GeTe, mises à part la tension de la source et la valeur de l'angle du porte substrat par rapport à la direction des ions. En effet, contrairement au travail effectué sur les couches Ge-Te où les profondeurs de gravure visées étaient de l'ordre de 6 µm, nous allons dans notre cas chercher à réaliser des motifs seulement de 0,5 µm de profondeur. Pour un meilleur contrôle, une vitesse de gravure plus faible est donc souhaitable. Comme nous avons constaté que la vitesse de gravure augmentait (jusqu'à un certain seuil) en fonction de la tension, nous l'avons diminuée par rapport à celle utilisée pour Ge-Te (soit 400 V au lieu de 450 V). Pour ce qui est de l'angle du porte substrat par rapport à la direction du faisceau d'ions, il a dans notre cas été choisi à 90° (au lieu de 66° pour les travaux menés sur Ge-Te où les angles inclinés étaient visés).

Les paramètres expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail ont donc été les suivants :

- tension de 400 V pour la source,
- pression d'O₂ de $5,8 \cdot 10^{-5}$ Torr,
- pression totale de $3,4 \cdot 10^{-4}$ Torr,
- valeur de l'angle du porte substrat de 90°,
- tension de la bobine de 0,95 V,
- courant de la cathode 9 A, correspondant à 19 V,
- tension de la décharge de 40 V,
- courant du neutraliseur de 50 mA.

Afin d'être en mesure de définir la durée de gravure à appliquer pour obtenir une profondeur de gravure de 0,5 µm, nous avons effectué différents tests de gravure d'une couche de cœur dans les conditions données ci-dessus mais pour différentes durées : 5 min,

7,5 min, 10 min, 12,5 min et 15 min. La **Figure C. 23** représente la vitesse de gravure en fonction du temps.

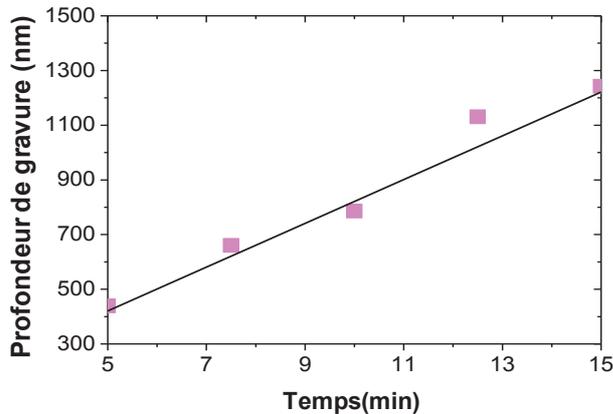


Figure C. 23 : Variation de la profondeur de gravure de la couche guidante en fonction du temps.

On voit que la profondeur de gravure augmente de façon quasi-linéaire. Pour graver 500 nm, il faut donc 5 min et 40 s. Il est à noter que la sélectivité de notre résine est de 1,5 ce qui nous permettrait de graver la couche guidante sur une profondeur jusqu'à 3 μm . Il est à noter aussi que la zone d'homogénéité de la gravure du bâti d'usinage ionique est de 5 cm de diamètre mais que plus la tension de la source est élevée, plus cette zone est réduite. Cette zone d'homogénéité de gravure reste en tous les cas compatible avec la zone d'homogénéité de dépôt des couches qui est de 4 cm de diamètre.

III.2.2. Fabrication

Après avoir optimisé les paramètres de lithographie laser et de gravure, nous avons fabriqué les guides d'onde. La première étape a consisté à préparer les substrats. Nous avons utilisé systématiquement un wafer de silicium d'environ 5 cm x 3,5 cm et un morceau de lame de microscope de 1,5 cm x 0,5 cm. Une fois les substrats nettoyés tel que décrit dans le chapitre B, séchés, et mis en place dans le bâti, la deuxième étape a été de déposer la première couche (la couche tampon). Les caractéristiques de cette couche tampon ont systématiquement été vérifiées après dépôt. Pour cela, nous avons récupéré l'échantillon constitué de la couche tampon déposée sur lame de microscope et nous l'avons analysé. L'épaisseur de la couche a été vérifiée par profilométrie et le gap optique par transmission UV-Vis-NIR. Après vérification de l'obtention des valeurs attendues (4 μm d'épaisseur et $\sim 1,61$ eV pour le gap optique), la troisième étape a été le dépôt de la deuxième couche (la couche de cœur). La aussi, ses caractéristiques ont été vérifiées après le dépôt. Dans le cas où elles étaient conformes à nos attentes, nous avons procédé aux étapes de lithographie

puis de gravure, en appliquant les paramètres expérimentaux donnés plus haut dans le texte. Après la gravure, il a enfin été nécessaire d'enlever la résine résiduelle. Comme nous l'avons vu précédemment, les chalcogénures réagissent fortement aux solutions alcalines ainsi qu'aux acides. En revanche, l'alcool et certains solvants comme l'acétone ne les affectent pas chimiquement pour une courte durée d'immersion. Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser de l'acétone pour enlever la résine restante en frottant doucement avec un coton tige. Une fois l'excédent de résine retiré, nous avons clivé l'échantillon à l'aide d'une pointe en diamant afin d'obtenir un échantillon d'environ $3,5 \times 3,5 \text{ cm}^2$. Nous avons enfin vérifié la profondeur de gravure par profilométrie et contrôlé la qualité des guides d'onde réalisés par microscope électronique à balayage. Un exemple en est donné sur la **Figure C. 24**. Sur cette figure, on peut contrôler les épaisseurs des 2 couches, la profondeur de gravure, mais surtout vérifier l'état de surface de la couche de cœur après gravure. On voit que l'usinage ionique ne détériore pas du tout la surface gravée, et que les rugosités de la couche sont très faibles avant et après gravure.

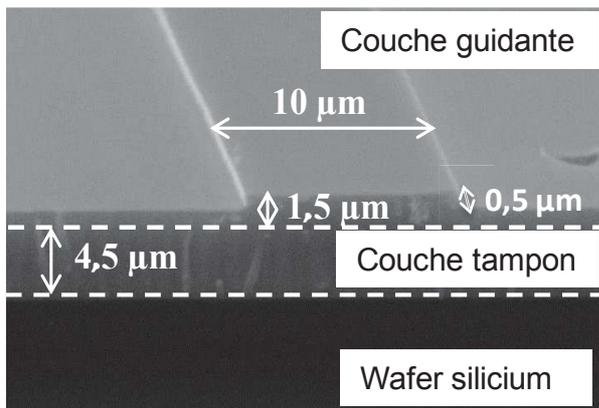


Figure C. 24 : Image MEB d'un guide constitué d'un substrat silicium, d'une couche tampon $\text{Ge}_{24,5}\text{Se}_{64,0}\text{Te}_{11,5}$ ($4,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et d'une couche de cœur $\text{Ge}_{25,4}\text{Se}_{56,2}\text{Te}_{18,4}$ ($1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur), gravée sur $0,5$ de profondeur.

III.3. Caractérisation des guides d'onde droits

Une fois que les guides d'onde droits de largeur variable (entre 2 à $10 \mu\text{m}$) ont été fabriqués, nous avons tout d'abord cherché à visualiser les profils des différents modes. Ensuite, nous avons essayé d'estimer les pertes des guides d'onde dont le comportement était monomode par la méthode dite de cutback. Toutes les caractérisations ont été effectuées sur un banc optique à la longueur d'onde $\lambda=1,55 \mu\text{m}$. Ce banc, mis à notre disposition par les chercheurs de l'IES, dispose d'un porte substrat, d'un objectif pour focaliser l'image de la tranche de sortie de l'échantillon, d'une caméra pour observer l'image

et d'une photo-diode pour mesurer l'intensité optique en sortie d'échantillon. Ce banc comprend également trois sources lasers émettant à $0,633 \mu\text{m}$, $1,3 \mu\text{m}$ et de $1,51 \mu\text{m}$ à $1,57 \mu\text{m}$ pour la troisième qui est accordable. Les sources laser sont connectées à une fibre monomode en proche infrarouge. Cette fibre optique est une fibre optique télécom standard monomode à 1310 nm et 1550 nm . Sa dénomination commerciale par Corning est la SMF-28. La sortie de la fibre est mise en place devant l'entrée du guide d'onde. Cette fibre optique est fixée sur une platine de micro-déplacement réglable manuellement selon les trois axes X, Y et Z. Le porte substrat ainsi que l'objectif sont aussi fixés sur une platine de micro-déplacement afin de faire l'alignement optique. La lumière injectée par une facette de l'échantillon se propage le long de la structure guidante et sort du dispositif par la facette opposée. L'objectif du microscope (agrandissement $\times 8$) projette l'image du dispositif sur le capteur d'une caméra (Vidicon Hamamatsu) sensible dans une bande spectrale entre l'UV et le proche IR. L'image de sortie de la caméra est contrôlée avec différentes sensibilités grâce à un contrôleur (Hamamatsu camera control). Il est à noter que l'échantillon est placé sous binoculaire afin d'observer et contrôler l'approche de la fibre à l'entrée du guide. Les images de la caméra sont ensuite transférées à un ordinateur. La mesure de l'intensité est faite grâce à une photodiode à base de germanium. Il est à noter que l'échantillon est fixé sur le porte substrat grâce à un module d'aspiration afin que l'échantillon ne subisse aucun mouvement pendant les mesures. La **Figure C. 25** présente schématiquement ce banc de caractérisation optique opérant à $1,55 \mu\text{m}$.

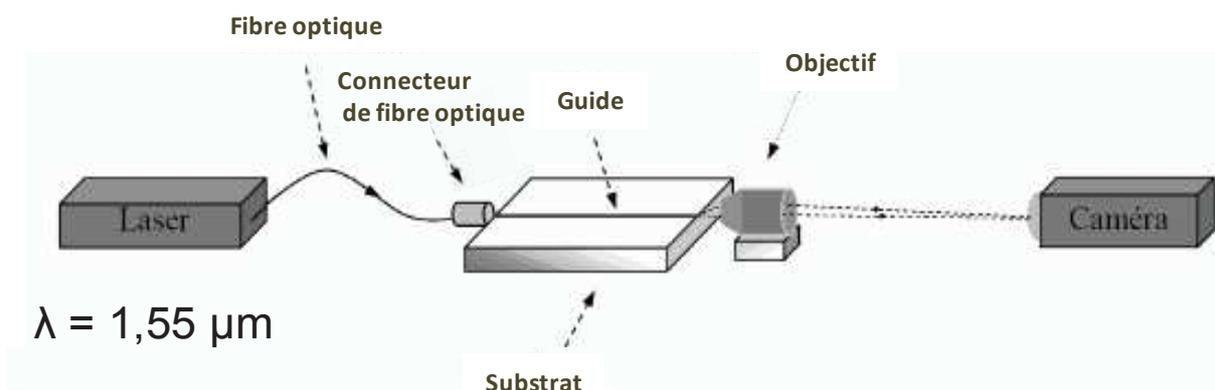


Figure C. 25 : Représentation schématique du banc de caractérisation optique opérant à $1,55 \mu\text{m}$.

