



Matériaux chalcogénures innovants pour l'optique non linéaire intégrée dans le moyen infra rouge

Jean-Baptiste Dory

► To cite this version:

Jean-Baptiste Dory. Matériaux chalcogénures innovants pour l'optique non linéaire intégrée dans le moyen infra rouge. Electronique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCK075 . tel-02871847

HAL Id: tel-02871847

<https://theses.hal.science/tel-02871847>

Submitted on 17 Jun 2020

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.



THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A LABORATOIRE D'ÉLECTRONIQUE ET DE TECHNOLOGIE DE L'INFORMATION
(LETI CEA TECH, GRENOBLE)
ET
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE
(ICB, DIJON)

École doctorale n°553

École doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de Physique

Par

Dory Jean-Baptiste

Matériaux chalcogénures innovants pour l'optique non linéaire intégrée dans le moyen infrarouge

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 13 décembre 2019

Composition du Jury :

M. Bouhelier Alexandre	Directeur recherche CNRS, ICB, Université de Bourgogne Franche-Comté	Président
M ^{me} Nazabal Virginie	Directrice de recherche CNRS, ISCR, Université de Rennes 1	Rapporteuse
M. Vivien Laurent	Directeur de recherche CNRS, C2N, Université Paris-Sud	Rapporteur
M. Raty Jean-Yves	Maître de Recherche, FNRS, Université de Liège, Belgique	Examineur
M. Cluzel Benoît	Maître de conférences HDR, ICB, Université de Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse
M. Noé Pierre	Ingénieur-Chercheur, Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI	Codirecteur de thèse

« Les formes qui différencient les êtres importent peu
si leurs pensées s'unissent pour bâtir un univers »

R. Leloup

Comme tout travail de recherche scientifique, cette thèse est fondée sur des connaissances issues de la littérature et s'est édifiée grâce à la participation de nombreux individus.

En premier lieu, je souhaite remercier les personnes qui ont réuni les conditions favorables à la réalisation de ce travail en particulier mon encadrant, mon co-directeur et mon directeur de thèse pour avoir développé, porté, défendu puis encadré ce sujet de recherche. Je suis reconnaissant à Jean-Marc Fédéli mon encadrant de thèse pour les moments passés ensemble et pour m'avoir guidé au sein des arcanes complexes du suivi de lots technologiques en salles blanches microélectroniques. Je remercie chaleureusement Pierre Noé mon co-directeur de thèse pour avoir eu la patience de quotidiennement encadré ce travail malgré ma poisse légendaire et pour avoir été à de nombreuses reprises un compagnon rock-and-roll à souhait de conférences et de visites de grands espaces et à des collaborateurs scientifiques. Merci également à Benoît Cluzel mon directeur de thèse pour son implication dans ce sujet, l'accueil dont j'ai pu profiter au sein du groupe d'optique de champ proche de l'ICB et les temps de rencontre et de détente fructueux partagés sur Dijon ainsi que durant plusieurs événements scientifiques. Enfin, je remercie aussi ma direction dont Laurent Duraffourg et Cécile Moulin chefs respectifs des laboratoires DOPT/SNAP/LCO et DPFT/SDEP/LDJ pour m'avoir permis d'intégrer leur équipe et grouper ainsi les compétences en photoniques et dépôts de films minces nécessaires à cette thèse.

Avant de remercier plus particulièrement les collaborateurs qui ont gravité autour de cette thèse, je voudrai adresser mes remerciements aux membres du jury qui ont examiné la partie orale de ce travail un vendredi 13. Je suis reconnaissant à Virginie Nazabal et Laurent Vivien chercheurs majeurs sur les thématiques de recherche abordées dans cette thèse d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit dense et d'avoir affronté les difficultés de transport de la fin d'année 2019 pour être présents à ma soutenance de thèse. Je remercie également Alexandre Bouhelier d'avoir accepté d'endosser le rôle de président de jury compte tenu des conditions extérieures liguées à l'encontre de cette soutenance. Merci à Jean-Yves Raty en tant qu'examinateur de cette thèse pour son analyse du travail présenté. Je souhaite également remercier Frédéric Smektala et Jean-Marc Fédéli pour avoir initialement accepté d'évaluer mon travail mais qui en raison de circonstances de dernières minutes n'ont pas pu se joindre au jury.

Ce travail de thèse à la jonction de plusieurs domaines de recherche a nécessité l'association de compétences variées et donc l'investissement de nombreuses personnes. Pour commencer, la réalisation des échantillons a été possible grâce à l'implication et au soutien de l'équipe des dépôts par co-pulvérisation cathodique magnétron. Je remercie notamment Magali Tessaire pour l'accès privilégié à l'équipement de dépôt dont j'ai pu profiter mais aussi son enseignement jusqu'à ma promotion au grade de maître jé de la CT200. Merci à Chiara Sabione et Ewan Henaff d'avoir accompagné mes premiers pas et évidemment mes premières déconvenues sur ce cher équipement de dépôt. Je remercie aussi Mathieu Bernard pour avoir inlassablement partagé ses séculaires connaissances ardéchoises sur cette méthode de dépôt avec l'oiseau de mauvais augure que j'étais. J'adresse également une pensée à Laura Sauze et Leila Fellouh pour avoir mis la main à la pâte afin de me fournir quelques échantillons vitaux ainsi qu'à Jérémy Besson et Raphaël Monnin pour avoir assuré la maintenance à la demande de l'équipement. La caractérisation de la structure amorphe des films minces produits a pu être effectuée grâce aux formations et aux conseils fournis par Denis Rouchon,

Christophe Licitra et Nevine Rochat. Je remercie également Carmelo Scibetta pour le temps passé ensemble sur la caractérisation par technique de *m*-line et l'évaluation des pertes de propagation de guides d'onde plans. Merci à Francesco D'Acapito pour l'accès à la ligne de lumière italienne Lisa et le traitement numérique complexe des résultats d'absorption des rayons X.

Je souhaite aussi remercier Jean-Baptiste Jager pour la fabrication de dispositifs photoniques à partir des films minces élaborés et la réalisation des nombreuses observations au microscope électronique qui illustrent ce manuscrit ainsi que pour les multiples discussions et son soutien tout au long de ce travail. Merci également à Carole Socquet-Clerc, Jean Guerrero et Romain Sommer pour leur participation dans le développement en salle blanche de procédés de gravure adaptés aux matériaux chalcogénures étudiés ici. Je remercie les membres de l'équipe d'optique de champ proche de l'ICB qui ont participé aux caractérisations sur bancs optiques des diverses structures optiques réalisées. Merci tout d'abord à Maiwen Meisterhans et Aurélien Coillet qui ont eu le droit aux premiers échantillons peu concluants. Puis, je remercie Meryem Ibnoussina qui grâce au montage développé avec notamment Pierre Colman a pu obtenir des valeurs prometteuses de coefficient non-linéaire dans des guides d'onde plus récents. Je souhaite également remercier Jean-Yves Raty pour son expertise en dynamique moléculaire *ab initio* qui a permis de lier les variations des propriétés optiques et de la structures amorphes observées expérimentalement ainsi que pour les discussions partagées et son accueil lors de la virée effectuée à Liège.

Comme transition vers mes remerciements destinés au large bestiaire de jeunes diplômés (Bac +3, +5, +8) grouillant dans les couloirs du CEA de Grenoble, un merci tout d'abord à Anthonin Verdy notamment pour les discussions sur nos matériaux en commun, les résultats de mon travail ayant très certainement profités de cette similitude entre nos deux sujets de thèse. Je souhaite remercier ensuite ceux qui ont eu le plus à supporter ma présence à commencer par mes collègues de bureau. Dans l'ordre d'arrivée, Philippe boss du super-réseau, Mélanie matriarche des thésards, Rebecca adoratrice des vaches et la dernière encore présente, Virginie génie des nouveaux matériaux moches. Je remercie aussi les membres des bureaux alentours avec qui j'ai également partagé de très bons moments : Manon ma binôme de machines récalcitrantes, Sylvain parti prendre l'air à Dallas, Mathias l'italien en 2D, Valentin le sportif de fer ou de bureaux bien plus éloignés tel que Julien distributeur de chouchous véreux. Evidemment, la liste continue mais pour éviter d'allonger exagérément ce manuscrit, je me contenterai de citer des prénoms sans plus de surnoms dégradants : Nicolas, Tanguy, Maxime, Adrien, Maryse, Boris, Bruno, Clémence, Pierrick, Geoffrey, Paul-Henri, Vincent, Saïd, Romain, Renato, Olivier, Marlène,...

Enfin, je termine par remercier les gens qui sans avoir mis les pieds au CEA de Grenoble ou à l'ICB ont collaboré à rendre ces trois ans agréables : merci à Anne-Laure pour les chouettes moments passés ensemble, merci à ma famille élargie pour son soutien dont notamment ma mère Sophie et ma sœur Louise pour leur implication dans l'organisation de ma soutenance de thèse et pour finir merci aux amis d'avant ces trois ans qui sont encore là même après ma thèse voire la leur.

En conclusion de cet avant-premier chapitre: merci à tous !

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
1. CHALCOGENURES POUR L'OPTIQUE INTEGREE DANS LE NIR-MIR	5
1.1. CONTEXTE.....	6
1.1.1. Sources pour capteurs optiques intégrés	6
1.1.2. Généralités sur les éléments chalcogènes et les matériaux chalcogénures.....	7
1.2. MATERIAUX CHALCOGENURES AMORPHES POUR L'OPTIQUE	8
1.2.1. Phase amorphe des matériaux chalcogénures	8
1.2.2. Propriétés optiques des matériaux chalcogénures	9
1.3. MATERIAUX CHALCOGENURES ET OPTIQUE NON-LINEAIRE.....	14
1.3.1. Concepts d'optique non-linéaire guidée	14
1.3.2. Guides d'onde chalcogénures pour l'optique non linéaire	22
1.4. PROBLEMATIQUES ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	25
2. MOYENS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE CHALCOGENURE	29
2.1. PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON	30
2.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	30
2.1.2. Bâti de dépôt AC CT200	32
2.1.3. Bâti de dépôt CLN200	32
2.2. METHODES DE CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES FILMS MINCES DE CHALCOGENURES	33
2.2.1. Méthodes de mesure de la composition, épaisseur et densité des films	33
2.2.2. Analyse de la structure locale	35
2.2.3. Observation microscopique de la surface de films minces.....	38
2.2.4. Évaluation de la stabilité thermique des couches déposées	39
2.3. PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES MINCES DE CHALCOGENURES	40
2.3.1. Principes de l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE)	40
2.3.2. Ajustement des données expérimentales : le modèle de Cody-Lorentz	41
2.3.3. Confrontation des modèles avec les données de spectroscopie de m-lines	42
2.3.4. Détermination de l'énergie de bande interdite.....	45
2.3.5. Prédiction semi-empirique de l'indice Kerr n_2	46
2.4. PARAMETRES DE DEPOT ET PROPRIETES DES COUCHES MINCES DE CHALCOGENURES	49
2.4.1. Liste des cibles de pulvérisation utilisées	49
2.4.2. Pulvérisation mono-cible.....	49
2.4.3. Co-pulvérisation multi-cibles.....	50
2.4.4. Dépôt in situ de la couche de protection de SiN_x	55
2.4.5. Uniformité des dépôts.....	58
2.4.6. Conformité des dépôts	59
2.5. CONCLUSION	60
3. COMPOSITION, STRUCTURE ET PROPRIETES OPTIQUES DES FILMS MINCES DE CHALCOGENURE A BASE DE GERMANIUM	63
3.1. SYSTEMES BINAIRES.....	65
3.1.1. Films de $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$	65
3.1.2. Films de $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$	67
3.1.3. Film de GeTe	71
3.1.4. Variations de propriétés en fonction du chalcogène Ch dans les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$	73
3.2. TERNAIRES $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$, $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ ET $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{Te}_y$	74
3.2.1. Film de $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$	74
3.2.2. Films de $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$	77
3.2.3. Films de $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$	79
3.3. ÉTUDE DU QUATERNAIRE $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$ ET BILAN.....	82
3.3.1. Films de $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$	82
3.3.2. Synthèse sur les composés multi-chalcogènes $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$	84
4. IMPACT DU SB SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES OPTIQUES DES FILMS MINCES DE CHALCOGENURES A BASE DE GERMANIUM.....	89

4.1.	INCORPORATION DE Sb DANS LES SYSTEMES BINAIRES	90
4.1.1.	<i>Films de $[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}Sb_x$</i>	91
4.1.1.	<i>Films de $[Ge_{37}S_{63}]_{1-x}Sb_x$</i>	94
4.2.	IMPACT DE L'INCORPORATION D'ANTIMOINE DANS LES TERNAIRES $Ge_{1-x-y}S_xSe_y$ ET $Ge_{1-x-y}Se_xTe_y$	97
4.2.1.	<i>Films de $[Ge_{37}S_{63}]_{1-x-y}[Ge_{30}Se_{70}]_xSb_y$</i>	97
4.2.2.	<i>Ajout de Sb dans le ternaire $Ge_{1-x-y}Se_xTe_y$</i>	100
4.3.	CONCLUSION DE CHAPITRE	110
5.	DESIGN, FABRICATION ET CARACTERISATION DE GUIDES D'ONDE CHALCOGENURES	115
5.1.	METHODES DE DIMENSIONNEMENT NUMERIQUE, FABRICATION ET CARACTERISATION DE STRUCTURES OPTIQUES	116
5.1.1.	<i>Calculs par méthode des éléments finis (FEM) et traitement par Matlab</i>	116
5.1.2.	<i>Fabrication de structures optiques guidantes</i>	121
5.1.3.	<i>Bancs de mesures optiques de pertes de propagation de structures photoniques</i>	127
5.2.	DEPOTS DE CHALCOGENURES SUR STRUCTURE EN SiO_2 A FORT FACTEUR DE FORME	128
5.2.1.	<i>Morphologie des guides d'onde fabriqués par dépôt sur motifs de silice</i>	128
5.2.2.	<i>Pertes de propagation à 1,55 μm</i>	129
5.3.	GUIDES D'ONDE EN CHALCOGENURE DE TYPE RUBAN	129
5.3.1.	<i>Guides d'onde par voie de fabrication PTA</i>	129
5.3.2.	<i>Guides d'onde par voie de fabrication Léti/DPFT</i>	132
5.4.	CONCLUSION DE CHAPITRE	138
6.	ETUDE DU LIEN ENTRE PROPRIETES OPTIQUES NON-LINEAIRES ET STRUCTURE DE L'AMORPHE	141
6.1.	ESTIMATION DE L'INDICE KERR DES FILMS CHALCOGENURES OBTENUS PAR CO-PULVERISATION	142
6.1.1.	<i>Estimation de l'indice Kerr des films de chalcogénure à base de germanium</i>	142
6.1.2.	<i>Impact de l'ajout d'antimoine sur le n_2 des films de chalcogénure à base de germanium</i>	145
6.1.3.	<i>Influence de l'incorporation d'azote sur le n_2 des films de chalcogénure</i>	149
6.1.4.	<i>Estimations de n_2 par la formule de Miller</i>	150
6.2.	ETUDE DE TROIS MATERIAUX CHALCOGENURES MODELES : $Ge_{30}Se_{70}$, $Ge_{23}Sb_{20}Se_{57}$ ET $Ge_{23}Sb_{20}Se_{57}N$	151
6.2.1.	<i>Propriétés optiques linéaires et non-linéaires des films minces $Ge_{30}Se_{70}$, $Ge_{23}Sb_{20}Se_{57}$ et $Ge_{23}Sb_{20}Se_{57}N$ déposés par pulvérisation cathodique</i>	151
6.2.2.	<i>Structure amorphe des composés $Ge_{30}Se_{70}$, $Ge_{23}Sb_{20}Se_{57}$ et $Ge_{23}Sb_{20}Se_{57}N$</i>	155
6.3.	SIMULATIONS AIMD DES AMORPHES $Ge_{72}Se_{168}$ ET $Ge_{55}Se_{127}Sb_{46}N_{12}$	160
6.3.1.	<i>Paramètres de simulations AIMD</i>	160
6.3.2.	<i>Charge effective de Born des composés $Ge_{72}Se_{168}$ et $Ge_{55}Se_{127}Sb_{46}N_{12}$</i>	161
6.4.	CONCLUSION DE CHAPITRE	165
	CONCLUSION	169

Table des abréviations

2D : 2 dimensions

3D : 3 dimensions

AFM : microscopie à force atomique (pour *atomic force microscopy*)

AIMD : simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (pour *ab initio molecular dynamics*)

AOM : modulateur acousto-optique (pour *acousto-optic modulator*)

BARC : couche de polymère anti-réfléchissante (pour *bottom anti reflection coating*)

BSA: *beam self-trapping analysis*

CD : disque compact réinscriptible (pour *compact disc rewritable*)

CEA : commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Ch : élément chalcogène

CMOS : *complementary metal oxide semiconductor*

CVD : dépôt chimique en phase vapeur (pour *chemical vapor deposition*)

CS : tétraèdres liés par un sommet (pour *corner sharing*)

DC : courant continu (pour *direct courant*)

DFPT : théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (pour *density functional perturbation theory*)

DFWM : mélange à 4 ondes dégénéré (pour *degenerate four wave mixing*)

DPFT : département de la plateforme technologique du Léti

DUV : ultra-violet profond (pour *deep ultra violet*).

DVD-RAM : disque numérique polyvalent à accès direct (pour *digital versatile disc - random access memory*)

DVD-RW : disque numérique polyvalent réinscriptible (pour *digital versatile disc rewritable*)

e-beam : lithographie par faisceau d'électrons (pour *electron beam lithography*).

EOM : modulateur électro-optique (pour *electro-optic modulator*)

ES : tétraèdres liés par une arête (pour *edge sharing*)

ETH : motif structural similaire à la molécule éthane C₂H₆ (pour *ethane-like*)

EXAFS : *extended X-ray absorption fine structure*

FEM : méthode des éléments finis (pour *finite element method*)

FIR : infrarouge lointain (pour *far infrared*)

FOM : figure de mérite (pour *figure of merit*)

FTIR : spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (pour *fourier transform infrared*)

GVD : dispersion de vitesse de groupe (pour *group velocity dispersion*)

IBA : techniques d'analyse par faisceaux d'ions (pour *ion beam analysis*)

IBE : gravure par faisceau d'ions (pour *ion beam etching*)

ICB : laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

ICL : lasers à cascade inter bande (pour *interband cascade laser*)

ICP : plasma à couplage inductif (pour *inductively coupled plasma*)

IR : infrarouge

Léti : Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information du CEA

LPCVD : dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (pour *low pressure chemical vapor deposition*)

MEB : microscopie électronique à balayage

MCT : alliage mercure-cadmium-tellure

MIR : moyen infrarouge

MSE : carré moyen des erreurs (pour *mean squared error*).

PCM : matériaux à changement de phase (pour *phase change materials*)

pDC : courant continu pulsé (pour *pulsed direct courant*).

PECVD : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (pour *plasma-enhanced chemical vapor deposition*)

PIXE : émission de rayon X par interaction avec une particule (pour *particle-induced X-ray emission* ou *proton-induced X-ray emission*)

PLD : dépôt par ablation laser pulsé (pour *pulsed laser deposition*)

PTA : plateforme technologique amont
PVD : dépôt physique en phase vapeur (pour *physical vapor deposition*)
QCL : lasers à cascade quantique (pour *quantum cascade laser*)
RBS : spectroscopie de la rétrodiffusion de Rutherford (pour *rutherford backscattering spectrometry*)
RF : radiofréquences
RIE : gravure ionique réactive (pour *reactive ion etching*)
RMS : moyenne quadratique de rugosité (pour *root mean square*)
RPE : régime de pulvérisation élémentaire
RPC : régime de pulvérisation composé
sccm : cm³/min (pour *standard cubic centimeter per minute*)
SPAT : service des procédés de *patterning* du Léti
TE : transverse électrique
TM : transverse magnétique
TPA : absorption à deux photons (pour *two photons absorption*)
VASE : ellipsométrie spectroscopique à angle variable (pour *variable angle spectroscopic ellipsometry*)
WDXRF : fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (pour *wavelength dispersive X-ray fluorescence*)
XANES : *X-ray absorption near edge structure*
XAS : Spectroscopie d'absorption des rayons X (pour *X-ray absorption spectroscopy*)
XRD : diffraction des rayons X (pour *X-ray diffraction*)
XRF : spectroscopie de fluorescence X (pour *X-ray fluorescence*)
XRR : réflectivité des rayons X (pour *X-ray reflectivity*)
Z.A. : zone affectée
ZDW : longueur d'onde de dispersion zéro (pour *zero dispersive wavelength*)



Introduction

Les capteurs permettent l'analyse du milieu environnant par des moyens électroniques en convertissant un stimulus externe en signal électrique. Actuellement, une forte demande émerge dans les domaines de l'environnement, la sûreté^[1] ou encore la santé^[2] pour des dispositifs portables utilisant des capteurs optiques pour le contrôle d'un nombre toujours plus important de composés chimiques. Cette fonction est réalisée par la mesure de bandes d'absorption caractéristiques de nombreuses espèces chimiques dans l'infrarouge et en particulier une gamme de longueur d'onde nommée le moyen infrarouge (2-20 μm)^[3]. L'essor de ces dispositifs microphotoniques compatibles avec la technologie CMOS de la microélectronique (de l'anglais *complementary metal oxide semiconductor*) nécessitent le développement de sources multifréquences miniaturisées et portables dans l'infrarouge^[4]. L'utilisation d'effets non-linéaires optiques est une méthode permettant la réalisation de source de lumière blanche de faible encombrement dans le moyen infrarouge.

L'optique non-linéaire est un champ de recherche apparu suite à la découverte du LASER et au développement de l'optique de puissance. Mettant en jeu plusieurs phénomènes dont l'intensité varie notamment en fonction de la puissance lumineuse et du milieu de propagation, leur compréhension et leur maîtrise sont des jalons obligatoires sur la voie menant au développement d'applications utilisant ces effets. Parmi ces utilisations, la génération de supercontinuum permet l'élargissement spectral d'une radiation au cours de la propagation dans un milieu non-linéaire pour former une source multifréquence^[5]. Compte tenu de leur transparence dans le moyen infrarouge^[6] ainsi que de leurs remarquables propriétés optiques non-linéaires^[7], les chalcogénures sont des matériaux adaptés à la génération de supercontinuum dans le moyen infrarouge^[8].

Les chalcogénures sont une famille de semi-conducteurs composés d'un ou plusieurs des éléments chalcogènes que sont le soufre, le sélénium et le tellure. Les caractéristiques électroniques et optiques particulières de leurs phases amorphes et cristallines permettent d'envisager des applications variées. Ces matériaux à changement de phases sont généralement connus pour leur usage dans les systèmes de stockage optique, comme par exemple les CD-RW, DVD-RW et DVD-RAM qui exploitent leur fort contraste de propriétés optiques entre phase amorphe et phase cristalline caractéristique^[9]. Ils sont développés aujourd'hui en dispositifs intégrés toujours sur des thématiques mémoires mais également pour des usages photoniques. Dans ce second domaine, ils sont déjà étudiés et produits sous forme de verres massifs pour leur transparence étendue dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique et adressent des applications telles que la vision thermique.

Les procédés de dépôt de couches minces produisent des matériaux amorphes dont l'organisation atomique diffère de celle des verres massifs^[10]. Les propriétés physiques des composés étant intimement liées à la structure à l'ordre local de la matière, l'étude des films minces de chalcogénure amorphe est un prérequis essentiel à la réalisation de dispositifs microphotoniques utilisant des effets non-linéaires. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans une démarche de développement et de compréhension de matériaux chalcogénures en films minces et guides d'onde à travers leur élaboration et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques. Ce manuscrit s'articule en plusieurs axes.

Tout d'abord, ce travail faisant coexister des domaines scientifiques aussi variés que l'étude des milieux solides, la fabrication de dispositifs à partir de films minces et l'optique non-linéaire, le **Chapitre 1** fera le point sur les connaissances sur lequel il s'appuie. Cette partie décrira plus en détail les chalcogénures et leurs propriétés. On y abordera également les lois régissant l'optique linéaire en particulier en milieux finis et les comportements propres à sa composante non-linéaire. Il se clôturera par le positionnement de ce sujet de thèse au milieu des développements actuels rapportés dans la littérature.

Le **Chapitre 2** développera le travail réalisé sur la fabrication d'échantillons de chalcogénures amorphes par co-pulvérisation cathodique magnétron. On y retrouvera les méthodes mises en œuvre pour qualifier et caractériser ces films minces ainsi qu'une présentation de l'ensemble des compositions élaborées.

Par la suite, le **Chapitre 3** évoquera plus en détail les propriétés des différents composés chalcogénures à base de germanium. Il y sera montré en fonction de la composition des échantillons, l'évolution de leurs propriétés structurales et optiques. La stabilité thermique et vis-à-vis de l'environnement des échantillons sera également étudiée. Cette analyse se poursuivra dans le **Chapitre 4** pour des composés incorporant de l'antimoine, un élément très polarisable.

Le **Chapitre 5** détaillera l'élaboration de structures guidantes canalisées intégrées par plusieurs méthodes. Ces voies d'intégration de matériaux chalcogénures seront détaillées et comparées. Cette partie abordera également l'optimisation par calculs par éléments finis des guides d'onde. Les dispositifs obtenus par ces différents procédés de fabrication et leurs caractéristiques morphologiques seront finalement discutés avant d'évaluer leurs pertes de propagation.

Enfin, le **Chapitre 6** présentera une comparaison des valeurs d'indice de réfraction non-linéaire Kerr estimé ainsi que des mesures expérimentales dans quelques composés modèles. On y discutera également le lien entre leurs propriétés optiques non-linéaires et leur structure amorphe à l'ordre local. Cette étude se basera notamment sur l'évaluation de la polarisabilité des motifs structuraux présents dans ces amorphes par simulations de dynamique moléculaire *ab initio*.

- [1] Orghici, R. *et al. Appl. Phys. B* **90**, 355–360 (2008).
- [2] Kasahara, R. *et al. Biomed. Opt. Express* **9**, 289-302 (2018).
- [3] Brown, L. R. *et al. Appl. Opt.* **35**, 2828-2848 (1996).
- [4] Fédéli, J.-M. *et al. Proc. IEEE* **106**, 2302-2312 (2018).
- [5] Dudley, J. M. *et al. Rev. Mod. Phys.* **78**, 1135-1184 (2006).
- [6] Cui, S. *et al. Molecules* **18**, 5373-5388 (2013).
- [7] Lenz, G. *et al. Opt. Lett.* **25**, 254-256 (2000).
- [8] Han, X. *et al. Opt. Fiber Technol.* **34**, 74–79 (2017).
- [9] Noé, P. *et al. Semicond. Sci. Technol.* **33**, 013002 (2018).
- [10] Nazabal, V. *et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 990–1000 (2011).

1

Chalcogénures pour l'optique intégrée dans le NIR-MIR

1.1. Contexte

Les capteurs sont des dispositifs convertissant des grandeurs externes en signaux électriques. Ils permettent de faire le lien entre les stimuli externes et le système informatique réalisant leur interprétation sous forme de signaux électriques. Les capteurs mesurent des phénomènes physiques, chimiques ou encore biologiques. À l'inverse des capteurs chimiques et biologiques qui fonctionnent généralement par réactivité de surface avec l'environnement, l'impact des stimuli mesurés sur la plupart des capteurs physiques est réversible ce qui permet une importante cyclabilité. Parmi ceux-ci, les capteurs optiques convertissent une information transmise par des photons en courant électrique.

1.1.1. Sources pour capteurs optiques intégrés

Les capteurs optiques peuvent être classés selon la gamme de longueur d'onde mesurée. La région spectrale de l'Infrarouge (IR) de 0,7 à 1000 μm est couramment utilisée pour l'identification de composés. Les interactions lumière-matière dans ce domaine du spectre électromagnétique renseignent sur les liaisons chimiques intermoléculaires et intramoléculaires. La gamme du moyen infrarouge (MIR) s'étendant de 2 à 20 μm permet notamment la détection de nombreuses molécules en milieux liquides et gazeux.

En effet, de nombreux composants contenus dans l'atmosphère présentent des bandes d'absorption intenses dans le MIR^[1]. Ainsi, cette région spectrale est adaptée au suivi de la qualité de l'air et notamment au contrôle de rejets atmosphériques industriels^[2]. La gamme de fréquence du MIR permet également de surveiller l'acidité des eaux par la mesure du dioxyde de carbone (CO_2) dissous et aussi de détecter la présence d'explosifs^[3]. Les capteurs optiques dans le MIR peuvent aussi être utilisés pour le suivi de constantes biologiques *in vivo*^[4].

Les capteurs optiques se distinguent selon les dispositifs utilisant la lumière ambiante (capteurs passifs) et ceux possédant leur propre émetteur (capteurs actifs). De manière générale, un capteur optique actif est constitué de trois types de composants : une source, des éléments d'optique et un photodétecteur. Avec l'essor des applications, ces différentes briques élémentaires sont en cours de développement dans le MIR^[5]. La limite communément rencontrée dans le domaine spectral du MIR est la disponibilité de sources polychromatiques compactes de brillance suffisante.

Compte tenu des applications mobiles potentielles en sûreté, environnement et santé, de nombreuses sources intégrables ont été développées et commercialisées dans le MIR^{[6][7][8]}. Depuis le début des années 2000, une importante gamme de sources lasers compactes est apparue sous les dénominations de lasers à cascade quantique (QCL) et lasers à cascade interbande (ICL)^[8]. Ces deux produits intégrés reposent sur des transitions entre états électroniques dans la bande de conduction et recombinaisons électrons-trous au sein d'hétérostructures, soit d'empilements de différents matériaux ici semi-conducteurs. Cependant la gamme spectrale d'émission des QCL et ICL reste relativement fine et inadaptée à la surveillance simultanée de plusieurs fréquences. Parmi les autres sources, l'émission du rayonnement thermique polychromatique des corps noirs présente le désavantage d'être peu lumineuse, non cohérente et très divergente. Une autre solution peut être de générer un rayonnement polychromatique (aussi appelé continuum) par élargissement spectral d'une radiation monochromatique. Le couplage d'un laser compact type QCL ou ICL et d'un guide non-linéaire est ainsi une voie prometteuse vers une source supercontinuum de bonne luminance, spatialement cohérente, peu divergente et intégrable.

Les sources QCL et ICL ne présentent pas pour le moment les caractéristiques nécessaires pour la génération de supercontinuum. Néanmoins, afin d'obtenir une émission polychromatique à partir de futurs lasers compactes ou déportés, il convient de s'intéresser au développement de l'élément permettant l'élargissement spectral. Certains cristaux massifs présentent des propriétés non-linéaires compatibles avec cette application et des générations de supercontinuum sont rapportées dans la littérature^{[9][10]}. Pour ce qui est des matériaux amorphes traités ici, la génération de supercontinuum

est abondamment étudiée dans des fibres démontrant des élargissements sur plusieurs micromètres et des produits commerciaux sont déjà disponibles.

Les fibres optiques se sont développées autour de la silice (SiO_2) en raison des faibles pertes de propagation de ce matériau dans le proche infrarouge. En effet, son absorption présente un minimum à 1550nm. Cette longueur d'onde utilisée pour les télécommunications dispose de nombreux instruments optiques et concentre ainsi une majorité des études dans le proche infrarouge. Bien qu'étant un matériau très peu non-linéaire, texturer le cœur d'une fibre SiO_2 permet d'exacerber ses propriétés pour notamment obtenir un élargissement spectral^[11]. Cependant, cette modification du milieu de propagation pour former une fibre à cristal photonique ne permet d'étendre le spectre que dans les limites de la fenêtre de transparence de la silice. Pour obtenir une source blanche dans le MIR, de nouveaux matériaux amorphes à composants plus lourds que l'oxygène et/ou le silicium sont développés^{[12][13]}.

Parmi les matériaux étudiés en dispositifs optiques intégrés^[14], les oxydes et nitrures (SiO_2 , Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 ...) permettent d'obtenir des guides d'onde à faibles pertes optiques mais présentant généralement des bas indices de réfraction et une gamme de transparence inférieure à 10 μm . Les composés à base de silicium et germanium (Si , Ge , SiGe) sont très étudiés dans le milieu de la microélectronique. Ces matériaux présentent des indices de réfraction élevés et une gamme de transparence intermédiaire (2-14 μm). Toutefois, les films minces en germanium montrent des pertes optiques élevées et ces matériaux cristallins sont obtenus par épitaxie. Le procédé d'épitaxie permet de faire croître des couches minces cristallines avec très peu de défauts structuraux. Cependant, ce procédé nécessite un accord de maille cristallin entre le substrat et le film épitaxié qui complique l'enchaînement des étapes de fabrication de dispositifs. Plusieurs composés prometteurs à base de tellure comme le mercure-cadmium-tellure (MCT) et le cadmium-tellure (CdTe) sont également rapportés dans la littérature^[14]. Ces matériaux cristallins à la base des technologies de photodétection dans le MIR ont une large gamme de transparence (2-25 μm) mais aussi une toxicité non négligeable. Le carbone sous forme diamant présente des propriétés mécaniques et chimiques intéressantes (dureté élevée et faible réactivité chimique) et des caractéristiques optiques pertinentes avec un indice de réfraction moyen (2,38 à 5 μm) et une gamme de transparence similaire aux composés à base de tellure (2-25 μm)^[14]. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être déposé sur de nombreux substrats et des procédés de fabrication de structures optiques adaptés au diamant sont en cours de développement. Enfin, les films amorphes incorporant à la fois des éléments chalcogènes et les métalloïdes que sont les éléments chimiques silicium, germanium, arsenic et antimoine constituent une large famille de composés dont les gammes de transparence se situent entre 0,5 et 20 μm . Ces matériaux présentent une diversité de propriétés physiques avec notamment des indices de réfraction linéaires dans le MIR entre 2 et 4 et non linéaires jusqu'à plusieurs centaines de fois plus élevés que celui de la silice^{[15][16]}. Cette thèse se concentre donc sur ces derniers matériaux appelés chalcogénures.

1.1.2. Généralités sur les éléments chalcogènes et les matériaux chalcogénures

La classification périodique des éléments répertorie 3 éléments chalcogènes : le soufre, le sélénium et le tellure. Tous les trois appartiennent à la colonne 16 du tableau périodique de Mendeleïev et présentent de ce fait une structure électronique proche de celle de l'oxygène. Avec 4 électrons sur leur couche électronique externe p, sous forme solide il est généralement admis que ces éléments s'organisent à l'ordre local en créant deux liaisons covalentes avec leur environnement tandis que les 4 électrons restants forment deux doublets non-liants.

À l'état amorphe, ces atomes s'alignent pour former de longues chaînes ou des cycles^{[17][18]}. Le soufre amorphe s'organise en cycles S_8 séparés par des chaînes $\text{S-(S)}_n\text{-S}$. Dans le sélénium, la proportion de chaînes $\text{Se-(Se)}_n\text{-Se}$ augmente comparée à la proportion de chaînes $\text{S-(S)}_n\text{-S}$ dans le soufre amorphe et les cycles notamment Se_8 sont toujours présents. Enfin, dans le tellure amorphe, seul des chaînes $\text{Te-(Te)}_n\text{-Te}$ courtes sont formées. Les éléments chalcogènes sont relativement stables chimiquement avec une faible réactivité à l'eau et aux solvants organiques. Le **Tableau 1-1** présente certaines des

propriétés physiques des chalcogènes amorphes. La gamme de transparence augmente et se décale vers les grandes longueurs d'onde en substituant le soufre par le sélénium puis par le tellure.

Tableau 1-1: Quelques propriétés physiques des éléments chalcogènes sous forme amorphe^[17]

Chalcogène	Densité massique	Température de transition vitreuse (°C)	Energie de bande interdite (eV)	Gamme de transparence
Soufre	2,01	-27	3,02	0,4 à 8 μm
Sélénium	4,27	37-45	2,1	0,6 à 10 μm
Tellure	6,01	12	0,9	1,4 à 20 μm

Compte tenu de leur faible stabilité thermique et de leur domaine de formation de verre réduit, ces éléments ont très tôt été étudiés sous forme d'alliages : les chalcogénures^[19]. L'introduction d'atomes des colonnes 14 et 15 du tableau périodique des éléments contribue fortement à stabiliser la phase amorphe des chalcogénures. En se liant préférentiellement à respectivement 4 et 3 atomes voisins, le germanium et l'antimoine relient les chaînes atomiques entre elles. Suite à cette réticulation du réseau verrier, l'organisation du composé passe progressivement d'une structure covalente s'étendant dans 2 directions (2D) et complétée dans la troisième par des liaisons faibles de type Van der Waals à un réseau tridimensionnel (3D) majoritairement covalent. Cette organisation 3D n'étant jamais totalement atteinte avec des éléments chalcogènes dans le composé, ces amorphes présentent la particularité de ne pas être considérés localement comme un milieu isotrope.

Les chalcogénures amorphes ont généralement un comportement semi-conducteur p avec une conduction gouvernée par le déplacement de charges positives ou trous. Toutefois, une concentration élevée en tellure tend à donner au matériau un caractère métallique. Les chalcogénures à base de tellures sont également très étudiés pour leur fort contraste de propriétés électriques et optiques entre l'état amorphe et l'état cristallin^{[20][21]}. De récents travaux montrent que cette caractéristique unique des matériaux à changement de phase est provoquée par une modification particulière de l'organisation des atomes à l'ordre local^[22]. L'origine de ce comportement remarquable est attribuée à un mécanisme de liaison chimique ni covalent ni métallique qualifié de métavalent^[23]. Ce type de liaisons n'est retrouvé que dans la phase cristalline des chalcogénures concernés. Trouver une méthode pour reproduire à l'ordre local cette organisation chimique est une piste prometteuse pour exalter les propriétés notamment optiques des matériaux chalcogénures amorphes.