La couche guidante étant opaque dans le visible, l'alignement optique de notre système est effectué en premier lieu avec la source laser à 0,633 μm . L'apparition des franges d'interférence permet de régler grossièrement l'alignement vertical avant de passer à la longueur d'onde de 1,55 μm pour exciter les modes du guide plan puis les modes du guide canal. Les alignements entre la fibre optique et le guide d'onde ainsi qu'entre le guide d'onde et l'objectif sont effectués à l'aide des platines de micro-déplacements. Il est à noter que les faces doivent être bien droites pour que l'injection puisse se faire bien parallèlement à la section du guide. C'est une des raisons qui fait que nous avons utilisé le wafer de silicium pour lequel le clivage peut être fait simplement à l'aide d'une pointe en diamant.

III.3.1. Mesure du profil du mode

La mesure du profil de mode à la sortie du guide permet d'obtenir la répartition spatiale de l'intensité des modes du guide. Elle donne des informations approximatives sur la modalité du guide.

Nous avons vu jusqu'alors dans le chapitre A, que lorsque la lumière reste confinée à l'intérieur du guide (**Equation A. 3** et **Equation A. 4**) et qu'elle répond à la condition d'auto cohérence (**Equation A. 7**), les modes de propagation sont qualifiés de modes guidés. Cependant, lors de l'injection lumineuse, seulement une partie de l'énergie incidente est couplée sur le ou les modes guidés. Le reste est couplé sur des modes radiatifs ou à fuite [29] qui s'étalent lors de la propagation. Au bout d'une certaine distance, cette énergie perdue hors du guide canal, est trop diffuse pour être observée.

Lors de l'injection de la lumière à partir d'une fibre optique dans un guide d'onde, l'adaptation entre le mode de la fibre et celui du guide est dite optimale si la taille et la forme des modes sont identiques. Plusieurs phénomènes se produisent alors pour les modes guidés en fonction du positionnement de l'injection de la lumière :

- si on injecte la lumière en dehors du guide canal, on obtient un guidage planaire (**Figure C. 26a**), c'est-à-dire que le confinement de la lumière se fait dans une seule direction.
- Si on arrive à bien injecter la lumière dans le guide canal, on obtient un bon confinement de la lumière. Ces guides d'onde peuvent être multimodes (**Figure C.**

26b, exemple d'un mode d'ordre 1) ou monomodes (**Figure C. 26c**, exemple d'un mode d'ordre 0) en fonction des paramètres opto-géométriques du guide d'onde.

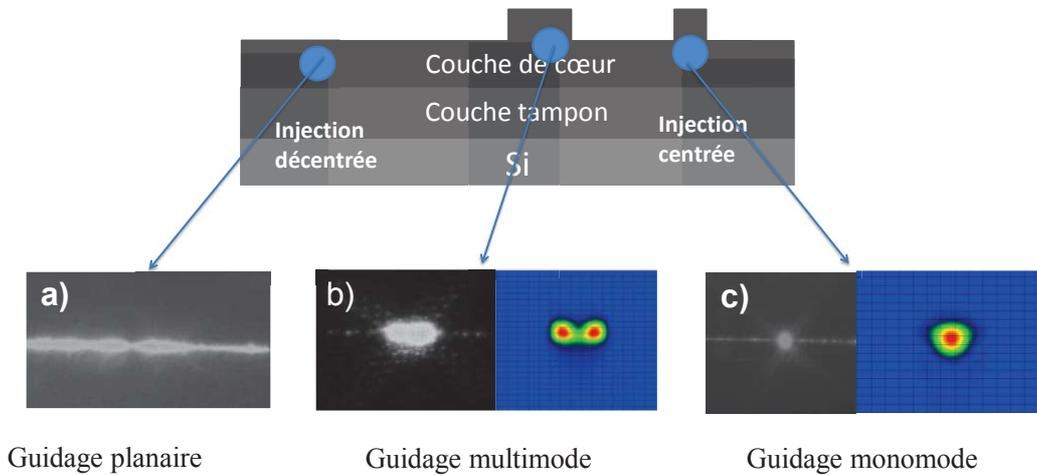


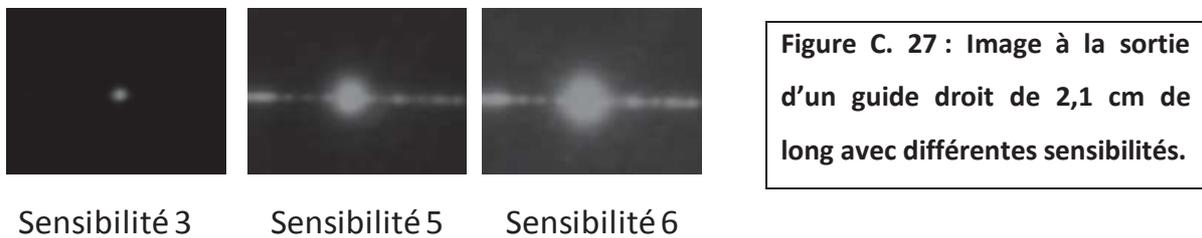
Figure C. 26 : Images caractéristiques lors de l'injection de la lumière : a) injection dans un guide plan (mode planaire), b) injection dans un guide large (observation du mode d'ordre 1) et c) injection centrée dans un guide étroit (seul le guide d'ordre 0 existe).

Après avoir analysé plusieurs séries d'échantillons (chaque série contenant plusieurs guides d'onde de différentes largeurs de 2 à 10 μm), il vient que :

- pour des guides d'onde dont la largeur est supérieure à 8 μm , on observe deux ou plusieurs tâches lumineuses qui signifient le caractère multimode des guides d'onde.
- pour des guides d'onde dont la largeur est comprise entre 5 et 8 μm , nous n'observons qu'une seule tâche lumineuse. Le guide d'onde semble donc monomode.
- pour des guides d'onde dont la largeur est inférieure à 5 μm , on ne peut plus mesurer le guidage de la lumière car il y a un problème de couplage, un problème de désadaptation des modes entre la fibre et le guide. En effet, on n'arrive pas à exciter seulement le mode fondamental du guide RIB chalcogénure. Pour ce type de guide étroit, la position verticale du mode fondamental est principalement dans le guide plan. De plus, ce mode est bien plus petit que celui de la fibre optique. Il est à noter que le diamètre du mode fondamental de la fibre optique est de $10,4 \pm 0,8 \mu\text{m}$ à $1,55 \mu\text{m}$. Le mode injecté excite non seulement le mode fondamental du guide mais aussi

les modes du guide plan. Il n'est plus alors possible de caractériser correctement le guidage. Les pertes de couplage dans ce cas sont très élevées.

Il est à noter que l'observation est parfois délicate. Pour s'assurer du caractère monomode des guides d'onde entre 5 et 8 μm , il a été nécessaire de jouer avec les déplacements latéraux du porte substrat. Une fois la tâche lumineuse observée, on a déplacé les guides d'onde sur la droite puis sur la gauche et on a vérifié qu'il y avait bien « extinction », la fibre optique d'injection restant fixe. Une fois cette vérification effectuée, nous avons également observé la tâche lumineuse sous différentes sensibilités du capteur de la caméra (illustration sur la **Figure C. 27**).



Malgré ces vérifications, l'incertitude de mesure reste relativement élevée compte tenu du faible grossissement de l'objectif. Au regard de cette précision de mesure, la comparaison par rapport aux résultats de simulation reste difficile. Nous retiendrons simplement que les guides d'onde de l'ordre de 6 μm semblent monomodes et qu'ils présentent un bon confinement de la lumière. Nous n'avons pas pu mesurer le diamètre des modes car nous ne disposons pas d'équipements pour étalonner leur dimension.

III.3.2. Mesure des pertes optiques

Une fois isolés les guides d'onde monomodes, nous avons cherché à estimer leurs pertes optiques. Nous nous sommes limités aux guides de largeur égale à 6 μm .

Pour estimer les pertes, nous avons utilisé la méthode dite « méthode du cut-back ». Cette méthode permet d'une part de mesurer les pertes de propagation mais aussi les pertes de couplage. Le principe consiste à mesurer le rapport de puissance entrée/sortie pour différentes longueurs de l'échantillon L_i . L'atténuation du guide sur la longueur $\Delta L = L_i - L_{i+1}$ est donnée par l'équation :

$$\alpha_{dB/cm} = \frac{10}{\Delta L} \log_{10} \frac{I_{i+1}}{I_i} \quad \text{Eq. C. 1}$$

Il faut donc cliver l'échantillon plusieurs fois, et mesurer le rapport de puissance entrée/sortie pour chaque longueur d'échantillon correspondante. Il est à noter que l'échantillon est toujours clivé du même côté afin de conserver intacte la face d'injection, et de limiter les erreurs dues au raccordement entre le guide et la fibre.

Les valeurs de l'atténuation (en dB) sont ensuite reportées en fonction de la longueur de l'échantillon. Un exemple en est donné sur la **Figure C. 28**.

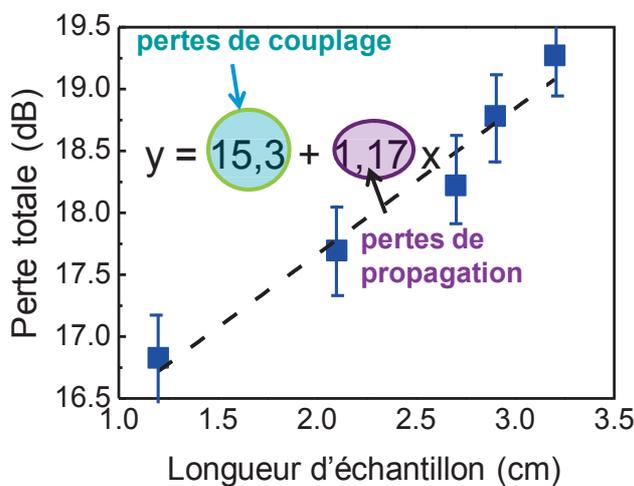


Figure C. 28 : Evolution des pertes optiques d'un guide droit en fonction de sa longueur à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$.