1.2. Matériaux chalcogénures amorphes pour l'optique

1.2.1. Phase amorphe des matériaux chalcogénures

L'état solide correspond à une organisation dense de la matière dans laquelle les atomes forment des liaisons fortes entre eux. Le solide peut présenter une répétition d'un réseau ordonné d'atomes appelée état cristallin ou des groupements d'atomes répartis sans règle de symétrie : c'est l'état amorphe. Souvent décrit comme un liquide présentant une viscosité très élevée, ce second état est couramment obtenu par un refroidissement très rapide (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par seconde) d'un liquide ne laissant à la matière que le temps de s'organiser localement (voir **Figure 1-1**). L'entropie plus élevée de cette phase désordonnée fait de ce cas particulier de l'état solide une organisation métastable de la matière qui tend naturellement à évoluer vers une phase de moindre énergie. La phase amorphe d'énergie la plus basse du système est appelée verre. La phase cristalline est un autre des minima locaux de ce système qui peut être atteint en franchissant une barrière d'énergie notamment par un recuit. Les propriétés de cette phase amorphe peuvent être très éloignées de celles de son état cristallin dans le cas de certains composés comme les chalcogénures^[24].

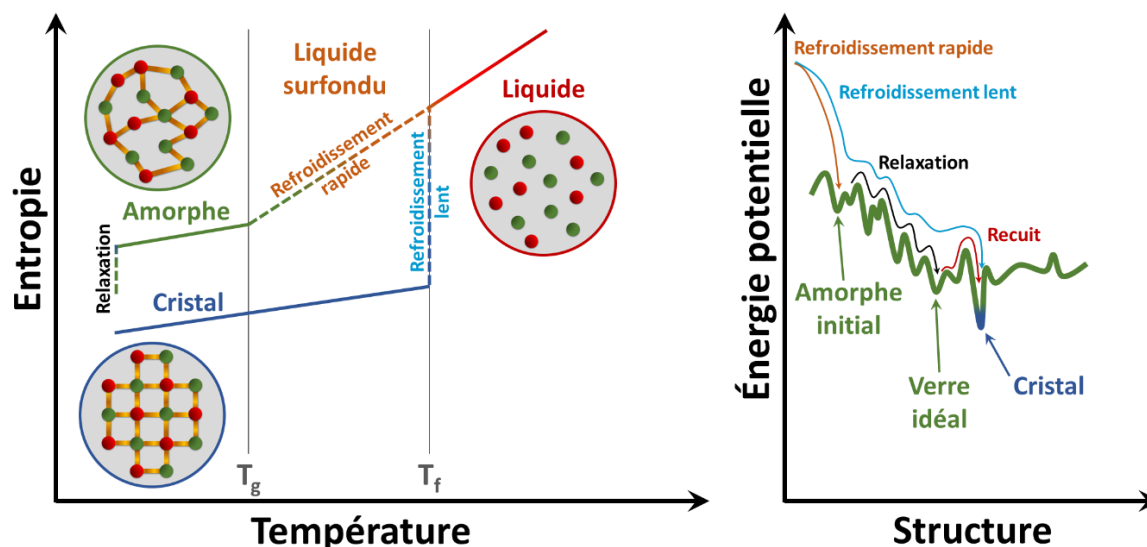


Figure 1-1: Organisation de l'état solide à partir du refroidissement d'une phase liquide^[25] et représentation de l'évolution d'un système dans un état amorphe métastable vers une structure de moindre énergie^[26].

En augmentant lentement la température du matériau amorphe (de l'ordre de $10^\circ\text{C}/\text{min}$), une transition particulière appelée transition vitreuse apparaît à partir de laquelle la viscosité du solide, initialement désordonné mais rigide, diminue. Cette propriété est essentielle pour la fabrication des verres massifs. En effet, la mise en forme de ces matériaux ne peut être réalisée que dans la gamme de températures pour laquelle le solide est déformable entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation. Ces températures et la différence entre elles varient en fonction de la composition du matériau. Cette constatation permet de décrire une gamme de composition pour laquelle les propriétés en température du composé facilitent la fabrication de verre. C'est dans ce domaine de formation de verre que les chalcogénures amorphes sont le plus étudiés.

De manière générale, complexifier les chalcogénures en ajoutant des éléments supplémentaires permet d'élargir ce domaine de formation de verre en augmentant leur désordre. De plus, l'analyse thermique de matériaux ternaires indique une augmentation de la stabilité de ces composés comparés à des chalcogénures binaires^[19]. Comparés aux verres d'oxydes, les chalcogénures amorphes présentent des températures de transition plus basses, des propriétés mécaniques réduites et un coefficient de dilatation thermique plus élevé. Les chalcogénures amorphes non recuits montrent une légère modification avec le temps de leurs propriétés physiques liée à une relaxation structurale. Cependant, la transparence dans le MIR ainsi que l'indice de réfraction des verres de chalcogénures sont plus élevés que ceux des verres d'oxyde.

1.2.2. Propriétés optiques des matériaux chalcogénures

1.2.2.1. Permittivité électrique et transmission optique

La transparence d'un milieu est sa capacité intrinsèque à absorber un ratio plus ou moins important de l'onde électromagnétique le traversant. Pour que la radiation puisse pénétrer le matériau il est nécessaire que celui présente une permittivité électrique non nulle. Dans le cas d'un matériau métallique, les charges fortement mobiles annulent le champ électrique extérieur : le composé apparaît opaque. Pour qu'il y ait transmission il faut donc que la mobilité des porteurs de charges soit limitée. Ainsi, seuls les matériaux diélectriques sont transparents. Au sein de ces isolants et sous l'influence du champ électrique, les charges positives et négatives vont se déplacer dans des directions opposées menant à l'apparition de dipôles et ainsi à la formation d'une polarisation induite du diélectrique. Les porteurs de charges peuvent être de plusieurs natures et correspondent à différents types de polarisation qui se cumulent pour former une polarisation totale. Les inerties de ces particules chargées répartissent ces polarisations en fonction de la fréquence du champ électrique à laquelle

elles peuvent s'accorder. Les fréquences des ondes infrarouges étant importantes (de 10^{12} à $4,3 \cdot 10^{14}$ Hz), seuls les porteurs de charges de masses faibles aux vitesses les plus élevées contribuent à la polarisation globale observée. Les types de polarisation concernés sont la polarisation électronique et la polarisation ionique.

La polarisation électronique correspond à la séparation du barycentre des charges négatives de l'atome qu'est son nuage électronique par rapport à la position de son noyau, barycentre de ses charges positives. Compte tenu de la faible masse des électrons, elle s'établit pour des fréquences inférieures ou égales à 10^{15} Hz. À l'inverse, la polarisation ionique se réfère aux déplacements des atomes de part et d'autres des liaisons chimiques. Elle est dépendante de la charge de l'atome ainsi que de la force de la liaison et intervient pour des fréquences inférieures à environ 10^{13} Hz. Ces deux polarisations représentées sur la **Figure 1-2** sont élastiques et disparaissent lorsque le champ électrique est supprimé. Sur des échelles de temps plus longues, d'autres moments dipolaires peuvent se former par déplacement de dipôles préexistants dans la structure du matériau. Tous les phénomènes dans les diélectriques soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du diélectrique. Tout mouvement de porteurs de charge induit des pertes soit une absorption non nulle.

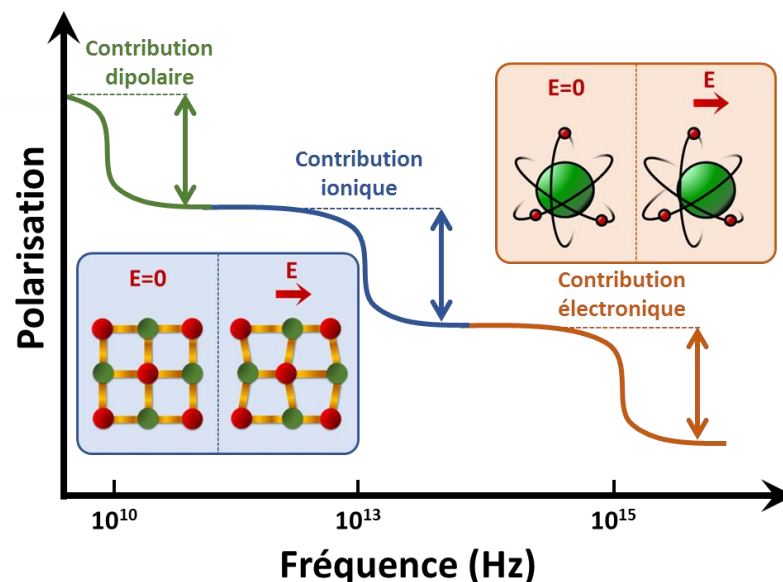


Figure 1-2: Représentation schématisée des contributions impliquées dans la polarisation totale d'un solide soumis à un champ électromagnétique dans la gamme infrarouge (de 10^{12} à $4,3 \cdot 10^{14}$ Hz).

La transparence liée aux composants du milieu est fonction de la longueur d'onde de la radiation considérée. L'intervalle en longueur d'onde au sein duquel l'absorption du matériau amorphe présente un minima est appelé fenêtre de transmission ou transparence. Cette gamme est limitée aux basses longueurs d'onde par l'absorption fondamentale électronique du réseau et aux hautes longueurs d'onde par la vibration du verre et de ses constituants. L'absorption n'est pas nulle dans cette fenêtre de transparence et des pertes de propagation sont mesurées par exemple dues aux réflexions de Fresnel, réflexions sur les défauts et les impuretés, d'autant plus importantes que l'indice de réfraction du verre est élevé.

1.2.2.2. Bande interdite et transmission aux basses longueurs d'onde

Le concept de bande interdite électronique ou « gap » est apparenté à la théorie des bandes formulée pour les matériaux cristallins. Ce modèle répartit les électrons à l'intérieur du solide au sein de niveaux d'énergie. Le dernier niveau d'énergie complet dont les électrons ne contribuent pas à la conduction électrique est appelé bande de valence. Par opposition, le niveau suivant (vide ou

partiellement rempli) est appelé bande de conduction. Dans le cas de matériaux diélectriques, ces deux niveaux d'énergie sont séparés par une gamme d'énergies non permises appelée bande interdite. Le désordre de la phase amorphe induit des irrégularités dans la structure de bande avec notamment des états électroniques apparaissant dans la bande interdite. La **Figure 1-3** illustre l'impact des défauts présents dans la phase amorphe sur la densité d'états électroniques du matériau.

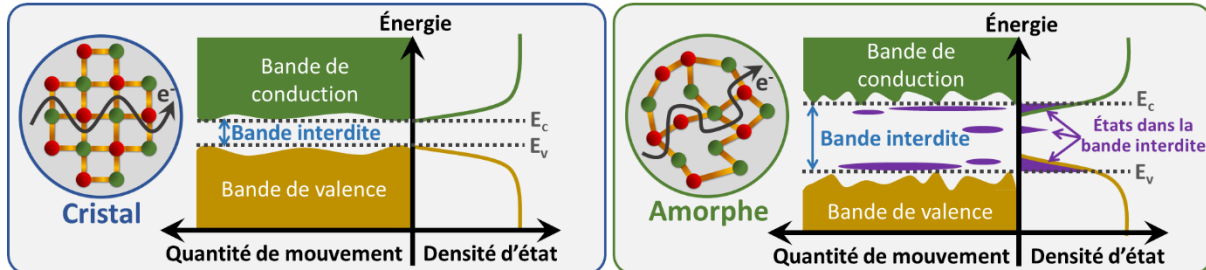


Figure 1-3: Représentations schématiques de la bande interdite électronique dans un matériau semi-conducteur cristallin sans défaut (à gauche) et amorphe (à droite) liant organisation atomique, modèle de structure de bandes et densité d'états électroniques^[25]. Les grandeurs E_v et E_c correspondent respectivement au maximum d'énergie de la bande de valence et au minimum d'énergie de celle de conduction. Dans le cas d'un solide amorphe, les nombreux défauts de structures créent des états d'énergie entre ces deux valeurs.

L'absorption fondamentale du réseau correspond à l'interaction d'un photon de la radiation incidente avec les électrons de la structure amorphe. Elle a lieu lorsque l'énergie du photon incident est suffisante pour faire passer un électron du maximum d'énergie de la bande de valence au minimum d'énergie de celle de conduction. Ces extrema d'énergie peuvent varier en fonction de la structure électronique du matériau comme représenté sur la **Figure 1-4**. Si dans l'état structural considéré ces extrema sont alignés, la transition est dite directe et ne fait intervenir qu'un photon. Dans le cas inverse, simultanément du photon, l'intervention d'un phonon (d'énergie de l'ordre de 0,01 à 0,1 eV soit bien inférieure à celle de la bande interdite) est nécessaire afin de fournir la quantité de mouvement nécessaire pour permettre à l'électron de transiter vers la bande de conduction, la transition est moins probable et appelée indirecte.

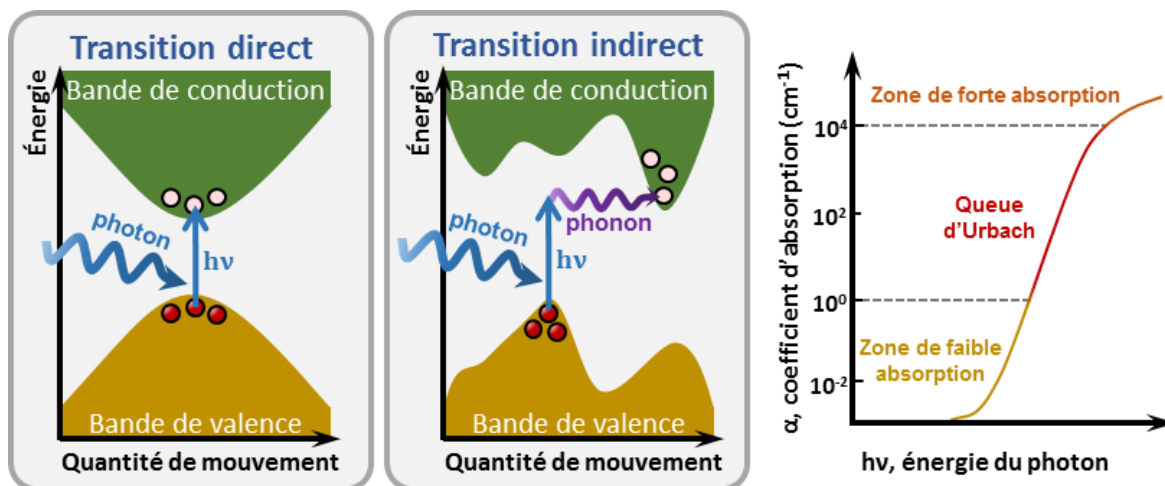


Figure 1-4: Représentations schématiques de transition optique directe et indirecte et graphique de la dépendance en fonction de l'énergie du photon de l'absorption de ce dernier par le réseau atomique pour un semi-conducteur amorphe^[24].

La valeur en énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur peut être obtenue optiquement en analysant la limite aux basses longueurs d'onde de la fenêtre de transparence. Les matériaux amorphes présentent une limite d'absorption moins nette que leurs homologues cristallins. Leur absorption suit pour partie une décroissance exponentielle appelée absorption d'Urbach dont l'omniprésence au sein des matrices amorphes est encore mal expliquée^[27]. Des pertes optiques supplémentaires sont

rapportées dans les semi-conducteurs appelées absorptions des porteurs libres. Elles sont attribuées à l'absorption par les charges électroniques libres au sein d'une même bande d'énergie.

Dans les verres de chalcogénures, l'absorption peut être modifiée sous illumination. Exposés à des radiations d'énergie supérieure à leur énergie de bande interdite, ces matériaux peuvent subir des variations réversibles mais aussi irréversibles de leurs propriétés optiques : augmentations des pertes optiques, décalage de l'absorption fondamentale électronique... La littérature décrit notamment sous irradiation laser avec une énergie proche de l'énergie de bande interdite du matériau, un décalage vers les hautes longueurs d'onde de l'absorption fondamentale jusqu'à une limite de saturation appelé photonoircissement (en anglais *photodarkening*)^[17]. Ces modifications sont attribuées à une oxydation de surface de l'échantillon et des changements structuraux liés à un affaiblissement des liaisons chimiques^[28]. Ainsi dans certains cas, ce phénomène de réduction de la bande interdite peut être inversé en effectuant un recuit de l'amorphe. Le changement contraire (décalage vers les basses longueurs d'onde de la même limite d'absorption) nommé photoblanchiment (*photobleaching*) est un processus plus lent observé également^[29]. Certaines compositions subissent aussi une importante contraction et/ou expansion volumique sous illumination. Des comportements semblables apparaissent sous sollicitations électriques. Ces phénomènes dénotent la susceptibilité au champ électromagnétique de la structure métastable des chalcogénures amorphes.

1.2.2.3. Absorption multi-phonon aux grandes longueurs d'onde

Toute liaison chimique vibre à une fréquence propre dépendant des atomes qu'elle lie mais également des atomes voisins. Lorsque cette liaison est un dipôle et qu'elle rencontre un photon d'énergie correspondant à sa fréquence de vibration, il y a interaction et il est absorbé sous forme d'un phonon. Dans un matériau, cette absorption d'un phonon simple est précédée à de plus basses longueurs d'onde par l'absorption multi-phonon moins intense correspondant à la conversion d'un photon d'énergie plus élevée en plusieurs phonons d'énergies égales à celles des liaisons du réseau (voir exemple de la silice sur la **Figure 1-5**). Contrairement à l'absorption résultant en un phonon, l'absorption multi-phonon concerne aussi les liaisons homopolaires entre éléments chimiques identiques et donc les matériaux mono-élémentaires. L'absorption d'un photon à la fréquence propre de la liaison implique que la moindre impureté polaire contenue dans le matériau est à l'origine d'une bande d'absorption qui lui est caractéristique. En se basant sur ce principe, mesurer la transparence d'un milieu permet d'évaluer la quantité d'une impureté pour peu que sa vibration caractéristique ait une longueur d'onde comprise dans la fenêtre de transparence du milieu. À noter que plus un matériau est composé d'atomes de masses élevées dont les liaisons chimiques vibrent avec une fréquence faible, plus sa fenêtre de transmission est étendue vers les hautes longueurs d'onde. Ainsi, avec leur énergie de phonon faible comparée à celles des autres matrices vitreuses (oxydes, nitrures,...), les chalcogénures amorphes offrent des gammes étendues de transparence.

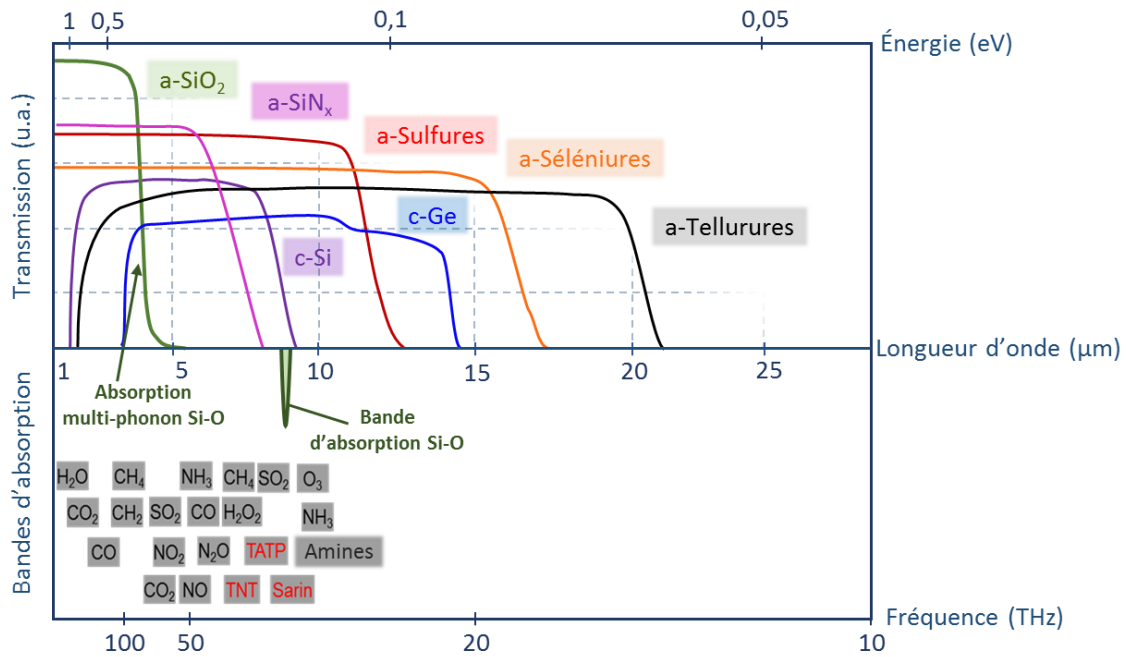


Figure 1-5: Représentation schématique des gammes de transparence des principaux matériaux de la micro-photoniques ainsi que de la longueur d'onde d'absorption de composés chimiques. Le cas de la silice et ses bandes d'absorptions caractéristiques est détaillé en vert^{[1][30][31]}.

La **Figure 1-5** montre les gammes de transparence des principaux matériaux utilisés en optique/photonique dans le MIR. Les composés SiO₂ et SiN_x présentent des pertes de propagation faibles dans le visible et le proche infrarouge mais une polarisabilité faible aussi. A l'inverse, les films SiGe_x cristallins ont des indices de réfraction élevés pour une transparence du proche infrarouge au moyen infrarouge^[5]. Les amorphes composés des éléments chalcogènes soufre, sélénium et tellure présentent une large gamme de transparence modulable du visible au moyen infrarouge en fonction de leur composition. Cette diversité de gammes de transparence permet d'envisager l'ingénierie de matériaux chalcogénures adaptés à la spectroscopie de nombreux composés chimiques dans l'infrarouge. Les rejets atmosphériques industriels sont par exemple composés de nombreux oxydes soufrés, carbonés ou nitrurés (SO₂, CO, CO₂, NO, NO₂, CH₄,...) dont la mesure est ainsi essentielle pour des applications dans le domaine de l'environnement^[2]. Autre application de matériaux transparents dans le MIR, la détection simultanée de composés toxiques ou explosifs (TNT, gaz sarin...) est un atout dans le domaine de la sûreté^[3].

La transparence d'un amorphe est fonction de l'énergie de sa bande interdite et de son absorption multi-phonon, deux paramètres dépendant de sa composition. Les défauts structuraux et les impuretés doivent être contrôlés pour limiter les pertes optiques. Cette vigilance concerne aussi bien les sources de pertes optiques intrinsèques au matériau que celles apportées par les procédés technologiques impliqués dans son intégration en dispositif.

1.3. Matériaux chalcogénures et optique non-linéaire

L'atténuation du signal due aux pertes optiques est une limitation majeure dans les dispositifs optiques. Mise à part la transparence du matériau évoquée précédemment (voir **Partie 1.2.2**), plusieurs phénomènes linéaires et non linéaires peuvent être à l'origine de pertes de propagation.

1.3.1. Concepts d'optique non-linéaire guidée

1.3.1.1. Notions d'optique guidée

Les phénomènes optiques en laboratoire sont beaucoup étudiés en espace libre par commodité. Néanmoins, la transmission d'ondes électromagnétiques en milieu fermé est avantageuse en dispositif pour protéger l'information de perturbations extérieures (atténuation par l'atmosphère mais aussi brouillage et vol de données).

1.3.1.1.1. Structures optiques guidantes

Le milieu fini le plus répandu est la fibre optique dont la propriété principale est des faibles pertes linéiques pour une propagation du signal sur une longue distance. La section circulaire d'une fibre à saut d'indice est composée de plusieurs milieux concentriques : un cœur central où se propage l'onde entouré par une première gaine d'indice de réfraction inférieur responsable du confinement de la lumière. Généralement, une seconde gaine est présente à l'extérieur pour assurer les propriétés mécaniques et la protection de l'ensemble. Cette architecture peut être reproduite sous forme de guide planaire. Dans cette configuration, le signal est confiné verticalement dans une couche mince placée entre un substrat et un superstrat jouant le rôle de la gaine. Afin de limiter la propagation de la lumière à une direction, le plan moyen peut être structuré pour former un guide d'onde canalisé comme illustré sur la **Figure 1-6**. Deux types de ces structures sont principalement rapportées dans la littérature : le guide ruban (ou *strip* en anglais) de section rectangulaire et le guide en arête (ou *rib*) superposition d'un guide planaire et d'un guide ruban (voir **Figure 1-7**). L'étude des guides d'onde canalisés s'est démocratisée avec le développement de l'optique intégrée.

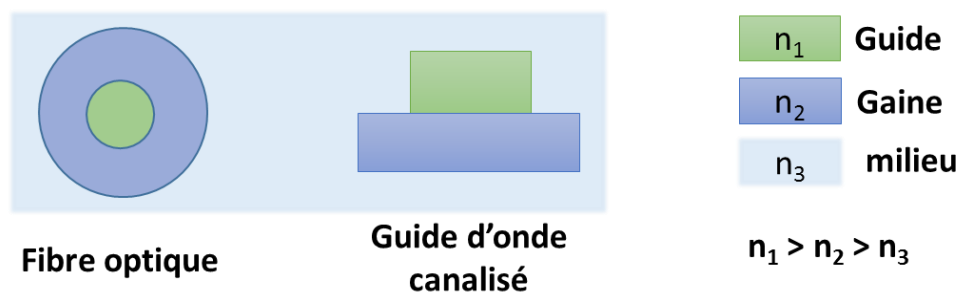


Figure 1-6: Représentation schématique d'une coupe transversale d'une fibre optique et d'un guide d'onde canalisé.

L'élaboration de composants optiques intégrés permet d'envisager la miniaturisation de nombreuses fonctions actives et passives et leur regroupement au sein de dispositifs de faible encombrement. Ces dispositifs ne nécessitent pas d'aligner des éléments optiques indépendants et présentent un faible coût de production. Ces avantages permettent d'envisager leur généralisation au sein d'objets mobiles. Compte tenu de la réduction des distances optiques à parcourir, ces dispositifs intégrés tolèrent des pertes de propagation supérieures à leurs homologues fibrés. Dans le but de faire coexister guides fibrés et intégrés, des structures optiques sont développées permettant d'injecter et collecter la lumière. Des réseaux de diffractions appelés communément « coupleurs » réalisent cette fonction avec des taux de couplage très compétitifs (quelques dB par réseau)^[32]. Ces éléments permettent notamment de réaliser l'analyse déportée de composants intégrés.

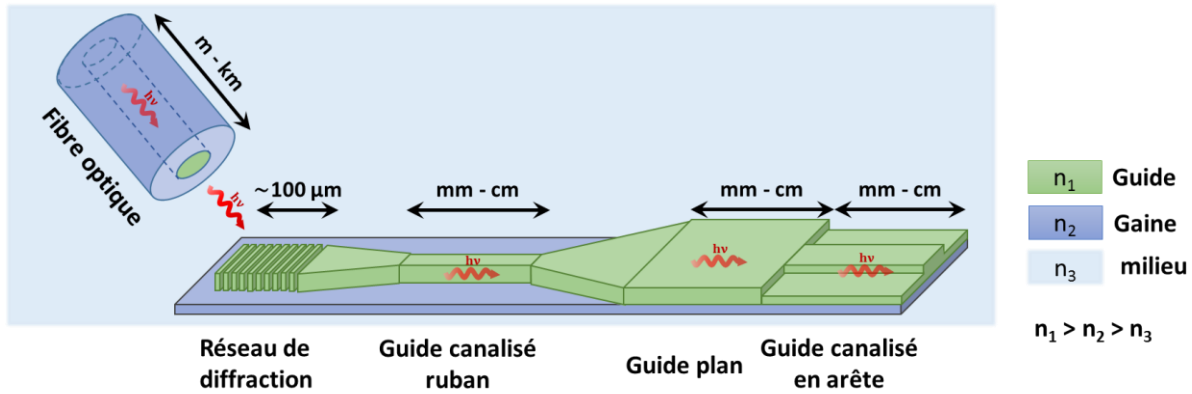


Figure 1-7: Représentations schématiques de plusieurs types de guides d'onde fibrés et intégrés.

À l'intérieur de ces chemins optiques, la propagation de la lumière est contrôlée par l'optimisation des constantes diélectriques des matériaux impliqués.

1.3.1.1.2. Propagation de la lumière en guide d'onde canalisé

L'optique géométrique permet de décrire en première approximation la propagation d'un flux lumineux en se basant sur les lois de Snell-Descartes. Le guidage optique est assuré par la réflexion totale de l'onde électromagnétique sur l'interface entre le milieu guidant et celui environnant. Cette réflexion se produit à partir d'un angle critique d'incidence du rayon lumineux sur l'interface qui est fonction de la différence d'indices de réfraction des deux milieux diélectriques. À noter qu'il est également possible d'obtenir cette réflexion par un gradient d'indice de réfraction suivant la section du guide. La condition sur l'angle critique implique l'existence d'un nombre fini de solutions appelées modes guidés. La quantité de modes augmente avec la différence d'indice et la section du guide. Les guides monomodaux ayant une unique solution, appelée mode fondamental se distinguent des guides multimodaux où plusieurs modes coexistent. Cette approche géométrique n'est exacte que pour une dimension de structures optiques grande devant la longueur d'onde ce qui n'est pas le cas dans les dispositifs intégrés pour lesquels l'approche ondulatoire est plus adaptée.

L'optique ondulatoire à travers les équations de Maxwell permet de résoudre plus justement la propagation de signaux électromagnétiques pour de petites sections de guides d'onde. Dans cette approche, une onde électromagnétique est définie comme la variation périodique d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaire entre eux et à leur direction de propagation. Elle est caractérisée par plusieurs grandeurs représentées sur la **Figure 1-8** :

- Sa direction : le vecteur d'onde qui définit son sens de propagation ;
- Sa longueur d'onde : c'est la période spatiale de l'onde ;
- Sa vitesse : elle est maximale dans le vide et dépend du milieu suivant un coefficient, l'indice de réfraction ; elle est liée à la longueur d'onde et au vecteur d'onde ;
- Son intensité : c'est la puissance par unité de surface transmise par l'onde ; elle dépend de l'amplitude de l'onde ;
- Et sa polarisation : elle correspond à la rotation des champs électriques et magnétiques autour de l'axe de propagation.

À partir de cette définition, un flux lumineux peut être décrit comme un train d'ondes électromagnétiques. Ces ondes peuvent être synchrones ou décalées temporellement. La phase est la grandeur qui caractérise ce décalage temporel. Une onde est qualifiée de cohérente temporellement (respectivement spatialement) lorsque son champ électrique peut être décrit en tous points temporels (respectivement de l'espace) par une même relation dépend de la phase.

Avec l'approche ondulatoire, chaque mode guidé se décompose en deux solutions de polarisations orthogonales et invariantes le long de l'axe de propagation. Ces modes appelés transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) présentent respectivement un champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan du substrat. À chacune de ces solutions correspond un indice de réfraction

effectif, et donc une célérité effective de l'énergie nommée vitesse de groupe v_g , compris entre ceux du guide et ceux du/des milieux environnants. Elles admettent également une section de guide minimale pour exister, caractérisée par une épaisseur de coupure dans les guides d'onde plans.

L'indice de réfraction du matériau varie avec la longueur d'onde induisant une dispersion de la vitesse de groupe (GVD de l'anglais *group velocity dispersion* en fs^2/m). Cette grandeur caractérise la dispersion chromatique et peut être reliée par la vitesse de la lumière dans le vide et la longueur d'onde au carré au paramètre de dispersion utilisé pour caractériser les fibres optiques exprimé en $\text{ps}/(\text{nm.km})$. La dispersion de la vitesse de groupe et le paramètre de dispersion (de signes opposés) peuvent prendre une valeur nulle à une longueur d'onde de dispersion zéro (ZDW pour *zero dispersive wavelength*). Varier les caractéristiques notamment morphologiques du guide d'onde permet de modifier cette ZDW.

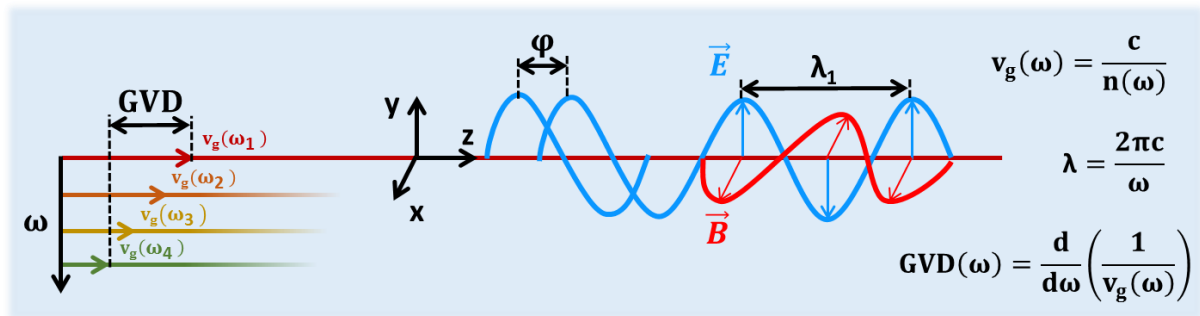


Figure 1-8: Représentation schématique de la propagation de la lumière dans un milieu d'indice de réfraction donné n . Les caractéristiques principales d'une onde électromagnétique sont décrites dont sa vitesse de groupe v_g , sa pulsation ω , sa longueur d'onde λ et sa phase ϕ . Les grandeurs c , $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont respectivement la vitesse de la lumière dans le vide, le champ électrique et le champ magnétique. Les équations permettant le calcul de la dispersion de vitesse de groupe GVD sont également indiquées.

Dans le cas de guides d'onde avec de très petites sections, le mode optique est grandement délocalisé par rapport au centre du guide et s'étale sur les milieux voisins. La profondeur de pénétration de ce champ évanescent dans les milieux environnants est fonction de la longueur d'onde et du contraste d'indice de réfraction. Le mode guidé peut ainsi être impacté par les interfaces et l'absorption de la gaine, sources potentielles de pertes optiques.

1.3.1.1.3. Pertes électromagnétiques

En plus des pertes intrinsèques évoquées dans la **Partie 1.2.2**, d'autres pertes liées à la géométrie du guide d'onde et son environnement peuvent être listées. Les procédés de fabrication de guides intégrés peuvent créer des rugosités aux interfaces qui induisent des pertes optiques. Ces pertes de propagation par rugosité sont d'autant plus importantes que la différence d'indice entre les deux milieux de part et d'autre de l'interface est élevée. En développant des configurations où l'onde est fortement confinée (dimensions du guide d'onde petites par rapport à la longueur d'onde), le mode est localisé aux interfaces (voir **Figure 1-9**), le champ évanescent et la sensibilité à la qualité du guide fabriqué augmentent. Avec sa répartition du champ central, le mode fondamental est le moins impacté par ces pertes optiques d'interface.

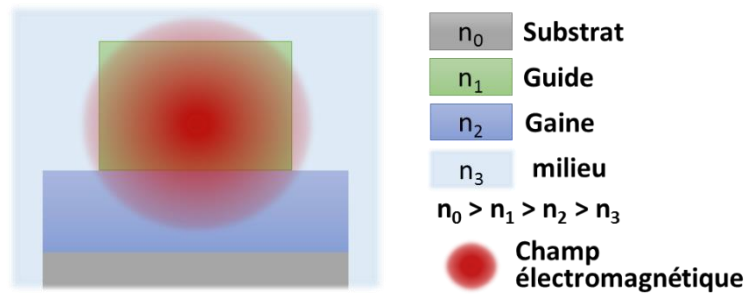


Figure 1-9: Représentation schématique de la répartition du champ électromagnétique du mode fondamental dans la section d'un guide d'onde.

Le substrat le plus répandu en photonique et optique intégrée est le silicium monocristallin dont l'indice de réfraction est élevé. Une couche mince avec un bas indice de réfraction, généralement de la silice, est intercalée pour confiner la lumière entre le guide et le substrat ; si ce film ne remplit pas suffisamment son rôle (épaisseur trop fine pour la différence d'indice de réfraction) des pertes de propagation par couplage avec le substrat Si peuvent apparaître (voir **Figure 1-10**).

Concernant la géométrie, dans le cas où le guide canalisé suit un chemin non-rectiligne des pertes supplémentaires se forment à l'entrée, à la sortie et dans les zones courbées. Ces phénomènes dans un guide incurvé s'expliquent par la présence d'un gradient latéral de vitesse de l'onde qui varie suivant son rayon de courbure. Ce gradient admet pour valeur maximum la vitesse de propagation dans le milieu environnant : au-delà l'intensité fuit en dehors du guide et des pertes par courbure apparaissent. À noter que plus l'indice effectif du mode est élevé, plus la valeur limite est difficile à obtenir donc moins le mode correspondant sera impacté. Comme l'indice effectif du mode est modifié, l'efficacité de couplage avec la partie rectiligne du guide ne sera pas totale et des pertes de transition en sortie de guide incurvé se forment.

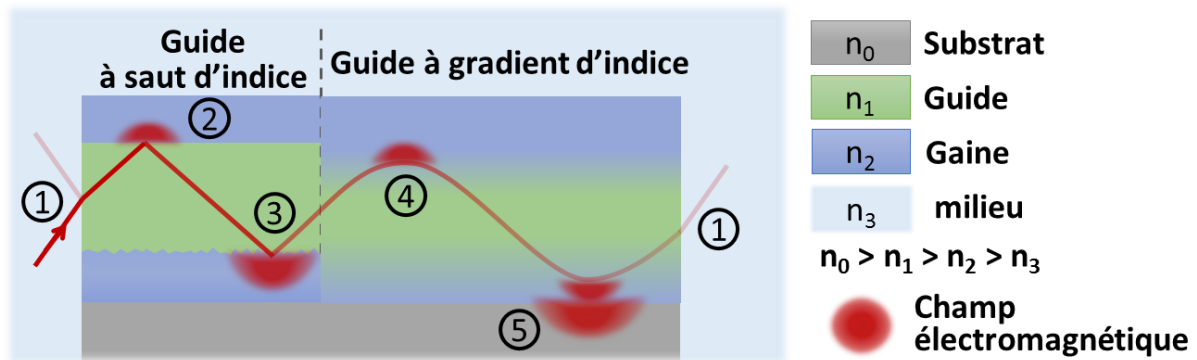


Figure 1-10: Propagation d'une radiation dans un guide d'onde avec réfraction (1) et réflexion (2) à une interface plane, réflexion à une interface rugueuse (3), réflexion dans le cas d'un gradient d'indice (4) et couplage avec le substrat (5).

Des phénomènes d'absorption supplémentaires peuvent se manifester lorsque l'intensité lumineuse est suffisamment importante pour induire des processus non-linéaires.

1.3.1.2. Non-linéarités optiques du 3^{ème} ordre

1.3.1.2.1. Polarizabilité en régime non-linéaire

L'un des paramètres clés pour appréhender l'interaction onde électromagnétique - matière est la polarisabilité. Cette caractéristique du matériau décrit la propension pour un champ électromagnétique externe à induire la formation d'un dipôle. Cette grandeur correspond donc à une différence de polarisation par rapport à un état initial indépendante des charges formelles de chaque particule. Elle peut être appréhendée en utilisant la notion de charge effective de Born (Z^*) qui dépend

à la fois de la polarisabilité électronique (correspondant à la formation d'une polarité électronique décrite dans la **Partie 1.2.2.1**) et du déplacement des ions^[33]. Ce concept prend en compte l'impact du mouvement des ions proches sur le barycentre du nuage électronique. En conséquence, la charge effective de Born est comparable à la polarisabilité globale du système constitué de l'ion et son nuage électronique. La polarisabilité électronique macroscopique peut être apparentée à la somme des charges effectives de Born et se manifeste notamment par une variation de l'indice de réfraction du matériau.

La polarisabilité est corrélée à l'intensité du champ optique par une grandeur complexe, la susceptibilité électronique χ . L'évolution de la polarisabilité en fonction de la puissance optique n'est pas linéaire et peut être écrite, en admettant que sa réponse soit instantanée, comme une série entière dont les coefficients sont les susceptibilités d'ordres associés. La susceptibilité de premier ordre est liée à l'indice de réfraction linéaire n_0 et le coefficient d'extinction k qui donne l'absorption linéaire α (voir **Figure 1-11**). Les ordres plus élevés représentent la composante non-linéaire de la polarisabilité et correspondent à des processus à plusieurs photons. Pour que ces interactions non-linéaires se produisent de façon non négligeable, une puissance optique élevée est requise. Un temps de vie virtuel est défini correspondant à la durée maximale durant lequel les photons peuvent accomplir cette séquence de transitions. Plus la susceptibilité non-linéaire est importante, plus ce temps de vie est élevé et plus la probabilité d'interaction est importante : plus le milieu est non-linéaire.

$$\vec{P}(E) = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E} + \underbrace{\chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots}_{\text{Contributions non linéaires}} \right) \quad \text{avec } \chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$$

$\sqrt{1 + \chi^{(1)}} = n_0 + ik \rightarrow \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$

Figure 1-11: Contributions linéaires et non-linéaires de la polarisabilité^{[27][34]}. ϵ_0 est la permittivité de la lumière dans le vide.

Seuls les ordres impairs existent dans tous les matériaux. Les non-linéarités d'ordres paires s'annulent dans les matériaux centro-symétriques pour lesquels des susceptibilités d'ordres impairs plus importantes sont alors mesurées. De par leur isotropie et sauf traitements particuliers, les matériaux amorphes sont à l'origine uniquement de processus non-linéaires d'ordres impairs. La probabilité d'occurrence et l'intensité des contributions diminuant avec l'ordre de grandeur, uniquement les phénomènes d'ordre un et trois sont considérés dans ce travail.

1.3.1.2.2. Processus multi-photons

Tout comme les processus optiques linéaires, les réponses non-linéaires du matériau font appel au déplacement de charges et peuvent être classées selon la nature des particules impliquées.

1.3.1.2.2.a. Phénomènes dépendant de la polarisation ionique

Ces processus impliquent des déplacements d'ions relativement lents et ne s'établissent que pour des périodes supérieurs à 100 fs. La diffusion Raman peut être décrite comme l'interaction entre une onde électromagnétique provenant de l'environnement et une onde vibrationnelle mettant en mouvement les atomes du milieu. Au cours de ce phénomène inélastique, le photon incident est absorbé, une infime partie de son énergie est convertie en énergie vibrationnelle tandis que le reste est réémis sous forme d'un nouveau photon. Cette diffusion Raman Stokes est considérée comme un processus à deux photons : le photon incident et celui réémis d'énergie inférieure. Cependant, l'intensité du signal Raman varie linéairement avec la puissance du laser de pompe comme un processus optique linéaire. Le phénomène inverse est possible bien que moins probable et s'appelle la diffusion Raman anti-Stokes, au cours de laquelle de l'énergie est ajoutée par le réseau à un premier photon absorbé pour induire l'émission d'un photon plus énergétique.

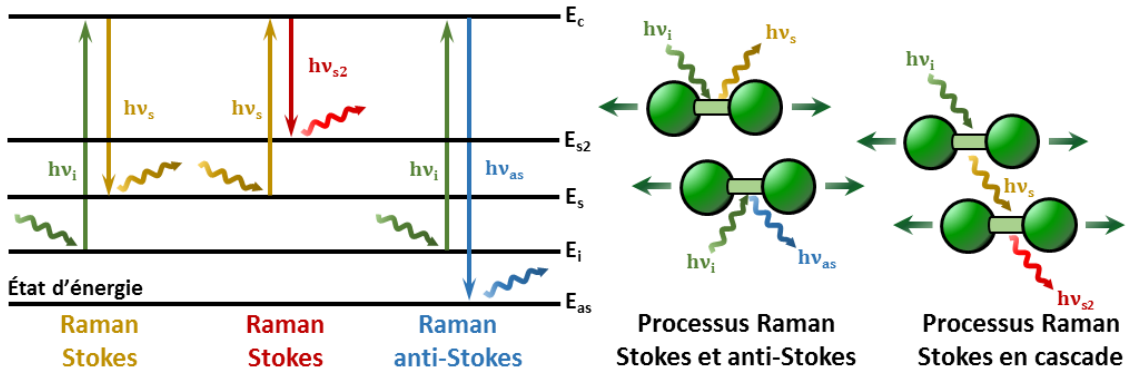


Figure 1-12: Représentations schématiques de processus Raman Stokes et anti-Stokes sous forme de niveau d'énergie (à gauche) et d'interaction avec un mode vibrationnel d'une liaison chimique (à droite)^[34]. Avec E_i le niveau d'énergie initial (maximum de la bande de valence), E_c le niveau d'énergie minimal de la bande de conduction, E_s le niveau d'énergie final du processus Raman Stokes, E_{s2} le niveau d'énergie final du processus Raman Stokes d'une seconde diffusion Raman Stokes et E_{as} le niveau d'énergie final du processus Raman anti-Stokes tels que $E_{as} < E_i < E_s < E_{s2} < E_c$. L'énergie du photon absorbé ou émis à chaque transition est égale à $h\nu_x$ avec h la constante de Planck et ν_x la fréquence telle que $h\nu_x$ corresponde à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie E_x et le minimum de la bande de conduction (E_c).

En utilisant une source suffisamment intense, une seconde diffusion Raman Stokes peut être induite à partir des photons réémis par une première. Le photon issu de chaque itération de cette génération Raman en cascade est un peu moins énergétique que le précédent.

1.3.1.2.2.b. Phénomènes liés à la polarisation électronique

Les effets Stark représentés sur la **Figure 1-13** sont assimilés à un cas particulier du processus Raman pour lequel le photon réémis a la même énergie que celui incident. Dans ces phénomènes, le photon incident a une énergie légèrement inférieure à la différence entre deux niveaux d'énergie du système. Ces processus correspondent à une excitation non résonnante du système qui augmente la différence d'énergie entre les états électroniques proches notamment autour de la bande interdite. L'effet Stark linéaire perturbe le niveau d'énergie de la bande de valence tandis que l'effet Stark quadratique modifie le niveau d'énergie correspondant à la bande de conduction. Ces phénomènes entraînent un décalage de l'absorption vers les hautes énergies pendant la durée de l'excitation^[35]. Au contraire des effets Raman, ces processus sont considérés comme instantanés et correspondent à une perturbation uniquement électronique.

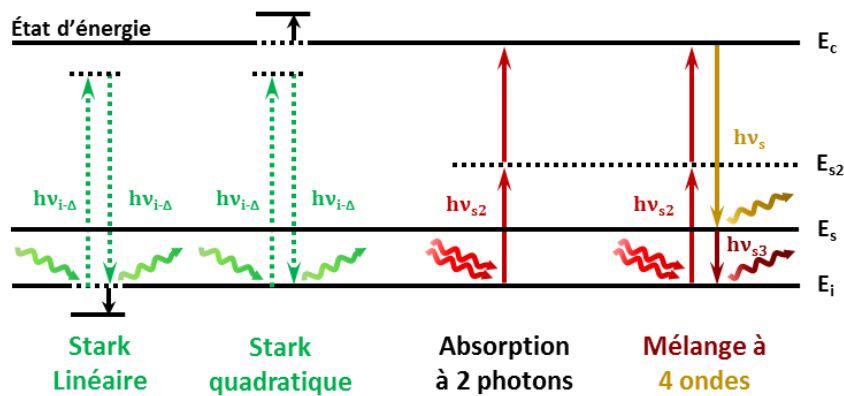


Figure 1-13: Représentations schématiques des processus Stark linéaire et quadratique ainsi que de l'absorption à deux photons et le mélange à 4 ondes sous forme de niveaux d'énergie. Avec E_i le niveau d'énergie initial (maximum de la bande de valence), E_c le niveau d'énergie minimal de la bande de conduction, E_s , E_{s2} et E_{s3} trois niveaux d'énergie tels que $E_i < E_s < E_{s2} < E_{s3} < E_c$. L'énergie du photon absorbé ou émis à chaque transition est égale à $h\nu_x$ avec h la constante de Planck et ν_x la fréquence telle que $h\nu_x$ corresponde à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie E_x et le minimum de la bande de conduction (E_c).

La partie imaginaire de la susceptibilité du 3^{ème} ordre a une incidence uniquement sur la phase de l'onde et induit une dispersion non-linéaire. Elle est à l'origine d'une absorption supplémentaire à travers l'excitation d'un électron à partir de deux photons communément appelée absorption à deux photons (TPA pour *two photons absorption*). Elle intervient pour des fréquences comprises dans la fenêtre de transparence du milieu, à partir d'énergies égales à la moitié de l'énergie de bande interdite. La TPA se produit également avec une moindre probabilité pour des énergies plus basses dans les matériaux amorphes dû aux états électroniques situés dans la bande interdite. C'est un processus pénalisant qui ajoute une contrainte supplémentaire dans les applications utilisant des phénomènes non-linéaires d'ordre 3.

L'ensemble des processus optiques issus de la réponse non-linéaire du 3^{ème} ordre du nuage électronique sont regroupés sous la dénomination d'effets Kerr. Ces phénomènes sont liés à la variation de l'indice de réfraction avec l'intensité du champ optique par l'indice non-linéaire Kerr, n_2 . Un indice de réfraction effectif n_{eff} variant avec la longueur d'onde et l'intensité lumineuse est défini (de formule indiquée sur la **Figure 1-14**). Les principales conséquences de cette réponse non-linéaire sont:

- Un gradient d'indice de réfraction apparaît en fonction du profil d'intensité du flux lumineux ;
- Le principe de superposition est invalidé : les ondes se propageant simultanément interagissent les unes avec les autres.

Ces répercussions sont à l'origine de plusieurs propriétés très étudiées en optique non-linéaire. Compte tenu du profil d'intensité généralement gaussien des sources optiques et suivant le signe de l'indice Kerr, le flux lumineux pourra être focalisé ou défocalisé au cours de la propagation : c'est le phénomène d'auto-focalisation non-linéaire. Cette même source optique n'étant jamais parfaitement stable, le flux lumineux varie en intensité avec le temps. La vitesse de l'onde étant fonction de l'indice non-linéaire, les maxima et minima d'intensité présentent des phases différentes aboutissant après propagation à la formation de trains de pulses par auto-modulation de phase comme illustré sur la **Figure 1-14**.

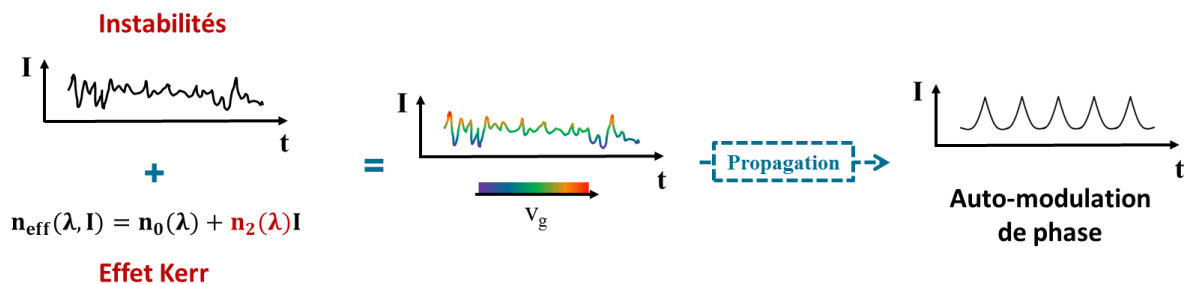


Figure 1-14: Représentation schématique des processus aboutissant à l'auto-modulation de phase.

L'interaction d'ondes entre elles provoquent la génération de nouvelles résonances de fréquences proches suivant le processus du mélange à 4 ondes. Il est possible d'induire l'amplification des signaux de départ (voir **Figure 1-15**) lorsque les ondes sont en phase. Cette condition d'accord de phase ne peut être satisfaite que pour une dispersion de vitesse de groupe GVD nulle.

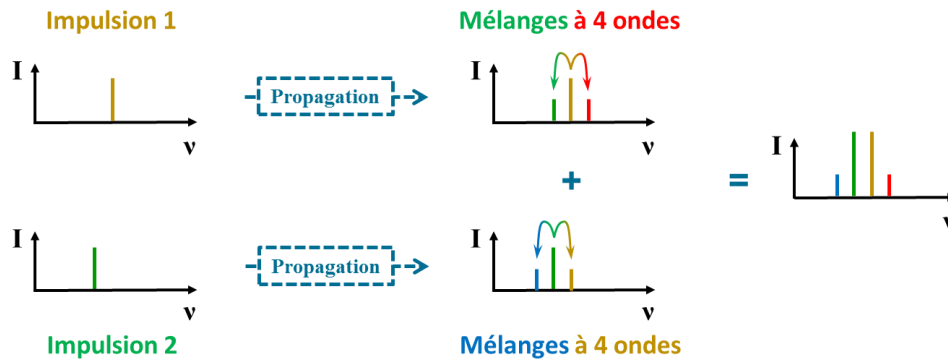


Figure 1-15: Représentation schématic de l'amplification de signaux par addition de fréquences issues de mélanges à 4 ondes dans les conditions d'accord de phase obtenues à dispersion chromatique nulle.

Ces effets du 3^{ème} ordre peuvent compenser des phénomènes linéaires comme dans le cas des solitons optiques. Ces impulsions particulières présentent l'avantage de conserver leur forme (temporelle et/ou spatiale) au cours de la propagation (cas des solitons fondamentaux) ou de se déformer périodiquement (pour les solitons d'ordre supérieur). Les solitons temporels (respectivement spatiaux) sont créés par la compensation mutuelle de la dispersion linéaire (respectivement la diffraction) et de l'auto-modulation de phase (respectivement l'auto-focalisation) non-linéaire.

1.3.1.3. Exploitation des effets non-linéaires

Compte tenu des intensités optiques considérées, l'optique non-linéaire nécessite l'utilisation de laser comme source lumineuse. À partir de ce flux lumineux cohérent monochromatique, il est possible après propagation dans un milieu non-linéaire d'obtenir des signaux aux caractéristiques spectrales, spatiales et temporelles très éloignées.

1.3.1.3.1. Génération de supercontinuum

Un supercontinuum est un signal présentant une grande largeur spectrale. Son extension de part et d'autres du signal pompe permet de transformer une source monochromatique en un faisceau couvrant une importante gamme de fréquences comme illustré sur la **Figure 1-16**. Cette cascade de phénomènes non-linéaires s'observe en utilisant des lasers impulsionsnels. Sa génération nécessite à la fois des effets Kerr et de la diffusion Raman ; les sources utilisées présentent donc des pulses d'une durée de l'ordre de quelques centaines de fs. La première étape pour obtenir la formation d'un supercontinuum est la création de solitons au voisinage de la dispersion de vitesse de groupe nulle. La diffusion Raman provoque ensuite la fission de ces solitons initiaux en solitons fondamentaux puis leur décalage progressif au cours de la propagation vers les basses fréquences. La seconde évolution spectrale vers les hautes fréquences se produit au moment de la fission et provient de la dispersion temporelle des solitons fondamentaux (voir **Figure 1-16**)^[11].

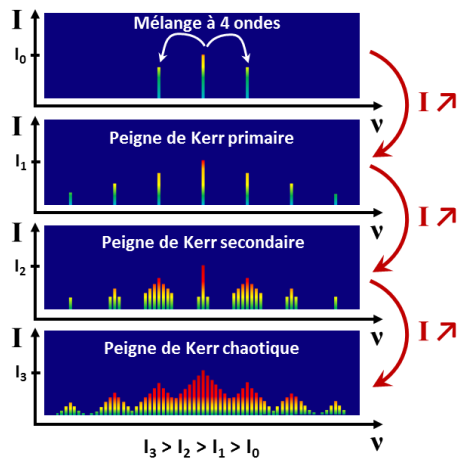
1.3.1.3.2. Peignes de fréquence

Les effets Kerr permettent également d'obtenir des signaux discrets répartis de façon équidistante sur une importante largeur spectrale. Ces trains d'impulsions caractérisés par une grande pureté spectrale et une forte cohérence sont appelés peignes de fréquence Kerr^[36]. Sa génération représentée sur la **Figure 1-16** fait appel au mélange à 4 ondes. Cet effet fait apparaître un premier peigne primaire de part et d'autre du signal de pompe. Puis, à puissance plus élevée, chaque dent devient elle-même la fréquence centrale d'un mélange à 4 ondes menant à la formation d'un peigne secondaire. Enfin, l'augmentation de la puissance une nouvelle fois aboutit à une cascade d'interaction pour former le peigne final appelé peigne de Kerr chaotique^[36].

Contrairement à la génération de supercontinuum, ce processus utilise un laser continu et nécessite des structures optiques particulières pour se former : les résonateurs optiques. Ces dispositifs sont

formés d'une structure circulaire (sphère, disque, anneau...) placée à proximité d'un guide canalisé. Le couplage optique entre ces deux éléments guidants permet la propagation de modes sur la périphérie du résonateur et abouti à la génération d'un peigne de fréquence dans des conditions de pompage spécifiques.

Génération de peigne de fréquence



Génération de supercontinuum

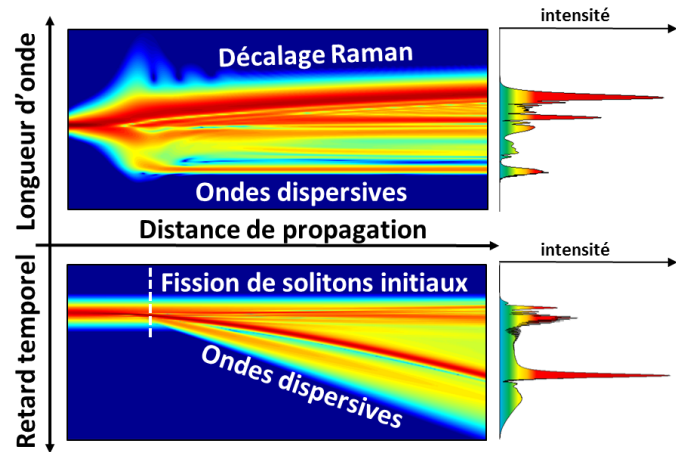


Figure 1-16: Représentations schématiques de la formation de peignes de fréquence et simulation numérique de la génération d'un supercontinuum.

1.3.2. Guides d'onde chalcogénures pour l'optique non linéaire

En fibre optique, le matériau non-linéaire utilisé au centre de la fibre doit à la fois présenter les propriétés optiques, mécaniques et thermiques adaptées à l'application mais aussi être compatible avec les procédés d'élaboration. Cette fabrication commence par la préparation d'un verre par mélange et fusion de ses composants unitaires (généralement des poudres purifiées industrielles) puis trempe thermique du liquide longuement recuit pour assurer une bonne homogénéisation. La réalisation de fibres optiques comportant ensuite une étape d'étirement en température simultanément du cœur et de la gaine de la fibre, les études de fibres en chalcogénures se sont donc intéressées à des compositions présentant une viscosité en fonction de la température idéale et une bonne compatibilité avec le matériau utilisé comme gaine. Les premiers résultats de génération de supercontinuum dans le moyen infrarouge utilisant des chalcogénures ont ainsi été démontrés dans le binaire As_2Se_3 et dans d'autres compositions comprenant de l'arsenic^{[37][38]}. La substitution du sélénium par le tellure permet d'étendre ces élargissements spectraux au-delà de $12\text{ }\mu\text{m}$ ^[30]. Ces composés sont toujours étudiés compte tenu de leurs non-linéarités élevées et leur bonne stabilité apportée par l'arsenic^{[39][40][41][42]}. Cependant, considérant la toxicité avérée de cet élément, il convient de rechercher de nouveaux matériaux en prévision de futures restrictions. Plusieurs travaux ont montré des élargissements spectraux conséquents en alliant des éléments chalcogènes avec de l'antimoine en substitution à l'arsenic^{[43][44][45][46]}. Cet élément trivalent comme l'arsenic présente l'avantage de former moins facilement des composants volatiles nocifs pour des propriétés similaires. Des générations de supercontinuum très étendus ont pu être démontrées en réalisant des cavités au sein de ces fibres pour en maximiser les effets non-linéaires^[47]. Toutefois, la substitution de l'arsenic par l'antimoine réduit le domaine de formation de verre des composés^[17]. Ce désavantage impacte peu les films élaborés par phase vapeur dont le domaine de dépôt sous forme amorphe est plus étendu. En complément de la réduction de la taille du dispositif, la réalisation de structures guidantes intégrées facilite l'ingénierie de dispersions de vitesse de groupe en la limitant aux seuls dimensionnements en épaisseur et largeur du guide d'onde canalisé.

Bien que le germanium soit le semi-conducteur ayant permis la fabrication du premier transistor, il a été supplanté comme matériau phare de la micro-électronique par le silicium. Cela s'explique notamment par l'abondance de ce dernier mais aussi par la meilleure qualité de la silice

comme couche naturelle de passivation comparée aux oxydes solubles formés par le germanium^[48]. L'essor des applications dans le MIR provoque une nouvelle hausse de l'intérêt pour le germanium compte tenu de son absorption multi-phonons aux relativement grandes longueurs d'onde dans le MIR^[31]. L'amélioration des procédés de fabrication permet de diminuer les pertes de propagation dans ces matériaux et des élargissements spectraux de 3 à 8,5 μm sont présentés dans des guides $\text{Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ cristallin^[49]. Néanmoins, l'utilisation de nouveaux composés est pressentie comme essentielle pour augmenter les performances des dispositifs optiques intégrés sur silicium^{[5][50]}.

De récents résultats démontrent que l'encapsulation de guide $\text{Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ cristallin par un film de $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$ offre de nombreuses possibilités d'ingénierie de dispersions chromatiques^[51]. Toutefois, l'utilisation d'un guide épitaxié complique l'enchaînement des procédés de fabrication justifiant le développement de structures optiques composées principalement de matériaux amorphes. Le germanium seul est moins compétitif en phase amorphe à cause de sa mauvaise stabilité avec notamment une température de cristallisation^[52] de 250°C. Les composés amorphes mêlant germanium et éléments chalcogènes présentent pour la plupart une stabilité supérieure à 250°C et une gamme de transparence plus étendue que le germanium pur. Par ailleurs, les films chalcogénures amorphes sont compatibles avec des applications flexibles (composants souples, écran pliable...)^[53].

La majorité des guides d'onde planaires chalcogénures rapportés dans la littérature sont obtenus par des procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD pour *physical vapor deposition*). Néanmoins, quelques méthodes alternatives ont été publiées dont un procédé de mise en forme par moulage du composé As_2Se_3 à l'état liquide^[54]. Par ailleurs, des travaux précurseurs sur cette thématique ont été réalisés en utilisant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*) pour obtenir des films GeSb_xS_y ^[55] et des guides d'onde GeS_x gravés par faisceau d'ion (IBE pour *ion beam etching*)^[56]. Une étude comparative récente rapporte des structures optiques $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ moins rugueuses par enduction centrifuge (plus connu sous le terme anglais *spin coating*) que par évaporation thermique^[57]. Toutefois, les nombreux résidus organiques formés par cette méthode doivent être éliminés par recuit thermique (décomposition vers 160°C).

Les guides d'onde canalisés réalisés par PVD sont obtenus à partir de cibles de composés massifs évaporées ou pulvérisées. Ces cibles peuvent être des produits commerciaux fabriqués par trempes thermique d'un liquide ou frittage de poudres pures comme les composés AMTIR-1 ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$) et AMTIR-3 (ou IG5, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$). Le produit avec arsenic AMTIR-1 permet de fabriquer des guides ruban par gravure ionique réactive (RIE pour *reactive ion etching*) à base de trifluorométhane (CHF_3) avec de faibles pertes de propagation de 0,3 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1550 nm pour 0,1 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1550 nm en verre massif^[58]. Le même procédé de gravure a été utilisé pour réaliser des guides en arête $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ passivés par de l' Al_2O_3 et encapsulés par de la résine optique (SU8) présentant des pertes de propagation^[59] de 0,4 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1550 nm. Afin d'explorer plus de composition, de nombreuses équipes de recherche réalisent leurs films chalcogénures à partir de leurs propres cibles de dépôt fabriquées par trempe thermique d'un liquide. La **Figure 1-17** regroupe les résultats rapportés dans la littérature en guide d'onde en chalcogénure détaillés par la suite.

Les couches minces GeSb_xSe_y présentent des effets Kerr importants avec notamment un n_2 mesuré de $6,9\cdot 10^{-17} \text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ à 1200 nm pour le composé $\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$ déposé par pulvérisation cathodique magnétron^[60]. Les pertes de propagation en guide ruban élaboré par RIE à base de CHF_3 à partir de ce matériau sont évaluées à 2,5 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 7,7 μm en utilisant comme couche mince inférieur un film de $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ ^[61]. Les guides canalisés GeSb_xSe_y en arête présentent généralement des pertes de propagation de l'ordre de 1 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1550 nm comme rapporté dans le cas de composés $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{S}_{65}$ déposés indifféremment par pulvérisation et évaporation et mise en forme par RIE à base de tétrafluorure de carbone (CF_4)^[62].

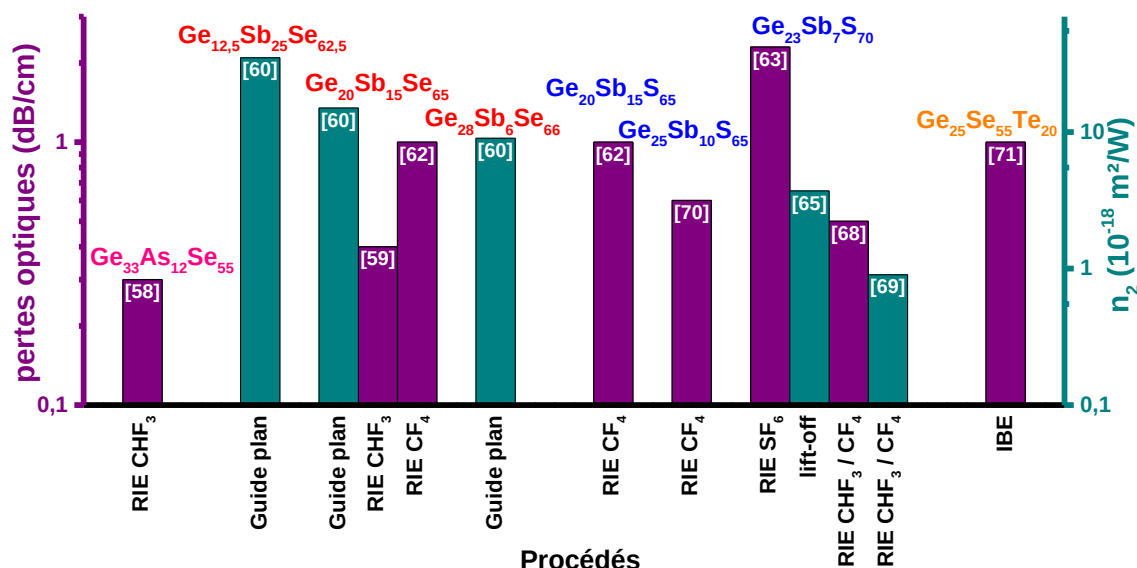


Figure 1-17: Graphique présentant les pertes optiques de propagation (en violet) et indice Kerr (en turquoise) à 1550 (± 30) nm des guides d'onde en chalcogénure de la littérature. Ces résultats sont classés par composition avec les composés contenant de l'arsenic (en rose), les guides d'onde GeSb_xSe_y (en rouge), GeSb_xS_y (en bleu) et GeSe_xTe_y (en orange). Les méthodes de fabrication mises en œuvre pour réaliser ces guides d'onde sont précisées en abscisse.

La première démonstration de capteur optique passif à onde évanescente intégré en chalcogénure a été réalisée à partir d'un guide ruban obtenus par évaporation thermique du composé soufré $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ et mis en forme par RIE à base d'hexafluorure de soufre (SF_6)^[63]. Les pertes de ce guide d'onde sont évaluées à $2,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1550 nm. Des travaux plus récents rapportent une diminution des pertes de propagation (de l'ordre de 3 dB.cm^{-1} contre 4 dB.cm^{-1} à $3 \mu\text{m}$) en procédant par dépôt sur substrat partiellement masqué puis retrait du masque résine par acétone (technique dite de *lift-off*)^[64]. Cette seconde technique ne permet pas d'obtenir des guides rectangulaires mais limite l'exposition des flancs des structures optiques à des environnements réactifs. Ces guides réalisés par *lift-off* présentent des indices de réfraction Kerr évalués à $3,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2.\text{W}^{-1}$ à 1550 nm permettant des élargissements spectraux de plus de 900 nm^[65]. Ces éléments d'optiques ont permis la mesure déportée de méthane^[66] mais aussi en utilisant un détecteur à base de tellurure de plomb (PbTe) intégré^[67]. Des développements récents des procédés RIE à base des composés CHF_3 et CF_4 ont permis de mesurer des pertes de propagation faibles^[68] de $0,5 \text{ dB.cm}^{-1}$ pour un indice de réfraction Kerr de $0,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2.\text{W}^{-1}$ à 1580 nm dans un guide ruban monomode en $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ ^[69]. Ces pertes de propagation sont consistantes avec le travail d'une autre équipe rapportant pour des guides en arête $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fabriqués par RIE à base de CF_4 des valeurs de $0,6$ à $0,9 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1550 nm en fonction de la largeur de guide^[70]. Ces variations démontrent la nécessité de mieux appréhender et maîtriser l'impact des procédés d'élaboration, de mise en forme et d'intégration sur les matériaux chalcogénures.

Une autre piste prometteuse rapportée dans la littérature est le remplacement de l'antimoine par le tellure. La fabrication de guides ruban de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ par IBE sur un film de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ tous deux déposés par co-évaporation permet d'obtenir des pertes de l'ordre de 1 dB.cm^{-1} à 1550 nm^[71]. Par ailleurs, la variation de la largeur de guides en arête $\text{Ge}_{18}\text{Te}_{82}$ obtenus par RIE à base de CHF_3 et O_2 d'un film déposé par co-évaporation de composés purs sur une couche mince de $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$ offre des gammes de transparence de 6 à 11 μm et de 10 à 20 μm ^[71].

La majorité des mesures de faibles pertes de propagation rapportées dans la littérature sont obtenues par caractérisation de guides ruban multimodes ou/et guide en arête. Ces pertes augmentent avec la réduction de la largeur des guides^{[59][70]} ce qui limite notamment l'ingénierie de dispersion chromatique. Les précédentes études sur cette thématique ont démontré les performances intrinsèques linéaires et non linéaires de plusieurs familles de chalcogénures en film mince. Néanmoins, les propriétés des structures guidantes dans leur ensemble sont entravées par la maîtrise actuelle des procédés de fabrication.

1.4. Problématiques et objectifs du travail de thèse

Les composés chalcogénures déposés sous forme de films minces sont connus pour présenter une structure amorphe différente de celle de leurs homologues que sont les verres massifs^{[62][72]}. Dans le cas des verres et d'amorphes obtenus par trempe thermique, la chute brutale de mobilité des atomes les fige dans l'état parfaitement désordonné du liquide. À l'inverse, un matériau amorphe longuement recuit présente une organisation atomique avec un minimum de défauts structuraux (liaisons métastables, contraintes...) qui est plus proche de celle de sa phase cristalline^[73]. Entre ces deux extrêmes, la pulvérisation cathodique forme des dépôts intermédiaires à la morphologie particulière dont les propriétés vont elles-aussi être différentes^{[74][75]}. Métastables, ces films sont susceptibles d'évoluer avec le temps et sous sollicitations thermiques, électriques ou encore lumineuses justifiant un contrôle régulier de leur vieillissement. Cette singularité impose de nuancer toutes les comparaisons avec des résultats obtenus dans des couches minces similaires rapportés dans la littérature. Considérées une à une, les valeurs entre verre et film amorphe de même composition peuvent varier mais il reste probant de confronter les tendances obtenues.

Un paramètre important à prendre en compte est la susceptibilité des chalcogénures vis-à-vis des espèces présentes dans l'atmosphère en particulier l'oxygène^[76]. Son impact peut être illustré par l'effet de l'oxydation sur le mécanisme de cristallisation des chalcogénures en particulier ceux à base de germanium et la ségrégation chimique importante de ce dernier sous l'interface oxydée^{[77][78][79]}. Bien que très contrôlée durant l'élaboration de fibre optique et le dépôt de couches minces, l'exposition à l'air des films avant les caractérisations est cependant un challenge. Ainsi, son impact est parfois négligé bien que l'interface air - chalcogénure dans ce type d'échantillons joue un rôle majeur. Afin de s'affranchir de ce problème, il est pertinent d'étudier des films minces systématiquement protégés *in situ* par une couche fine d'un matériau imperméable à l'atmosphère.

Les trois éléments chalcogènes offrent une diversité de propriétés notamment optiques^[19]. Alliés en diverses proportions à des éléments rigidifiant la structure amorphe tels que le germanium et l'antimoine, les composés soufrés se révèlent stables en température, pour un indice de réfraction relativement bas et une bonne transparence du visible au début de l'infrarouge moyen. À l'opposé, les amorphes à base de tellure très polarisables sont des matériaux à changement de phase par excellence de par leur température de cristallisation basse et leur fort contraste de propriétés électriques et optiques entre la phase amorphe et la phase cristalline. Les chalcogénures à base de tellures présentent des indices de réfraction élevés pour une bande interdite plus petite et une masse plus importante que les sulfures décalant la fenêtre de transparence du proche au moyen infrarouge. Entre les deux, les chalcogénures utilisant le sélénium montrent en fonction des compositions un comportement de matériau à changement de phase ou d'amorphe stable adapté aux applications optiques^[80]. La souplesse de la co-pulvérisation cathodique magnétron est idéale pour mêler ces éléments au sein de films minces et ainsi obtenir le compromis entre stabilité et polarisabilité recherchés pour la génération de supercontinuum en dispositifs intégrés^[81]. Les procédés de dépôts et caractérisations ainsi que les méthodes d'analyse appliquées aux couches minces sont détaillées par la suite (voir **Chapitre 2**).

La possibilité d'exploration offerte par la co-pulvérisation cathodique magnétron d'une grande gamme de compositions est une opportunité pour étudier rapidement et largement les familles de composés chalcogénures prometteuses déjà identifiées dans la littérature (voir **Partie 1.3.2**). Aussi, la présence du germanium dans les compositions étudiées dans ce travail est un avantage pour la réalisation future de dispositifs photoniques via les procédés de microélectronique compte tenu que cet élément est déjà largement utilisé avec succès dans les dispositifs intégrés. Compte tenu du grand nombre de composition réalisable via la technique de co-pulvérisation cathodique, une méthodologie adaptée à la comparaison des propriétés très variables des nombreux composés chalcogénures élaborés a donc été mise en place au moyen de plusieurs technique de caractérisations. L'ellipsométrie spectroscopique constitue une technique de mesure de couches minces adaptée à la mesure systématique des propriétés optiques linéaires de ces nombreux films chalcogénures. L'étude de la structure à l'ordre local peut être réalisée à la fois par spectroscopie infrarouge (FTIR de l'anglais *fourier transform infrared*) et Raman. Ces deux techniques sont présentes dans la littérature mais

rarement pour étudier simultanément des gammes de fréquences identiques correspondant ainsi à l'organisation à l'ordre local des mêmes atomes dans le matériau. Les spectroscopies FTIR et Raman mettent en évidence des états de vibrations de liaisons chimiques différents qui permettent d'obtenir des descriptions de la structure amorphe et sont complémentaires car ne présentent pas les mêmes règles de sélection et les mêmes sections efficaces pour toutes les liaisons chimiques.

Dans ce contexte, une première partie de ce travail de thèse a consisté à élaborer des films chalcogénures par co-pulvérisation cathodique magnétron encapsulés *in situ* et à caractériser à la fois leurs propriétés optiques linéaires et structurales en fonction de leur composition. Cette étude commence par l'analyse des mélanges des éléments chalcogènes avec le germanium seul (**Chapitre 3**). Les effets de l'incorporation de l'antimoine dans ces composés chalcogénures sont examinés indépendamment (**Chapitre 4**). Aussi, une attention particulière a été portée à la stabilité en température de ces films encapsulés. Ce paramètre sera déterminant dans le choix des procédés de fabrication de guides d'onde à partir de ces couches minces.