L'ensemble des points expérimentaux est approché par une droite dont le coefficient directeur donne directement la valeur des pertes de propagation et dont l'ordonnée à l'origine donne les pertes de couplage. Notons que l'incertitude de chaque mesure est estimée à $\pm 0,4$ dB. Après avoir analysé une vingtaine de guides monomodes, nous avons obtenu des pertes de propagation moyennes de $1,0 \pm 0,5$ dB.cm⁻¹ à $1,55 \mu\text{m}$. Dans le cas du guide ayant donné lieu à la courbe de la **Figure C. 28**, les pertes de propagation sont d'environ $1,2$ dB.cm⁻¹ tandis que les pertes de couplages sont de $15,3$ dB.

Cette valeur des pertes de propagation est acceptable pour des guides d'onde en technologie planaire dont le but est de propager la lumière sur une distance de quelques centimètres au lieu de centaines de kilomètres dans le cas des fibres optiques. Ces pertes de propagation sont comparables à celles des autres guides d'ondes réalisés par empilement et gravure de couches chalcogénures. A titre d'exemple, les guides d'onde fabriqués par gravure sèche de couches Ga-Ge-Sb-S ont donné lieu à des pertes de propagation de $1,1 \pm$

0,4 dB.cm⁻¹ à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ [21]. La gravure ionique réactive sous CHF₃ a été utilisée pour produire des guides d'onde RIB à base des couches Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅, et les pertes de propagation ont été estimées à moins de 1 dB.cm⁻¹ à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ [8] [18]. Les guides d'onde à base des couches Ge_{11,5}As_{24,0}Se_{64,5} aussi fabriqués par RIE présentent des pertes de propagation inférieures à 1 dB.cm⁻¹ à 5 μm . Les guides d'onde à base des couches As-S(-Se) gravées par voie chimique ont enfin donné des pertes de propagation de 0,3 dB.cm⁻¹ à $\lambda = 5 \mu\text{m}$ [30]. Il est à noter que dans les deux derniers exemples, les guides d'onde ont été caractérisés à 5 μm au lieu de 1,55 μm or les pertes de propagation dues à la rugosité sont plus faibles à grande longueur d'onde.

En ce qui concerne les pertes de couplage obtenues pour nos échantillons, elles sont très élevées : de l'ordre de 15 dB quel que soit le guide analysé. Ces pertes comprennent les pertes de couplage à l'injection du guide mais également à la sortie de celui-ci, telles que décrites ci-dessous :

- **A l'entrée du guide**

Lors de l'injection de la lumière dans le guide d'onde grâce à la fibre optique, il y a des pertes de couplage qui se présentent sous deux formes :

- pertes par réflexions de Fresnel,
- pertes par recouvrement des profils de champ de mode entre la fibre optique et le guide.

Les pertes par réflexion de Fresnel sont les plus importantes. Si la fibre d'injection est collée au guide lors de l'injection de la lumière, alors les pertes de Fresnel sont dues à la différence d'indices entre la fibre et le guide. Si la fibre d'injection n'est pas collée au guide lors de l'injection de la lumière et que de l'air les sépare, alors les pertes de Fresnel sont dues à la différence d'indices entre la fibre et l'air mais aussi entre l'air et le guide d'onde.

Dans notre cas, même si la fibre d'injection est collée au guide lors de l'injection de la lumière, les pertes de Fresnel sont élevées, dû à la forte différence d'indices entre la fibre optique à base de silice et le guide à base des couches chalcogénures. En effet, l'indice de réfraction de la fibre est de l'ordre de 1,47 tandis que celui de la couche guidante chalcogénure est de 2,65 à 1,55 μm . Si l'on utilise l'équation de réflexion de Fresnel

(**Equation A. 23**) qui donne le rapport des amplitudes de champ $|r_{TE}|$ pour calculer ensuite le taux de réflexion en intensité (en dB) grâce à l'**Equation C. 2** :

$$R_{TE}(dB) = 10 * \log_{10}(|r_{TE}|^2) \quad \text{Eq. C. 2}$$

nous obtenons les pertes de couplage par réflexions de Fresnel : dans notre cas, cela donne une valeur de 10,8 dB.

Il faut ensuite ajouter les pertes liées aux alignements des profils de champ de mode entre la fibre optique et le guide. Ces pertes de couplage pourraient être estimées à l'aide de l'intégrale de recouvrement des deux champs entre le mode issu de la fibre et celui propagé dans le guide obtenu à partir de leur diamètre de mode respectif. La désadaptation modale simulée est de l'ordre de 3 dB si on utilise des rayons de mode de type gaussien de 3 μm en sachant que le diamètre du mode fondamental de la fibre est de $10,4 \pm 0,8 \mu\text{m}$ à cette longueur d'onde de travail.

- **A la sortie du guide**

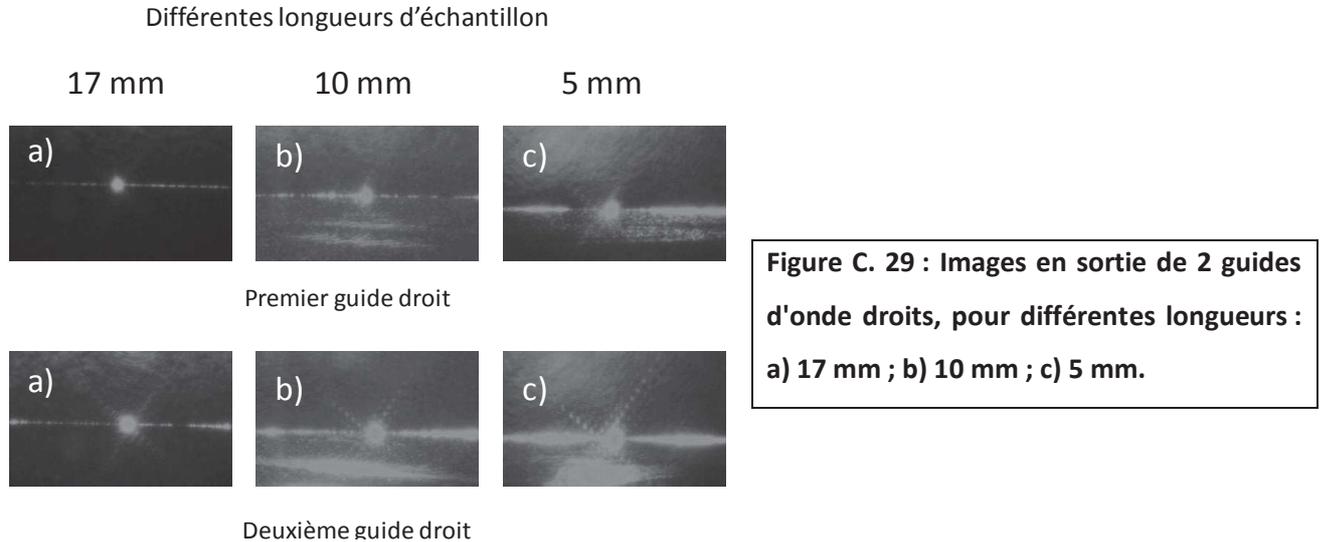
A la sortie du guide, l'intensité est mesurée grâce à un photodétecteur. Le guide et le photodétecteur sont d'abord séparés par l'air puis par un objectif et encore par l'air. Les pertes de Fresnel à la sortie du guide ont été calculées en appliquant les **Equations A. 23** et **C. 2** : elles sont de 3 dB environ entre le guide et l'air. Il peut aussi y avoir des pertes par réflexions dues à l'objectif. Cependant, nous ne connaissons pas la structure de celui-ci. Ces pertes n'ont pas été prises en compte car on suppose qu'elles sont négligeables. Il est à noter que l'absorption de l'atmosphère est aussi négligée.

Le **Tableau C. 3** résume l'ensemble des valeurs de pertes de couplage, purement théoriques. D'après ce tableau, les pertes de couplage sont principalement dues aux pertes de Fresnel à l'entrée du guide. Si l'on cumule l'ensemble des pertes optiques de couplage (**Tableau C. 3**), on obtient une valeur de $3 + 10,8 + 3 = 16,8$ dB, valeur cohérente avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Pertes de recouvrement (dB)	Pertes de Fresnel à l'entrée (dB)	Pertes de Fresnel à la sortie (dB)
3	10,8	3

Tableau C. 3 : Résumé des pertes optiques par couplage des couches chalcogénures à 1,55 μm .

Remarque : Après chaque étape de clivage, nous avons pris des images à la sortie de guides d'onde, comme illustré sur la **Figure C. 29**. Cette figure montre l'image de 2 guides d'onde droits à 3 différentes longueurs (17 mm, 10 mm et 5 mm), avec la même sensibilité.



Nous pouvons constater que plus la longueur de l'échantillon est courte, plus les modes plans sont intenses autour de la tâche lumineuse centrale. Cela peut s'expliquer par le fait que les modes plans s'étalent en se propageant et que leur densité de puissance diminue donc avec la longueur d'échantillon.

III.3.3. Vérification du vieillissement des guides d'onde

Une fois que les couches sont déposées, elles subissent les influences externes comme par exemple la contamination des surfaces ou les réactions chimiques avec le milieu atmosphérique. De plus, les couches chalcogénures sont en général connues pour être photosensibles. La qualité de ces couches peut donc être dégradée, il en est de même pour les guides d'onde. Afin de diminuer les risques de bris ou de contamination, les guides une fois fabriqués ont été entreposés dans des boîtes de protection. Afin de vérifier leur vieillissement dans cette condition de stockage, nous avons donc re-caractérisé des guides d'onde 1 an puis 2 ans après. Les résultats ont montré que l'on obtenait toujours un guidage de la lumière. En revanche, nous n'avons pas pu vérifier si les pertes de propagation avaient évolué car la longueur des échantillons conservés était trop courte pour pouvoir utiliser à nouveau la méthode dite de Cut-back. Il est à noter que l'adhérence de l'empilement couche

tampon + couche de cœur sur le substrat Si reste très bonne au bout de 2 ans, comme vérifié par le test du scotch.

Nous avons également effectué un recuit d'un composant à 185°C pendant 3 jours. Après recuit, nous avons observé un décollement partiel des couches par endroit ainsi que l'apparition de fissures. Ceci peut être expliqué par le fait que la relaxation n'est pas tout à fait la même pour les deux couches, malgré leur similitudes en termes de composition. Cela pourrait sans doute être évité en effectuant des recuits après chaque étape de fabrication : après dépôt de la couche tampon, après le dépôt de la couche de cœur et éventuellement aussi après l'étape de gravure de celle-ci.