Au-delà de l'optimisation du matériau, la seconde voie pour maximiser les effets non-linéaires sensibles à la dispersion de vitesse de groupe est l'ingénierie de géométrie du guide d'onde. L'identification de structures guidantes prometteuses et des caractéristiques géométriques correspondant à un guide d'onde monomode et/ou une dispersion de vitesse de groupe anormale (négative) et basse à 1550 nm a été réalisée numériquement par méthodes des éléments finis (FEM de l'anglais *Finite Element method*). Les dimensions de ces guides d'onde sont relativement petites ce qui augmente l'influence des interfaces sur les pertes de propagation. De nombreuses études sur des guides d'onde en chalcogénure intégrés identifient les interfaces comme la principale source de pertes de propagation^{[59][70][82]}. Les propriétés de ces interfaces dépendent à la fois des caractéristiques de surface du dépôt chalcogénure (notamment sa rugosité) mais aussi de l'impact morphologique et chimique des procédés d'élaboration et du milieu environnant sur les flancs des structures fabriquées. L'étude de dépôts encapsulés permet de limiter drastiquement l'influence de l'environnement. Toutefois, cette couche de protection est aussi une source de pertes de propagation supplémentaires qui doivent être minimisées. Pour approfondir les causes principales des pertes de propagation apportées par les procédés de fabrication, plusieurs méthodes de mise en forme des films chalcogénures ont pu être étudiées (**Chapitre 5**).

Les travaux présentés dans la littérature témoignent d'une corrélation forte entre propriétés optiques linéaires et effets Kerr des verres^[16]. Ce lien permet dans un premier temps de comparer les films chalcogénures uniquement sur la base de leurs propriétés optiques linéaires. Plusieurs méthodes analytiques ont été développées pour calculer l'indice Kerr à partir de l'indice de réfraction linéaire et l'énergie de bande interdite. Le modèle proposé par Sheik-Bahae *et al.*^[83] offre une estimation du coefficient n_2 satisfaisante applicable aisément à tous les films chalcogénures déposés par co-pulvérisation. Les valeurs obtenues par cette méthode sont à la fois comparables à la littérature mais aussi aux tendances mesurées expérimentalement par une technique hétérodyne dans des guides d'onde fabriqués à partir de films minces de composés chalcogénures modèles.

Les spectroscopies FTIR et Raman donnent de nombreuses informations sur l'ordre local de la structure amorphe mais ne sont pas bien adaptées à l'analyse quantitative de l'organisation des motifs structuraux ainsi que des propriétés électroniques qui en découlent à plus grande échelle. Ces techniques peuvent être complétées par des mesures expérimentales d'absorption des rayons X (XAS pour *X-ray absorption spectroscopy*) en couche mince et des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD pour *ab initio molecular dynamics*). Ces méthodes nécessitent des moyens de mesures et de calculs importants et ne sont en conséquent pas généralisables à l'ensemble des films déposés par co-pulvérisation. Le lien entre l'organisation de la phase amorphe et la polarisabilité a donc été étudié dans quelques composés sélectionnés dont l'indice de réfraction non-linéaire Kerr est validé expérimentalement en guides d'onde. Cette analyse est destinée à identifier des particularités structurales exaltant les propriétés optiques non-linéaires des chalcogénures amorphes (**Chapitre 6**).

- [1] Brown, L. R. *et al. Appl. Opt.* **35**, 2828-2848 (1996).
- [2] Geiser, P. *et al. Sensors* **15**, 22724-22736 (2015).
- [3] Orghici, R. *et al. Appl. Phys. B* **90**, 355–360 (2008).
- [4] Kasahara, R. *et al. Biomed. Opt. Express* **9**, 289-302 (2018).
- [5] Fédéli, J.-M. *et al. Proc. IEEE* **106**, 2302-2312 (2018).
- [6] Godard, A. C. R. *Phys.* **8**, 1100–1128 (2007).
- [7] Mid-Infrared coherent sources and applications. Dir. Ebrahim-Zadeh, M. Springer (2008).
- [8] Jung, D. *et al. J. Opt.* **19**, 123001 (2017).
- [9] Isaenko, L. I. *et al. Semicond. Sci. Technol.* **31** 123001 (2016).
- [10] Zhou, B. *et al. APL Photonics* **1**, 050802 (2016).
- [11] Dudley, J. M. *et al. Rev. Mod. Phys.* **78**, 1135-1184 (2006).
- [12] Eggleton, B. J. *et al. Nat. Photonics* **5**, 141-148 (2011).
- [13] Raman Fiber Lasers. Dir. Feng, Y. Springer (2017).
- [14] Sieger, M. *et al. Anal. Chem.* **88**, 5562–5573 (2016).
- [15] Lenz, G. *et al. Opt. Lett.* **25**, 254-256 (2000).
- [16] Wang, T. *et al. Opt. Mater. Express* **4**, 1011-1022 (2014).
- [17] Non Crystalline Chalcogenide. Dir. Popescu, M.A. Solid-state science and technology library v.8. (2000).
- [18] Sedeek, K. *et al. Vacuum* **51**, 329-333 (1998).
- [19] Sharma, P. *et al. Prog. Solid State Ch.* **44**, 131-141 (2016).
- [20] Noé, P. *et al. Semicond. Sci. Technol.* **33**, 013002 (2018).
- [21] Li, H. *et al. Sci. Rep.* **9**, 1867 (2019).
- [22] Raty, J.-Y. *Adv. Mater.* **31**, 1806280 (2019).
- [23] Wuttig, M. *et al. Adv. Mater.* **30**, 1803777 (2018).
- [24] Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. Dir. Zakery, A. & Elliott, S. R. Springer (2007).
- [25] Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials. Dir. Tanaka, K. & Shimakawa, K. Springer (2011).
- [26] Raty, J.-Y. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **1800590** (2019).
- [27] Tanaka, K. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **16**, 633-643 (2005).
- [28] Sati, D. C. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **478**, 23–28 (2017).
- [29] Zhang, S. *et al. Sci. Rep.* **7**, 14585 (2017).
- [30] Cui, S. *et al. Molecules* **18**, 5373-5388 (2013).
- [31] Zhang, L. *et al. Nanophotonics* **3**, 247–268 (2014).
- [32] Van Laere, F. *et al. J. Lightwave Technol.* **25**, 151-156 (2007).
- [33] Spaldin, N. A. *J. Solid State Chem.* **195**, 2–10 (2012).
- [34] Sheik-Bahae, M. *et al.* “Third order optical nonlinearities” dans *OSA Handbook of Optics, Vol. IV*, Chap. 17 (2000).
- [35] Sheik-Bahae, M. “Nonlinear Optics Basics: Kramers-Krönig Relations in Nonlinear Optics” dans *Encyclopedia of Modern Optics*. 234-239 (2005).
- [36] Kippenberg, T. J. *et al. Science* **332**, 555 (2011).
- [37] Gattass, R. R. *et al. Opt. Fiber Technol.* **18**, 345–348 (2012).
- [38] Zhao, Z. *et al. Opt. Lett.* **41** 5222-5225 (2016).
- [39] Kubat, I. *et al. Opt. Express* **22**, 19169-19182 (2014).
- [40] Siwach, P. *et al. Optik* **156**, 564–570 (2018).

- [41] Karim, M. R. *Opt. Fiber Technol.* **45**, 255–266 (2018).
- [42] Wang, E. et al. *Opt. Quant. Electron.* **51**, 10 (2019).
- [43] Mouawad, O. et al. *Appl. Phys. B* **151** (2015).
- [44] Zhang, P. et al. *Optik* **127**, 2732–2736 (2016).
- [45] Zhang, B. et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2565–2568 (2016).
- [46] Alizadeh, Z. R. et al. *Optik* **140**, 233–238 (2017).
- [47] Han, X. et al. *Opt. Fiber Technol.* **34**, 74–79 (2017).
- [48] Brunco, D. P. et al. *ECS Transactions* **11**, 479-493 (2007).
- [49] Sinobad, M. et al. *Optica* **5**, 360-366 (2018).
- [50] Lin, H. et al. *Nanophotonics* **7**, 393–420 (2018).
- [51] Sinobad, M. et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **36**, 98-102 (2019).
- [52] Višcor, P. et al. *J. Phys. Colloques* **42**, C4-691-C4-694 (1981).
- [53] Li, L. et al. *Light Sci. Appl.* **7**, 17138 (2018).
- [54] Tsay, C. et al. *Opt. Express* **18**, 26744-26753 (2010).
- [55] Huang, C. C. et al. *Opt. Mater.* **29**, 1344–1347 (2007).
- [56] Huang, C. C. et al. *Opt. Express* **12**, 2501-2506 (2004).
- [57] Slang, S. et al. *Mater. Chem. Phys.* **203**, 310-318 (2018).
- [58] Choi, D. et al. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 011115 (2007).
- [59] Li, J. et al. *Thin Solid Films* **545**, 462–465 (2013).
- [60] Kuriakose, T. et al. *Opt. Commun.* **403**, 352–357 (2017).
- [61] Gutierrez-Arroyo, A. *Opt. Express* **24**, 23109-23117 (2016).
- [62] Nazabal, V. et al. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 990–1000 (2011).
- [63] Hu, J. et al. *Opt. Express* **15**, 2307-2314 (2007).
- [64] Hu, J. et al. *Opt. Mater.* **30**, 1560–1566 (2008).
- [65] Choi, J. W. et al. *Sci. Rep.* **6**, 39234 (2016).
- [66] Han, Z. et al. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 141106 (2016).
- [67] Su, P. et al. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 051103 (2019).
- [68] Du, Q. et al. *Opt. Lett.* **41**, 3090-3096 (2016).
- [69] Serna, S. et al. *Photonics Res.* **6**, B37-42 (2018).
- [70] Charrier, J. et al. *J. Appl. Phys.* **104**, 073110 (2008).
- [71] Vigreux, C. et al. *Opt. Mat. Express* **4**, 1617-1631 (2014).
- [72] Černošek, Z. et al. *J. Non-Cryst. Solids* **460**, 169–177 (2017).
- [73] Raty, J.-Y. et al. *Nat. Commun.* **6**, 7467 (2015).
- [74] Balan, V. et al. *J. Optoelectron. Adv. M.* **6**, 875-882 (2004).
- [75] Chen, Y. et al. *J. Alloy. Compd.* **548**, 555-560 (2013).
- [76] Knotek, P. et al. *Mater. Chem. Phys.* **195**, 236-246 (2017).
- [77] Noé, P. et al. *Acta Mater.* **110**, 142-148 (2016).
- [78] Bethier, R. et al. *J. Appl. Phys.* **122**, 115304 (2017).
- [79] Kolb, A. et al. *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 701–710 (2019).
- [80] Wang, H. et al. *J. Non-Cryst. Solids* **453**, 108-112 (2016).
- [81] Goncalves, C. et al. *Appl. Sci.* **8**, 2082 (2018).
- [82] Zheng, J. et al. *Opt. Mater. Express* **8**, 1551 (2018).
- [83] Sheik-Bahae, M. et al. *J. Quantum Electron.* **27**, 1296-1308 (1991).

2

Moyens d'élaboration et de caractérisation des couches minces de chalcogénure

Ce second chapitre décrit la méthode de dépôt des couches minces de chalcogénure par co-pulvérisation cathodique magnétron. Les différentes méthodes et techniques de caractérisation de couches minces mises en place dans cette thèse sont ensuite présentées. Ces techniques d'analyse sont regroupées en techniques de caractérisation de la structure amorphe puis moyens de mesure des propriétés optiques. Enfin, les compositions étudiées sont présentées ainsi que les conditions de pulvérisation correspondantes et les premières propriétés communes à tous les films minces obtenus sont rapportées.

Les films minces chalcogénures rapportés dans la littérature sont généralement obtenus par des procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour *physical vapor deposition*) dont la matière première est un verre massif : l'évaporation thermique, avec notamment le dépôt par ablation laser pulsé (PLD pour *pulsed laser deposition*) et la pulvérisation cathodique magnétron^{[1][2][3][4][5]}. L'évaporation thermique consiste à chauffer sous vide poussé le matériau à déposer jusqu'à induire sa vaporisation puis provoquer sa condensation en surface d'un substrat. Elle offre une vitesse de dépôt élevée tout en étant facile à mettre en œuvre. Il est aussi possible d'utiliser un laser impulsif intense pour transférer les éléments de la surface de la cible de matériau vers le substrat. Cependant, la couche mince obtenue est relativement poreuse et peu adhérente. Dans ce procédé, l'énergie des atomes ablatés est proche de leur énergie thermique. En revanche, la pulvérisation cathodique éjecte les atomes de la cible par le bombardement d'ions générés par un plasma avec une énergie plus élevée d'un à deux ordres de grandeur que l'évaporation thermique donnant des films plus denses et adhérents^[6]. Ceci permet aussi des vitesses de dépôt plus importantes.

2.1. Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique utilise des ions inertes pour ablater la cible de matériau à déposer et transférer la matière pulvérisée sur un substrat. Elle est utilisée dans l'industrie pour déposer une grande variété de composés métalliques mais également diélectriques dont les chalcogénures.

2.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique utilise une différence de potentiel dans une enceinte basse pression pour former un plasma de gaz neutre (généralement de l'argon) à l'origine du transfert des espèces ablatées à la surface d'une cible vers le substrat. La différence de potentiel établie entre la cible qui sert de cathode et les parois du réacteur provoque la migration des espèces positives du plasma vers la cible. Plusieurs interactions peuvent se produire entre les ions du plasma et la surface de la cible : réflexion des ions sur la surface, implantation des ions dans le matériau, éjection élastique d'atomes de la cible ou inélastique par un mécanisme de collisions en cascade. Seul ces deux derniers phénomènes et principalement l'éjection inélastique participent au dépôt des atomes de la cible sur le substrat. Le mécanisme de collisions en cascade (voir **Figure 2-1**) est à l'origine d'un important dégagement de chaleur nécessitant le refroidissement de la cible. Ce phénomène produit également des électrons secondaires permettant d'entretenir le plasma.

Dans ce procédé, la vitesse de dépôt dépend de la quantité d'atomes ablatés à la surface de la cible mais aussi de leur pénétration à travers le gaz neutre ionisé. La première étape est caractérisée par le rendement de pulvérisation qui dépend des propriétés des particules impliquées (masses, énergie cinétique des ions incidents et des liaisons des atomes de la cible) mais aussi de la tension appliquée sur la cathode. La probabilité que les atomes pulvérisés parviennent jusqu'au substrat dépend de leur libre parcours moyen dans le réacteur. Le nombre de collisions est lié à la quantité de particules entre la cible et le substrat et peut donc être réduit en contrôlant la pression dans l'enceinte de pulvérisation. L'utilisation d'un dispositif magnétron permet d'augmenter la densité du plasma à proximité de la cible et ainsi réduire la pression de travail jusqu'à quelques μbar . De ce fait, la pulvérisation cathodique magnétron (voir **Figure 2-1**) augmente les vitesses de dépôt mais concentre l'abrasion de la cible au niveau de l'entrefer des aimants. Cette gravure inhomogène de la cible réduit sa durée de vie.

L'utilisation d'un courant continu (DC de l'anglais *direct courant*) sur la cible ne permet la pulvérisation que de matériaux métalliques. Pour déposer des composés isolants en évitant l'accumulation de charges électriques à la surface de la cible, il est nécessaire d'imposer à la cathode des champs alternatifs radiofréquences (RF) ou à courant continu pulsé (pDC). Une boîte d'accord est utilisée pour contrôler l'impédance du générateur RF de fréquence 13,56 MHz et limiter la puissance réfléchie. En DC pulsé, la tension alterne à une fréquence proche de la centaine de kHz entre une valeur négative

de pulvérisation et une autre positive ou nulle. Les polarisations RF et DC pulsé sont également utilisées dans le cas de la pulvérisation en condition réactive. Ce procédé fait interagir les atomes ablatés de la cible avec un gaz ionisé présent dans l'enceinte (généralement de l'azote ou de l'oxygène ajouté à l'argon) pour déposer un matériau nitruré/oxydé.

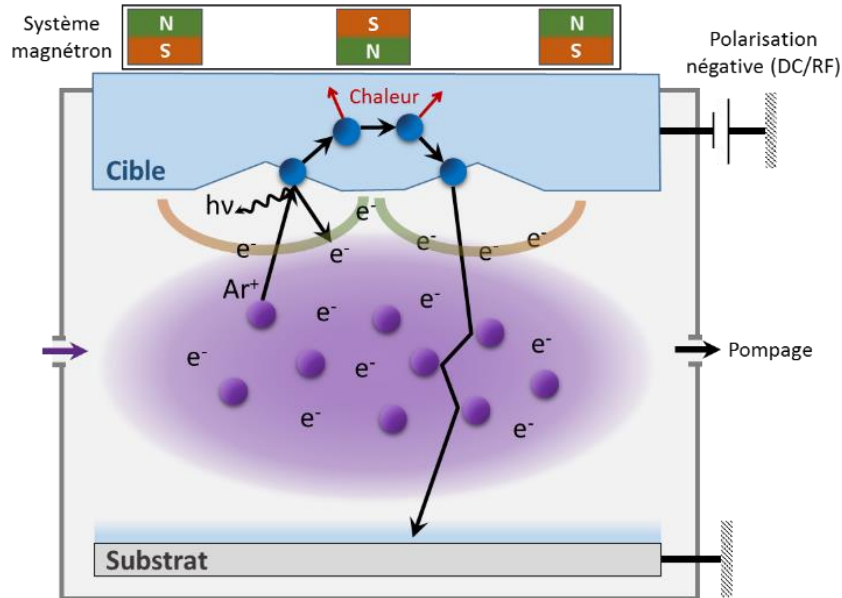


Figure 2-1: Schéma du principe de la pulvérisation cathodique magnétron avec illustration du mécanisme de collision en cascade qui est la principale interaction plasma-cible à l'origine du dépôt.

La température est un paramètre important à contrôler durant la pulvérisation cathodique. Au niveau de la cathode, un échauffement trop important peut provoquer la destruction de la cible. À l'opposé, une résistance chauffante peut être ajoutée sous le substrat pour modifier les propriétés du dépôt et notamment induire une croissance cristalline (non utilisée dans cette thèse). Il est également possible d'imposer une tension supplémentaire au niveau du substrat afin de modifier les caractéristiques du dépôt. L'ajout de cette polarisation (ou *bias* en anglais) augmente la vitesse de dépôt et permet d'obtenir un dépôt plus directif.

En plus des paramètres ajustables évoqués (pression, espèces gazeuses dans le réacteur, puissance imposée à la cathode, tension et température sur le substrat), les caractéristiques géométriques de l'enceinte de pulvérisation ont un impact important sur le dépôt. Deux équipements industriels ont été utilisés dans cette étude pour réaliser les dépôts de films de chalcogénure. Ils se composent de divers modules disposés autour d'une chambre dans laquelle un robot permet le transfert sous vide de substrats silicium 200 mm.

2.1.2. Bâti de dépôt AC CT200

L'équipement Alliance Concept CT200 représenté sur la **Figure 2-2** dispose d'une chambre de préparation de surface, de trois enceintes de pulvérisation cathodique magnétron dont une avec plusieurs cathodes. Le premier module de préparation de surface permet de graver légèrement la surface du substrat avant de réaliser un dépôt. Une des chambres de pulvérisation mono-cible est utilisée pour réaliser le dépôt réactif *in situ* d'une couche de protection SiN_x par-dessus le film chalcogénure. Elle est équipée d'un générateur pouvant fonctionner en DC, DC pulsé et RF avec une cible de dépôt de 300 mm de diamètre.

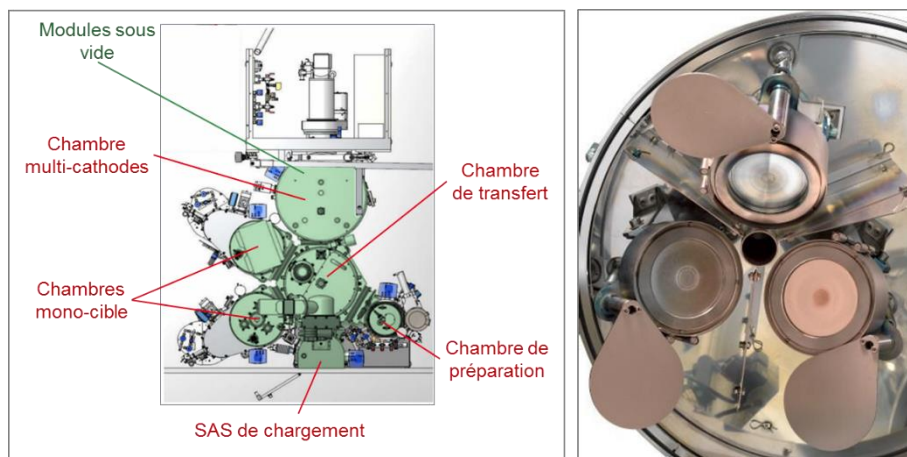


Figure 2-2: Description de l'équipement AC CT200 et photo des trois cathodes du module de co-pulvérisation avec leur cache en position ouvert.

La chambre de co-pulvérisation multi-cathodes permet l'ablation individuelle ou simultanée de trois cibles de 100 mm de diamètre connectées à trois générateurs indépendants (un DC et deux DC/RF). L'indépendance de ces cibles permet d'ajuster la composition des films déposés en variant les puissances imposées sur chaque cathode. Le générateur DC de la première cathode étant surdimensionné en puissance, de faibles variations de vitesse de dépôt sont difficilement réalisables sur la première cible. Afin de limiter le dépôt d'une cible sur sa voisine, chacune possède un cache indépendant. Ceux-ci sont suffisamment éloignés de chaque cible pour permettre l'allumage et le maintien d'un plasma entre la cible et le cache en position fermé. Le porte substrat est mobile et peut être animé d'un mouvement de balayage horizontal en arc de cercle entre les cibles mais aussi d'une rotation du substrat sur lui-même pour homogénéiser le dépôt. Le volume de l'enceinte de co-pulvérisation est particulièrement élevé (environ 80 L) permettant de considérer l'augmentation de température à la surface du substrat durant le procédé comme négligeable. Sur cet équipement, la pression dans le réacteur est régulée en sortie par le flux de gaz pompé à l'aide d'une vanne de régulation. Ce contrôle supplémentaire permet de s'affranchir du débit de gaz en entrée de réacteur, ce qui n'est pas le cas sur l'équipement CLN200.

2.1.3. Bâti de dépôt CLN200

L'équipement Oerlikon CLN200 présenté sur la **Figure 2-3** est utilisé dans cette étude en complément de la CT200 notamment pour les dépôts de composés $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$. Il est composé d'un module de transfert central desservant deux chambres de préparation (modules de recuit sous vide et gravure par plasma d'argon non utilisés dans cette thèse), deux enceintes de pulvérisation et un réacteur de co-pulvérisation. Les chambres mono-cible avec générateur DC et pDC permettent de déposer *in situ* un film de protection SiN_x . L'équipement dispose également d'un module de refroidissement de substrat (non nécessaire dans cette thèse).

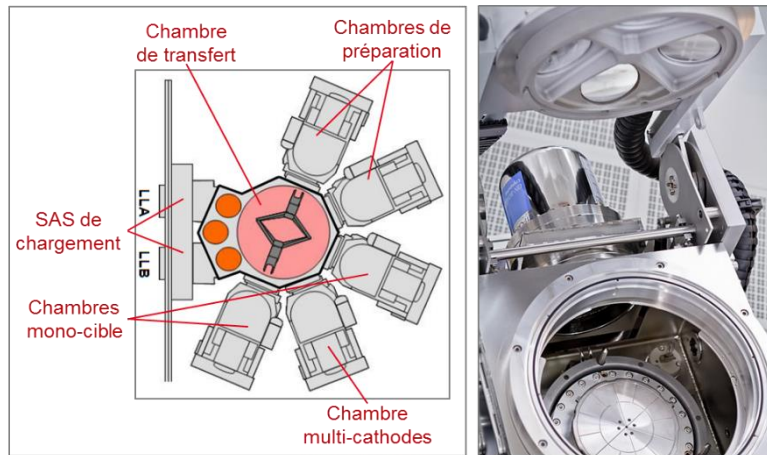


Figure 2-3: Description de l'équipement CLN200 et photo de l'intérieur du module de co-pulvérisation avec ses 4 cathodes et son porte substrat de 200 mm.

La chambre de co-pulvérisation dispose de 4 cathodes dont une alimentée en DC, deux en pDC et une étant reliée à un générateur RF. Dans cet équipement, le cache est commun aux 4 cibles de 100 mm et se présente sous la forme d'une plaque rotative ajourée par des ouvertures devant une, deux ou trois cibles. Le substrat peut être mis en rotation pour homogénéiser le dépôt sur la surface du substrat de 200 mm. Le volume de l'enceinte (environ 10 L) est nettement plus petit que celui du réacteur de co-pulvérisation de la CT200. Les cibles de co-pulvérisation présentent le même diamètre entre les deux équipements mais avec une épaisseur différente ce qui empêche l'échange de matériau entre le réacteur de la CT200 et celui de la CLN200.

2.2. Méthodes de caractérisation de la structure des films minces de chalcogénures

Le développement de films déposés par (co-)pulvérisation se fait en qualifiant les dépôts en composition et en épaisseur. Mesurer la composition et l'épaisseur des films permet de déduire à la fois les vitesses de dépôt et les rendements de pulvérisation utilisés pour élaborer les couches minces souhaitées. La densité des films minces obtenus par pulvérisation mono-cible est également contrôlée. Une diminution de la densité des dépôts peut notamment provoquer une diminution de leur indice de réfraction et de leur contrainte mécanique mais augmenter leur réactivité à l'environnement.

2.2.1. Méthodes de mesure de la composition, épaisseur et densité des films

La réflectivité des rayons X (XRR de l'anglais *X-ray reflectivity*) est utilisée pour évaluer l'épaisseur d'une couche mince témoin déposée et en déduire notamment la vitesse de dépôt des cibles individuelles de pulvérisation en fonction de la puissance appliquée. Les rayons X permettent également de mesurer la composition du matériau par spectroscopie de fluorescence X (XRF pour *X-ray fluorescence*).

2.2.1.1. Mesures de réflectivité des rayons X (XRR)

Cette technique repose sur la réflexion spéculaire d'un faisceau de rayons X sur une surface en incidence rasante^[7]. Le balayage angulaire de l'intensité lumineuse réfléchie permet d'obtenir l'épaisseur, la densité et la rugosité des couches constituant l'échantillon analysé. À chaque interface, le faisceau est réfléchi et/ou réfracté suivant les règles de l'optique géométrique. L'angle critique à partir duquel la réflexion sur l'interface n'est plus totale est lié à la densité électronique du matériau, elle-même corrélée à sa densité massique. L'écartement entre deux interfaces successives induit des

interférences entre les signaux réfléchis. Ce phénomène se manifeste par des oscillations d'intensité en fonction de l'angle appelées franges de Kiessig. La période de ces oscillations est considérée proportionnelle à l'épaisseur de chaque couche mince pour des angles d'incidence importants. Enfin, l'atténuation de l'intensité lumineuse réfléchie renseigne sur la rugosité des interfaces.

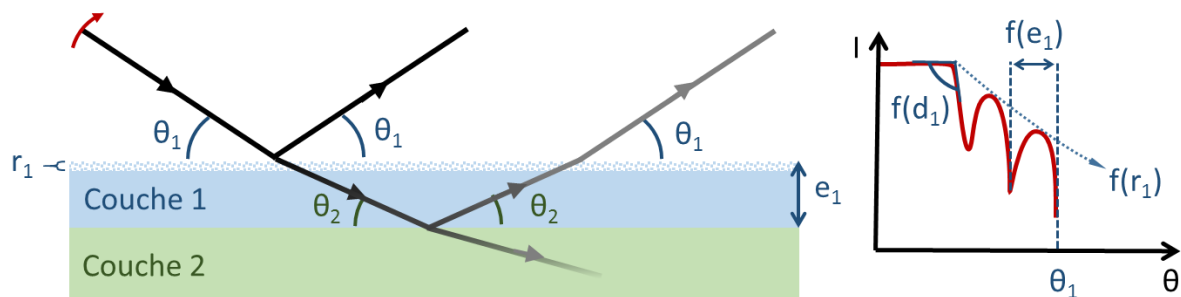


Figure 2-4: Principe de la mesure par XRR : représentations schématiques de l'interaction rayons X – échantillon et de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle du faisceau incident renseignant sur l'épaisseur e_1 , la densité d_1 et la rugosité (notamment à l'interface supérieur, r_1) de la couche 1 représentée. Dans cet exemple, la couche 2 est trop épaisse et/ou trop dense pour être caractérisée.

Les oscillations et atténuations observées sont interprétées par modélisation de l'empilement analysé. L'instrument utilisé dans cette étude est un D8 Fabline de Brucker. Les acquisitions sont réalisées sur la raie K_α du cuivre à 1,542 Å et traitées avec le logiciel Leptos. Compte tenu des densités des films $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$, seuls les dépôts de faible épaisseur (<100 nm) utilisés pour qualifier les vitesses de dépôt du procédé de (co-)pulvérisation cathodique magnétron sont analysées par cette technique. Les épaisseurs des autres échantillons plus épais sont vérifiées par ellipsométrie spectroscopique (voir **Partie 2.3.1**).

2.2.1.2. Spectroscopie de fluorescence X par analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF)

La WDXRF (de l'anglais *wavelength dispersive X-ray fluorescence*) est une méthode d'étude de la fluorescence X qui permet de distinguer chaque raie d'émission atomique au dépend de l'intensité collectée. Dans cette technique, un faisceau de photons X est utilisé pour créer une lacune dans les couches électroniques de cœur de l'atome sondé. La fluorescence X correspond à la désexcitation de l'atome par émission d'un photon. Cette stabilisation peut également s'effectuer par émission d'un électron Auger. Ce second phénomène est prépondérant pour les éléments légers. De ce fait, la spectroscopie de fluorescence X est adaptée aux éléments chimiques de masse supérieure à celle du sodium.

Les films de cette étude sont mesurés sur un instrument AZX400 de l'entreprise RIGAKU. Cet équipement présente une précision importante de $\pm 0,1\%$ qui permet de détecter de très faibles variations de composition. En revanche la justesse de ces valeurs qui dépend de l'étalonnage de l'instrument est plus délicate à évaluer. L'étalonnage des mesures réalisées par WDXRF est effectué notamment à partir de mesures de la composition de certaines cibles de dépôt en se basant sur les teneurs fournies par les fabricants. Comme aucun étalon soufré n'est utilisé pour calibrer l'instrument, seuls les films ne contenant pas de soufre ont pu être mesurés par cette technique. Certains films déposés ont donc également été mesurés par des techniques d'analyse par faisceaux d'ions (IBA pour *ion beam analysis*) pour servir de références.

2.2.1.3. Mesure de la composition par faisceaux d'ions (IBA)

Ces techniques analysent les rayonnements émis par les interactions entre un faisceau d'ions incidents et le matériau. L'onde incidente est généralement constituée d'ions hélium accélérés pour atteindre des énergies de l'ordre du MeV. L'échange d'énergie entre les ions incidents et les atomes à caractériser est attribué à divers phénomènes physiques correspondant chacun à une méthode. Ces techniques sont considérées comme non destructives et permettent chacune de quantifier tous les éléments du tableau périodique.

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons sont analysés par mesure de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS de l'anglais *Rutherford backscattering spectrometry*) et de l'émission de rayon X par interaction avec une particule (PIXE pour *proton (particle)-induced X-ray emission*) à ARCANÉ du CENBG à Bordeaux (France).

2.2.1.3.1. Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La rétrodiffusion de Rutherford se base sur la collision élastique entre les ions incidents et les noyaux des atomes du composé analysé. La différence d'énergie entre particules incidentes et réfléchies renseigne sur la masse du noyau percuté et donc la nature de l'atome. Elle permet de résoudre des empilements multicouches en fournissant la teneur en élément en fonction de la profondeur. Cette technique est adaptée à la détection d'atomes lourds mais ne permet pas de distinguer des masses atomiques voisines. Dans cette étude, un flux d'ions $^4\text{He}^+$ d'énergie égale à 2 ou 2,4 MeV est utilisé pour caractériser les films minces sur l'ensemble de leur épaisseur et sur une surface de quelques mm^2 .

2.2.1.3.2. Émission de rayon X par interaction avec une particule (PIXE)

Dans le cas de cette méthode, les protons incidents interagissent avec les couches électroniques profondes des atomes du matériau. La création de lacunes électroniques sous l'effet du bombardement induit la stabilisation de l'atome notamment par voie radiative et l'émission de rayons X. Cette technique présente une sensibilité ainsi qu'une profondeur sondée élevées. Pour l'analyse des films minces de cette étude, les couches sont mesurées sur toute leur épaisseur sur une surface de l'ordre de 1 mm^2 . Le faisceau utilisé se compose de protons de 3 MeV pour observer simultanément les raies K des atomes de germanium, sélénium, antimoine et tellure. Cette méthode permet de différencier respectivement Ge de Se et Sb de Te.

2.2.2. Analyse de la structure locale

Les techniques évoquées dans cette partie permettent de sonder l'organisation des atomes au sein des couches minces. Les spectroscopies infrarouges, Raman et d'absorption des rayons X sont trois méthodes complémentaires utilisées pour caractériser la structure à l'ordre local des films de cette étude.

2.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge consiste à scanner en longueur d'onde la transparence de l'échantillon. L'absorption d'un photon IR est attribuée aux modes de vibration atomique induisant une variation de moment dipolaire d'énergie discrète. La technique FTIR utilise un interféromètre de Michelson pour obtenir la variation d'intensité transmise en fonction de la fréquence à partir d'un rayonnement polychromatique IR en appliquant une transformée de Fourier. Les vibrations des liaisons sont identifiées par comparaison avec la littérature sur des composés de référence connus. La fréquence de chaque liaison est corrélée à la masse des atomes liés. Ce phénomène permet de distinguer deux gammes de longueur d'onde d'analyse pour les matériaux de cette étude. Les masses

relativement importantes des atomes Ge, Sb, S, Se et Te correspondent à des fréquences de vibration dans l'infrarouge lointain (FIR pour *far infrared*) soit de 10 à 400 cm^{-1} . Cette gamme permet de caractériser l'organisation de ces éléments. Les éléments plus légers (le carbone, l'oxygène ou encore l'azote) sont assignés à des vibrations de fréquences plus élevées dans le moyen infrarouge (de 400 à 5000 cm^{-1}). Ces impuretés peuvent être présentes dans les dépôts et augmenter les pertes optiques intrinsèques du matériau.

2.2.2.1.1. Étude dans le MIR

La détection d'impuretés légères dans les dépôts est effectuée sur un instrument QS500 de l'entreprise Accent Optical Technologies. L'absorption est moyennée sur 64 scans entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} à température ambiante et pression atmosphérique. Une mesure de référence est réalisée avant l'analyse de l'échantillon couche mince pour soustraire l'absorption de l'air présent dans l'équipement. La mesure de l'absorption de chaque plaque est réalisée avant et après le dépôt de manière à soustraire les modes vibrationnels correspondant au substrat de silicium. Les spectres sont ensuite normalisés en fonction de l'épaisseur de la couche mince de $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ déterminée par ellipsométrie (voir **Partie 2.3.1**).

2.2.2.1.2. Étude dans le FIR

L'étude des modes de vibration des amorphes $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ est réalisée sur un spectromètre Bruker Vertex 70v. Les mesures sont faites en transmission entre 50 et 600 cm^{-1} avec un pas de mesure de 2 cm^{-1} . Les optiques et l'échantillon sont placés à température ambiante et sous vide primaire dans deux compartiments indépendants. Une temporisation de 10 min après chargement de l'échantillon est respectée afin de stabiliser la pression avant l'acquisition de 32 scans. L'absorption d'un empilement identique à l'échantillon sans la couche mince de chalcogénure (substrat et film de protection) est utilisée comme référence et soustraite à la mesure de celui-ci.

2.2.2.2. Spectroscopie Raman

Le processus Raman est expliqué dans la **Partie 1.3.1.2.2.a**. Au cours de cette diffusion inélastique de l'onde électromagnétique, une quantité d'énergie est transmise (processus Stokes) ou ôtée (processus anti-Stokes) au réseau atomique. Cette variation d'énergie est caractéristique du mode de vibration activé. En analysant la différence d'énergie entre les photons incidents et réfléchis, il est ainsi possible d'obtenir des informations sur l'arrangement à l'ordre local des atomes dans le matériau. Les spectres Raman sont tracés en intensité en fonction de ce décalage en fréquence (exprimé généralement en cm^{-1}). Les processus inélastiques étant peu probables, la radiation monochromatique incidente utilisée en spectroscopie Raman est de forte intensité.

Les films de cette étude sont caractérisés en utilisant un instrument Micro-Raman Renishaw InVia reflex doté d'un microscope confocal. L'intensité de la source laser à 532 nm est adaptée pour chaque film de manière à éviter une dégradation ou une modification de l'échantillon au cours de la mesure. À cette longueur d'onde d'analyse, l'absorption des films amorphes $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ varie en fonction de la composition. L'épaisseur sondée diffère donc d'un échantillon à l'autre. L'instrument est équipé d'un filtre pour les décalages Raman inférieurs à 110 cm^{-1} . Les spectres Raman sont tracés entre 100 et 500 cm^{-1} pour éviter à la fois la gamme de fréquence filtrée et le pic intense du mode silicium cristallin du substrat à 520 cm^{-1} .

2.2.2.3. Spectroscopie d'Absorption de Rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS en Anglais pour X-ray Absorption Spectroscopy) utilise un faisceau de photons à haute énergie pour sonder l'organisation locale autour des atomes d'un élément de l'échantillon. La méthode consiste à sélectionner une énergie d'absorption caractéristique de l'élément chimique (dans cette thèse, les raies des seuils K du Ge, Sb et Se) et effectuer un balayage en énergie aux environs de cette valeur. Plusieurs domaines de variations de l'absorption en fonction de l'énergie sont visibles :

- La partie précédant le seuil d'absorption de l'élément qui correspond à une gamme de faible absorption appelée pré-seuil renseignant sur la structure électronique de l'atome ;
- Le seuil d'absorption de l'élément où une hausse brutale de l'absorption et un pic d'absorption apparaissent et correspondent à l'absorption des photons X incidents et à l'émission de photoélectrons ;
- Ce pic d'absorption est suivi d'une décroissance de l'énergie modulée par des oscillations attribuées à l'interaction entre les photoélectrons émis et les atomes environnant.

Le seuil et le pré-seuil, sont deux gammes d'énergie analysées dans la technique appelée XANES (pour *X-ray absorption near edge structure*). Les oscillations liées à la structure locale du composé sont étudiées par la méthode EXAFS (pour *extended X-ray absorption fine structure*). Ces variations peuvent être exprimées par une formule prenant en compte des phénomènes inélastiques et effets statistiques et dynamiques^[8]. Ces oscillations EXAFS sont analysées par ajustement des variables d'une simulation modélisant la position de l'atome étudié ainsi que ces voisins.

Compte tenu des énergies analysées et de la précision nécessaire sur cette grandeur, ces techniques utilisent le rayonnement délivré par un synchrotron. Dans cette étude, les mesures EXAFS présentées ont été effectuées au synchrotron européen ESRF sur la ligne de lumière CRG Italienne LISA (BM08). L'acquisition du signal EXAFS des couches minces chalcogénures a été réalisée à incidence rasante par technique GIXAS (pour *grazing incidence X-ray absorption spectroscopy*) et à température ambiante. L'ajustement et la modélisation des données expérimentales d'EXAFS ont été réalisées par le Dr F. d'Acapito, notre collaborateur responsable de la ligne CRG italienne LISA-BM08 du synchrotron Européen (ESRF) et la méthodologie appliquée est détaillée dans une précédente publication^[9].

2.2.2.4. Complémentarité des techniques d'analyse de l'ordre local

La spectroscopie d'absorption X permet de sonder élément par élément l'organisation à l'ordre local. La simulation des données expérimentales informe qualitativement sur les atomes voisins de chaque atome sondé. Cette méthode ne permet pas de différencier des éléments de masses voisines avec des fonctions de diffusion proches mais tous les atomes autour de l'atome central peuvent être détectés. Cependant, cette technique requière l'obtention de temps de faisceau sur une ligne de lumière synchrotron dédiée. Ainsi, l'EXAFS est adapté à l'étude limitée à un certain nombre de composés de référence soigneusement sélectionnés.

Parmi les méthodes hors EXAFS décrites dans la **Partie 2.2.2** précédente, le MIR-FTIR se distingue par sa gamme d'analyse permettant de détecter des éléments légers. Cependant, l'analyse de l'incorporation à l'ordre local de ces impuretés est compliquée à cause des masses des atomes de carbone, oxygène et azote similaires et le désordre caractéristique de l'état amorphe des composés étudiés. Dans cette étude, le MIR a été uniquement utilisé pour caractériser la pureté en éléments légers des films déposés.

Les techniques FIR-FTIR et Raman évoquées dans la **Partie 2.2.2** sondent des gammes spectrales similaires correspondant aux vibrations de liaisons impliquant les atomes Ge, Sb, S, Se, et Te (de 100 à 500 cm^{-1}). Toutefois, les règles de sélection imposent des modes de vibration de liaisons chimiques actifs différents entre ces deux méthodes. Le FTIR détecte des variations de moments dipolaires contrairement à la technique Raman qui mesure des changements de polarisabilité. La

vibration d'une liaison fortement polarisée (atomes d'électronégativités bien distinctes) a peu d'impact sur la polarisabilité mais provoque une importante variation du moment dipolaire. À l'échelle de la molécule, les impacts des étirements et déformations de liaisons sur la polarité et la polarisabilité moyenne peuvent s'annihiler ou se cumuler créant de nombreuses possibilités de modes de vibrations actifs ou non en FTIR et Raman (voir **Figure 2-5**).

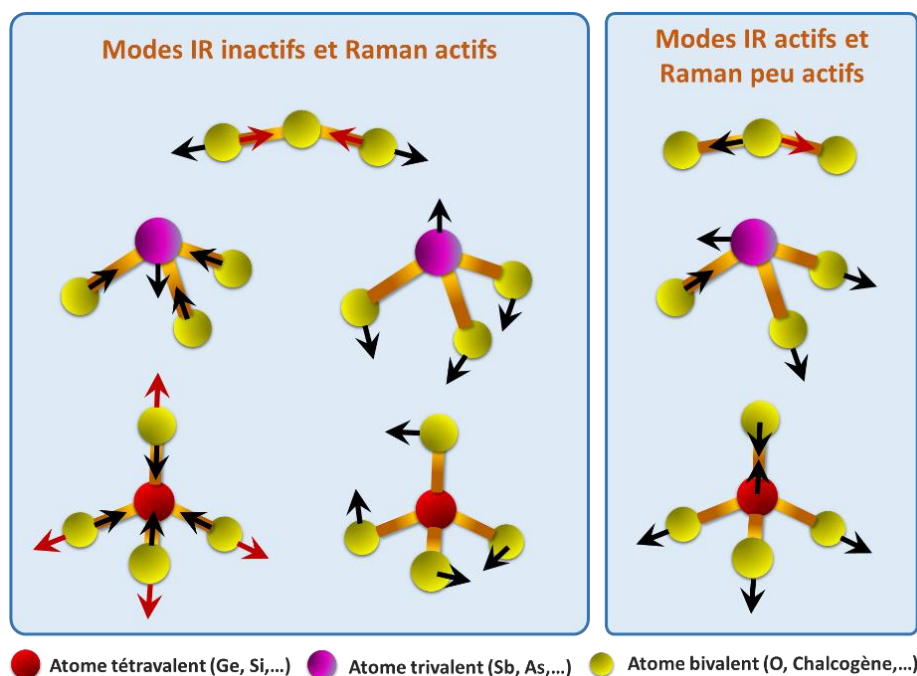


Figure 2-5: Exemples de modes actifs et inactifs en spectroscopie FTIR et Raman dans des molécules linéaires, pyramidales et tétraédriques. Chaque flèche de couleur (rouge et noir) correspond à un déplacement simultané des atomes considérés dans la direction indiquée.

Les modes symétriques ont peu d'impact sur le moment dipolaire des groupements d'atomes. En conséquence, ce sont des vibrations peu visibles en spectroscopie FTIR. Dans le cas de solides amorphes, l'organisation désordonnée des atomes peut briser la symétrie des arrangements atomiques et faire apparaître en absorption des modes IR exclus théoriquement. L'effet principal de ce désordre est la présence d'un continuum de modes vibrationnels sur les spectres FTIR et Raman liée à la grande diversité d'environnements atomiques autour des liaisons. Les bandes d'absorption sont larges et convoluées à l'inverse des solides cristallins caractérisés par des pics d'absorption plus étroits et intenses. Malgré ce désordre, les spectres FTIR sont dominés par les vibrations des liaisons hétéropolaires tandis que celles impliquant des atomes fortement polarisables sont très présentes sur les spectres Raman.

2.2.3. Observation microscopique de la surface de films minces

Le développement de procédés de fabrication de dispositifs nano/micrométriques nécessite l'utilisation de moyens d'observations complémentaires à la microscopie optique dont la résolution minimale est proche de 0,2 μm . Dans cette thèse, la microscopie électronique à balayage (MEB) a servi à caractériser l'aspect des guides d'onde fabriqués. La microscopie à force atomique (AFM pour *atomic force microscopy*) a permis d'analyser précisément la topologie de la surface des échantillons après divers procédés de fabrication.

2.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique consiste à parcourir la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons et de collecter les différents électrons réémis^[10]. Cette méthode présente une haute résolution spatiale limitée par la dimension du faisceau d'électron mis en forme par des lentilles magnétiques et la poire d'interaction avec l'échantillon. Les électrons d'énergie maximale de 30 keV, interagissent soit élastiquement avec le noyau atomique soit inélastiquement avec le nuage électronique de l'atome. Cette première interaction induit la rétrodiffusion d'électrons dont l'énergie est modifiée en fonction de la masse atomique de l'élément. Leur détection permet de réaliser des images dont les contrastes dépendent à la fois des différences de marche à la surface de l'échantillon et de sa composition. La diffusion inélastique induit sur une faible profondeur l'éjection d'électrons secondaires. La mesure de ces électrons secondaires permet d'obtenir une image très sensible à la topologie de l'échantillon.

Les images MEB hautes résolutions présentées dans cette thèse ont été réalisées à 12-15 keV sur deux instruments ultra 55 et ultra plus de l'entreprise Carl Zeiss AG par J.-B. Jager. Une partie des échantillons sont recouverts de quelques nm d'un dépôt d'or et palladium (Au/Pd) avant observation. Cette couche métallique permet l'évacuation des charges électroniques de surface et facilite l'observation de la morphologie de surface au détriment des informations sur la composition.

2.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique consiste à parcourir avec une pointe très fine la surface de l'échantillon pour en déduire le relief. En s'approchant au plus près de la surface, les atomes de la sonde et de l'échantillon interagissent. Ces variations globales de forces attractives et répulsives (principe d'exclusion de Pauli, force électrostatique ou encore magnétique) sont mesurées en contrôlant précisément par laser les déplacements de la pointe reliée à un levier. La résolution de cette technique est limitée par la dimension de l'extrémité de la sonde. Elle est maximale pour les pointes mono-atomiques fonctionnalisées avec des molécules diatomiques linéaires.

Dans cette étude, les mesures AFM sont réalisées en mode contact intermittent (*tapping* en anglais). Dans cette configuration, le levier vibre à une fréquence de l'ordre de 50-100 kHz et la grandeur surveillée est l'amplitude de ses oscillations. Une baisse d'amplitude est interprétée comme un rapprochement de la pointe et de la surface ce qui permet de déduire la hauteur locale de l'échantillon. Un rétrocontrôle corrige la position verticale de l'échantillon pour réduire l'usure de la pointe et poursuivre les mesures. Les cartographies sont réalisées sur deux instruments Dimension FastScan et Dimension Icon de Brucker en utilisant des pointes OTESPA-R3 du même fabricant. Les mesures expérimentales comme le traitement de donnée ont été effectués par N. Chevalier et D. Mariolle. Les profils de hauteur sont comparés en calculant notamment la moyenne quadratique de rugosité (RMS pour *root mean square*).

2.2.4. Évaluation de la stabilité thermique des couches déposées

La stabilité thermique des échantillons a été évaluée en réalisant des recuits des films jusqu'à 400 °C. Ces traitements thermiques sont réalisés dans une enceinte sous vide primaire avec un faible flux d'azote afin d'éviter une oxydation de la surface. La rampe de montée en température est de 10 °C.min⁻¹ suivi d'une redescende progressive sans palier.

Durant toute la rampe de chauffage, la réflectivité spéculaire de la surface de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un laser à 670 nm. Cette réflectivité peut varier soit suite à des changements structuraux au sein des couches minces (relaxations structurales, cristallisation...) mais également à leur interface (délamination...). Cette mesure permet d'observer plusieurs comportements en température des films dont quelques exemples sont présentés sur la **Figure 2-6**. Les échantillons stables sans changements d'états ni dégradation de l'empilement de couches minces montrent une

faible évolution de réflectivité. Dans le cas de changements structuraux progressifs, la réflectivité baisse lentement. Enfin, la cristallisation est caractérisée par une brusque hausse de la réflectivité.

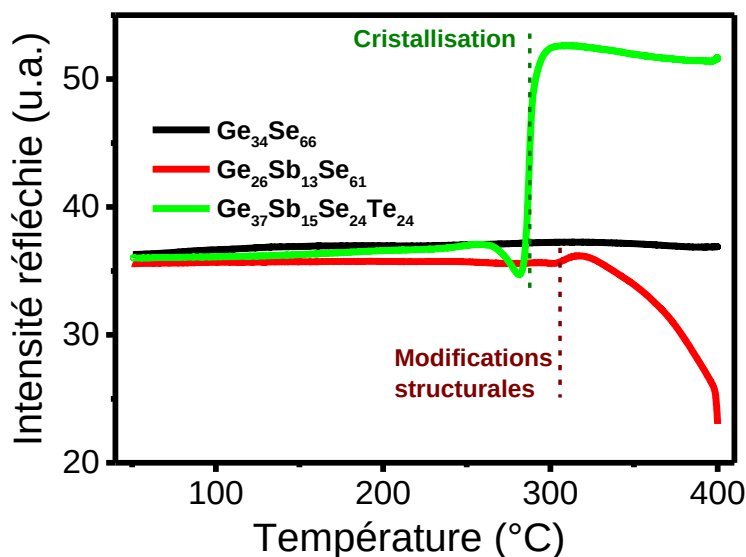


Figure 2-6: évolution de la réflectivité en fonction de la température de films chalcogénures déposés par co-pulvérisation durant une montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le film de $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{66}$ (en noir) est stable sur la gamme de température étudiée. Le composé $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ (en rouge) montre une baisse de réflectivité à partir de $310\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enfin le film de $\text{Ge}_{37}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{24}\text{Te}_{24}$ présente une hausse brutale de réflectivité vers $290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans cette thèse, la réflectivité de la lumière sur les films chalcogénures déposés par co-pulvérisation cathodique magnétron a été aussi utilisée pour caractériser leurs constantes diélectriques par ellipsométrie spectroscopique.

2.3. Propriétés optiques des couches minces de chalcogénures

Les constantes diélectriques des films déposés par co-pulvérisation sont obtenues par ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE de l'anglais *variable angle spectroscopic ellipsometry*). L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique indirecte. Les résultats sont obtenus après modélisation des données ellipsométriques et ont été validées ici à travers la comparaison des résultats obtenus avec des données mesurées par spectroscopie de *m*-lines à deux longueurs d'onde de référence. Ces constantes diélectriques linéaires sont utilisées pour évaluer les constantes optiques des films ainsi que l'évolution des propriétés non-linéaires des couches minces chalcogénures en particulier l'indice Kerr.

2.3.1. Principes de l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE)

L'ellipsométrie spectroscopique à angle variable est une technique de réflectométrie qui se base sur le changement de l'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion à une interface. Les deux grandeurs mesurées sont le rapport des modules $\tan \Psi$ et la différence de phase Δ entre le champ électrique de l'onde incidente et celle réfléchie. Ces paramètres sont appelés angles ellipsométriques et ne dépendent que de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence dans un milieu isotrope. Les constantes diélectriques sont obtenues par une procédure mathématique appelée inversion des équations ellipsométriques. Une modélisation de l'empilement mesuré est utilisée pour relier les angles ellipsométriques à l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et l'épaisseur de chaque couche. Varier l'angle d'incidence du faisceau permet de multiplier les données et facilite

la résolution des paramètres de modélisation de l'empilement multicouche. Cette technique non destructive et rapide est très utilisée pour la caractérisation de couches minces notamment en épaisseur dans le domaine de la micro-électronique.

Les films minces déposés par co-pulvérisation ont été caractérisés dans la gamme 200 à 1700 nm ($\approx 1,6$ nm de pas de mesure entre 200 et 1000 nm puis $\approx 3,4$ nm au-delà) en utilisant un ellipsomètre M-2000 de J. A. Woollam. Les mesures sont effectuées aux angles d'incidence 55, 65 et 75°. Le logiciel WVASE 32® du même fabricant est utilisé pour traiter les données. À noter qu'une valeur de coefficient d'extinction k inférieure à 10^{-4} correspond à des variations d'angles ellipsométriques inférieures à la limite de détection de l'équipement.

2.3.2. Ajustement des données expérimentales : le modèle de Cody-Lorentz

La modélisation des constantes diélectriques de chaque couche mince de l'empilement utilise un ou plusieurs oscillateurs mathématiques afin de décrire leur évolution en fonction de la longueur d'onde. Chaque équation correspond à des variations d'indices de réfraction et d'absorption propres à certain type de matériau (isolant / semi-conducteur / métal, amorphe / cristallin,...) autour de leur fenêtre de transparence.

Le substrat de silicium étant un composant de base de la micro-électronique, ses propriétés sont référencées. Ainsi, les constantes diélectriques du silicium cristallin déjà mesurées et connues ont servi à modéliser les substrats de cette étude. En revanche, le film mince de SiN_x utilisé comme couche de protection supérieure présente des propriétés variables d'un procédé de dépôt à l'autre (voir **Partie 2.4.4**). De ce fait, son indice de réfraction et son coefficient d'extinction ont été évalués à nouveau pour chaque lot de dépôts. Ces films de SiN_x sont modélisés en utilisant un oscillateur Cauchy adapté à la représentation de couches minces transparentes et présentant peu de paramètres.

Les films minces chalcogénures sont déposés par co-pulvérisation à l'état amorphe. L'oscillateur Tauc-Lorentz est généralement utilisé pour la modélisation de matériaux semi-conducteurs amorphes. Cette fonction mathématique regroupe un oscillateur Lorentz adapté à l'évolution des constantes diélectriques de ces matériaux dans leur fenêtre de transparence avec la formulation de la densité d'états proposée par Tauc^[11]. Cette seconde contribution permet de décrire la région d'absorption proche de l'énergie de bande interdite. Plusieurs études sur des films minces chalcogénures montrent de meilleurs résultats dans cette gamme d'absorption en utilisant un oscillateur Cody-Lorentz^{[12][13]}. Cette fonction mathématique couple une formule adaptée à la limite d'absorption de la bande interdite avec une contribution décrivant l'absorption d'Urbach.

L'incertitude sur la modélisation obtenue est généralement évaluée en calculant le carré moyen des erreurs (MSE pour *mean squared error*). Des études précédentes rapportent une diminution de cet indicateur en multipliant le nombre d'oscillateur pour modéliser une même couche mince de chalcogénure^[14]. Cette dernière méthode pourrait permettre notamment de prendre en compte des absorptions supplémentaires (hors queue d'Urbach) liées à des états électroniques situés dans la bande interdite électronique. Ces oscillateurs additionnels sont nécessaires pour modéliser des absorptions ponctuelles telles que des pics d'absorption d'impuretés et de défauts localisés. Ces modes d'absorptions sont représentés en utilisant un oscillateur Gaussien. L'utilisation de deux (ou plus) oscillateurs Tauc-Lorentz et/ou Cody-Lorentz pourrait également être justifiée dans le cas de matériaux amorphes semi-conducteurs biphasés. Enfin, l'ajout d'un oscillateur de Drude est adapté à la modélisation des porteurs de charges libres dans les matériaux présentant des transitions intra-bandes.

Seul un oscillateur Cody-Lorentz a été utilisé pour modéliser les nombreux films chalcogénures déposés par co-pulvérisation de cette étude. Cette procédure ne permet pas de représenter au mieux la région à haute énergie correspondant à la bande interdite électronique des films. Toutefois, un oscillateur Cody-Lorentz est suffisant pour modéliser avec peu d'erreurs la gamme transparente de ces

chalcogénures (voir exemple de la **Figure 2-7**). Un décalage constant (*offset*) sur la partie réelle de la constante diélectrique est ajouté au modèle. Ce paramètre est comparable à la grandeur ϵ_∞ . L'ajustement est obtenu en minimisant le MSE du modèle représentant l'échantillon composé de 10 variables (2 épaisseurs et 8 paramètres pour les constantes diélectriques du film chalcogénure dont 7 pour l'oscillateur Cody-Lorentz). L'épaisseur du substrat est suffisamment élevée pour être considérée comme infinie dans la gamme de longueur d'onde étudiée (elle est fixée à 725 μm dans la modélisation).

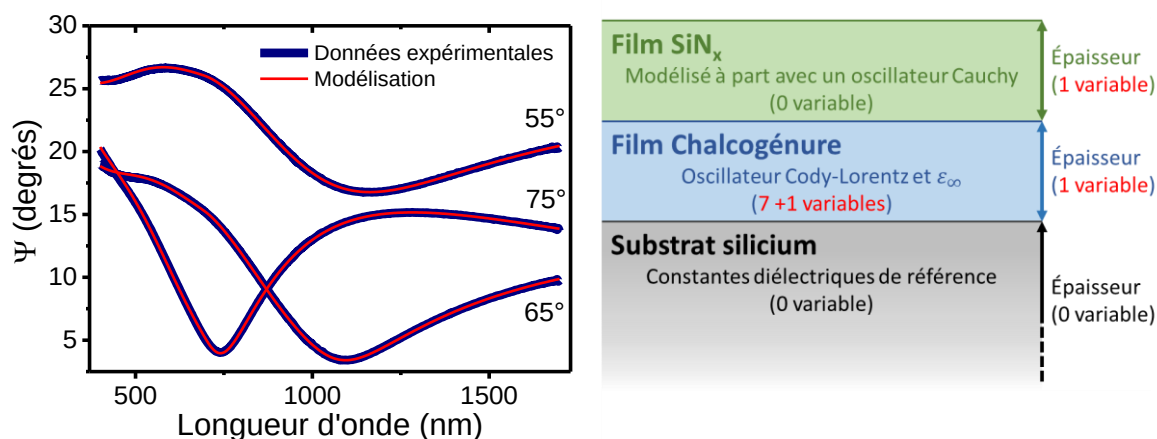


Figure 2-7: Comparaison entre les valeurs de Ψ expérimentales et celles obtenues par modélisation pour le film de $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{22}\text{S}_{29}\text{Se}_{23}$ déposé par co-pulvérisation dans le proche infrarouge (graphique de gauche). Le modèle comprend la couche mince supérieure de SiN_x , le film chalcogénure et son substrat de silicium (schéma de droite). Un MSE de 3,705 est obtenu pour l'ajustement des 10 paramètres de ce modèle sur la gamme 190 à 1700 nm pour le film de $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{22}\text{S}_{29}\text{Se}_{23}$.

Dans les modélisations réalisées, aucune couche n'est ajoutée aux interfaces pour représenter la rugosité. Par ailleurs, la présence possible d'une couche d'oxyde de silicium natif résiduel entre le substrat et le film chalcogénure n'est pas modélisée. Comme le dépôt présente une bonne uniformité (voir **Partie 2.4.5**), la différence d'épaisseur sur la surface analysée par le faisceau de l'équipement (quelques mm^2 en fonction de l'angle d'incidence) est supposée négligeable. L'ajout de paramètres supplémentaires pour tenter de modéliser ces trois points ne montre aucune diminution satisfaisante du MSE sur les échantillons testés. Afin de valider ces choix, les indices de réfraction obtenus par modélisation des données d'ellipsométrie sont comparés avec ceux mesurés en utilisant une technique de caractérisation directe d'indice de réfraction.

2.3.3. Confrontation des modèles avec les données de spectroscopie de *m*-lines

Contrairement à l'ellipsométrie qui mesure des variations de polarisation après réflexion, la spectroscopie de *m*-lines analyse le couplage optique d'une onde incidente avec les modes guidés dans le film mince.

2.3.3.1. Principes de la spectroscopie de *m*-lines

Cette technique consiste à faire interagir une onde monochromatique avec un guide d'onde plan contenant un nombre fini de modes optiques. Pour ce faire, un prisme optique est maintenu en contact avec le film mince. Un détecteur collecte l'intensité sortant par la face du prisme opposée à celle où l'onde incidente entre. L'ensemble prisme, échantillon et détecteur sont placés sur une platine rotative permettant de faire varier l'angle d'incidence du laser sur la face d'entrée du prisme (voir **Figure 2-8**). Le couplage par onde évanescente de l'onde réfractée par le prisme avec un mode guidé du film ne

s'effectue que pour des valeurs angulaires discrètes correspondant à un accord de phase. La variation de l'angle d'incidence permet d'exciter plusieurs modes guidés dans le cas d'un guide multimodes.

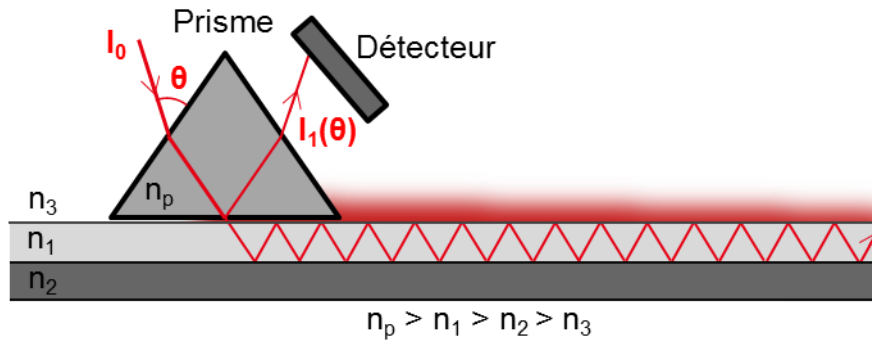


Figure 2-8: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la spectroscopie de *m*-lines.

La grandeur mesurée en spectroscopie de *m*-lines est l'intensité lumineuse sortant du prisme après interaction avec le film mince en fonction de l'angle d'incidence (voir exemple de la **Figure 2-9**). Le couplage entre l'onde incidente et un mode guidé dans le film correspond à une chute de cette intensité à un angle donné. Cet angle synchrone est lié à l'indice du prisme, ses paramètres géométriques et à l'indice effectif du mode guidé. Cet indice effectif permet de calculer l'indice du film et son épaisseur. Le mode optique d'ordre le plus faible mesuré n'est pas systématiquement le mode fondamental. Ainsi, analyser des guides d'onde planaires multimodes permet de mesurer plusieurs angles synchrones et réduire l'incertitude sur l'ordre du mode excité.

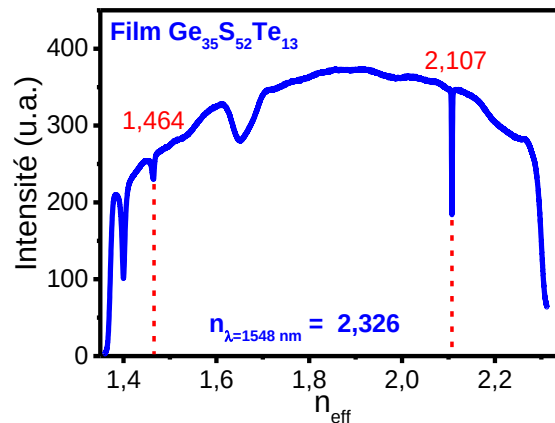


Figure 2-9: Intensité collectée par spectroscopie de *m*-lines sur la face de sortie du prisme en fonction de l'angle d'incidence converti en indice de réfraction effectif de la couche mince pour le film de $\text{Ge}_{35}\text{S}_{52}\text{Te}_{13}$. Deux chutes d'intensité sont attribuées au couplage évanescent du laser à 1548 nm avec un mode guidé (trait rouge pointillé). L'analyse permet de trouver un indice de réfraction de 2,326 et une épaisseur de 521 nm pour la couche de $\text{Ge}_{35}\text{S}_{52}\text{Te}_{13}$ à partir de ces deux valeurs d'indices effectifs. La chute d'intensité à environ 1,4 est attribuée au couplage évanescent avec un mode de la couche de SiO_2 de 2,5 μm sous le film de chalcogénure (voir texte).

Le contact entre le prisme et le film peut contaminer voire dégrader sa surface. Le guidage de lumière dans le film chalcogénure nécessite l'ajout d'une couche bas indice entre celui-ci et le substrat silicium. Pour les échantillons présentés, une couche mince de 2,5 μm de SiO_2 est utilisée. Les mesures d'indice de réfraction par spectroscopie de *m*-lines sont réalisées sur un instrument 2010/M de l'entreprise Metricon aux longueurs d'onde 1313 et 1548 nm. L'incertitude sur les valeurs d'indices de réfraction est évaluée à 0,001.

2.3.3.2. Comparaison d'indices de réfraction à 1313 et 1548 nm

La couche bas indice de silice nécessaire pour les mesures *m*-lines complique l'évaluation des constantes diélectriques par ellipsométrie. En ellipsométrie, le film de SiO₂ de 2,5 μm se manifeste par une oscillation supplémentaire des angles ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde. La période des oscillations étant inversement proportionnelle à l'épaisseur des films, cette couche augmente grandement l'incertitude de mesure. Afin d'éviter cet inconvénient, chaque type de film mince étudié a été déposé à la fois sur substrat oxydé et non oxydé. Ceci a été rendu possible par le fait que les équipements de co-pulvérisation industriels utilisés assurent une excellente reproductibilité des dépôts réalisés successivement.

L'épaisseur des films chalcogénures a également été choisie de manière différente entre les échantillons destinés à la spectroscopie de *m*-lines et ceux analysés par ellipsométrie. Les couches minces sur oxyde présentent une épaisseur suffisante pour être monomode voir multimode à 1548 nm (soit plusieurs centaines de nm). À l'opposé, les films caractérisés uniquement par ellipsométrie ont une épaisseur plus faible (généralement 100 nm) de manière à minimiser l'usure des cibles de dépôt.

La **Figure 2-10** présente les valeurs d'indice de réfraction obtenues par les deux techniques de caractérisation pour quatre films chalcogénures déposés par (co-)pulvérisation. Les différences d'indices de réfraction mesurées à 1313 et 1548 nm sont inférieures à 0,1% pour ces quatre films.

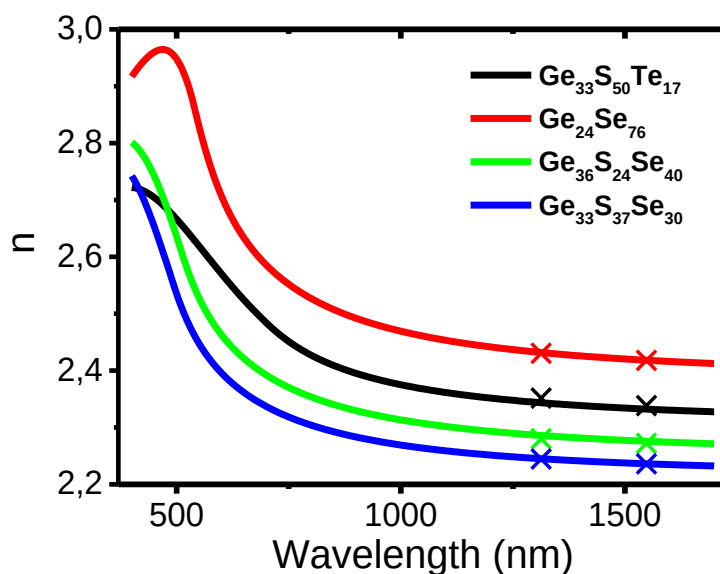


Figure 2-10: Comparaison des valeurs d'indice de réfraction obtenues par ellipsométrie entre 400 et 1700 nm (lignes continues) avec celles mesurées par *m*-lines à 1313 et 1548 nm (croix) pour quatre films chalcogénures déposés par co-pulvérisation. L'incertitude sur l'indice de réfraction obtenu par les mesures *m*-lines est de 0,001.

Ces résultats valident ainsi la procédure de modélisation des multicouches utilisée pour obtenir l'indice de réfraction à partir des angles ellipsométriques. Les simplifications appliquées (aucune rugosité aux interfaces, couches homogènes,...) n'ont pas d'impact mesurable sur les résultats aux énergies pour lesquelles l'absorption du composé est négligeable. La justesse des résultats VASE diminue à l'approche de l'énergie de bande interdite dont la valeur peut être évaluée par plusieurs méthodes.

2.3.4. Détermination de l'énergie de bande interdite

L'énergie de bande interdite peut être évaluée à partir de l'analyse du seuil d'absorption aux hautes énergies de la fenêtre de transparence du matériau. Cette méthode permet d'obtenir une estimation basée sur l'absorption de photon qui peut être différente de celle obtenue par des mesures électriques. En conséquence, cette valeur d'énergie de bande interdite déterminée optiquement est notée E_g^{opt} .

Pour les matériaux semi-conducteurs cristallins, la loi de Tauc prévoit une variation linéaire du quotient $\alpha \cdot E$ avec α l'absorption multiplié par E l'énergie en fonction de E modulo un exposant m dépendant de la nature de la transition ($m=1$ ou 2 selon que la transition est considérée comme directe ou indirecte)^[15]. L'abscisse à l'origine du tracé de Tauc $\alpha \cdot E \propto (E - E_g^{\text{Tauc}})^m$ correspond à l'énergie de bande interdite comme représenté sur la **Figure 2-11**. Dans le cas d'un matériau amorphe, cette théorie s'applique uniquement pour l'extrémité à hautes énergies de l'absorption d'Urbach (coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1})^[16]. Cette méthode est très répandue dans la littérature^{[17][18][19][20]}.

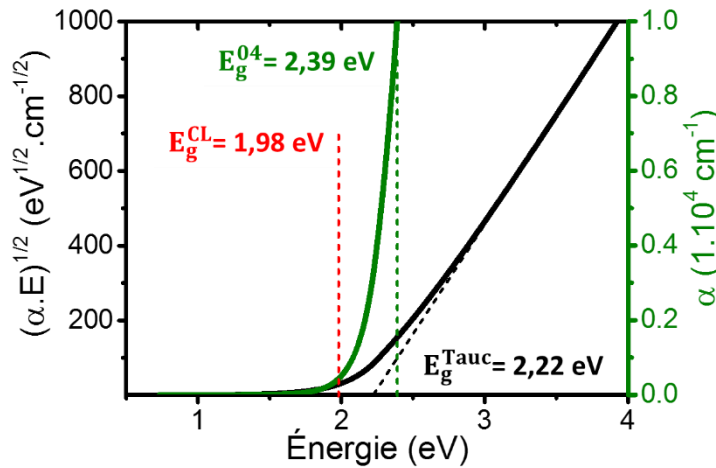


Figure 2-11: Absorption α et tracé de Tauc $(\alpha \cdot E)^{1/m}$ en fonction de l'énergie E du film à gap indirect ($m=2$) $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ déposé par pulvérisation. L'énergie de bande interdite peut être obtenue par 3 méthodes : soit en considérant l'abscisse à l'origine du tracé de Tauc (E_g^{Tauc} en noir), soit en prenant la valeur d'énergie pour l'absorption égale à 10^4 cm^{-1} (E_g^{04} en vert) soit en utilisant le paramètre tiré du modèle de Cody-Lorentz (E_g^{CL} en rouge) servant à modéliser les données ellipsométriques.

La présence d'états électroniques dans la bande interdite induit des variations de l'absorption qui compliquent la détermination de l'énergie de bande interdite optique par régression linéaire sur le tracé de Tauc. Une méthode plus reproductible peut consister à considérer l'énergie de bande interdite optique comme l'énergie à laquelle l'absorption prend une valeur arbitraire^[21]. Dans cette thèse, l'énergie de bande interdite E_g^{opt} a été déterminée comme égale à E_g^{04} la valeur d'énergie correspondant à une absorption de 10^4 cm^{-1} . Cette technique surestime systématiquement la grandeur E_g^{opt} comparée à la valeur obtenue par le tracé de Tauc (de quelques dixièmes d'eV).

Le modèle Cody-Lorentz utilisé pour analyser les données ellipsométriques présente l'énergie de bande interdite comme paramètre variable. Ce paramètre est déduit de l'expression du coefficient d'absorption suivante: $\alpha \propto (E - E_g^{\text{CL}})^2$. L'utilisation de cette valeur comme valeur de gap montre de bons résultats^[22]. Le logiciel WVASE® donne une incertitude inférieure à 0,01 eV sur ce paramètre lors de la modélisation. En plus de la méthode E_g^{04} évoquées ci-dessus, les valeurs d'énergie de bande interdite comparées dans cette étude ont également été obtenues par cette dernière méthode et appelées E_g^{CL} .

2.3.5. Prédiction semi-empirique de l'indice Kerr n_2

L'indice de réfraction non-linéaire du 3^{ème} ordre est une grandeur d'intensité faible et ainsi délicate à mesurer. Le modèle proposé par Sheik-Bahae *et al.* permet d'en obtenir analytiquement une estimation à partir des constantes optiques linéaires^[23].

2.3.5.1. Modèle de Sheik-Bahae

La formule de Sheik-Bahae repose sur la théorie des bandes et la relation de Kramers-Krönig entre partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique complexe. L'expression suivante permet d'obtenir l'indice Kerr :

$$n_2(E) = \frac{40\pi\sqrt{E_p}}{cn^2E_g^4} K' G_2 \left(\frac{E}{E_g} \right) \text{ m}^2/\text{W}$$

Cette formule se compose notamment d'une somme de fonctions de dispersion, G_2 (voir **Figure 2-12**) représentant plusieurs phénomènes physiques : des transitions à deux photons (absorptions à deux photons - TPA et diffusion Raman) et l'effet Stark (linéaire et quadratique). Les évolutions non physiques de ces fonctions sont corrigées par l'ajout d'un terme divergent supplémentaire. Pour obtenir l'indice Kerr, cette somme est notamment divisée par l'indice de réfraction linéaire au carré et l'énergie de bande interdite à la puissance 4. Le paramètre E_p est l'énergie de Kane égale à 21 eV dans les solides cristallins. Un coefficient non physique K' intervient également et est évalué comme étant égal à $1,5 \cdot 10^{-8}$ par un ajustement numérique^[23]. Ces deux derniers facteurs sont potentiellement inadaptés aux couches minces de chalcogénure amorphes étudiées. Toutefois, ces valeurs ont été utilisées avec de bons résultats dans la littérature^{[24][25][26]}.

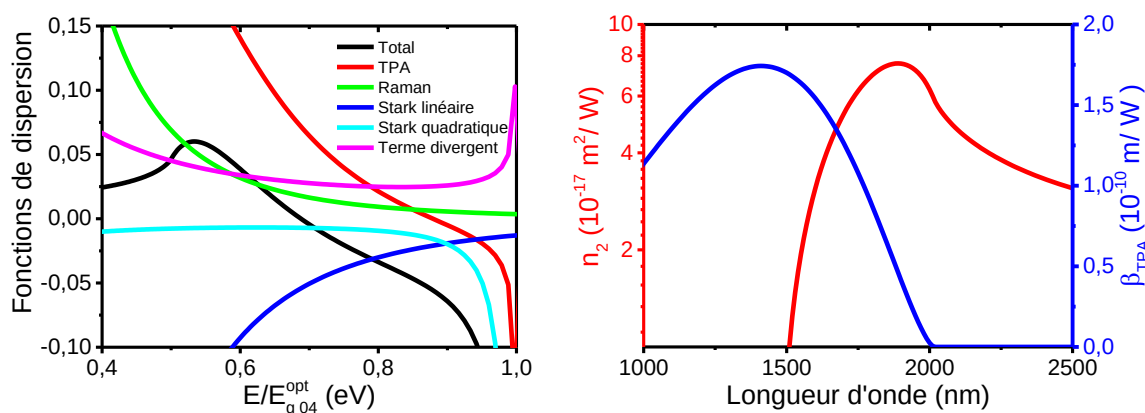


Figure 2-12: Application de la formule de Sheik-Bahae aux constantes diélectriques du film de $\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$ déposé par co-pulvérisation. Les graphiques représentent l'évolution des fonctions de dispersion utilisées en fonction de E/E_g^{04} (à gauche) et les variations de l'indice Kerr n_2 et du coefficient d'absorption à deux photons β_{TPA} obtenues en fonction de la longueur d'onde (à droite).