IV. Des guides droits aux structures plus complexes (guides d'onde courbes et circuits)

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la fabrication et caractérisation des structures plus complexes qu'un simple guide droit, telles que des guides d'onde courbes, des spirales, des jonctions Y et des interféromètres de type Mach-Zehnder. Nous allons détailler le design, la fabrication et la caractérisation de chacune de ces formes.

IV.1. Guides courbes et spirales

Nous avons vu dans le cadre de l'étude des guides droits que le mode plan excité lors de l'injection est encore détectable au bout de 10 mm de propagation. Dans le cas des composants avec des rayons de courbure, la longueur du guide d'injection avant le virage doit donc être supérieure à 10 mm afin d'éviter les perturbations. Nous nous intéressons maintenant à la valeur du rayon de courbure minimal que l'on peut utiliser par la suite pour la réalisation des structures complexes comme les spirales, les jonctions Y ou les interféromètres de type Mach-Zehnder. En effet, cette valeur est un élément primordial pour la miniaturisation des circuits ainsi que pour la réduction des pertes optiques.

IV.1.1. Design des guides d'onde courbes

Nous avons réalisé une étude sur les guides d'onde courbes afin de déterminer le rayon de courbure minimal que l'on peut utiliser dans nos composants. Il a fallu choisir

différents rayons de courbure. Nous avons décidé de réaliser une série de 8 guides courbes correspondants à 8 rayons de courbure variant de 50 mm à 0,1 mm. Leurs caractéristiques (rayon de courbure, angle de courbure et hauteur) telles que définies dans la **Figure C. 30**, sont données dans le **Tableau C. 4**. Nous avons choisi la même hauteur pour tous les guides courbes, c'est-à-dire que le décalage latéral δ entre les deux guides droits avant et après virage a été fixé à 0,25 mm, afin de faciliter la caractérisation de toute la série. Il est à noter que la différence d'indices entre la couche guidante et la couche tampon ainsi que les différentes dimensions (épaisseur de la couche guidante, largeur du guide et profondeur de gravure) ont été conservés par rapport à l'étude des guides droits, soit $\Delta n = 0,1$, $H_c = 1,5 \mu\text{m}$, $h = 0,5 \mu\text{m}$ et $d = 6 \mu\text{m}$.

	Rayon de courbure r (mm)	Angle de courbure θ (°)	décalage δ (mm)
1	50	4	0,25
2	25	5,73	0,25
3	12,5	8,1	0,25
4	6,25	11,47	0,25
5	3,125	16,26	0,25
6	1,6	22,8	0,25
7	0,8	32,46	0,25
8	0,1	104,4	0,25

Tableau C. 4 : Paramètre du design des guides courbes.

IV.1.2. Fabrication des guides courbes

Les guides courbes ont été fabriqués de la même manière que les guides d'onde droits, c'est-à-dire par lithographie laser et usinage ionique. Les motifs ont été dessinés grâce au logiciel Kloé design en utilisant l'option « S » afin de décaler latéralement le signal lumineux. La **Figure C. 30** regroupe les photographies optiques d'une série de guides d'onde avec différents rayons de courbure variant de 50 à 0,1 mm.

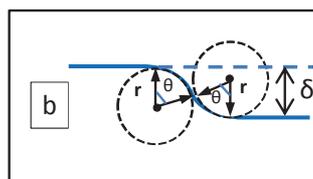
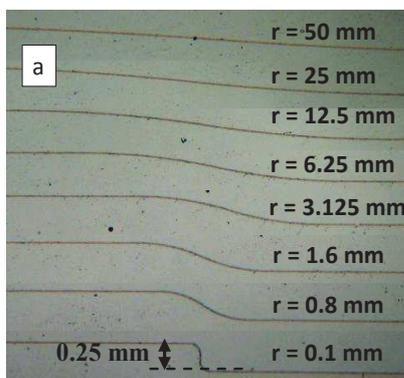
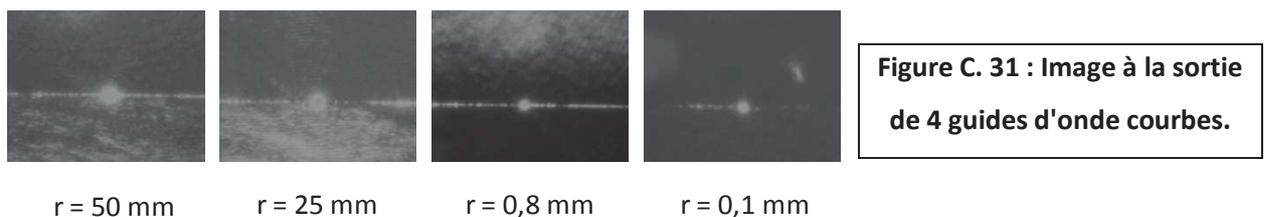


Figure C. 30 : Photographies optiques de 8 guides d'onde courbes, caractérisés par différents rayons de courbure allant de 50 à 0,1 mm.

On peut y vérifier sur cette figure que le décalage latéral δ entre le premier et le deuxième guide droit est bien de 0,25 mm.

IV.1.3. Caractérisation des guides courbes

La **Figure C. 31** montre à titre d'exemple, les images en sortie de 4 guides courbes différents, caractérisés par des rayons de courbure de 50, 25, 0,8 et 0,1 mm. Nous pouvons constater que le guidage de la lumière a été observé pour tous les guides d'onde même pour de faibles valeurs de rayon de courbure. Cependant, l'intensité en sortie des guides d'onde avec un rayon de courbure élevé est plus intense que celle des guides d'onde avec un rayon de courbure faible. Cela est dû aux pertes de courbure qui augmentent avec la diminution du rayon de courbure. En effet, ces dernières sont liées au décentrage du mode, plus important quand la courbure s'accroît. Ce décentrage impose une augmentation du champ évanescent à l'extérieur du virage. Il y a alors une grande partie de l'énergie qui est perdue.



Afin d'évaluer l'influence du rayon de courbure sur les pertes de courbure, nous avons cherché à estimer celles-ci. Pour cela, nous avons soustrait aux pertes totales mesurées, les pertes de propagation et de couplage. L'incertitude de la mesure est estimée à $\pm 1 \text{ dB.cm}^{-1}$. L'évolution des pertes de courbure en fonction des rayons est donnée sur la **Figure C. 32**. On voit sur cette figure que lorsque les rayons de courbure sont supérieurs à 5 mm, les pertes de courbure sont quasi nulles. Ensuite, plus le rayon de courbure diminue, plus on décèle de pertes dues aux virages. Pour un rayon inférieur à 3 mm, les pertes croissent très rapidement. Lors de la conception des structures complexes, ce paramètre devra être pris en compte, et des rayons de courbure supérieurs à 5 mm devraient être privilégiés. Il est à nuancer quand même que l'utilisation de guides courbes avec de très faibles rayons de courbure sera possible dès lors que ces guides seront de faible longueur. Il est à noter également que lorsque la profondeur de gravure est faible, c'est-à-dire que l'épaisseur des guides d'onde plans est épaisse, les pertes de courbure sont importantes car la lumière a des facilités pour partir vers l'extérieur du guide. En effet, la lumière est moins

bien confinée latéralement. La profondeur de gravure est donc l'un des leviers pour limiter les pertes de courbure.

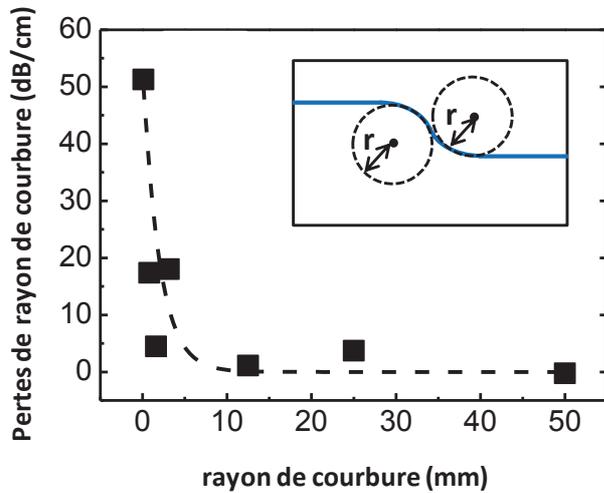


Figure C. 32 : Evolution de perte de courbure en fonction du rayon de courbure.

En guise de remarque, nous avons systématiquement vérifié que le guidage de la lumière était bien monomode. Pour cela, nous avons procédé comme décrit dans la partie concernant l'étude des guides droits. La **Figure C. 33** illustre les résultats obtenus pour deux guides avec des rayons de courbure différents (50 mm pour les images du haut, 1,6 mm pour les images du bas).

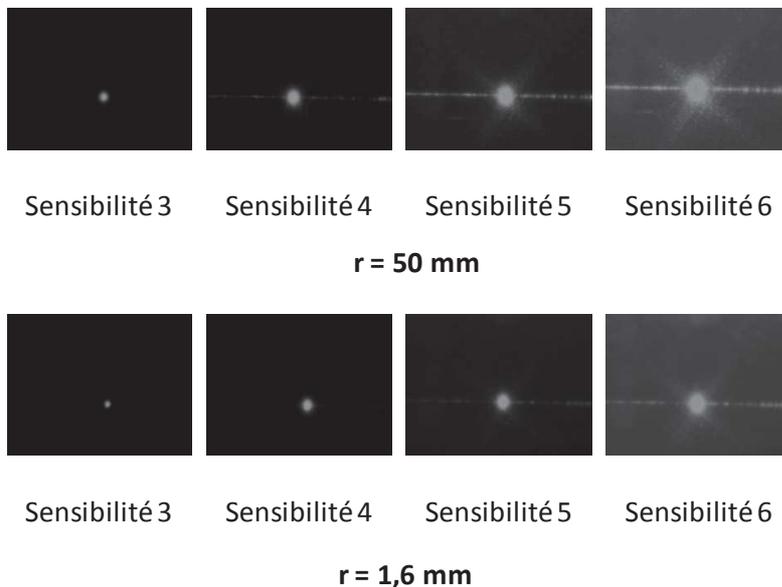


Figure C. 33 : Image à la sortie du rayon de courbure de 50 mm (images de haut) et de 1,6 mm (images de bas) avec différentes sensibilités.