L'absorption à deux photons est estimée analytiquement par le modèle de Sheik-Bahae à partir de la formule suivante :

$$\beta_{\text{TPA}}(E) = \frac{K' \sqrt{E_p}}{n^2 E_g^3} F_2 \left(\frac{E}{E_g} \right) m/W$$

La fonction mathématique $F_2(x)$ admet une valeur nulle pour $x < \frac{1}{2}$. Cette condition correspond à une absence d'absorption à deux photons pour une énergie inférieure à la moitié de l'énergie de bande interdite. La formule $F_2 \left(\frac{E}{E_g} \right)$ prend une valeur maximale pour une énergie proche de $0,715 \times E_g$. De manière similaire, l'indice Kerr obtenu par cette méthode analytique n'est pas constant et présente un maximum vers $0,534 \times E_g$. Ces deux tendances sont à prendre en compte lors du choix du matériau pour une application à une longueur d'onde donnée.

Les valeurs d'indice de réfraction utilisées dans le modèle de Sheik-Bahae proviennent d'un ajustement mathématique par une formule de Seillmeier à partir des données ellipsométriques obtenues en utilisant le modèle de Cody-Lorentz. Ce second ajustement montre une bonne justesse des valeurs pour de faibles absorptions et réduit le nombre de paramètres à implémenter. Cette technique permet également de s'affranchir de l'irrégularité d'évolution d'indice de réfraction apparaissant dans les valeurs (notamment à partir de la dérivée seconde) à la frontière entre les équations modélisant la région de la bande interdite et celle de la fenêtre de transparence dans la formule de Cody-Lorentz. L'évolution de l'indice de réfraction est supposée poursuivre sa décroissance selon une fonction de Seillmeier au-delà de la gamme de longueurs d'onde mesurée par ellipsométrie (200-1700 nm). Ainsi, les calculs d'indice Kerr sont étendus jusqu'à plus de 2000 nm.

Au final, la justesse de la formule de Sheik-Bahae est limitée par toutes les simplifications et approximations utilisées et doit être discutée par comparaison avec d'autres approches analytiques de la littérature.

2.3.5.2. Comparaison avec d'autres formules analytiques

Plusieurs méthodes analytiques sont utilisées dans la littérature pour obtenir une estimation de l'indice de réfraction non-linéaire du 3^{ème} ordre^[27] mais aucune théorie n'existe pour décrire la réponse non-linéaire des chalcogénures amorphes^[28]. L'une des formules couramment employée et dérivée de la règle de Miller est la suivante^[29]:

$$n_2 = 4,27 \times 10^{-20} \frac{(n^2 - 1)^4}{n^2} \text{ m}^2/W$$

Cette expression donne de bons résultats comparé aux valeurs expérimentales mesurées dans des verres de chalcogénures massifs^[30]. En conséquence, cette formule de Miller est une méthode pertinente et facile à appliquer pour comparer les résultats qui ont été obtenus pour les films déposés par co-pulvérisation de cette thèse. Toutefois, l'évolution de l'indice Kerr calculé par cette formule en fonction de la longueur d'onde diffère des variations mesurées expérimentalement^[31]. Des études précédentes montrent que l'indice Kerr n'est pas corrélé au nombre de doublets non liants mais varie en fonction de l'énergie de bande interdite des matériaux^{[21][24][26][32][33]}. Ainsi, le modèle de Sheik-Bahae est plus adapté pour décrire cette tendance que la formule de Miller qui ne prend pas en compte l'énergie de bande interdite. Cependant, des travaux précédents montrent qu'expérimentalement le maximum de n_2 n'est pas à une énergie d'environ $0,534 \times E_g^{\text{opt}}$ comme calculé par le modèle de Sheik-Bahae^[30].

Mise à part la formule de Sheik-Bahae, une expression plus récente de l'indice Kerr à partir de la théorie des bandes a été rapportée^[34]. Ce modèle de Dinu est plus adapté aux transitions indirectes étant donné qu'il tient compte des interactions avec les phonons. Cette formule donne une valeur maximale d'indice Kerr pour une énergie d'environ $0,65 \times E_g$. Cependant, ce modèle repose également

sur la théorie des bandes adaptée aux semi-conducteurs cristallins et nécessite une évaluation de l'énergie de phonon non réalisée dans le cadre de cette thèse. De précédents travaux indiquent que le modèle de Sheik-Bahae surévalue systématiquement l'indice Kerr^{[26][35]} avec une meilleure correspondance avec les valeurs et tendances expérimentales pour le modèle de Dinu^[30]. Pour contrebalancer cette dérive systématique, les calculs de cette thèse avec le modèle Sheik-Bahae ont été effectués en utilisant la valeur d'énergie de bande interdite E_g^{04} . Parmi les méthodes optiques expérimentales d'évaluation de l'énergie de bande interdite évoquées dans la **Partie 2.3.4**, la méthode E_g^{04} considérant l'énergie pour une absorption égale à 10^4 cm^{-1} donne des valeurs de gap supérieures aux autres approches. L'utilisation de cette valeur surestimée d'énergie de bande interdite permet à la fois de diminuer la valeur de n_2 calculé par le modèle de Sheik-Bahae et de décaler la valeur d'énergie correspondant au maximum de n_2 soit environ $0,534 \times E_g^{04}$ vers une valeur proche de la valeur prédite par le modèle de Dinu et plus en adéquation avec l'expérience soit à environ $0,65 \times E_g^{\text{opt}}$.

Dans ces deux modèles de Sheik-Bahae et Dinu, l'absorption à deux photons est considérée nulle pour une énergie inférieure à 2 fois celle de la bande interdite. Cette interprétation mathématique ne prend pas en compte les transitions impliquant les états électroniques dans la bande interdite très présents dans les matériaux amorphes compte tenu des nombreux défauts structuraux. En conséquence, la justesse de ces modèles est diminuée pour des énergies proches de l'absorption fondamentale due à la bande interdite^[28]. La frontière entre absorption d'Urbach et absorption faible est généralement fixée à 1 cm^{-1} . Une grande majorité des films déposés par co-pulvérisation de cette thèse présente une absorption supérieure à 1 cm^{-1} à 1550 nm d'après les mesures ellipsométriques. Ainsi, l'erreur sur l'indice Kerr estimé est relativement élevée avec les deux modèles à la longueur d'onde télécom de 1550 nm. Toutefois, l'incertitude des formules évoquées est acceptable considérant que l'erreur sur les mesures expérimentales de n_2 ^[16] peut atteindre 20%. Les valeurs d'indices non-linéaires du 3^{ème} ordre obtenues par ces méthodes analytiques permettent donc de mettre en évidence de manière robuste des tendances entre les différents matériaux.

La formule de Sheik-Bahae ainsi que celle de Miller ont donc été appliquées aux matériaux de cette étude en utilisant le logiciel Matlab. Toutefois, l'indice Kerr considéré seul n'est pas suffisant pour déterminer la pertinence de l'utilisation d'un matériau plutôt qu'un autre. Pour des applications en systèmes de communication tout optique basées sur les effets Kerr, les matériaux sont communément comparés à l'aide d'une figure de mérite (FOM pour *figure of merit*) prenant en compte l'indice Kerr mais aussi l'absorption à deux photons :
$$\text{FOM}(\lambda) = \frac{n_2(\lambda)}{\beta_{\text{TPA}}(\lambda) \cdot \lambda}$$
. De précédents travaux montrent qu'utiliser une énergie égale à $0,45 \times E_g$ permet d'obtenir à la fois des valeurs de cette figure de mérite et d'indice Kerr élevées dans des verres de chalcogénures à base d'arsenic^[36]. Cependant, le modèle de Sheik-Bahae ne permet pas d'évaluer l'absorption à deux photons pour une énergie inférieure à $0,5 \times E_g$. Cette particularité empêche le calcul de la figure de mérite évoquée précédemment à 1550 nm (correspondant à 0,8 eV) pour une grande partie des films étudiés. Par ailleurs, l'utilisation de la méthode E_g^{04} , en surestimant l'énergie de bande interdite du matériau pour corriger l'estimation de l'indice Kerr par le modèle de Sheik-Bahae, diminue significativement la valeur d'absorption à deux photons calculée. L'absorption à deux photons est donc discutée ici indépendamment de l'indice Kerr en considérant les variations de l'énergie de bande interdite.

2.4. Paramètres de dépôt et propriétés des couches minces de chalcogénures

L'ensemble des films minces chalcogénures étudiés dans cette thèse ont été déposés sur des substrats silicium de type P (1-10 Ohm.cm) de 200 mm de diamètre, d'orientation cristallographique (100) et d'épaisseur 725 μm . Une couche d'oxyde thermique SiO_2 de 2,5 à 3 μm d'épaisseur a été ajoutée uniquement pour les échantillons destinés à être caractérisés sur bancs optiques. Aucun impact de la présence de cette sous-couche de SiO_2 sur le dépôt et les propriétés des composés chalcogénures amorphes n'a été observé. En revanche, de précédents travaux ont mis en évidence l'impact important des conditions de (co-)pulvérisation sur les propriétés physico-chimiques des films chalcogénures déposés^{[37][38][39]}. Les paramètres ainsi que la méthode de qualification de dépôts utilisés sont décrits dans cette partie, en commençant par les matériaux pulvérisés.

2.4.1. Liste des cibles de pulvérisation utilisées

Les cibles de pulvérisation peuvent être regroupées en fonction de l'équipement de dépôt sur lequel elles ont été mises en œuvre. Le **Tableau 2-1** présente la liste des matériaux utilisés pour co-pulvériser l'ensemble des films chalcogénures. Ces cibles industrielles de 100 mm de diamètre sont des produits des fournisseurs Umicore, Praxair, Heraeus et Neyco vendus avec une pureté minimale annoncée de 99,95 %at.

Tableau 2-1: Liste des cibles de (co-)pulvérisation utilisés dans chaque réacteur associées au type d'alimentation avec lequel ces cibles ont été pulvérisées afin de réaliser le dépôt des films de chalcogénure.

Bâti de dépôt	CT200							CLN200		
Cible	$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	$\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$	$\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$	Sb Te	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Sb Ge	
Alimentation	RF	RF	RF	RF	RF	RF/DC	DC DC	RF	DC DC	

Les conditions de démarrage du procédé sont dépendantes de la cible placée à la cathode. Ainsi, une pression élevée (quelques dizaines de μBar) et une puissance importante (plusieurs dizaines de W) sont parfois nécessaires pour initier un plasma avec l'assistance d'un filament chauffant. La pression est le paramètre de dépôt la plus influente d'après les développements réalisés dans ce travail et d'après la littérature^[38]. Une fois cette étape d'allumage effectuée, la pression est abaissée au maximum afin notamment de limiter la porosité des couches déposées. La tension appliquée aux cibles de pulvérisation en DC comme en RF est de 2048 V. La vitesse de dépôt en fonction de la puissance varie d'un matériau à l'autre.

2.4.2. Pulvérisation mono-cible

L'étude de la pulvérisation de chaque cible individuellement renseigne sur la composition incorporée par la suite au film en dépôt multi-cathode. Cette étape permet de tester la puissance minimale nécessaire pour maintenir un plasma (jusqu'à 8 W en RF et 10 W en DC sur le bâti de dépôt CT200). La vitesse de dépôt de chaque cible est un paramètre essentiel en co-pulvérisation puisqu'il est directement lié à la composition du film déposé. La vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée à la cathode augmente modérément (durant les premières dizaines de W) avant d'atteindre un régime de croissance linéaire. Le **Tableau 2-2** présente les coefficients de ce régime linéaire pour une partie des cibles utilisés sur l'équipement CT200.

Tableau 2-2: Vitesse de pulvérisation de cible en fonction de la puissance appliquée (notée y et exprimée en W) et masse volumique des films déposés obtenue par XRR. Les valeurs présentées sont moyennées sur plusieurs dépôts. L'incertitude précisée sur la densité massique correspond à la variabilité mesurée à laquelle il est nécessaire de rajouter l'erreur de mesure et de traitement des données XRR.

cible	Vitesse de dépôt ($10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$)		Propriétés du matériau déposé en couche mince	
	RF	DC	Composition (%at)	Masse volumique (g.cm^{-3})
Ge ₄₀ S ₆₀	4,3 y - 57,0	-	Ge ₄₀ S ₆₀	3,2 $\pm$ 0,1
Ge ₃₃ S ₆₇	5,5 y - 81,3	-	Ge ₃₄ S ₆₆ - Ge ₃₂ S ₆₈	3,1 $\pm$ 0,1
Ge ₃₀ Se ₇₀	4,6 y - 44,3	-	Ge ₃₃ Se ₆₇ - Ge ₃₀ Se ₇₀	4,2 $\pm$ 0,1
Ge ₅₀ Te ₅₀	3,7 y - 51,8	-	Ge ₅₂ Te ₄₈	5,3 $\pm$ 0,1
Sb ₇₀ Te ₃₀	4,4 y - 25,1	8,1 y + 88,1	Sb ₇₀ Te ₃₀	6,5 $\pm$ 0,1
Sb	-	5,3 y + 70,4	Sb	6,7 $\pm$ 0,2

L'ordonnée à l'origine du régime linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée est positive en DC et négative en RF. Cette valeur est liée en partie au temps d'allumage et de stabilisation du plasma. Ces étapes sont effectuées avec le cache de la cible placé devant celle-ci (voir **Partie 2.1.2**) mais cette configuration n'empêche pas un léger dépôt sur le substrat. Le plasma s'étend au-delà de l'espace entre la cible et son cache. L'utilisation d'un générateur DC augmente le volume de gaz ionisé et ainsi le dépôt sur le substrat.

La cible de Ge₅₀Te₅₀ présente la vitesse de dépôt la plus lente. Par ailleurs, le dépôt obtenu est systématiquement sur-stœchiométrique en germanium. Ces deux observations sont dues à la volatilité plus importante du tellure durant la pulvérisation. Une proportion significative de cet élément est éliminée par le pompage au lieu de se condenser sur le substrat.

Les densités massiques obtenues pour ces films sont en accord avec la littérature. Les dépôts réalisés avec les cibles de Ge₃₃S₆₇ et Ge₃₀Se₇₀ (respectivement de densité massique de 3,1 et 4,2) sont notamment comparables aux valeurs rapportées pour les matériaux GeS₂ et Ge₃₀Se₇₀ (respectivement de 3 et 4,27)^[40].

2.4.3. Co-pulvérisation multi-cibles

Durant l'élaboration de films par co-pulvérisation, le dépôt multi-cathode est approximé comme étant la somme des pulvérisations individuelles. Cette méthode néglige la variabilité du plasma entre ces différentes conditions de pulvérisation mais permet de faire varier par calcul en fonction des puissances appliquées sur chaque cible les compositions finales des films.

2.4.3.1. Co-pulvérisation de chalcogénures

Des dépôts de films chalcogénures par co-pulvérisation ont été réalisés en amont et régulièrement durant ces trois ans de thèse. Le **Tableau 2-3** présente l'ensemble des configurations explorées durant chacune des campagnes de dépôt dédiées sur les équipements de la plateforme 200 mm du LETI (environ 4 semaines/campagne). Les débits de gaz en entrée de réacteur sont exprimés en $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ (sccm pour *standard cubic centimeter per minute*).

Tableau 2-3: Conditions de co-pulvérisation utilisées pour chacune des campagnes de dépôt. Les valeurs présentées sont les consignes appliquées sur les cibles dans l'équipement de dépôt. * : valeur donnée pour indication, la pression étant contrôlée par le débit de gaz en entrée de réacteur dans le bâti CLN200 (voir Partie 2.1.3).

Compositions	Campagne de dépôt	Équipement de dépôt	Débit des gaz (sccm)	Pression (Pa)	Cibles	Puissances (W)		
						DC/RF	Min.	Max.
$\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$	Mai 2015	CT200	Ar 20	0,1	Te	DC	11	50
					$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	RF	25	150
					$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	RF	10	100
$\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{S}_y\text{Te}_z$	Oct. 2016	CT200	Ar 20	0,15	$\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$	RF	12	75
					$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	RF	100	140
$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$	Déc. 2016	CLN200	Ar 40	$\approx 0,1^*$	Sb	DC	15	50
					Ge	DC	16	33
					$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	220	
$\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z(\text{N})$	Août 2017	CT200	Ar 20 (+N ₂ 2)	0,1	$\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$	DC	10	
					$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	RF	52	140
					$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	50	200
$\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{S}_y\text{Se}_z(\text{N})$	Nov. 2017	CT200	Ar 20 (+N ₂ 1, 2 ou 3)	0,1	Sb	DC	15	
					$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	RF	60	178
					$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	60	200
$\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$	Mars 2018	CT200	Ar 20	0,1	Sb	DC	15	
					$\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$	RF	30	170
					$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	66	220
$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$	Juil. 2018	CLN200	Ar 40	$\approx 0,1^*$	Sb	DC	14	15
					$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	200	
$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y(\text{N})$	Déc. 2018	CLN200	Ar 40 ou Ar+N ₂ 38+2	$\approx 0,1^*$	Sb	DC	15	18
					$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	151	200
$\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$	Janv. 2019	CT200	Ar 20	0,2	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	RF	100	

Parmi les dépôts présentés dans le **Tableau 2-3**, ceux co-pulvérisés en mai 2015 correspondent à des dépôts préliminaires réalisés par C. Castro-Chavarria dans le cadre de son stage de master 2 ayant précédé cette thèse. Quelques dépôts supplémentaires ont également été réalisés au cours de quatre courtes périodes d'une semaine (en déc. 2016, Juil. 2018, déc. 2018 et Janv. 2019) par M. Bernard (CLN200), L. Fellouh (CLN200), M. Tessaïre (CT200) et L. Sauze (CT200). Ces films correspondent à des composés identifiés suite aux caractérisations des couches minces des périodes de dépôt précédentes. Ces dépôts ont notamment été utilisés pour étudier l'impact des procédés (gravures, nettoyages...) sur les films de chalcogénure co-pulvérisés (voir **Chapitre 5**).

La pression de dépôt choisie comme référence est de 0,001 mBar. Toutefois, pour certaines périodes (oct. 2016 et Janv. 2019), cette valeur n'était pas suffisante pour obtenir un plasma stable sur toute la durée de pulvérisation. Le débit de gaz neutre (Argon) en entrée de réacteur est fixé à 20 sccm (respectivement 40 sccm) pour le réacteur CT200 (respectivement CLN200). De l'azote a été incorporé en pulvérisation en condition réactive dans certains films étudiés. Pour maintenir une pression fixe dans le réacteur CLN200, le débit de diazote (N₂) remplace celui d'Ar. Dans le cas de la CT200, le contrôle de la pression par le débit de gaz pompé permet d'ajouter le débit de N₂ à celui d'Ar sans modifier la pression. Cette différence est probablement à l'origine de proportions d'azote différentes entre les films déposés dans chacun de ces deux bâteaux de co-pulvérisation. Les faibles débits de N₂ utilisés correspondent à des teneurs significatives en azote (10 ± 5 %at évalué d'après des travaux précédents^[41]).

Mis à part pour l'azote, la quantification des éléments dans les films déposés par co-pulvérisation est réalisée par plusieurs techniques (voir **Partie 2.2.1**). Ces caractérisations renseignent notamment sur les rendements de pulvérisation par élément.

2.4.3.2. Comparaison compositions des sulfures visées et résultats RBS-PIXE

Les compositions estimées à partir des vitesses de dépôt des cibles individuelles négligent les différences de volume moléculaire et de rendement de pulvérisation entre les composés. Le soufre n'étant pas quantifié par WDXRF, la mesure de la composition de certains films soufrés (ainsi que le composé $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$) a été sous-traitée à ARCANÉ (voir **Partie 2.2.1.3**). Le **Tableau 2-4** regroupe les compositions estimées à partir des vitesses de dépôt et mesurées par RBS/PIXE pour les films concernés.

Tableau 2-4: Compositions des films mesurées par RBS comparées aux compositions estimées à l'aide des vitesses de dépôt relatives. Les films sont regroupés en trois groupes correspondant respectivement aux campagnes de dépôt de mai 2015, août 2017 et novembre 2017.

Nom	Composition estimée (%at)					Composition RBS/PIXE (%at)				
	Ge	Sb	S	Se	Te	Ge	Sb	S	Se	Te
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	40	0	60	0	0	40 $\pm 2,4$	0	60 $\pm 1,2$	0	0
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{52}\text{Te}_{13}$	35	0	50	0	15	34,5 $\pm 2,1$	0	52 ± 1	0	13,5 $\pm 0,8$
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{Te}_{18}$	30	0	41	0	29	32,5 ± 2	0	50 ± 1	0	17,5 $\pm 1,1$
$\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$	18	0	26	0	56	24 $\pm 1,4$	0	36 $\pm 0,7$	0	40 $\pm 2,4$
$\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$	25	0	0	75	0	25,7 $\pm 0,1$	0	0	74,3 $\pm 0,2$	0
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$	33,3	0	33,3	33,4	0	35,7 $\pm 0,1$	0	24,2 $\pm 0,5$	40,1 $\pm 0,2$	0
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$	37	0	43	20	0	33,4 $\pm 0,1$	0	36,5 $\pm 0,7$	30,1 $\pm 0,2$	0
$\text{Ge}_{27}\text{S}_{10}\text{Se}_{63}$	29	0	15	56	0	27,5 $\pm 0,1$	0	9,7 $\pm 0,2$	62,8 $\pm 0,2$	0
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$	33,3	0	66,7	0	0	37,8 $\pm 1,3$	0	62,2 $\pm 2,1$	0	0
$\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{14}\text{S}_{51}\text{Te}_6$	23,3	21	46,7	0	9	29,4 $\pm 1,0$	14,3 $\pm 0,5$	50,8 $\pm 1,7$	0	5,5 $\pm 0,2$
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{34}\text{Se}_{31}$	31,7	0	34,1	34,2	0	35,2 $\pm 1,2$	0	34,4 $\pm 1,2$	30,4 $\pm 1,0$	0
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{14}\text{S}_{32}\text{Se}_{21}\text{Te}_6$	22,2	21	24	23,8	9	27,2 $\pm 0,9$	14,4 $\pm 0,5$	32,1 $\pm 1,1$	20,5 $\pm 0,7$	5,8 $\pm 0,2$
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$	33,3	0	66,6	0	0	36,2 $\pm 1,2$	0	63,8 $\pm 2,2$	0	0
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{25}\text{S}_{48}$	25	25	50	0	0	26,6 $\pm 0,9$	25,5 $\pm 0,9$	47,9 $\pm 1,6$	0	0
$\text{Ge}_{34}\text{S}_{37}\text{Se}_{29}$	31,7	0	34,1	34,2	0	33,5 $\pm 1,1$	0	37,0 $\pm 1,3$	29,5 $\pm 1,0$	0
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{27}\text{S}_{28}\text{Se}_{21}$	23,8	25	25,6	25,6	0	24,0 $\pm 0,8$	27,0 $\pm 0,9$	27,7 $\pm 0,9$	21,3 $\pm 0,7$	0

Les mesures RBS/PIXE mettent en évidence une différence importante entre les valeurs de tellure estimées et celles incorporées dans les dépôts de mai 2015. Cette erreur sur les compositions des films $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ est due au générateur DC utilisé, surdimensionné pour cette utilisation. En conséquence, ce générateur réalise des pas de puissance de l'ordre de 10 W incompatibles avec les consignes

imposées au W près. Pour pallier à cet inconvénient, les puissances des cibles $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ et Sb utilisées en DC sont fixées (respectivement à une consigne de 10 et 15 W) sur le bâti CT200.

Les compositions des films sulfures non présentées dans le **Tableau 2-4** (soit non mesurées par RBS/PIXE) sont corrigées en tenant compte à la fois des résultats RBS/PIXE des composés proches et des vitesses de dépôt correspondant aux puissances appliquées. L'erreur de composition pour ces films dépend notamment de l'incertitude sur les mesures RBS/PIXE utilisées. Considérant les évolutions des propriétés des films observées (voir **Chapitre 3** et **Chapitre 4**), les valeurs rapportées présentent une justesse d'environ 2 %at. Les noms de l'ensemble des films sont choisis de manière à correspondre le plus possible à la composition mesurée ou corrigée arrondie au pourcentage atomique.

2.4.3.3. Comparaison compositions des sélénures/tellures : visées et mesures WDXRF

Le **Tableau 2-5** regroupe les compositions estimées à partir des vitesses de dépôt mono-cible et de celles mesurées par WDXRF de la majorité des films sans soufre déposés par co-pulvérisation.

La différence entre les compositions estimées et les compositions mesurées *a posteriori* par WDXRF varie en fonction des campagnes de dépôt. L'erreur d'estimation est semblable pour tous les films réalisés durant la même campagne de dépôt et elle est plus marquée pour les campagnes de dépôt de décembre 2016 et août 2017. Outre des problèmes sur l'équipement durant le procédé, cette hausse de différence entre compositions estimées et mesurées peut être due à une erreur systématique sur l'extrapolation des vitesses de dépôt des matériaux et à une sous-estimation de l'impact de la différence de masse volumique des composés lors du développement des procédés. Dans des conditions de développement optimales, une erreur entre compositions estimées et mesurées proche de 1 %at est obtenue comme dans le cas des films déposés en mars 2018.

Les dépôts réalisés en utilisant la cible de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ présentent systématiquement une proportion de sélénium inférieure à la composition estimée. Le rendement de pulvérisation est en défaveur de cet élément. Cet effet est également observé en utilisant la cible de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ en co-pulvérisation (voir **Tableau 2-4**).

Tableau 2-5: Compositions des films mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at (voir Partie 2.2.1.2) comparées aux compositions estimées. Les films sont regroupés en quatre groupes correspondant respectivement aux campagnes de dépôt de décembre 2016, août 2017, novembre 2017 et mars 2018.

Nom	Composition estimée (%at)				Composition WDXRF (%at)			
	Ge	Sb	Se	Te	Ge	Sb	Se	Te
Ge ₂₆ Sb ₁₃ Se ₆₁	26,7	11	62,3	0	26,1	12,9	61,0	0
Ge ₂₅ Sb ₁₆ Se ₅₉	26,1	13	60,9	0	25,2	15,6	59,2	0
Ge ₂₃ Sb ₂₂ Se ₅₅	25,5	15	59,5	0	23,4	21,6	55,0	0
Ge ₂₂ Sb ₂₇ Se ₅₁	24	20	56	0	21,8	26,7	51,5	0
Ge ₂₁ Sb ₃₀ Se ₄₉	22,5	25	52,5	0	20,9	29,9	49,2	0
Ge ₃₄ Se ₆₆	32	0	68	0	34,1	0	65,9	0
Ge ₃₇ Se ₆₃	35	0	65	0	37,4	0	62,6	0
Ge ₃₀ Se ₇₀	30	0	70	0	30,3	0	69,7	0
Ge ₃₃ Se ₆₇	30	0	70	0	33,1	0	66,9	0
Ge ₃₀ Se ₆₂ Sb ₆ Te ₂	25,5	10,5	59,5	4,5	29,7	6,0	62,1	2,2
Ge ₂₈ Se ₆₀ Sb ₉ Te ₃	24	14	56	6	28,4	8,7	59,6	3,3
Ge ₂₇ Se ₅₇ Sb ₁₂ Te ₄	22,5	17,5	52,5	7,5	26,9	12,0	56,6	4,5
Ge ₂₅ Se ₅₄ Sb ₁₅ Te ₆	21	21	49	9	25,4	14,7	54,3	5,6
Ge ₂₅ Se ₆₀ Sb ₁₅	25,5	15	59,5	0	27,4	13,1	59,5	0
Ge ₂₄ Se ₅₆ Sb ₂₀	24	20	56	0	25,0	20,4	54,6	0
Ge ₂₂ Se ₅₃ Sb ₂₅	22,5	25	52,5	0	22,7	26,6	52,7	0
Ge ₄₃ Se ₂₉ Te ₂₈	42	0	28	30	43,1	0	28,6	28,3
Ge ₄₀ Se ₃₉ Te ₂₁	39	0	38,5	22,5	40,1	0	39,0	20,9
Ge ₃₇ Se ₅₀ Te ₁₃	36	0	49	15	37,0	0	49,7	13,3
Ge ₃₄ Se ₆₀ Te ₆	33	0	59,5	7,5	33,9	0	60,0	6,1
Ge ₃₁ Se ₆₉	30	0	70	0	31,4	0	68,6	0
Ge ₂₆ Sb ₁₅ Se ₅₉	25,5	15	59,5	0	26,1	14,6	59,3	0
Ge ₂₈ Sb ₁₅ Se ₅₂ Te ₅	28,0	15	50,6	6,4	28,5	14,6	51,8	5,1
Ge ₃₁ Sb ₁₅ Se ₄₂ Te ₁₂	30,6	15	41,6	12,8	31,2	14,6	42,6	11,6
Ge ₃₄ Sb ₁₅ Se ₃₃ Te ₁₈	33,2	15	32,7	19,1	34,0	14,7	33,1	18,2
Ge ₃₇ Sb ₁₅ Se ₂₄ Te ₂₄	35,7	15	23,8	25,5	36,5	14,7	24,6	24,2
Ge ₂₅ Sb ₁₉ Se ₅₆	24	20	56	0	24,5	19,4	56,1	0
Ge ₂₆ Sb ₂₀ Se ₄₉ Te ₅	26,4	20	47,6	6	26,5	20,0	48,8	4,7
Ge ₂₉ Sb ₂₀ Se ₄₀ Te ₁₁	28,8	20	39,2	12	28,9	20,3	40,4	10,4
Ge ₃₂ Sb ₂₀ Se ₃₂ Te ₁₆	31,2	20	30,8	18	31,7	19,9	31,7	16,7
Ge ₃₄ Sb ₂₀ Se ₂₃ Te ₂₃	33,6	20	22,4	24	34,5	19,6	23,2	22,7
Ge ₂₃ Sb ₂₄ Se ₅₃	22,5	25	52,5	0	22,8	24,4	52,8	0
Ge ₂₅ Sb ₂₅ Se ₄₆ Te ₄	24,8	25	44,6	5,6	24,5	25,2	46,3	4
Ge ₂₇ Sb ₂₅ Se ₃₈ Te ₁₀	27	25	36,7	11,3	27	25,2	38,3	9,5
Ge ₃₀ Sb ₂₅ Se ₃₀ Te ₁₅	29,2	25	28,9	16,9	29,4	25,2	30,2	15,2
Ge ₃₂ Sb ₂₅ Se ₂₂ Te ₂₁	31,5	25	21	22,5	32,3	24,4	22,2	21,1

Le **Tableau 2-6** regroupe les compositions des films reproduits en se basant sur les dépôts réalisés durant les campagnes précédentes pour comparer l'impact des procédés de fabrication sur les chalcogénures.

Tableau 2-6: Compositions des films mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at (voir **Partie 2.2.1.2**) comparées aux compositions recherchées. Les films sont regroupés en trois groupes correspondant respectivement aux périodes de dépôt de juillet 2018, décembre 2018 et janvier 2019. * : la mesure de composition ne prend pas en compte la teneur en azote du film.

Nom	Composition visée (%at)			Composition WDXRF (%at)		
	Ge	Sb	Se	Ge	Sb	Se
Ge ₃₀ Se ₇₀ '	30	0	70	30,3	0	69,7
Ge ₂₇ Sb ₁₁ Se ₆₂	26,7	11	62,3	26,8	10,9	62,3
Ge ₂₆ Sb ₁₂ Se ₆₂	26,4	12	61,6	26,5	11,9	61,6
Ge ₃₁ Se ₆₉ '	30	0	70	30,9	0	69,1
Ge ₂₆ Sb ₁₂ Se ₆₂ '	26,4	12	61,6	26,3	12,3	61,4
Ge ₂₃ Sb ₂₀ Se ₅₇	24	20	56	23,6	19,6	56,8
*Ge ₂₃ Sb ₂₀ Se ₅₇ N	*24	*20	*56	*23,2	*19,2	*57,6
Ge ₃₃ Se ₆₇ '	30	0	70	32,7	0	67,3

Les films Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ et Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇N sont réalisés dans les mêmes conditions de dépôt mis à part le débit de gaz injecté dans le réacteur (respectivement 40 sccm d'Ar et 38/2 sccm de mélange Ar/N₂ pour le dopage en azote). L'incorporation en condition réactive d'azote dans le composé Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ impacte peu les proportions de germanium, antimoine et sélénium.

2.4.4. Dépôt *in situ* de la couche de protection de SiN_x

Afin de limiter la contamination de surface du film chalcogénure après dépôt, une couche mince de SiN_x amorphe a été déposée *in situ* en surface de tous les films. Le film SiN_x utilisé peut varier d'une période de dépôt à une autre. Ces couches de protection sont réalisées par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de Si en condition réactive.

2.4.4.1. Développement de SiN_x en condition réactive

Cette partie s'intéresse au film SiN_x développé sur l'équipement CT200. Deux régimes de dépôt apparaissent en fonction du débit de gaz réactif incorporé dans un réacteur de pulvérisation. Dans un premier temps, l'espèce réactive réagit avec les parois de l'enceinte avec peu d'influence sur le dépôt : c'est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE). En augmentant encore la quantité de gaz réactif, les parois deviennent saturées en métalloïdes et une couche de composé isolant se forme à la surface de la cible de dépôt : c'est le régime de pulvérisation composé (RPC). Ce changement de régime est lié à une diminution importante de la vitesse de dépôt et une brusque variation de la tension de décharge à la cathode. Tracer l'évolution de ce second paramètre en fonction du débit de N₂ permet de déterminer la limite à partir de laquelle l'azote est incorporé dans les films (voir **Figure 2-13**).

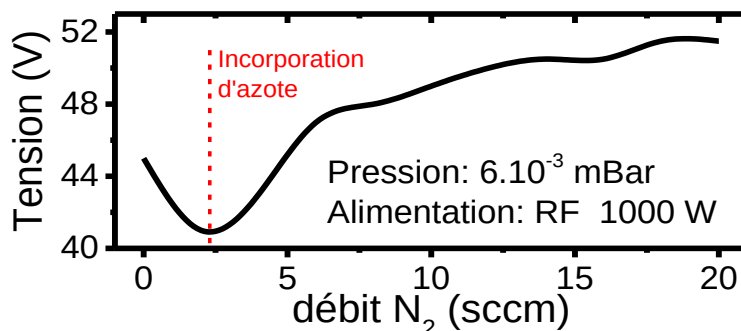


Figure 2-13: évolution de la tension de décharge à la cathode en fonction du débit d'azote ajouté au flux d'argon de 20 sccm. La puissance appliquée durant l'expérience est fixée à 1000 W et la pression est maintenue à 6.10^{-3} mBar.

Cette expérience montre que dans les conditions étudiées le système est en RPC dès l'introduction d'un faible débit d'azote. La quantité d'azote incorporée dans le film est stable une fois la valeur critique de débit atteinte. Le minimum local de tension de décharge est suivi d'une croissance régulière en fonction du débit liée à la compétition entre vitesse de dépôt et de nitruration de la surface de la cible. Après un dépôt en condition réactive, il est donc nécessaire de décontaminer la surface de la cible en réalisant un dépôt sous gaz neutre pour ablater la couche superficielle nitrurée.

Le film de SiN_x développé a été déposé à des débits d'argon et d'azote de respectivement 20 et 4 sccm. Ces conditions permettent d'obtenir un film avec un indice de réfraction relativement bas (1,97 à 632 nm et 1,94 à 1550 nm) correspondant à une incorporation importante d'azote. Sa caractérisation par XRR indique une densité massique de 2,9 et une rugosité de 0,4 nm (mesurées sur des couches d'épaisseur 5 à 40 nm).

Comme attendu, la vitesse de dépôt de ce composé est lente (environ $1,5.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$). Le nitrure de silicium est choisi pour sa faible diffusivité à l'oxygène. Pour obtenir une couche suffisamment épaisse pour protéger le film chalcogénure, le temps de dépôt est relativement important (environ 600 s pour un film de 10 nm). L'utilisation de ce procédé en RF dans un réacteur de petit volume induit un échauffement du substrat. Cette hausse de température est liée à la durée du procédé. L'enchaînement de plusieurs films de 10 nm réalisés en un seul dépôt soumet la surface du substrat à une température supérieure à 160 °C. Afin de limiter cet échauffement, la couche de protection est réalisée en deux dépôts successifs de 5 nm. Cette méthode permet de limiter l'échauffement à 130 °C pour des dépôts enchaînés. Ce recuit de courte durée du film de chalcogénure sous-jacent sera donc à prendre en compte lors de l'étude des propriétés des films après dépôt.

2.4.4.2. Indice de réfraction des SiN_x utilisés en encapsulation

La **Figure 2-14** présente l'indice de réfraction de plusieurs dépôts SiN_x utilisés comme couche de protection pour les films chalcogénures de cette étude. Ce film est caractérisé au début de chaque nouvelle campagne de dépôt.

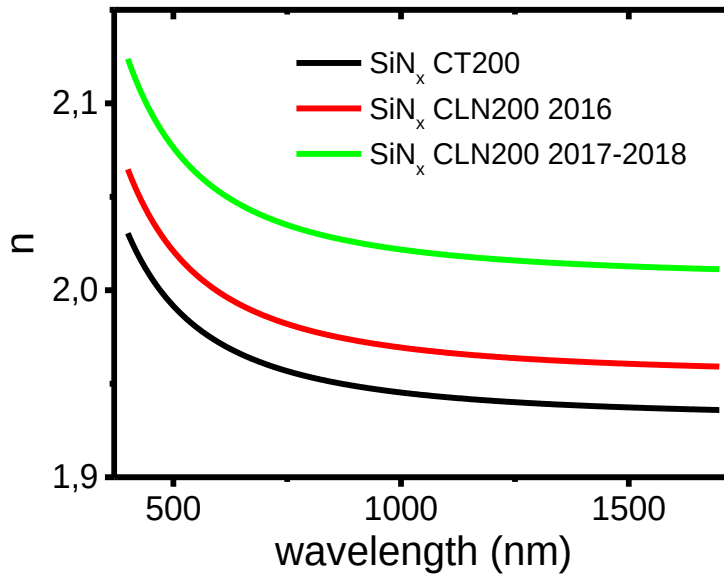


Figure 2-14: Indice de réfraction des films SiN_x utilisés comme couche de protection des dépôts de film minces de chalcogénure par co-pulvérisation dans les équipements CT200 et celui CLN200 selon la période de la campagne située avant et après 2017.