On observe qu'il n'y a qu'une seule tâche lumineuse, quelle que soit la sensibilité utilisée pour la caméra. D'autre part, nous avons bien vérifié qu'il y avait extinction de cette

tâche lumineuse lorsque l'injection est légèrement décalée sur la droite ou sur la gauche du guide.

IV.1.4. Des guides courbes aux spirales

Pour réaliser un micro-capteur par absorption, il faut que le parcours optique en interaction avec le mesurande absorbant tel qu'un gaz soit le plus élevé possible dans un espace restreint. Pour cette raison, nous avons donc fabriqué des guides d'onde spirales. Il est à noter qu'à moins de fabriquer des spirales de grande taille, les spirales nécessitent l'utilisation de rayons de courbure très faibles au centre de la spirale. Comme discuté dans le paragraphe précédent, ceci n'est pas rédhibitoire quant à l'obtention d'un signal en sortie, dès lors que les virages correspondants sont courts. Le schéma des spirales que nous avons fabriquées est donné sur la **Figure C. 34**.

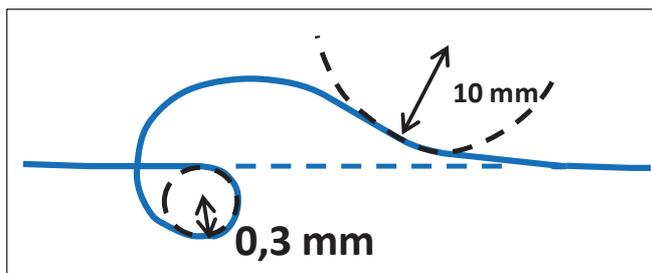


Figure C. 34 : Conception d'une spirale.

Comme on peut le constater sur cette figure, le rayon de courbure le plus faible du motif que nous avons utilisé, est de 0,3 mm. Il est à noter aussi sur cette figure que le guide droit d'injection (à l'entrée) et celui à la sortie ont été choisis alignés afin de faciliter l'observation de la lumière en sortie. Enfin, on voit aussi sur le schéma qu'un angle de 90° a été choisi au croisement afin d'éviter les pertes.

La création du motif de la spirale a été effectuée grâce à Kloé design comme pour les guides droits et les courbures en regroupant des « S » et des arcs. Il est à noter que la différence d'indices entre la couche guidante et la couche tampon est la même que pour les objets précédents, c'est-à-dire 0,1 et que les dimensions du guide d'onde ont été conservées (l'épaisseur de la couche guidante est de 1,5 μm , la largeur du guide est de 6 μm , la profondeur de gravure est de 0,5 μm). La gravure a été effectuée par usinage ionique comme décrit dans la partie III. 2. 1). La **Figure C. 35a** montre une photographie optique d'un motif de résine de type spirale et la **Figure C. 35b** présente l'image obtenue à la sortie d'une

spirale après gravure à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. L'observation d'une tâche lumineuse intense témoigne de la capacité de guidages des spirales telles que nous les avons fabriquées. On observe tout de même de la lumière parasite (à droite sur la **Figure C. 35b**) : celle-ci est due à la propagation de modes rayonnés à cause des courbures de la structure.

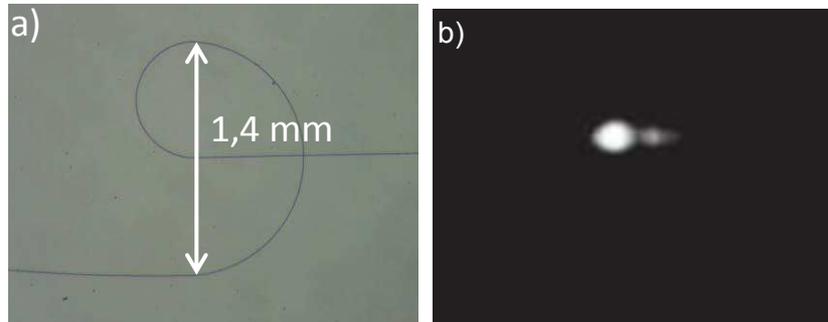


Figure C. 35 : a) Photographie optique d'une spirale et b) Image en sortie à $\lambda=1,55 \mu\text{m}$.

IV.3. Diviseurs/coupleurs en Y

Afin d'accroître la sensibilité d'un capteur et d'éviter les fluctuations possibles de la source laser, il est nécessaire qu'il soit constitué d'un bras de référence. Celui-ci est généralement obtenu par la division du signal incident ; en optique intégrée, cette division peut être réalisée sous forme d'une jonction Y. Avant de présenter le design, la fabrication et la caractérisation des jonctions Y, nous allons décrire brièvement son principe de fonctionnement.

IV.3.1. Principe

Le principe d'une jonction Y consiste à diviser ou à coupler un signal (**Figure C. 36**). Dans le cas où elle est utilisée en tant que diviseur de lumière, la lumière est injectée dans le guide canal (partie 1 de la **Figure C. 36**) qui s'élargit progressivement (partie 2 de la **Figure C. 36**). La conséquence est l'étalement de l'énergie du mode guidé. Lorsque le profil du mode est suffisamment large, il recouvre suffisamment les modes des deux guides d'onde courbes de sortie (partie 3 de la **Figure C. 36**) : la puissance est ainsi séparée dans les deux guides d'onde canaux de sortie.

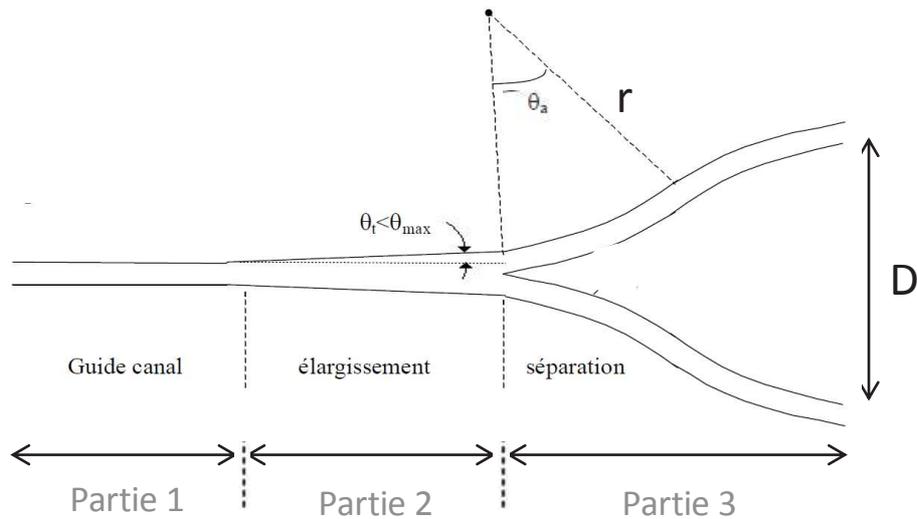


Figure C. 36 : Topographie d'un diviseur en Y, avec θ_a : angle d'inflexion des virages, R : rayon de courbure correspondant, θ_t : angle d'élargissement du guide canal et D : distance d'élargissement entre les deux guides canaux.

IV.3.2. Design

Afin d'obtenir une division de puissance identique dans les deux branches de la jonction Y, il faut une grande homogénéité et symétrie dans la conception et la fabrication du composant. Tout d'abord, pour éviter des changements de direction brutaux lors du cheminement des modes vers la sortie des jonctions Y, celles-ci sont faites à partir des structures courbées telles que des « S ». Les deux guides en S se recouvrent sur le début de leur trajectoire pour se séparer progressivement (partie 2 vers la partie 3). La qualité de la jonction dépend fortement de ce recouvrement et il faut éviter une surexposition lithographique néfaste au fonctionnement. La division de puissance dépend également de l'angle d'inflexion des virages θ_a et de la précision de l'écriture des deux branches en S. Les pertes de jonction Y sont de plus en plus faibles lorsque la valeur de θ_a est faible pour D fixé, c'est-à-dire lorsque le rayon de courbure est élevé. Il est à noter qu'un grand rayon de courbure R permet d'avoir peu de pertes lors de la transition de la partie 1 vers la partie 2 car la lumière peut s'étaler progressivement. Cependant, un angle faible impose des structures longues et donc de fortes pertes de propagation. De plus, il y aura des problèmes

d'échanges d'énergie entre les guides d'onde de sortie pour des valeurs de θ_a trop faibles. D'après nos études sur des rayons de courbure dans la partie précédente, nous avons décidé de tester 3 rayons de courbure : 2,5, 5 et 10 mm dans la réalisation de ces composants. Grâce à l'étude précédente sur les guides droits, nous avons décidé que la largeur des guides dans la partie 1 et la partie 3 devait être de 6 μm . Pour ce qui est des autres paramètres tels que l'épaisseur et la profondeur de gravure de la couche guidante, nous avons gardé les valeurs utilisées pour les guides droits, courbes, etc, soit une épaisseur de couche de 1,5 μm , et une profondeur de gravure de 0,5 μm . En effet, pour que la jonction Y ne perturbe pas la cohérence de l'onde guidée, le guide d'onde d'entrée et les deux guides de sortie doivent être monomodes à la longueur d'onde de travail. L'écart de sortie entre les deux bras a enfin été fixé à 0,25 mm pour n'importe quel rayon de courbure. Cet écart a été choisi afin de pouvoir observer facilement la division de puissance de la jonction Y à la sortie, au vu du grandissement de l'objectif utilisé. De plus, l'écart standard entre cœurs dans les rubans de fibres utilisés pour la connectique des composants commerciaux est de 0,25 mm. Les données des jonctions Y qui ont été fabriquées sont regroupés dans le **Tableau C. 5**

Rayon R (mm)	Angle θ_a (°)	Ecart de sortie entre deux guides canaux D (mm)
2,5	12,838	0,25
5	9,069	0,25
10	6,409	0,25

Tableau C. 5 : Paramètres des jonctions Y.

IV.3.3. Fabrication

Les jonctions Y ont été fabriquées de la même manière que les guides d'onde droits, courbe ou les spirales, c'est-à-dire par lithographie laser et usinage ionique. Les motifs ont été dessinés grâce au logiciel Kloé design en utilisant l'option « jonction Y ». Nous avons réalisé plusieurs séries de ces trois jonctions Y pour les tester ensuite à la longueur d'onde à 1,55 μm . La **Figure C. 37** montre à titre d'exemple les photographies optiques d'une série de trois jonctions Y après l'étape d'écriture laser. Nous pouvons constater que plus l'angle θ_a est petit, plus longues sont les structures. Nous remarquons également sur cette figure que l'élargissement est brusque après le guide d'injection et que la jonction n'est pas très bien définie.