Une variation d'indice de réfraction non négligeable est visible d'un procédé à l'autre. Cette différence est probablement due à une proportion en azote différente. En se basant sur les résultats rapportés dans la littérature^[42] et en supposant une densité similaire, il est possible d'évaluer une composition pour les films de SiN_x de cette thèse correspondant à x compris entre 1,2 et 1,3 soit légèrement sur-stœchiométrique en silicium comparé au composé de référence Si_3N_4 .

2.4.4.3. Évaluation des films SiN_x comme barrière à l'oxydation

Les mesures FTIR dans le MIR sont utilisées pour évaluer la contamination à l'oxygène des films chalcogénures déposés avec encapsulation SiN_x . Dans les composés étudiés, l'élément le plus sensible à l'oxydation est le germanium. Les films de chalcogénure déposés par co-pulvérisation présentent aucun signal significatif autour de 800 cm^{-1} où serait attendu le pic d'absorption des liaisons Ge-O ^[43]. Le léger signal mesuré est de deux ordres de grandeur moins intense que dans le cas d'un film déposé à $5 \cdot 10^{-3}$ mBar avec introduction d'oxygène en très faible quantité dans le réacteur. Cette quantité d'oxygène négligeable peut-être liée à des liaisons SiO de l'oxyde natif présent à la surface de la plaque de silicium et qui est difficile à soustraire parfaitement ou à la contamination résiduelles des cibles de pulvérisation en O.

Le suivi des propriétés optiques par ellipsométrie permet de contrôler l'évolution au cours du temps des films chalcogénures obtenus par pulvérisation cathodique et encapsulés avec une couche mince de SiN_x . L'ajout d'une couche supplémentaire dans le modèle d'inversion des équations ellipsométriques pour simuler la formation d'une couche oxydée dans les films vieillis ne permet pas de réduire l'erreur mathématique de la modélisation. La **Figure 2-15** présente la variation de l'indice de réfraction du film de chalcogénure en fonction du temps de vieillissement.

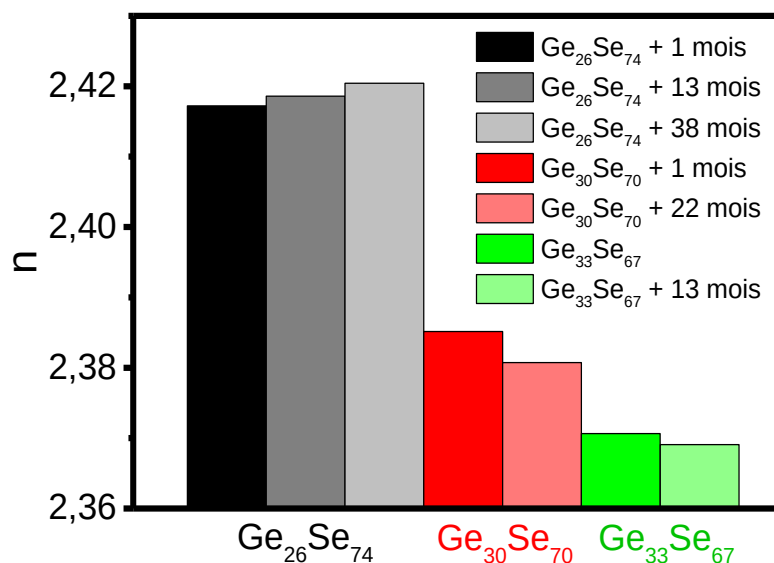


Figure 2-15: Evolution des indices de réfraction à 1550 nm en fonction du temps de vieillissement évalués par ellipsométrie de films de $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ encapsulés par 10 nm de SiN_x . L'évolution de l'indice de réfraction avec le temps est liée à la relaxation structurale des films de chalcogénure et dépend de la composition du film mais n'est pas liée à la formation d'un couche d'oxyde à l'interface entre le SiN_x et le film de chalcogénure sous-jacent.

Une baisse de l'indice de réfraction est attendue dans le cas d'une oxydation homogène dans le volume du film chalcogénure. Toutefois, l'évolution faible de l'indice de réfraction observée dépend de la composition du film. Elle peut être attribuée à une modification de la structure amorphe de ces films (voir **Chapitre 3**). Des calculs AIMD dans des modèles amorphes $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ indiquent une réduction probable des liaisons homopolaires Ge-Ge dans les tétraèdres Ge-GeTe₃ au cours du vieillissement de l'amorphe induisant une augmentation de l'énergie de bande interdite^[44]. Cette observation concorde avec une baisse de l'indice de réfraction (inversement proportionnelle à l'énergie de bande interdite selon la règle de Moss^[45]) observée pour les composés présentant le plus de liaisons Ge-Ge ($\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$). Cette tendance est également en accord avec de précédentes études expérimentales^[46]. Le comportement inverse observé pour le film de $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ peut s'expliquer par l'absence de liaisons Ge-Ge en faveur de liaisons Se-Se probables. Cette évolution est comparable au remplacement des liaisons homopolaires Ge-Ge et Se-Se par celles hétéropolaires Ge-Se induit par irradiation rapporté dans le composé $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$ ^[47].

D'après ces observations, le dépôt de SiN_x empêche l'oxydation des films chalcogénures sur plusieurs années. Toutefois, ces deux matériaux présentent des coefficients de dilatation thermique très différents et le film SiN_x déposé par PVD est fortement contraint (environ 1 GPa en compression évalué par mesure de la courbure de la plaque après dépôt). L'ajout de cette couche de protection peut provoquer une délamination en température et/ou dans le cas d'un dépôt de SiN_x épais.

2.4.5. Uniformité des dépôts

La mise en rotation du substrat durant la (co-)pulvérisation homogénéise le dépôt sur la plaque de 200 mm. En revanche, une inhomogénéité entre le bord et le centre de la plaque est généralement observée. Cette variation notamment d'épaisseur le long du rayon du substrat est différente dans le cas d'une chambre mono-cible ou multi-cathode.

La couche de protection SiN_x est réalisée par pulvérisation d'une cible de diamètre 300 mm placée à la verticale du substrat. Ce film présente une épaisseur plus élevée au centre qui décroît le long du rayon en direction du bord de plaque. Le film d'encapsulation utilisé sur l'équipement CT200 présente ainsi une épaisseur au centre de 12 nm pour une valeur à mi-rayon de 11,1 nm.

Quant aux films chalcogénures, ceux-ci sont déposés par pulvérisation de cibles légèrement décalées par rapport à la normale au substrat. La **Figure 2-16** présente l'évolution de l'épaisseur déposée en fonction de la position sur la plaque de 200 mm pour trois films déposés par co-pulvérisation dans cette géométrie multi-cathode.

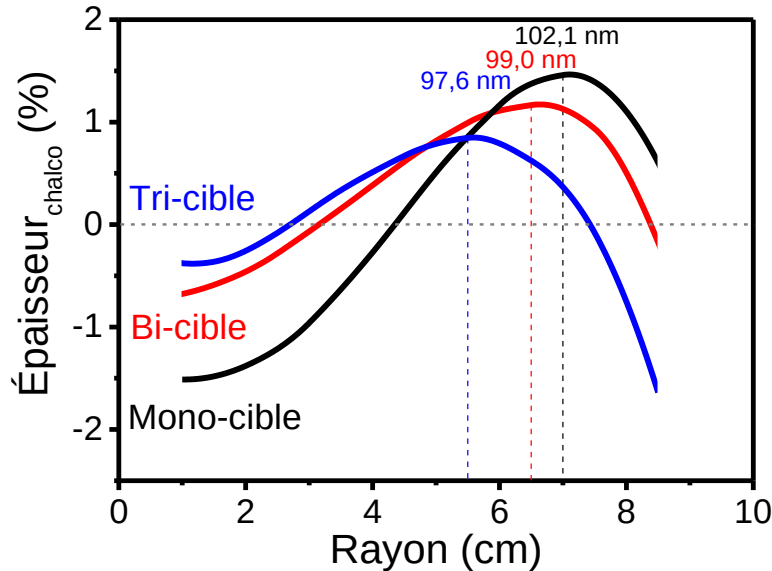


Figure 2-16: Variation d'épaisseur de trois dépôts de chalcogénure le long du rayon du substrat de 200 mm évaluée par ellipsométrie. L'épaisseur maximale déposée est reportée pour chacun des films. Le dépôt mono-cible de composition $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$ a été réalisé avec la cible de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. Le film de $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{39}\text{Te}_{21}$ bi-cibles est obtenu avec les cibles $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$. Enfin, le dépôt tri-cible de composition $\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{32}\text{Te}_{16}$ est le résultat du dépôt simultané avec les cibles Sb , $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$.

Ces mesures indiquent une épaisseur maximale proche ou légèrement au-delà de la moitié du rayon de la plaque. L'utilisation de plusieurs cibles de dépôt augmente le volume du plasma. À noter que pour le dépôt tri-cible, la position du cercle d'épaisseur maximale tombe à mi-rayon et l'inhomogénéité d'épaisseur du dépôt est la plus faible. Cette inhomogénéité de dépôt sur la plaque de 200 mm induit une variabilité modérée pour la fabrication ultérieure de guides d'onde sur une même plaque.

2.4.6. Conformité des dépôts

La conformité d'un dépôt correspond à la capacité d'un procédé à déposer uniformément de la matière quel que soit le relief du substrat. Ainsi sur un motif en forme de créneaux, un procédé conforme ajoutera autant de matière sur les flancs que sur le haut des structures. À l'opposé, un procédé de dépôt directif ajoute peu de matière sur les flancs des motifs. De manière générale, les dépôts chimiques sont conformes à l'inverse des dépôts physiques plus directifs. La **Figure 2-17** montre la conformité d'un film réalisé par pulvérisation sur des motifs à fort facteur de forme.

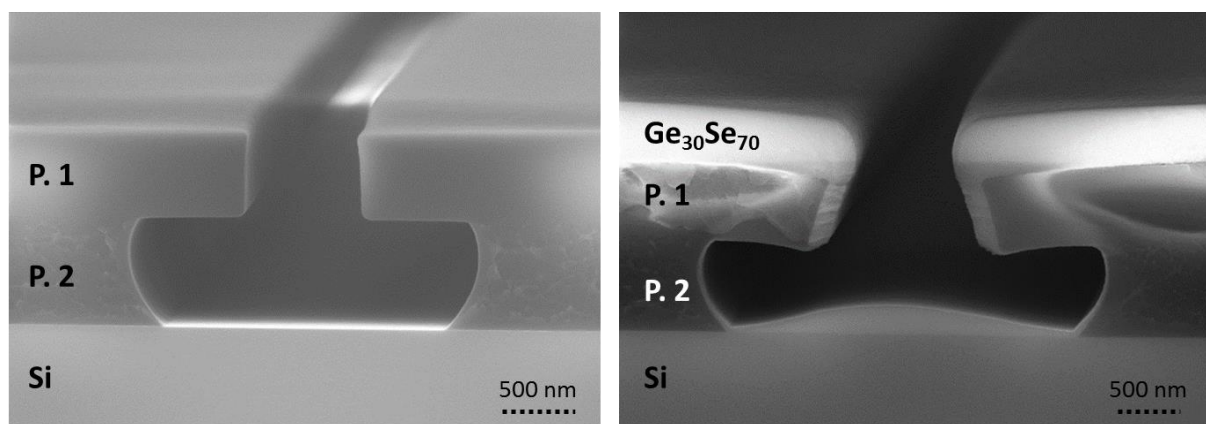


Figure 2-17: Images MEB de dépôt de chalcogénure par pulvérisation cathodique sur des tranchées de résine polymère en T inversé. L'image MEB de gauche présente une coupe de la structure composée de deux couches de polymères (notés P.1 et P.2) sur un substrat silicium (Si) réalisé par lithographie/gravure à la salle blanche PTA. L'image de droite est une coupe d'un échantillon semblable après pulvérisation de 475 nm de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ réalisé à 200 W sur l'équipement CT200 et encapsulé de 20 nm de SiN_x . Le dépôt chalcogénure est relativement peu directif car largement étalé au fond de la tranchée et présent sur les flancs des motifs.

L'image MEB après dépôt d'un film chalcogénure permet d'observer un recouvrement du substrat jusqu'aux flancs de la couche de polymère inférieure (nommée P.2 sur la **Figure 2-17**). La pulvérisation cathodique magnétron sur des motifs en forme de créneaux donne un rapport d'épaisseur d'environ $\frac{1}{2}$ entre le dépôt sur le flanc et sur la surface horizontale des structures. Sur l'image MEB de la **Figure 2-17**, le léger fluage du polymère supérieur durant le procédé induit une condensation sur les flancs inférieure à la moitié de l'épaisseur du dépôt sur la face supérieure.

À noter que cette observation montre que cette méthode ne permet pas de réaliser un dépôt chalcogénure à fort facteur de forme dans une tranchée de polymère (technique dite de *lift-off*). D'autres voies de fabrication doivent être explorées afin de réaliser des guides d'onde à section rectangulaire et seront détaillées dans le **Chapitre 5**.

2.5. Conclusion

Ce chapitre a introduit la co-pulvérisation cathodique magnétron et les conditions d'élaboration des couches minces de chalcogénure étudiées dans ce travail de thèse. Les observations et interprétations présentées dans la suite de ce manuscrit ont été réalisées à partir des techniques de caractérisation telles que l'XRR, les spectroscopies Raman, FTIR et EXAFS ainsi que les propriétés optiques par VASE. La méthode de calcul de l'indice Kerr par le modèle de Sheik-Bahae a été détaillée et sa pertinence discutée. Enfin, la liste complète des compositions produites, leurs conditions d'élaboration ainsi que l'uniformité et la conformité des films minces de chalcogénure réalisés ont été présentées. Ces informations sont indispensables afin de pouvoir interpréter les observations de la structure amorphe de ces films minces par famille de compositions de chalcogénure détaillées par la suite.

- [1] Choi, D. *et al. Appl. Phys. Lett.* **91**, 011115 (2007).
- [2] Hu, J. *et al. Opt. Express* **15**, 2307-2314 (2007).
- [3] Charrier, J. *et al. J. Appl. Phys.* **104**, 073110 (2008).
- [4] Nazabal, V. *et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 990–1000 (2011).
- [5] Su, P. *et al. Appl. Phys. Lett.* **114**, 051103 (2019).
- [6] Kowalczyk, P. *Super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ pour les mémoires iPCM : croissance PVD par épitaxie van der Waals et étude de leur structure*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2018).
- [7] Parratt, L. G. *Phys. Rev.* **95**, 359-369 (1954).
- [8] Vishnoi, A. N. *Proc. Phys. Soc.* **89**, 799 (1966).
- [9] Verdy, A. *et al. Effect of nitrogen on the amorphous structure and subthreshold electrical conduction of GeSeSb-based OTS thin films*, Accepté pour publication dans *PSS:RRL Special Issue of the E\PCOS2019* (2019).
- [10] Physical Principles of Electron Microscopy. Dir. Egerton, R. F. Springer (2005).
- [11] Jellison, G. E. *et al. Appl. Phys. Lett.* **69**, 371 (1996).
- [12] Orava, J. *et al. J. Appl. Phys.* **104**, 043523 (2008).
- [13] Němec, P. *et al. J. Appl. Phys.* **106**, 103509 (2009).
- [14] Abdel-Wahab, F. *et al. Optik* **147**, 59–71 (2017).
- [15] Amorphous and liquid semiconductors. Dir. Tauc, J. Plenum Press (1974).
- [16] Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. Dir. Zakery, A. & Elliott, S. R. Springer (2007).
- [17] Mendoza-Galvan, A. *et al. Microelectron. Eng.* **51-52**, 677-687 (2000).
- [18] Vigreux, C. *et al. Phys. Status Solidi A* **211**, 932-937 (2014).
- [19] Olivier, M. *et al. Opt. Mater. Express.* **5**, 781-793 (2015).
- [20] Dongol, M. *et al. Opt. Mat.* **78**, 266-272 (2018).
- [21] Olivier, M. *et al. Opt. Mater. Express.* **4**, 525-540 (2014).
- [22] Halenkovič, T. *et al. J Am Ceram Soc.* 1-13 (2018).
- [23] Sheik-Bahae, M. *et al. J. Quantum Electron.* **27**, 1296-1308 (1991).
- [24] Prasad, A. *et al. Opt. Express* **16**, 2804-2815 (2008).
- [25] Tasseva, J., *et al. Bulg. Chem. Commun.* **45**, 33–37 (2013).
- [26] Chen, Y. *et al. J. Alloy. Compd.* **580**, 578-583 (2013).
- [27] Tanaka, K. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **16**, 633-643 (2005).
- [28] Romanova, E. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **480**, 13-17 (2018).
- [29] Miller, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **5**, 17-19 (1964).
- [30] Wang, T. *et al. Opt. Mater. Express* **4**, 1011-1022 (2014).
- [31] Chen, L. *et al. Mater. Res. Bul.* **70**, 204-208 (2015).
- [32] Petit, L. *et al. J. Solid State Chem.* **182**, 2756-2761 (2009).
- [33] Harbold, J. M. *et al. IEEE Photonic. Tech. L.* **14**, 822-824 (2002).
- [34] Dinu, M. *IEEE J. Quantum Electron.* **39**, 1498–1503 (2003).
- [35] Boudebs, G. *et al. Optics Comm.* **199**, 425-433 (2001).
- [36] Harbold, J. M. *et al. Opt. Lett.* **27**, 822-824 (2002).
- [37] Noé, P. *et al. J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 035305 (2016).
- [38] Baudet, E. *et al. Sci. Rep.* **7**, 3500 (2017).
- [39] Fillot, F. *et al. J. Appl. Crystallogr.* **51**, 1691–1705 (2018).

- [40] Bletskan, D. I. *Chalcogenide Lett.* **3**, 81-119 (2006).
- [41] Raty, J.-Y. *et al. Phys. Rev. B* **88**, 014203 (2013).
- [42] Debieu, O. *et al. Nanoscale Res. Lett.* **8**, 31 (2013).
- [43] Yin, N. *et al. Infrared Phys. Techn.* **96**, 361-365 (2019).
- [44] Raty, J.-Y. *et al. Nat. Commun.* **6**, 7467 (2015).
- [45] Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **63**, 167–176 (1950).
- [46] Yan, Q. *et al. J. Phys. Chem. C* **115**, 21390–21395 (2011).
- [47] Zhang, S. *et al. Sci. Rep.* **7**, 14585 (2017).

3

Composition, structure et propriétés optiques des films minces de chalcogénure à base de germanium

Ce premier chapitre portant sur la structure amorphe des films minces de chalcogénure obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron se concentre sur les compositions sans antimoine. La structure de ces composés sans antimoine est analysée par ordre de complexité croissante en commençant par les binaires puis les ternaires avant de terminer par quelques alliages quaternaires.

Dans ce chapitre ainsi que dans les suivants, les spectres FTIR et Raman sont présentés sans tentative de déconvolution mathématique de modes de vibration. Les positions de modes qui sont mentionnées correspondent à des pics rapportés pour les composés stœchiométriques dans la littérature. Les liaisons et unités structurales impliquées sont indiquées sans précision sur le type de mode de vibration. La notation $XY_{a/b}$ est utilisée ici pour nommer les regroupements à l'ordre locale avec a et b correspondant respectivement au nombre de coordination des atomes X et Y . Les tendances générales sont discutées en se basant sur les résultats rapportés dans la littérature. L'objectif est de mettre en évidence les différences principales entre les multiples systèmes chalcogénures co-pulvérisés et faire ressortir l'intérêt de la méthode de dépôt utilisée.

De manière similaire, les propriétés optiques des films rapportées ici vont présenter les variations induites par les différences de composition. Les constantes diélectriques ont été obtenues par ajustements mathématiques de données d'ellipsométrie spectroscopique en utilisant notamment la formule de Cody-Lorentz comme expliqué plus en détail dans le **Chapitre 2**. Les indices de réfraction sont présentés en fonction de la longueur d'onde et comparés à 1550 nm. À cette valeur de référence l'absorption de la majorité des films est faible et une précision de 0,01 sur l'indice de réfraction peut être considérée. L'absorption des matériaux est calculée à partir du coefficient d'extinction k et tracée selon la règle de Tauc appliquée aux semi-conducteurs à bande interdite électronique indirecte. L'énergie de bande interdite peut être estimée en considérant l'abscisse à l'origine de la pente de la partie linéaire du tracé de Tauc. Les valeurs de $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ qui sont mises en évidence ici correspondent à des coefficients d'extinction k supérieurs à 10^{-4} , ce qui est au-dessus de la limite de détection de l'instrument.

Enfin, la stabilité thermique des films est discutée en se basant sur les évolutions de leur réflectivité durant un recuit à 400 °C en tenant en compte des valeurs de températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres massifs rapportées dans la littérature. Par gain de place, les courbes de réflectivité en fonction de la température de chaque film ne seront pas représentées. Toutefois, le type de données expérimentales de réflectivité en température enregistrées sur nos échantillons et présentant un comportement caractéristique est illustré dans le **Chapitre 2** où cette technique de réflectivité en température est détaillée.

La règle de l'octet attribue respectivement un caractère tétravalent au germanium et bivalent aux éléments chalcogènes. De ce fait, les chalcogénures à base de Ge sont couramment décrits comme constitués à l'ordre local d'un assemblage de tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$ par des travaux théoriques et expérimentaux^{[1][2]}. Il est rapporté dans la littérature trois types principaux de tétraèdres et motifs structuraux au sein du réseau amorphe comme représentés sur la **Figure 3-1**.

- Les tétraèdres liés par un sommet (CS pour l'anglais *corner sharing*) : les deux tétraèdres partagent un atome chalcogène ;
- Les tétraèdres liés par une arête (ES pour l'anglais *edge sharing*) : dans cette organisation les deux tétraèdres partagent deux atomes formant une arête de chaque tétraèdre ;
- Un autre atome de Ge peut venir remplacer un atome chalcogène créant ainsi une configuration $\text{Ch}_3\text{Ge-GeCh}_3$ avec une liaison homopolaire Ge-Ge centrale rappelant celle de la molécule éthane C_2H_6 (ETH pour *ethane-like*).

L'unité composée de deux tétraèdres joints par une face, soit partageant trois atomes chalcogènes, est énergétiquement défavorable et non observée dans la littérature^[3]. La proportion de chacune de ces unités est principalement liée à la composition du matériau chalcogénure.

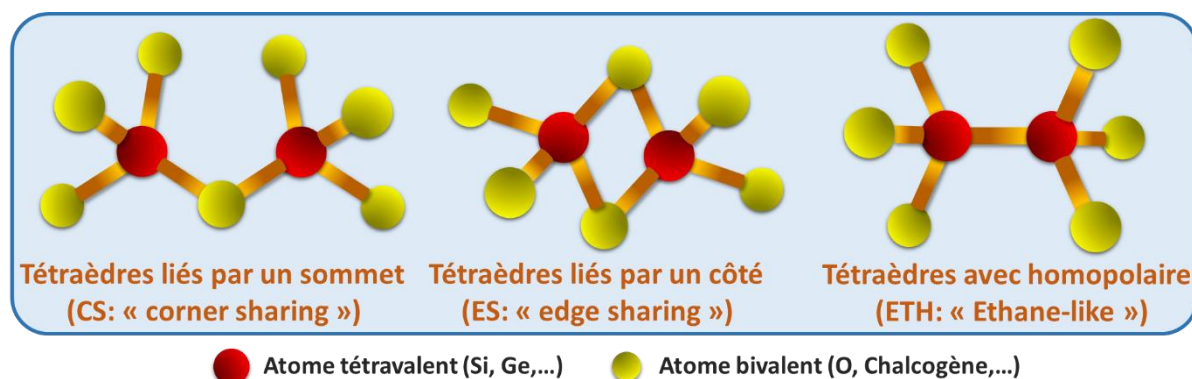


Figure 3-1: Principaux agencements structuraux décrits dans un verre de chalcogénure à base d'éléments tétravalents.

Les chalcogénures amorphes ont majoritairement été étudiés en verre massif pour les gammes de compositions facilement synthétisables par fusion-trempe. Dans le cas de composés binaires à base de germanium et d'un élément chalcogène, le domaine de synthèse de verre existe pour une teneur en Ge maximum de 55 %at^[4]. En conséquence, cette gamme de compositions permet d'envisager d'obtenir par co-pulvérisation des films amorphes stables.

3.1. Systèmes binaires

3.1.1. Films de $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$

En massif, les verres $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ sont restreints à une limite maximale d'incorporation de Ge de 55 %^[5]. Les compositions de films amorphes obtenues par pulvérisation cathodique magnétron mono-cible et étudiées ici sont dans ce domaine avec environ 38 % de Ge. Deux cibles différentes ont été utilisées pour obtenir trois compositions distinctes regroupées dans le **Tableau 3-1**. La variabilité de composition entre les films $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ et $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$ déposés à partir d'une même cible peut être due à une modification des conditions de dépôt comme rapportée dans des travaux précédents^{[6][7]}. Toutefois, les paramètres de dépôt étant identiques, cette différence s'explique plus probablement par une usure ou une inhomogénéité en épaisseur de la cible. Cette variation de composition est dans la limite des barres d'erreur des mesures RBS. Cependant, les analyses de structure (voir **Figure 3-2**) et des propriétés optiques (voir **Figure 3-3**) de ces amorphes montrent des différences en accord avec ces valeurs de compositions.

Tableau 3-1: Conditions de dépôt et compositions mesurées par RBS des films $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ déposés par co-pulvérisation (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)	
		$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	$\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$	Ge	S
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	CT200	131	0	$40 \pm 2,4$	$60 \pm 1,2$
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$	CT200	0	140	$37,8 \pm 1,3$	$62,2 \pm 2,1$
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$	CT200	0	140	$36,2 \pm 1,2$	$63,8 \pm 2,2$

Les spectres FTIR des films $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ présentés sur la **Figure 3-2** sont dominés par un pic d'absorption à 367 cm^{-1} attribué aux modes des liaisons Ge-S au sein d'unités tétraédriques $\text{GeS}_{4/2}$ ^[8]. Ce signal est élargi aux bas nombres d'onde par une contribution à 343 cm^{-1} assignée aux tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ CS. Il présente également un imposant épaulement aux hauts nombres d'onde lié aux fréquences Ge-S dans différents environnements dont des unités $\text{GeS}_{4/2}$ ES^[9] à 437 cm^{-1} . Une bande d'absorption étendue de plus faible intensité centrée à 147 cm^{-1} est également visible et attribuée aux liaisons hétéropolaires Ge-S^[9]. Aucun mode de vibration correspondant aux liaisons homopolaires n'est identifié sur ces spectres. Toutefois, ces dernières sont peu intenses en spectroscopie IR. Sur le

domaine de compositions parcouru, l'analyse de ces films illustre la prédominance des liaisons hétéropolaires dans ces matériaux^[8].

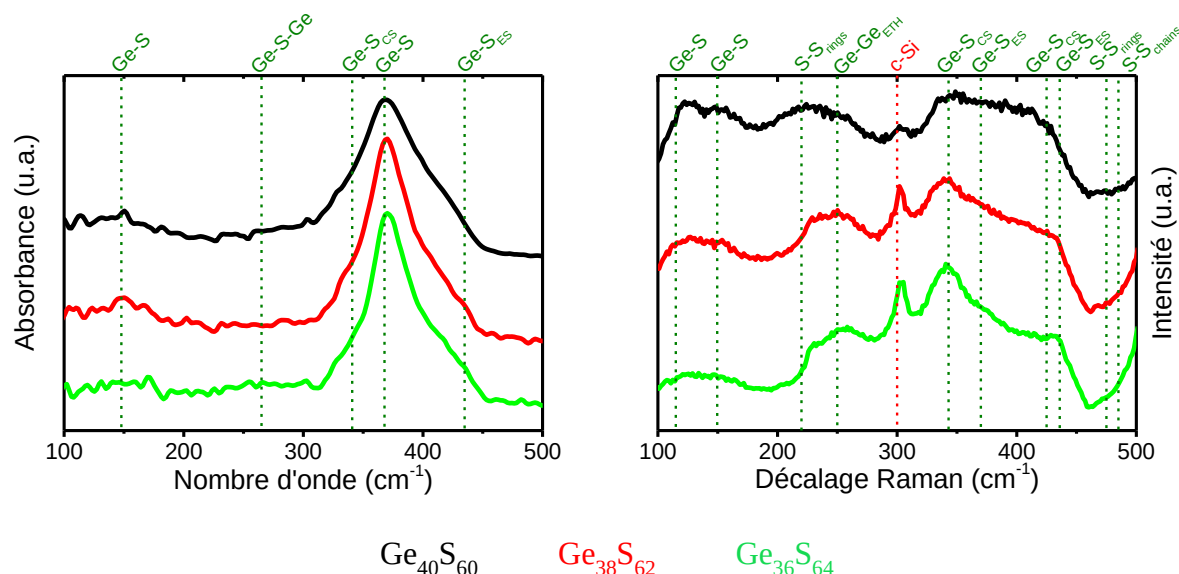


Figure 3-2: Spectres FTIR et Raman des films $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ déposés par pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux du composé stœchiométrique GeS_2 rapportés dans la littérature sont indiqués en vert. Le signal caractéristique du substrat Si est ajouté en rouge.

Les spectres Raman des films amorphes de $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ (voir **Figure 3-2**) présentent un pic étroit caractéristique d'une phase cristalline. Ce signal est attribué aux liaisons Si-Si du substrat silicium attendues à 300 cm^{-1} . Son intensité diminue pour le film de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ dont l'épaisseur est double comparée à celles des deux autres composés. La présence de ce pic sur les spectres de ces films peut être corrélée à leur faible absorption à 532 nm (voir **Figure 3-3**) qui est la longueur d'onde du laser utilisé pour ces mesures Raman. Dans ce binaire, un maximum d'intensité est attendu entre 320 et 450 cm^{-1} avec quatre contributions généralement rapportées : deux pics à 343 et 425 cm^{-1} correspondant aux tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}\text{CS}$ et deux seconds signaux à 370 et 437 cm^{-1} attribués aux unités $\text{GeS}_{4/2}\text{ES}$ ^[3]. Deux autres contributions à 150 et 250 cm^{-1} sont visibles et assignées respectivement aux vibrations de liaisons Ge-S notamment dans des tétraèdres contenant moins de quatre atomes de soufre et à celles de liaisons homopolaires Ge-Ge au sein de groupements Ge_2S_6 ETH (voir **Figure 3-1**)^{[3][5][10]}. En revanche, aucun des modes à 475 et 485 cm^{-1} attribués respectivement aux liaisons homopolaires S-S organisées en chaînes et cycle S_8 caractéristiques du soufre en phase amorphe ne sont visibles. Toutefois, la base du pic de Si cristallin dominant le spectre à 520 cm^{-1} (gamme non présentée ici) masque les modes de vibrations de cette région. Avec l'augmentation du rapport S/Ge, le mode à 343 cm^{-1} s'intensifie indiquant une ouverture du réseau avec la formation de tétraèdres liés par leurs sommets. Les signaux Raman deviennent plus étroits montrant une baisse du désordre de l'amorphe en se dirigeant vers la composition stœchiométrique GeS_2 .

Cette évolution structurale se traduit sur les propriétés optiques par une diminution de l'indice de réfraction lorsque le rapport Ge/S diminue comme présenté sur la **Figure 3-3**. Simultanément, l'abscisse à l'origine de la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E}$ se déplace à plus haute énergie montrant une augmentation de l'énergie de bande interdite du film. Ces tendances opposées entre indice et gap sont attendues par la théorie de la photoconductivité propre aux semi-conducteurs et généralement formulée par la loi de Moss^[11]. Bien qu'importantes pour les variations de composition considérées, ces évolutions de propriétés optiques concordent avec de précédentes tendances rapportées dans la littérature^{[12][13]}.

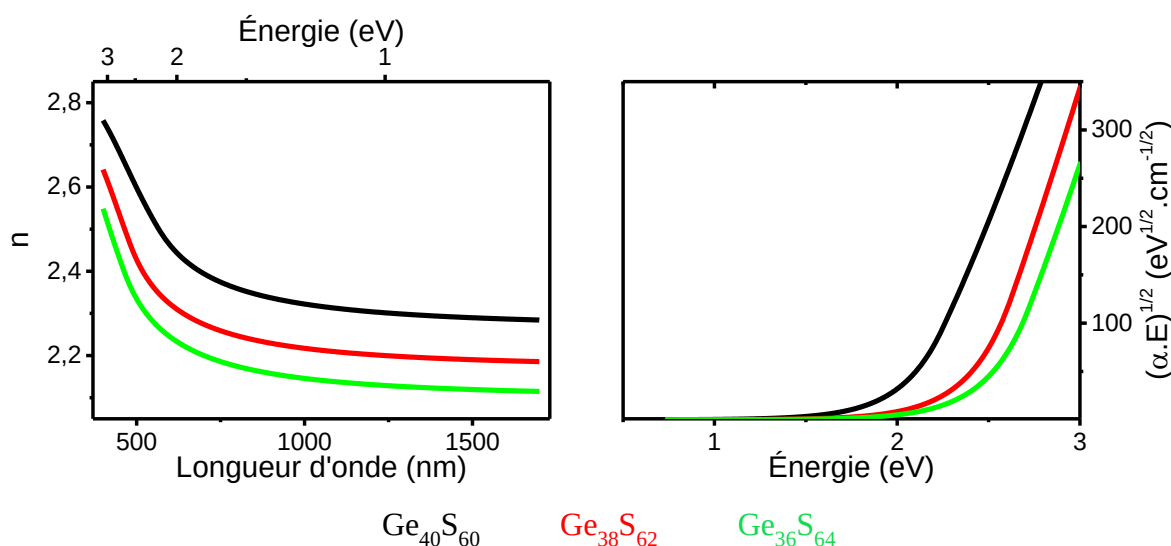


Figure 3-3: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ déposés par co-pulvérisation et déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Les films $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ étudiés présentent des indices de réfraction relativement bas (entre 2,12 et 2,29 à 1550 nm) bien que supérieurs aux matériaux de référence que sont l'oxyde et le nitrure de silicium (respectivement 1,44 et 2 à 1550 nm). Ils possèdent une large bande interdite (supérieure à 2 eV), élevée pour un semi-conducteur. La faible évolution de la réflectivité lors des recuits effectués indique une absence de transition de phase jusqu'à 400 °C conformément à la littérature^[14]. Énergie de bande interdite élevée et haute température de cristallisation classent ces matériaux parmi les verres stables de chalcogénures.

Les évolutions de la structure et de propriétés optiques sont en accord avec la littérature et permettent de valider la variation de composition mesurée par RBS. Sur l'intervalle de composition considéré, les résultats décrivent une évolution linéaire. Cependant, un comportement différent est rapporté sur un domaine de compositions plus importants et notamment aux abords du rapport stœchiométrique de deux atomes chalcogènes pour un élément tétravalent^[5].

3.1.2. Films de $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$

Afin d'étudier l'évolution de la structure et des propriétés optiques lors du passage d'une composition pauvre à riche en élément chalcogène, la co-pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée pour augmenter progressivement la teneur en germanium du binaire $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. Ces dépôts sont comparés à deux films $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ et $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ obtenus sur un second équipement de dépôt à partir de deux autres cibles riches en sélénium. Cette gamme de composés présentée dans le **Tableau 3-2** permet de décrire les alentours de la composition stœchiométrique GeSe_2 . À noter que l'exploration des compositions à teneur élevée en sélénium est limitée par l'instabilité des cibles riches en cet élément et notamment la formation possible de sélénium liquide durant leur utilisation.

Tableau 3-2: Conditions de dépôt et compositions des films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ déposés par co-pulvérisation. Les compositions ont été mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at à l'exception du composé $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ caractérisé par RBS (voir Chapitre 2).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)			Composition (%at)	
		Ge	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Ge	Se
$\text{Ge}_{37}\text{Se}_{63}$	CLN200	33	0	220	37,4	62,6
$\text{Ge}_{34}\text{Se}_{66}$	CLN200	16	0	220	34,1	65,9
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$	CT200	0	0	155	33,1	66,9
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	CLN200	0	0	220	30	70
$\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$	CT200	0	65	0	$25,7 \pm 0,1$	$74,3 \pm 0,2$

Le dépôt obtenu par pulvérisation de la cible de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ présente une composition $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ légèrement éloignée du rapport Se/Ge attendu. Cette mesure effectuée par WDXRF est validée par une structure intermédiaire entre celle des films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{66}$ (voir Figure 3-4) et un indice de réfraction en deçà des valeurs relevées dans les autres films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ (voir Figure 3-5). Cette déviation peut s'expliquer par un changement des conditions de dépôt voire une variabilité de composition avec l'usure de la cible^{[6][7]}.

La Figure 3-4 regroupe les spectres FTIR et Raman pour ces cinq films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$. Les résultats en absorbance IR sont dominés par les signaux attribués aux vibrations Ge-Se au sein de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ avec un mode principal à 260 cm^{-1} . Ce dernier présente un épaulement aux hauts nombres d'onde composé notamment de deux contributions distinguables^[15] à 285 et 310 cm^{-1} . Ils sont accompagnés par deux absorptions de faibles intensités à 115 et 220 cm^{-1} assignées respectivement à des liaisons hétéropolaires dans des tétraèdres $\text{GeSe}_{2/4}$ et des groupements ETH Ge_2Se_6 ^[15]. Cette dernière attribution est supportée par l'apparition de ce pic uniquement pour la composition pauvre en sélénium. Avec l'augmentation de sélénium, les trois contributions principales formant le signal à 260 cm^{-1} et son épaulement s'intensifient.