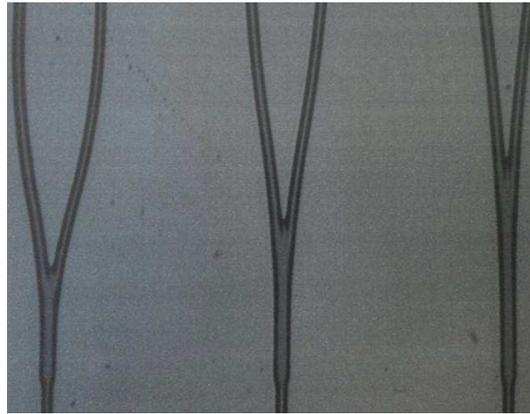


Figure C. 37 : Photographies optiques des motifs en résine de trois jonctions Y, caractérisées par des rayons de courbure de 2,5, 5 et 10 mm, de gauche à droite. L'écart entre les deux guides d'onde canaux de sortie est de 0,25 mm.

IV.3.4. Caractérisation

Après gravure, et enlèvement de l'excès de résine, nous avons vérifié qu'il y avait bien division de la lumière en sortie des jonctions Y. Après avoir caractérisé plusieurs jonctions Y, nous avons observé que la division de puissance n'était pas forcément équilibrée (**Figure C. 38b** et **c**), voire même dans certains cas, qu'un seul guide était observable en sortie (**Figure C. 38a**).



Figure C. 38 : Différentes images en sortie des jonctions Y.

Néanmoins, pour n'importe quelle valeur de rayon de courbure, la division de puissance est presque parfaite dans le cas des composants qui ne contiennent pas de défauts de fabrication (**Figure C. 39**). Les performances de ce type de composant sont en effet très dépendantes de la qualité des motifs. L'image MEB de la **Figure C. 39a** montre une

continuité de dessin ainsi qu'une gravure de bonne qualité permettant une bonne homogénéité de division. Cependant, le confinement n'est pas encore optimum car nous observons du guidage planaire parasite.

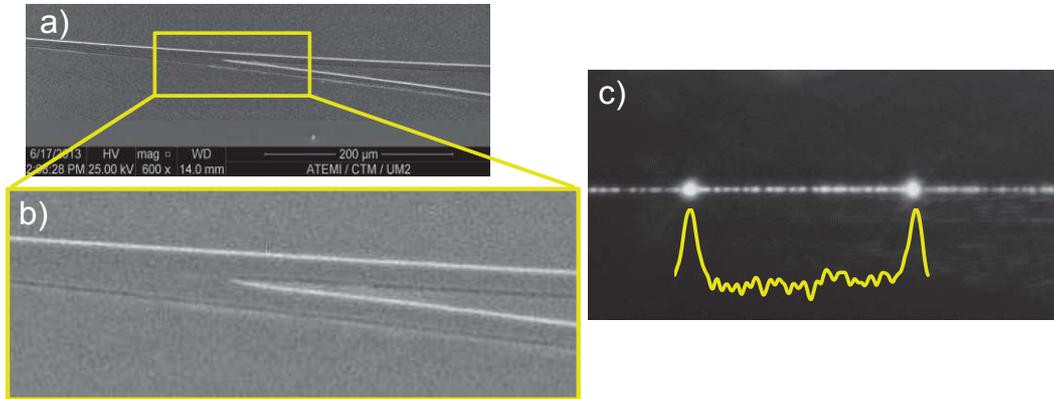


Figure C. 39 : a) Image MEB d'une jonction Y, b) Zoom sur la zone d'élargissement et c) Image en sortie à 1,55 μm .

IV.4. Interféromètres de type Mach-Zehnder

Jusqu'à présent, l'interféromètre de type Mach-Zehnder était très utilisé pour détecter des espèces biochimiques, mais depuis peu il est envisagé pour détecter des gaz comme nous avons pu le constater dans le chapitre A. Avant de présenter le design, la fabrication et la caractérisation des interféromètres, nous allons décrire brièvement leur principe de fonctionnement.

IV.4.1. Principe

L'interféromètre de Mach Zehnder est un interféromètre à deux bras, offrant deux parcours optiques distincts. A l'entrée, la lumière est divisée à part égale dans les deux bras qui sont appelés bras sonde et bras référence, par le biais d'une jonction Y. La lumière propagée dans les deux bras est ensuite recombinée par une deuxième jonction Y. Dans son état d'origine, les deux bras constituent des chemins optiques identiques, et donc au point de recombinaison de la lumière, le déphasage entre les champs électriques provenant des deux côtés sera nul. L'intensité lumineuse de sortie est alors égale à celle entrant dans le

composant. Lorsque l'indice de réfraction du bras de référence change, le déphasage induit donne lieu à une variation d'intensité lumineuse au point de recombinaison, du fait des phénomènes d'interférences.

IV.4.2. Design

Nous avons choisi de réaliser un interféromètre en gardant la même entité de base que pour les structures précédentes, à savoir le guide d'onde canal caractéristique par un $\Delta n = 0,1$, une hauteur de cœur de $1,5 \mu\text{m}$ et une profondeur de gravure de $0,5 \mu\text{m}$. Nous avons ensuite choisi de fabriquer les jonctions Y avec des guides en S avec un grand rayon de courbure ($r = 20 \text{ mm}$ et angle d'inflexion correspondant $\theta_a = 7,02^\circ$) afin de limiter les pertes de courbure au maximum. Enfin, nous avons décidé d'utiliser un écartement entre les deux bras important ($0,6 \text{ mm}$), le problème de champ d'observation restreint rencontré pour les jonctions Y n'ayant plus de raison d'être. Les dimensions des interféromètres fabriquées sont récapitulées dans la **Figure C. 40**.

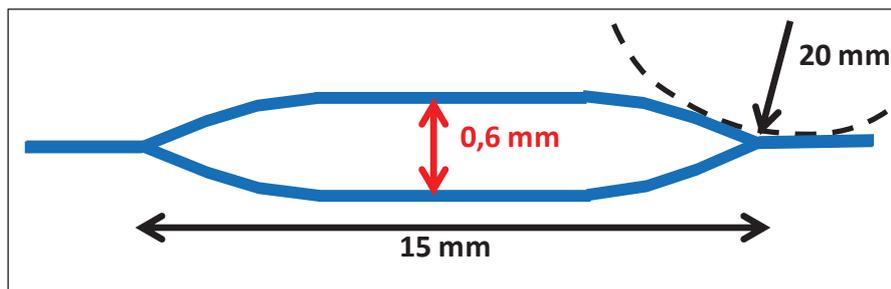


Figure C. 40 : Conception de l'interféromètre de type Mach Zehnder.

IV.4.3. Fabrication

Les interféromètres de Mach-Zehnder ont été fabriqués de la même manière que les structures décrites précédemment, c'est-à-dire par lithographie laser et usinage ionique.

IV.3.4. Caractérisation

La **Figure C. 41a** montre l'image en microscopie optique du motif de résine utilisé pour réaliser les interféromètres. Après gravure, nous avons effectué des observations par

microscopie électronique à balayage qui ont révélé une gravure de très bonne qualité, homogène et continue.

La **Figure C. 41b** montre enfin l'image en sortie d'un interféromètre à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$: la recombinaison de la lumière est bien obtenue puisqu'une tâche lumineuse intense est observée. Le motif semble donc fonctionnel.

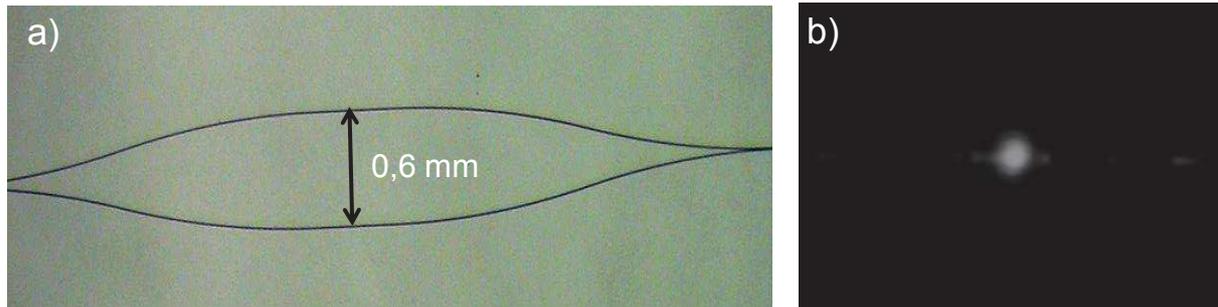


Figure C. 41 : a) Photographie optique d'un interféromètre Mach-Zehnder et b) Image en sortie à 1,55 μm

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord justifié notre choix des compositions pour réaliser les structures guidantes, à savoir $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ pour les couches tampons et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ pour les couches de cœur. Les films de ces deux compositions sont caractérisés par une grande stabilité thermique, vérifiée grâce à des tests de vieillissement, par un indice de réfraction contrôlé à $\pm 0,02$ (soit $2,56 \pm 0,02$ pour les couches tampons, et $2,66 \pm 0,02$ pour les couches de cœur), ainsi que par un domaine de transmission s'étendant de 1 à 16 μm environ. Nous avons ensuite décrit toutes les étapes du développement des structures guidantes à partir de ces deux compositions : design, fabrication puis qualification optique.

En ce qui concerne le développement des structures les plus simples, à savoir les guides d'onde droits (ou canaux), nous avons choisi des dimensions (épaisseurs des couches, profondeur de gravure, largeur des guides) de sorte à obtenir un bon confinement de la lumière et la propagation du seul mode fondamental. Les guides ont ensuite été fabriqués en utilisant la lithographie laser pour la création des motifs puis l'usinage ionique pour

modifier la géométrie de la couche de cœur, donnant lieu à des guides présentant des profils bien définis et caractérisés par une faible rugosité de surface. Grâce à l'utilisation de substrats Si, les faces d'entrée et de sortie des guides ont ensuite été préparées par simple clivage. Les caractérisations optiques effectuées à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ont montré que nos structures, caractérisées par une différence d'indices de réfraction de 0,1 entre la couche tampon et la couche de cœur, une épaisseur de couche tampon de $4 \mu\text{m}$, une épaisseur de couche de cœur de $1,5 \mu\text{m}$, et une profondeur de gravure de $0,5 \mu\text{m}$, présentaient un comportement monomode pour des largeurs de guides comprises entre 6 et $8 \mu\text{m}$, résultat en léger décalage avec les simulations qui prévoyaient un guidage monomode pour des largeurs plus petites. L'étude des pertes optiques par la méthode dite du Cut-back a mis en évidence des pertes de propagation d'environ 1 dB.cm^{-1} et des pertes de couplage de l'ordre de 16 dB à $1,55 \mu\text{m}$. En ce qui concerne les pertes de couplage, elles sont élevées et principalement liées à la forte différence d'indices entre la fibre optique toute silice et les guides d'onde chalcogénures. Un travail portant sur l'amélioration de la qualité du couplage devra être envisagé. Cela peut passer par le dépôt de couches anti-reflets à l'entrée et à la sortie des guides (même si cette solution est complexe au vu de la faible surface à recouvrir) ou en utilisant un liquide adaptateur d'indice. Néanmoins, les composants à base de film Ge-Se-Te sont destinés à travailler dans le moyen IR, domaine spectral dans lequel les fibres ont un indice plus élevé, ce qui diminuera les pertes de couplage. En ce qui concerne les pertes de propagation, elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour différents types de structures guidantes chalcogénures dans la littérature. Elles pourraient toutefois être diminuées en purifiant les éléments constitutifs Ge, Se et Te avant le dépôt des couches, et en procédant à des recuits des couches après dépôt. Pour finir, il est à préciser que les guides d'onde monomodes sont restés opérationnels après 2 années de stockage à l'abri de l'humidité et de la lumière.

En ce qui concerne le développement des structures plus complexes, à savoir les guides courbes, les guides spirales, les jonctions Y ou encore les interféromètres de type Mach-Zehnder, nous avons choisi les mêmes caractéristiques que celles définies pour les guides droits, c'est-à-dire une même différence d'indices de réfraction, les mêmes épaisseurs de couches et la même profondeur de gravure. Pour ce qui est des largeurs de guides, toutes les structures ont été réalisées en fixant la largeur à $6 \mu\text{m}$. L'étude des guides

courbes a permis de mettre en évidence l'influence du rayon de courbure sur les pertes optiques. Pour des rayons supérieurs à 5 mm, les pertes optiques sont les mêmes que pour les guides droits. En revanche, pour des rayons inférieurs à 5 mm, des pertes de courbure, de plus en plus importantes lorsque le rayon diminue, s'ajoutent aux pertes de propagation linéaire et de couplage. L'étude des spirales a quant à elle permis de valider la possibilité d'intégrer de tels motifs dans un dispositif de micro-capteur, avec l'objectif d'augmenter la longueur de propagation et donc la sensibilité aux gaz à analyser. En ce qui concerne l'étude des jonctions Y, elle a démontré qu'il était possible d'obtenir une bonne division de l'intensité lumineuse, paramètre clé pour réaliser des interféromètres dans lesquels les deux bras doivent être parfaitement identiques et propager (en l'absence de gaz à analyser) la même quantité de lumière. Pour terminer, il a été possible d'obtenir une bonne recombinaison de la lumière en sortie des interféromètres de type Mach-Zehnder que nous avons fabriqués.

- [1] C. Vigreux, E. Barthélémy, L. Bastard, J.-E. Broquin, S. Ménard, M. Barillot, G. Parent, A. Pradel, Fabrication and testing of all-telluride rib waveguides for nulling interferometry, *Optical Materials Express*, 1 (2011) 357-364.
- [2] C. Vigreux, A. Piarristeguy, R. Escalier, S. Ménard, M. Barillot, A. Pradel, *Physica Status Solidi A*, (2014).
- [3] S.A. Khan, M. Zulfequar, M. Husain, Effects of annealing on crystallization process in amorphous $\text{Ge}_5\text{Se}_{95-x}\text{Te}_x$ thin films, *Physica B*, 324 (2002) 336-343.
- [4] V.F. Kokorina, *Glasses for infrared Optics*, 1996.
- [5] S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A.J. Faber, X.H. Zhang, W. Geliesen, J. Lucas, Te-rich Ge-Te-Se glass for the CO_2 infrared detection at 15 μm Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 2074-2078.
- [6] J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, T. Kohoutek, M. Vleck, M. Frumar, Selective wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1637-1640.
- [7] C. Vigreux-Bercovici; V. Ranieri; L. Labadie; J. E. Broquin; P. Kern; A. Pradel, Waveguides based on $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ thick films for spatial interferometry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2416-2419.
- [8] V. Balan, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, in, Université Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier, Montpellier, 2003, pp. 187.
- [9] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, B. Luther-Davies, Fabrication and characterization of low rib chalcogenide waveguides made by dry etching, *Optics Express*, 12 (2004) 5140-5145.
- [10] X. Xia, Q. Chen, C. Tsay, C.B. Arnold, C. K. Madsen, Low-loss chalcogenide waveguides on lithium niobate for the mid-infrared, *Optics Letters*, 35 (2010) 3228.
- [11] C. Vigreux, E. Bonhomme, A. Pradel, J.E. Broquin, L. Labadie, P. Kern, Transmission at 10.6 μm of $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ rib-waveguides on As_2S_3 substrate, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 11110.
- [12] S.M. Yoon, N.Y. Lee, S.O. Ryu, Y.S. Park, S.Y. Lee, A.J. Choi, B.G. Yu, Etching characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ using high-density helicon plasma for non-volatile phase-change memory applications, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005) 869-872.
- [13] G. Feng, B. Liu, Z. Song, S. Feng, B. Chen, Reactive-ion etching of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in CF_4/Ar plasma for non-volatile phase-change memories, *Microelectronic Engineering*, 85 (2008) 1699-1704.
- [14] C. Xu, B. Liu, Z. Song, S. Feng, B. Chen, Reactive-ion etching of Sn-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in CHF_3/O_2 plasma for non-volatile phase-change memory device, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7871-7874.
- [15] J. Hu, V. Tarasov, A. Agarwal, L. Kimerling, N. Carlie, L. Petit, K. Richardson, Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor, *Opt. Express*, 15 (2007) 2307-2314.
- [16] J. Hu, V. Tarasov, N. Carlie, L. Petit, A. Agarwal, K. Richardson, L. Kimerling, Exploration of waveguide fabrication from thermally evaporated Ge-Sb-S glass films, *Opt. Mater.*, 30 (2008) 1560-1566.
- [17] V. Balan, C. Vigreux, A. Pradel, A. Llobera, C. Dominguez, M.I. Alonso, M. Garriga, Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326&327 (2003) 455.
- [18] J. Li, X. Shen, J. Sun, K. Vu, D.-Y. Choi, R. Wang, B. Luther-Davies, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, Fabrication and characterization of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ chalcogenide glass rib waveguides for telecommunication wavelengths, *Thin Solid Films*, 545 (2013) 462-465.
- [19] J. Charrier, M.L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal, Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass, *Sens. Actuators B Chem*, 173 (2012) 468-476
- [20] P. Ma, D.-Y. Choi, Y. Yu, X. Gai, Z. Yang, S. Debbarma, S. Madden, B. Luther-Davies, Low-loss chalcogenide waveguides for chemical sensing in the mid-infrared, *OPTICS EXPRESS* 21 (2013) 29927-29937.
- [21] V. Nazabal, P. Neme, A.M. Jurdy, S. Zhang, F. Charpentier, H. Lhermite, J. Charriere, J.P. Guinf, A. Moreac, M. Frumar, J.L. Adam, Optical waveguide based on amorphous Er^{3+} doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4941-4947.
- [22] J. Charrier, M.L. Anne, H. Lhermite, V. Nazabal, J.P. Guin, F. Charpentier, T. Jouan, F. Henrio, D. Bosc, J.L. Adam, Sulphide $\text{Ga}_x\text{Ge}_{25-x}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}(x=0,5)$ sputtered films: Fabrication and optical

characterizations of planar and rib optical waveguides, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 073110.

[23] V.N. M.L.Anne, V.Moizan, C.Boussard-Pledel, B. Bureau, J.L.Adam, P.Nemec, M.Frumar, A.Moreac, H.Lhermite, P.Camy, J.L.Doualan, J.P. Guin, J.Le Person, F.Colas, C.Compere, M.Lehaitre, F.Henrio, D.Bosc, J.Charrier, A.-M.Jurdyc, B.Jacquier, Chalcogenide waveguide for IR optical range, *proceedings of spie*, 6475 (2007) 647508.

[24] S.M. Duk-Yong Choi *, Andrei Rode, Rongping Wang, Barry Luther-Davies, Plasma etching of As₂S₃ films for optical waveguides, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3179-3183.

[25] W. Li, Y. Ruan, B. Luther-Davies, A. Rode, Dry-etch of As₂S₃ thin films for optical waveguide fabrication, *Journal Vacuum Science Thechnology A*, 23 (2005) 1626.

[26] C. Vigreux, S.D. Sousa, V. Foucan, E. Barthélémy, A. Pradel, Deep reactive etching ion etching of thermally co-evaporated Te-Ge films for IR integrated optics components, *Microelectronic Engineering*, 88 (2011) 222.

[27] C.C. Huang, D.W. Hewak, J.V. Badding, Deposition and characterization of germanium sulphide glass planar waveguides, *Optics Express*, 12 (2004) 2501.

[28] W. Zhang, S. Dai, X. Shen, Y. Chen, S. Zhao, C. Lin, L. Zhang, J. Bai, *Materials Letters* 98 (2013) 42-46.

[29] G. Chartier, *Manuel d'optique*, 1997.

[30] P. Ma, D.-Y. Choi, Y. Yu, X. Gai, Z. Yang, S. Debbarma, S. Madden, B. Luther-Davies, Low-loss chalcogenide waveguides for chemical sensing in the mid-infrared, *Optics Express*, 21 (2013) 29927-29937.

Conclusion générale

Conclusion générale

De nombreux capteurs de gaz ont déjà été commercialisés. Cependant, les capteurs de gaz disponibles sont volumineux, complexes et ont un coût de fonctionnement élevé. Pour un grand nombre d'applications telles que le contrôle de la qualité de l'air dans les endroits clos par exemple, deux des champs améliorables sont le coût et la miniaturisation des capteurs. Depuis quelques années, les guides d'onde planaires sont ainsi envisagés en remplacement des fibres optiques dans les systèmes de détection des gaz. De tels guides ont en effet l'avantage d'être moins encombrants et plus reproductibles que les fibres, ils peuvent être intégrés avec des sources, des émetteurs et des détecteurs, et sont compatibles avec la micro-fluidique. L'objectif de ce travail de thèse a été de démontrer la potentialité des structures guidantes planaires à base de couches du système ternaire Ge-Se-Te pour réaliser des micro-capteurs optiques de gaz couvrant la bande spectrale MIR de 1 à 16 μm environ. Le travail a donc consisté en l'élaboration de couches du système ternaire Ge-Se-Te par co-évaporation thermique, en la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques puis en la fabrication et la caractérisation de différentes structures guidantes par la méthode d'empilement et de gravure des couches.

Dans le chapitre A, une étude bibliographique détaillée des différents types de capteurs optiques de gaz existants sur le marché ou en cours de développement a permis de démontrer l'intérêt des micro-capteurs optiques infrarouges. Les avantages remarquables de ce type de capteurs sont la haute sensibilité aux gaz du fait de travailler dans l'infrarouge, la grande compacité, la faible consommation électrique, la durée de vie élevée et l'insensibilité aux champs magnétiques.

Une étude des différents matériaux envisageables pour réaliser ces capteurs a quant à elle permis d'identifier la famille de matériaux adéquats, à savoir la famille des verres chalcogénures, et en particulier ceux du système ternaire Ge-Se-Te. Après un aperçu des différentes voies de fabrication des guides et des différents designs possibles, nous avons ensuite retenu la méthode d'empilement et de gravure de couches pour réaliser les structures guidantes et nous avons choisi de fabriquer des guides d'onde de type RIB. Ces guides RIB sont constitués d'un substrat (le silicium dans notre cas), d'une première couche Ge-Se-Te (appelée couche tampon) puis d'une deuxième couche Ge-Se-Te (appelée couche de cœur) d'indice de réfraction supérieur et gravée partiellement de sorte à obtenir un confinement bidimensionnel de la lumière. Il est à noter que le choix du silicium comme substrat a été justifié par son faible coût, sa disponibilité, la possibilité de

Conclusion générale

préparer ses faces d'entrée et sortie par simple clivage, ainsi que par sa possibilité d'intégration sur des systèmes monolithiques, etc.

Le chapitre B de cette thèse a concerné l'étude des propriétés physico-chimiques d'un grand nombre de couches du système ternaire Ge-Se-Te. La première étape a consisté à mettre en place la technique de dépôt choisie, à savoir la co-évaporation thermique. Une quarantaine de couches de compositions très différentes ont été déposées en évaporant le germanium par bombardement électronique et les deux autres éléments (tellure et sélénium) par effet Joule. Les couches se sont avérées être adhérentes sur silicium, homogènes sur une zone de 4 cm de diamètre ainsi qu'en profondeur. A partir des résultats issus de la diffraction des rayons X et de l'EDX, nous avons pu établir le domaine amorphe du diagramme ternaire Ge-Se-Te sous forme de films de 5 μm d'épaisseur environ, domaine s'avérant plus large que celui obtenu pour les matériaux massifs correspondants. Grâce à une analyse des couches par DSC et transmission UV-vis-NIR, nous avons enfin mis en évidence un domaine de compositions particulièrement intéressant. Dans ce domaine, correspondant à des teneurs en germanium comprises entre 20 et 30 % atomique et à des teneurs en sélénium supérieures à 55 % atomique, les couches sont monophasées, caractérisées par des températures de transition vitreuse et une stabilité thermique élevées et par un domaine de transmission s'étendant de 1 à 16 μm environ.

Deux compositions particulières appartenant à ce domaine, à savoir $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ ($n = 2,56$ à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ ($n = 2,66$ à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$), ont ensuite été choisies pour réaliser des structures guidantes planaires de géométrie variable, comme expliqué dans le chapitre C. Après avoir vérifié la reproductibilité en termes d'indice, le vieillissement et le domaine de transparence des couches de ces deux compositions spécifiques, nous avons optimisé les conditions expérimentales de la lithographie laser et de l'usinage ionique, afin d'obtenir des motifs bien définis. Des guides d'ondes droits ont ensuite été fabriqués : empilement d'une couche tampon de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ de 4 μm d'épaisseur et d'une couche de cœur de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ de 1,5 μm d'épaisseur, gravée sur une profondeur de 0,5 μm . Un comportement monomode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ a été observé lorsque la largeur des guides était comprise entre 6 et 8 μm . Des pertes de propagation de l'ordre de $1,0 \pm 0,5 \text{ db.cm}^{-1}$ ont été mesurées par la méthode du cut-back. La fabrication de guides d'onde courbes a ensuite permis de mesurer l'effet du rayon de courbure sur ces pertes de propagation. Pour des rayons de courbure inférieurs à 5 mm, des

Conclusion générale

pertes de courbure viennent s'ajouter aux pertes linéaires, si bien qu'un compromis entre le rayon de courbure et la longueur de la courbe doit être trouvé pour obtenir des pertes de propagation assez faibles. Des spirales, jonctions Y et interféromètres de Mach-Zehnder ont également été fabriqués. Les résultats fonctionnels de ces circuits, signal en sortie de spirale, division Y homogène et recombinaison effective en sortie de l'interféromètre, permettent une première validation de cette technologie ternaire Ge-Se-Te sur silicium dans le but de réaliser des micro-composants optiques fonctionnant dans l'infrarouge jusqu'à 16-17 μm .

En conclusion, ce travail a tout d'abord permis d'acquérir une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques du système ternaire Ge-Se-Te, système particulièrement attractif pour différents types d'applications, comme discuté dans le chapitre A. Ensuite, ce travail a permis de valider la technologie de fabrication de guides d'onde planaires par empilement et gravure de couches, via la réalisation de structures plus ou moins complexes testées avec succès à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Il reste maintenant à réaliser des structures équivalentes qui seront capables de fonctionner à des longueurs d'onde plus judicieuses, correspondant par exemple à des bandes d'absorption de gaz polluants, puis à les tester aux longueurs d'onde correspondantes. L'équipe a d'ores et déjà acquis tout le matériel nécessaire au montage d'un banc de caractérisation optique opérant à 4,26 μm , en vue d'effectuer des tests de guidage puis de sensibilité au gaz CO_2 , et de structures dont les dimensions auront juste à être adaptées par rapport à celles qui ont été réalisées dans le cadre de cette thèse.

RESUME

Dans un contexte où les besoins en capteurs de gaz sont de plus en plus importants, en particulier pour la métrologie de l'environnement, il est proposé dans ce travail la réalisation de guides d'onde droits, de guides spirales, de jonctions Y,..., éléments indispensables pour la fabrication de micro-capteurs optiques infrarouges.

La réalisation de ces différents éléments, par empilement et gravure de couches amorphes du système ternaire Ge-Se-Te, a nécessité en premier lieu l'étude du dit système. Des couches minces Ge-Se-Te de compositions très différentes ont été déposées par co-évaporation thermique, puis caractérisées en termes d'homogénéité, stabilité thermique, gap optique et indice de réfraction. L'évolution des propriétés en fonction de la composition a ensuite permis de mettre en évidence un domaine de compositions du système Ge-Se-Te particulièrement attractif : dans ce domaine, correspondant aux compositions riches en sélénium (plus de 55 % atomique) et contenant entre 20 et 30 % de germanium, les couches sont en effet monophasées, caractérisées par des températures de transition vitreuse élevées, une grande stabilité thermique, et un domaine de transparence s'étendant de 1 à 16 μm environ.

Dans ce domaine de compositions, deux d'entre elles ont été choisies, $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{10}\text{Se}_{65}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{20}\text{Se}_{55}$, et utilisées pour fabriquer différents circuits d'optique intégrée. Les éléments les plus simples, à savoir des guides d'onde canaux, ont été réalisés en déposant successivement deux couches ($\text{Ge}_{25}\text{Te}_{10}\text{Se}_{65}$ puis $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{20}\text{Se}_{55}$) sur un substrat silicium, puis en modifiant la géométrie de la couche supérieure d'indice de réfraction plus élevé par usinage ionique, de sorte à obtenir un confinement bidimensionnel de la lumière. Les pertes de propagation de ces guides ont été estimées à $1 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ à la longueur d'onde $1,55 \mu\text{m}$. D'autres éléments plus complexes ont ensuite été fabriqués : des guides d'onde courbes pour lesquels les propriétés de guidage ont été obtenues quel que soit le rayon de courbure, des guides spirales ayant donné lieu à un bon guidage de la lumière, des jonctions Y caractérisées par une division satisfaisante de l'intensité lumineuse, ainsi que des interféromètres de type Mach-Zehnder en sortie desquels la lumière a été correctement recombinaée.

Mots clés : *Couches minces GeSeTe, co-évaporation thermique, propriétés thermiques et optiques, lithographie laser, usinage ionique, guides d'onde, circuits d'optique intégrée, micro-capteurs optiques infrarouges.*

ABSTRACT

In a context where the needs for gas sensors are increasingly important, especially for environmental metrology, it is proposed in this work to achieve straight waveguides, spirals, Y-junctions, ..., elements essential for the fabrication of infrared optical micro-sensors.

The realization of these elements, by stacking and etching of amorphous thin films from the Ge-Se-Te ternary system, first required the study of this system. Ge-Se-Te thin films of very different compositions were deposited by thermal co-evaporation and characterized in terms of uniformity, thermal stability, optical band gap and refractive index. The evolution of the film properties with the composition was then used to highlight a particularly attractive area of compositions in the Ge-Se-Te system: in this domain, corresponding to compositions rich in Se (more than 55 atomic %) and containing between 20 and 30 atomic % in Ge, the layers are indeed single-phase, characterized by high glass transition temperatures, high thermal stability, and a transparency window extending from 1 to about 16 microns.

In this composition region, two of them were selected, $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{10}\text{Se}_{65}$ and $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{20}\text{Se}_{55}$, and used to realize different integrated optics circuits. The simplest elements, which are channel waveguides, were made by depositing successively two layers ($\text{Ge}_{25}\text{Te}_{10}\text{Se}_{65}$ then $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{20}\text{Se}_{55}$) on a silicon substrate, and then by modifying the geometry of the higher refractive index top layer by ion beam etching, so as to obtain a two-dimensional confinement of light. Propagation losses of these straight waveguides were estimated at $1 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ at the $1.55 \mu\text{m}$ wavelength. Other more complex elements were then fabricated: S-bent waveguides for which the guiding properties were obtained whatever the curvature radius, operational spiral waveguides, Y-junctions able of a satisfactory division of the light intensity, and Mach-Zehnder interferometers at the output of which the light was successfully recombined.

Keywords: *GeSeTe thin films, thermal co-evaporation, thermal and optical properties, laser lithography, ion beam etching, waveguides, integrated optics circuits, infrared optical micro-sensors.*