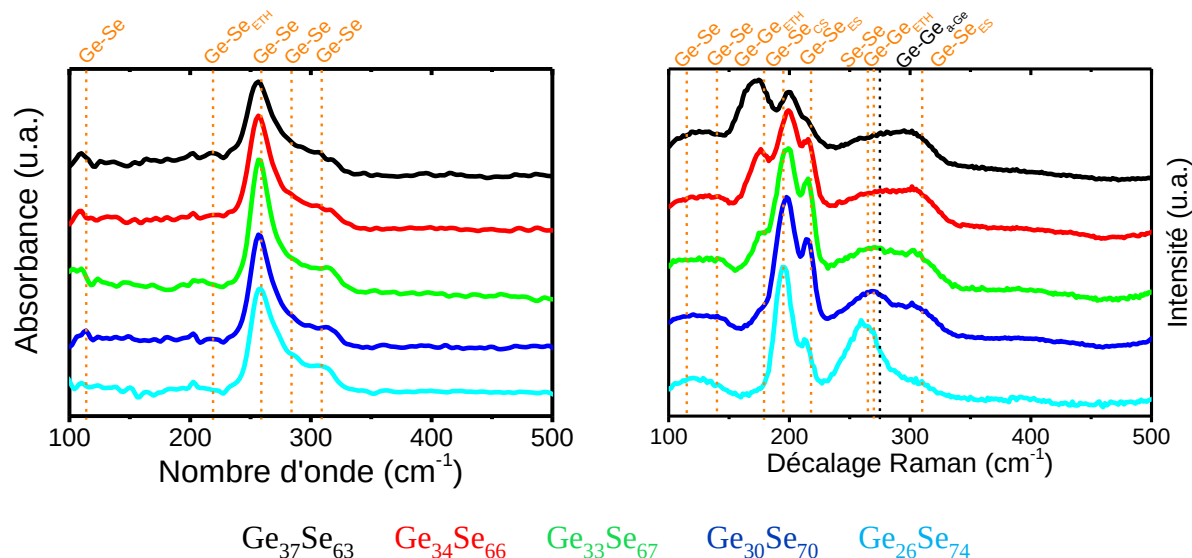


Figure 3-4: Spectres FTIR et Raman des films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ déposés par co-pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux du composé stœchiométrique GeSe_2 rapportés dans la littérature sont indiqués en orange et ceux d'autres phases amorphes en noir.

Le spectre Raman des films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ comporte une contribution intense à 195 cm^{-1} attribué aux vibrations Ge-Se dans les tétraèdres CS $\text{GeSe}_{4/2}$ ^[3]. Ce signal principal est accompagné de deux modes à 218 et 310 cm^{-1} assignés aux unités tétraédriques ES $\text{GeSe}_{4/2}$. La contribution des liaisons homopolaires Ge-Ge dans les groupements ETH Ge_2Se_6 est visible à 179 cm^{-1} et son intensité augmente

avec la teneur en germanium^[3]. À l'opposé, les modes Se-Se sont attendus respectivement à 234 et 252 cm⁻¹ dans les chaînes Se-(Se)_n-Se et cycles Se₈ caractéristiques de la phase de sélénium amorphe^[16]. Compte tenu des compositions explorées, cette bande Raman est préférentiellement assignée aux vibrations de courtes chaînes Se-Se entre deux tétraèdres GeSe_{4/2} comme rapporté à 265 cm⁻¹ dans la littérature^[17]. La présence de modes Ge-Ge au sein de tétraèdres déficitaires en Se à 270 cm⁻¹ n'est pas exclue de même que la ségrégation d'une phase Ge^{[18][19]} dont le signal Raman est attendu à 275 cm⁻¹. Enfin, la bande Raman large à 130 cm⁻¹ peut être due à la convolution de modes Ge-Se dans des tétraèdres GeSe_{4/2}^{[15][16]} peu intenses à 115 et 140 cm⁻¹. L'enrichissement en sélénium des films Ge_{1-x}Se_x induit l'apparition de modes des liaisons Se-Se et la décroissance de ceux des liaisons homopolaire Ge-Ge. Simultanément, la différence d'intensité entre les contributions assignées aux tétraèdres ES et CS GeSe_{4/2} augmente au profit de ces derniers. Ces tendances correspondent à l'évolution d'une structure amorphe composée de groupements ETH Ge₂Se₆ vers un réseau de tétraèdres GeSe_{4/2} liés par des courtes chaînes Se-(Se)_n-Se. Entre ces deux cas extrêmes, l'ajout de sélénium ouvre la structure privilégiant progressivement les tétraèdres CS GeSe_{4/2} en défaveur de ceux ES GeSe_{4/2} liés par deux atomes chalcogènes. Ces conclusions sont en accord avec la littérature qui rapporte, pour la composition Ge₃₀Se₇₀ en verre massif et couche mince, une structure dominée par des liaisons Se₃Ge-Se-Ge Se₃ complétée par 15 % de groupements Se₃Ge-Se-Se-GeSe₃ et un faible pourcentage (2 %) de chaînes Se-(Se)_n-Se^[20].

Le réseau amorphe décrit ci-dessus est comparable à la structure observée dans le cas des films Ge_{1-x}S_x présentés précédemment. De ce fait, seul de faibles disparités dans les composés très riches en chalcogène sont rapportées. Des études en verre massif montrent l'existence de cycles S₈ dans le binaire Ge_{1-x}S_x et l'absence de sélénium moléculaire dans son homologue Ge_{1-x}Se_x riches en élément chalcogène ($x > \frac{2}{3}$)^[1]. Des résultats expérimentaux et théoriques publiés sur la composition GeSe₂ indiquent une quantité non négligeable de liaisons homopolaires Ge-Ge et Se-Se dans ce verre stœchiométrique^{[21][22]}. Ces constats sont en accord avec l'analyse par spectroscopie Raman de la structure du film Ge₃₃Se₆₇ indiquant la présence de liaisons homopolaires (modes ETH Ge-Ge à 179 cm⁻¹ et Se₃Ge-Se-Se-GeSe₃ à 265 cm⁻¹). Dans les verres massifs obtenus après trempe du liquide, la structure amorphe est relaxée longtemps provoquant la diminution des homopolaires Ge-Ge (respectivement Se-Se) pour des compositions riches en sélénium (respectivement germanium). À l'inverse, la composition des films amorphes décrits ici est défavorable à la formation de liaisons homopolaires en accord avec des travaux précédents comparant couches minces non recuites aux verres massifs^{[23][24]}. L'ablation d'amas d'atomes de la cible d'origine et ségrégation chimique peuvent se produire durant la pulvérisation. Il est possible d'attribuer partiellement la présence d'homopolaire Ge-Ge à la ségrégation de zones riches en germanium. Cette remarque est d'autant plus plausible pour les films Ge₃₄Se₆₆ et Ge₃₇Se₆₃ co-pulvérisés avec une cible de germanium pure. Ces défauts augmentent le désordre de la phase amorphe et ont une incidence sur les propriétés optiques des couches minces.

La quantité de liaisons homopolaires est théoriquement minimum pour la composition stœchiométrique GeSe₂^[25]. Cette constatation est en accord avec les minima d'intensités de modes Ge-Ge et Se-Se expérimentales relevées pour le film de Ge₃₃Se₆₇. L'indice de réfraction et le tracé de Tauc des films Ge_{1-x}Se_x sont visibles sur la **Figure 3-4**. Ces deux grandeurs présentent une évolution non linéaire en fonction de la composition avec un extremum pour le film Ge₃₃Se₆₇. Le minimum d'indice de réfraction de la composition Ge₃₃Se₆₇ correspond ainsi à la structure présentant des modes Raman Ge-Ge et Se-Se peu intenses. Cette tendance est en accord avec la littérature^[26] et permet de lier l'évolution des propriétés optiques au rapport des liaisons homopolaires/hétéropolaires.

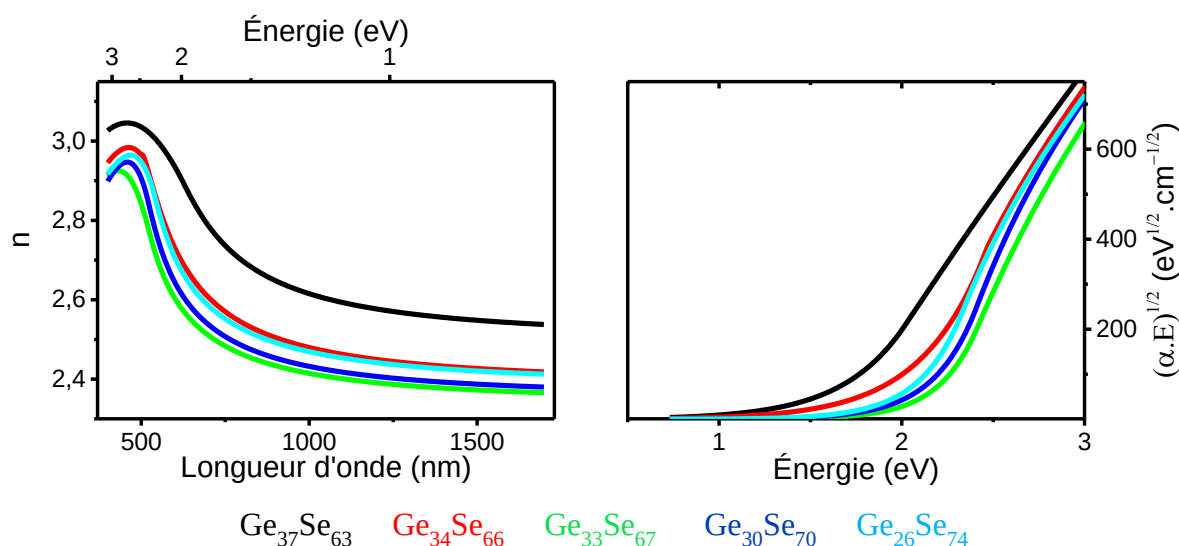


Figure 3-5: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ déposés par co-pulvérisation et déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Le film de $\text{Ge}_{37}\text{Se}_{63}$ riche en germanium se détache des autres par un indice de réfraction sensiblement plus élevé due aux nombreuses liaisons homopolaires Ge-Ge mise en évidence par spectroscopie Raman. De précédents travaux de dynamique moléculaire *ab initio* imputent cette évolution des propriétés physiques à la présence de nombreux angles Se-Ge-Se distordus^[27]. En effet, l'ajout de germanium augmente la réticulation du réseau amorphe ce qui accroît la contrainte mécanique interne qui est alors compensée par une distorsion angulaire des liaisons entre tétraèdres. Ce phénomène explique également la différence importante de propriétés optiques observée entre les composés $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{66}$ et $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$. Toutefois, plusieurs facteurs peuvent avoir accentué cette variation. Elle peut être amplifiée par l'augmentation de l'indice de réfraction macroscopique des deux films riches en germanium compte tenu d'un nombre plus important d'homopolaires Ge-Ge favorisés par la pulvérisation à l'aide d'une cible de Ge pure. Cette différence a également pu être impactée par une variation de densité du matériau entre ces couches minces élaborées dans des conditions de dépôt différentes (notamment concernant le changement d'équipements de co-pulvérisation voir Chapitre 2).

Les variations d'énergie de bande interdite des films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ sont inversement proportionnelles aux variations d'indices de réfraction rapportées précédemment. La forme de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ en fonction de l'énergie varie également. À nouveau, c'est le composé $\text{Ge}_{37}\text{Se}_{63}$ qui se démarque par une transition plus abrupte avant la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ que les trois autres films. Ces différences peuvent être expliquées par la formation d'homopolaires Se-Se et Ge-Ge pouvant introduire des états électroniques entre la bande de valence et celle de conduction réduisant artificiellement l'énergie de bande interdite dans les autres composés^[28].

Cet extremum local de propriétés optiques pour la composition stœchiométrique est observé pour de nombreuses propriétés physiques^[26]. Un maximum local de température de transition vitreuse est attendu pour un rapport Se/Ge égale à 2^[14]. L'évolution de la réflectivité mesurée durant recuit à 400 °C pour les films $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ ne présente aucune hausse brutale caractéristique de la cristallisation de la phase amorphe. En revanche, une lente diminution de la réflectivité est enregistrée dénotant une relaxation structurale débutant à des valeurs coïncidant avec les températures de transition vitreuse rapportées, notamment 335 °C pour la composition $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ ^[20]. Une dégradation de l'aspect visuel du film de $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ est observée après recuit à 400 °C. L'échantillon initialement brillant apparaît mat à l'œil nu et son observation au microscope optique révèle une surface en relief constituée d'un enchevêtrement aléatoire de sillons. Cette structuration est caractéristique du refroidissement d'un empilement constitué d'un film présentant une significative variation de volume en température voire passant par une phase liquide recouverte par une couche mince solide avec des propriétés

thermomécanique très différentes. Dans le cas du composé $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$, cette texturation est due à l'importante relaxation du film aux environs de sa température de transition vitreuse qui contraste avec la faible variation de volume du SiN_x utilisé comme couche d'encapsulation en protection contre l'oxydation. Ainsi, pour des teneurs en sélénium proche du rapport stoechiométrique, ces binaires sont thermiquement stables jusqu'à 300-400 °C tout en présentant des températures de transition vitreuse et cristallisation nettement séparées (jusqu'à plus de 100 °C de différence).

L'analyse des composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ a mis en valeur les modifications structurales autour de la singularité GeSe_2 en particulier le rôle majeur des liaisons homopolaires sur leurs propriétés. Les similarités de comportement entre les films à base de soufre et de sélénium permettent d'étendre les observations effectuées sur le binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ à celui $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$. En particulier, la hausse importante d'indice de réfraction sur le faible intervalle de compositions décrit de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ à $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$ peut être expliquée par la formation d'angles S-Ge-S distordus avec l'augmentation de la concentration en germanium par analogie avec les compositions GeSe_2 et Ge_2Se_3 ^[27]. À l'inverse des deux autres chalcogènes que sont le S et le Se, le tellure forme des liaisons au caractère plus métallique^[29]. Cette particularité est à l'origine d'une différence de propriétés optiques plus élevée entre les binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ comparée à celle entre les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$.

3.1.3. Film de GeTe

Les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ présentent le domaine de formation de verre le plus restreint parmi les binaires étudiés ici^{[4][14]}. De ce fait, en massif c'est la composition riche en tellure $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ qui a été principalement explorée pour ses propriétés optiques^{[30][31][32]}. À l'opposé, le composé GeTe , avec sa rapidité de cristallisation et son contraste de propriétés optiques et électriques élevé entre sa phase amorphe et sa phase cristalline, est le binaire de référence pour comprendre les matériaux à changement de phase^[33]. Dans cette étude, c'est ce second composé qui a été utilisé mais avec une légère sur-stoechiométrie en germanium ($\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$) liée à la technique de dépôt.

Sur le spectre FTIR de la **Figure 3-6**, deux pics émergent à 150 et 220 cm^{-1} attribués à la phase amorphe GeTe ^[34]. En spectroscopie Raman, c'est à 120 cm^{-1} que l'intensité est la plus forte accompagné par un second signal de moindre importance vers 217 cm^{-1} . Ces pics ont été identifiés en tant que vibrations Ge-Te au sein de tétraèdres $\text{GeTe}_{4/2}$ ^[35]. Cependant la largeur des contributions visibles indique un important désordre en faveur de multiples assignations notamment à des tétraèdres GeGeTe_3 mais également à des unités octaédriques GeTe_6 distordues^{[36][37]}. Une précédente étude rapporte une contribution majoritaire des liaisons Ge-Ge en tétraèdres défectueux dans les modes à 217 cm^{-1} et des vibrations des atomes dans les octaèdres GeTe_6 ^[38] à 120 cm^{-1} . Ces configurations octaédriques ne sont pas observées dans les amorphes $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$. Elles rappellent l'organisation de la phase cristalline $\alpha\text{-GeTe}$ ^[39]. Ceci illustre la différence de liaisons formées par le tellure avec son environnement comparé aux deux autres éléments chalcogènes. La différence d'électronégativité entre le tellure et le germanium étant moins importante que dans le cas du sélénium et d'autant plus du soufre, les liaisons hétéropolaires Ge-Te sont moins prépondérantes que les liaisons Ge-Se et Ge-S. Les liaisons homopolaires Ge-Ge sont donc présentes dans les environnements tétraédriques de la phase amorphe du GeTe dans laquelle il a été démontré que ces dernières stabilisent les unités tétraédriques GeGeTe_3 ^{[33][40]}. Un pic est également visible à 150 cm^{-1} et identifié comme correspondant aux vibrations des liaisons Te-Te^[41]. Ces homopolaires n'ont été rapportés que pour des rapports Te/Ge plus élevés mais ils ont pu être favorisés par la méthode de dépôt^[42].

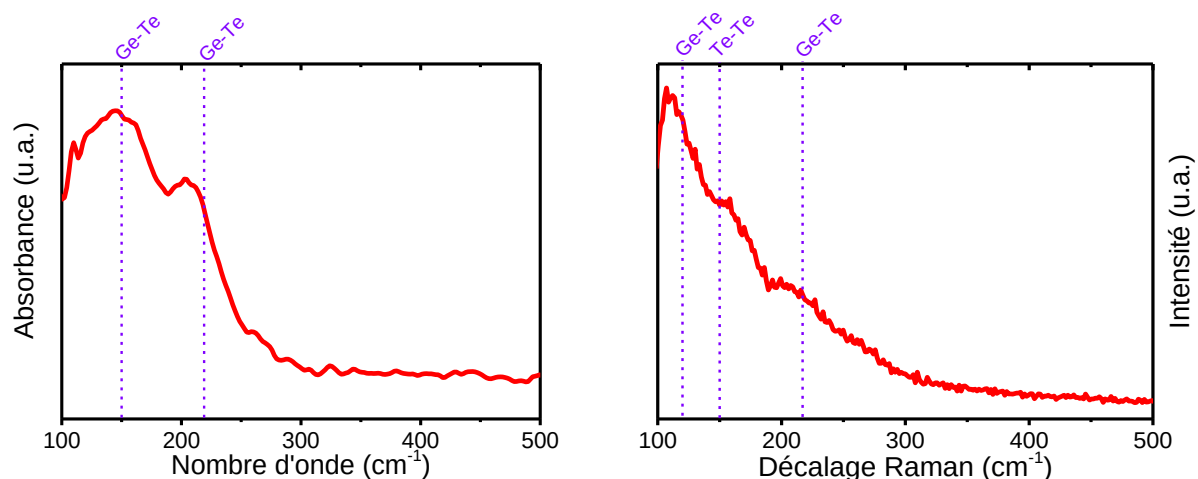


Figure 3-6: Absorption dans le FIR et réponse Raman d'un film de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ déposé par pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux du composé GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués en violet.

Concernant les propriétés optiques du binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$, les données rapportées dans la littérature décrivent un matériau présentant un indice de réfraction élevé avec un minimum local dans le domaine de compositions riches en tellure^[32]. Pour le composé GeTe amorphe, il est attendu un indice de réfraction d'environ 4,2 à 1550 nm pour une énergie de bande interdite de 0,85 eV^{[43][44]}. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues ici et visibles sur la **Figure 3-7**. Pour ce qui est de l'absorption, l'énergie de bande interdite basse des composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ limite leur utilisation uniquement à des applications aux grandes longueurs d'onde et les rend notamment inadéquates pour du guidage à 1550 nm^[45].

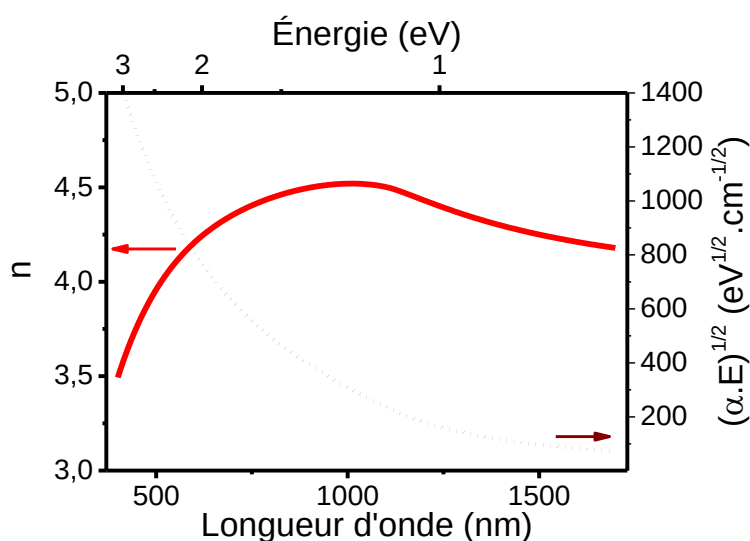


Figure 3-7: Indice de réfraction et tracés de T_{auc} d'un film de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ déposé par pulvérisation et déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**).

Les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ présentent des températures de transition basses avec une température de transition vitreuse maximum de 220 °C pour un rapport Te/Ge égale à 2 au-delà de laquelle le matériau cristallise facilement^{[4][14][32]}. En ce sens, l'évolution de la réflectivité du GeTe en fonction de la température révèle une cristallisation rapide à 230 °C dans le cas de couches minces protégées de l'oxydation^[6]. De plus, dans ce composé sans dopage, la cristallisation s'accompagne d'une importante réduction de volume délétère pour les dispositifs intégrés^[33].

Ainsi, avec une absorption élevée dans le proche infrarouge et une cristallisation à relativement basse température, les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ ne présentent pas les propriétés optimales pour être utilisés en guidage optique. Néanmoins, la polarisabilité élevée de ces composés rend pertinent l'incorporation de tellure en quantité modérée au sein de couches amorphes de chalcogénure.

3.1.4. Variations de propriétés en fonction du chalcogène Ch dans les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$

L'étude des trois binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ a mis en évidence la présence d'un extremum de propriétés pour un rapport d'un germanium pour deux chalcogènes. Pour les éléments chalcogènes soufre et sélénium, cette singularité très documentée correspond à une composition maximisant la quantité de liaisons hétéropolaires Ge-Ch vis-à-vis de celles homopolaires Ge-Ge et Ch-Ch. Dans le cas du binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$, la coordination des atomes est plus complexe que dans $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ et avec une préférence pour l'organisation tétraédrique moins marquée comme démontré par mesures expérimentales EXAFS et simulations AIMD^[33]. Pour illustration, tandis que $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ présentent une forme stable cristalline tétraédrique GeCh_2 , les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ se démarquent en cristallisant uniquement en structure octaédrique $\text{GeCh}^{[4]}$.

Mise à part cet extremum de propriété commun, le binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ se démarque des systèmes $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ sur plusieurs points fondamentaux pour ce travail de thèse. Les chalcogénures à base de tellure présentent une facilité de cristallisation et une absorption plus élevée dans le proche infrarouge liée à une énergie de bande interdite plus faible. Toutefois, les composés avec du tellure ont aussi une polarisabilité bien supérieure à ceux contenant du soufre ou du sélénium. La **Figure 3-8** souligne la différence d'indice de réfraction séparant les compositions $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ des systèmes $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ pour des teneurs en germanium identiques.

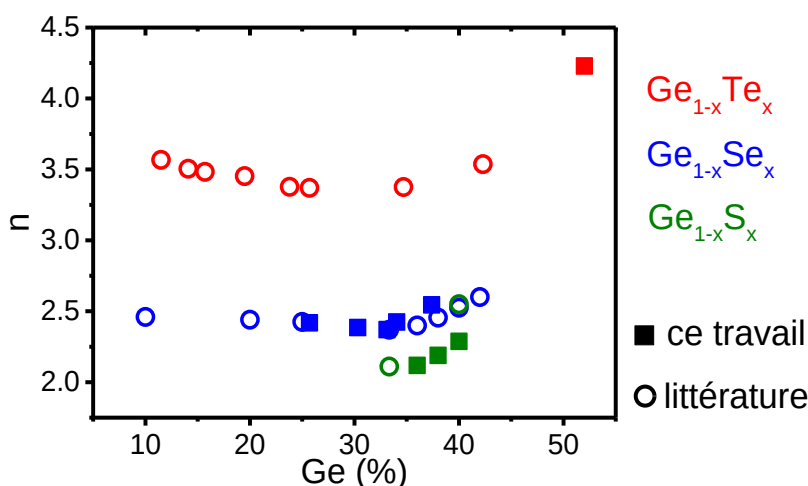


Figure 3-8: Comparaison des variations d'indice de réfraction à 1550nm de longueur d'onde en fonction de la teneur en Ge pour les trois binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ étudiés respectivement en vert, bleu et rouge. Les carrés pleins correspondent aux résultats obtenus à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2) tandis que les cercles identifient des données provenant de la littérature^{[13][26][32]}.

En complément de sa polarisabilité, la masse conséquente du tellure (127,6 contre 79 et 32 unités de masse atomique pour le sélénium et le soufre respectivement) décale la fréquence moyenne du réseau et repousse l'absorption multi-phonon à des longueurs d'onde plus élevées. Ainsi, la présence de tellure permet d'augmenter la fenêtre de transparence du chalcogénure formé.

Dans l'objectif de trouver un compromis entre polarisabilité élevée et stabilité basse du tellure, il convient de sélectionner la matrice chalcogénure amorphe la plus adaptée à l'incorporation de cet

élément. Le soufre et le sélénium présentant des propriétés proches comparés au tellure, il paraît pertinent de valider en premier lieu le mélange de ces deux chalcogènes en présence de germanium.

3.2. Ternaires $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$, $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ et $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{Te}_y$

Outre augmenter la stabilité de la phase amorphe en augmentant l'entropie^[46], l'étude de ternaires comportant notamment plusieurs éléments chalcogènes peut permettre d'étudier les différences d'environnement local résultant des liaisons chimiques formées par ces éléments.

3.2.1. Film de $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$

La substitution du soufre par le sélénium ou inversement est couramment étudiée en maintenant la teneur en élément non-chalcogène constante, facilitant ainsi l'interprétation des variations de propriétés observées^{[47][48]}. Compte tenu des différences de rapport Ge/Ch entre les cibles de dépôt employées dans ce travail, les films obtenus par co-pulvérisation listés dans le **Tableau 3-3** ne décrivent pas parfaitement le remplacement strict du soufre par le sélénium. En revanche, l'utilisation d'une cible pauvre en soufre et d'une seconde riche en sélénium permet de retrouver la composition stœchiométrique d'un atome de germanium pour deux atomes chalcogènes.

Tableau 3-3: Conditions de dépôt et compositions mesurées par RBS des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$ déposés par co-pulvérisation ; les compositions sans précision sont extrapolées à partir des vitesses de dépôt (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)		
		$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	Ge	S	Se
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	CT200	131	0	$40 \pm 2,4$	$60 \pm 1,2$	0
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$	CT200	150	10	37,5	50	12,5
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$	CT200	98	25	$33,4 \pm 0,1$	$36,5 \pm 0,7$	$30,1 \pm 0,2$
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{28}\text{Se}_{40}$	CT200	55	25	32	28	40
$\text{Ge}_{28}\text{S}_{15}\text{Se}_{57}$	CT200	65	100	28,5	15	56,5
$\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$	CT200	0	65	$25,7 \pm 0,1$	0	$74,3 \pm 0,2$

Les spectres FTIR présentés en **Figure 3-9** mettent en évidence les principaux modes IR des deux binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$. Avec l'augmentation de la quantité de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ dans les films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$, le pic d'absorption à 260 cm^{-1} et son épaulement jusqu'à 310 cm^{-1} caractéristiques des liaisons Ge-Se en tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ est progressivement remplacé à plus grands nombres d'onde par la convolution des modes assignés aux vibrations Ge-S des unités $\text{GeS}_{4/2}$. Ces résultats indiquent la présence de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et $\text{GeSe}_{4/2}$ dans les amorphes $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$. En outre, les modes des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ (respectivement $\text{GeSe}_{4/2}$) se décalent progressivement en nombre d'onde lors de l'ajout de $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ (respectivement $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$). Cette déviation témoigne de l'incorporation de sélénium (respectivement soufre) dans l'environnement des unités tétraédriques $\text{GeS}_{4/2}$ (respectivement $\text{GeSe}_{4/2}$).

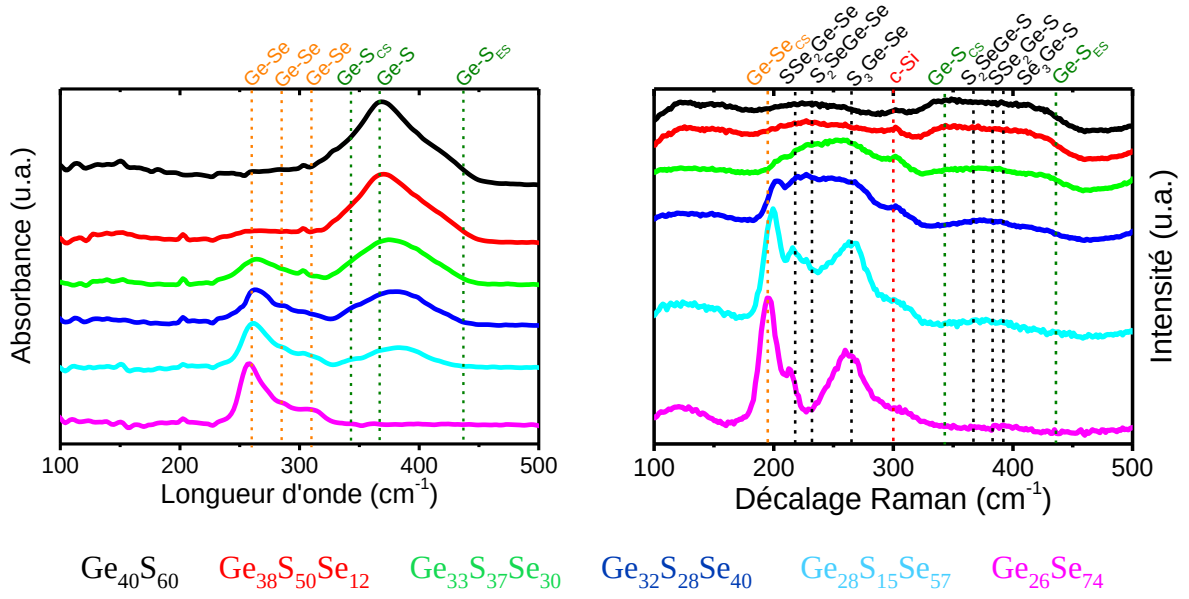


Figure 3-9: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$ déposés par co-pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeS_2 et GeSe_2 rapportés dans la littérature sont indiqués en vert et en orange. Les modes indiqués en noir sont propres au système $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$. La contribution Raman du substrat Si est indiquée en rouge.

Les spectres Raman de ce ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$ apportent une information supplémentaire sur l'organisation des atomes de soufre et de sélénium au sein du réseau amorphe. Outre les modes assignés aux tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et $\text{GeSe}_{4/2}$, les spectres Raman des ternaires $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$ comportent un nouveau signal entre 220 et 250 cm^{-1} attribué aux tétraèdres mixtes regroupant les deux chalcogènes autour d'un même atome de germanium^[49]. Plus précisément, le remplacement progressif de S par Se mène à la formation de liaisons Ge-Se au sein de tétraèdres $\text{GeS}_{4-m}\text{Se}_m$ avec $m = 1, 2$ puis 3 dont les contributions ont été rapportées^{[47][50]} respectivement à 218, 232 et 265 cm^{-1} . De manière complémentaire, les liaisons Ge-S dans ces mêmes tétraèdres $\text{GeS}_{4-m}\text{Se}_m$ avec $m = 1, 2$ et 3 ont été calculées^[50] respectivement à 367, 383 et 392 cm^{-1} . Les réponses Raman de ces derniers sont moins visibles étant donné qu'elles se confondent avec les signaux des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$. En présence de germanium, la répartition du soufre et du sélénium s'effectue ainsi sans distinction entre ces deux éléments au sein d'unités tétraédriques^[51].

Le signal Raman attribué au substrat de silicium cristallin est plus visible pour certains des films. Cette différence n'est pas liée à l'épaisseur des films (identique à 5 % près) mais résulte d'une variation de l'absorption du film à 2,33 eV, énergie du laser de pompe Raman utilisé. L'observation de ce pic est corrélée à une absorption et donc une valeur de $\sqrt{\alpha} \cdot E = f(E)$ à 2,33 eV inférieure comme visible sur la **Figure 3-10**. Une énergie de bande interdite maximale de 2,3 eV (évaluée par ajustement avec le modèle Cody-Lorentz) est obtenue pour le composé $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$ correspondant au rapport stœchiométrique d'un atome de germanium pour deux atomes chalcogènes. À nouveau, de part et d'autre de cette composition, la pente de la partie linéaire des courbes $\sqrt{\alpha} \cdot E = f(E)$ change à cause notamment de la formation de liaisons homopolaires Ge-Ge évoquée dans la **Partie 3.1.2** pour les composés pauvres en élément chalcogène. Dans le cas de la substitution du soufre par le sélénium à teneur en germanium constante, il est rapporté une baisse progressive de l'énergie de bande interdite^[48]. La singularité observée pour le composé $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$ est ainsi due au rapport Ge/Ch et non à un effet induit par la présence de deux éléments chalcogènes. Cet extremum est également visible sur l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du rapport $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]/[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]$. La hausse d'indice de réfraction et la baisse d'énergie de bande interdite provoquée par la substitution de S par Se est masquée par l'impact significatif de la différence de polarisabilité entre liaisons homopolaires et hétéropolaires. Les propriétés optiques des composés ternaires $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$ explorés ici sont donc comprises entre les extrema de la composition $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$ et celles de $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$.

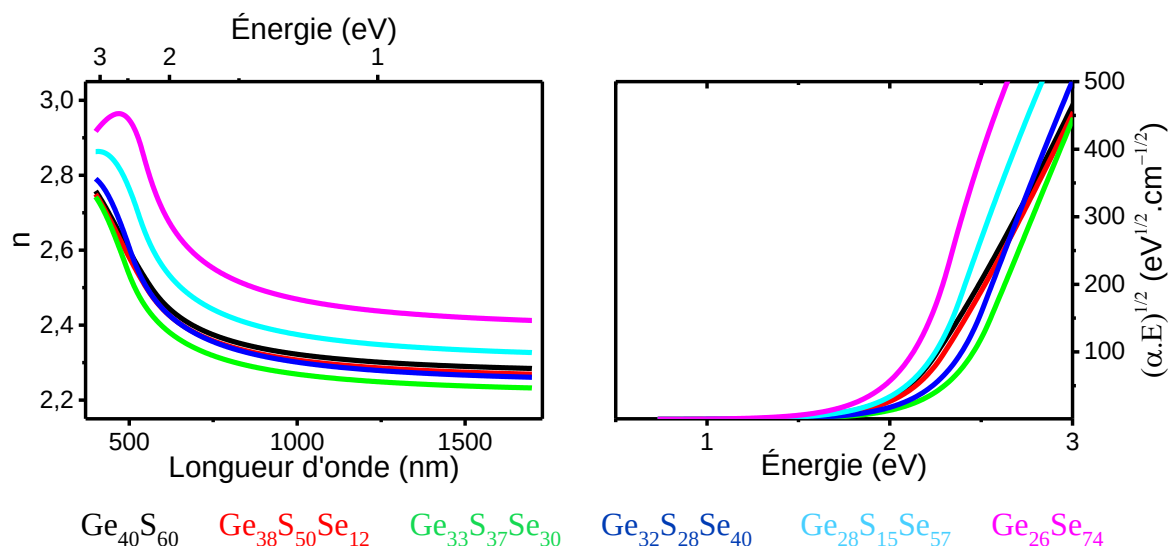


Figure 3-10: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[Ge_{40}S_{60}]_{1-x}[Ge_{26}Se_{74}]_x$ déposés par co-pulvérisation obtenus à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Concernant la stabilité thermique des films $[Ge_{40}S_{60}]_{1-x}[Ge_{26}Se_{74}]_x$, leur réflectivité varie peu jusqu'à 400 °C démontrant l'absence de cristallisation. L'apparence visuelle de l'empilement n'évolue pas suite à ce traitement thermique. En accord avec ces observations, les températures de cristallisation rapportées dans la littérature sont nettement supérieures à 400 °C pour des températures de transition vitreuse autour de cette température^{[4][47]}. De précédents travaux rapportent une absence de ségrégation de phase durant la cristallisation de verres stœchiométriques $Ge(S_xSe_{1-x})_2$ caractérisé par un signal endothermique net par analyse thermique différentielle correspondant à cette transition^[47]. Ces résultats confirment la formation d'un mélange homogène à l'ordre local des trois éléments dans l'amorphe et le cristal.

L'étude des composés ternaires situés sur la ligne pseudo-binaire $[Ge_{40}S_{60}]-[Ge_{26}Se_{74}]$ révèle une très bonne miscibilité du soufre et du sélénium en présence de germanium. Les résultats indiquent la possibilité de substituer parfaitement ces deux chalcogènes au sein même des tétraèdres, créant ainsi à l'ordre local des unités mixtes. L'augmentation de la teneur en germanium provoque une hausse de l'indice de réfraction et une baisse de l'énergie de bande interdite des composés ternaires $Ge_{1-x-y}S_xSe_y$. Ces évolutions sont identiques à celles observées dans les films binaires $Ge_{1-x}S_x$ et $Ge_{1-x}Se_x$. L'extremum de propriétés optiques pour le rapport Ch/Ge égale à 2 est toujours visible. Compte tenu de la substitution du soufre par le sélénium, les caractéristiques d'un ternaire $Ge_{1-x}(S_{1-y}Se_y)_x$ peuvent être approximées par une simple loi de mélanges entre les propriétés des binaires $Ge_{1-x}S_x$ et $Ge_{1-x}Se_x$. Pour exalter la polarisabilité des composés soufrés stables au-delà de celle des sélénures, il est donc nécessaire d'incorporer d'autres éléments.

3.2.2. Films de $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$

La co-pulvérisation d'une cible de tellure pur et du binaire $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ permet l'incorporation de tellure plus polarisable. Les compositions obtenues sur la ligne de composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]\text{-Te}$ décrite sont regroupées dans le **Tableau 3-4**.

Tableau 3-4: Conditions de dépôt et compositions mesurées par RBS des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ déposés par co-pulvérisation ; les compositions sans précision sont extrapolées à partir des vitesses de dépôt (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)		
		$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	Te	Ge	S	Te
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	CT200	131	0	$40 \pm 2,4$	$60 \pm 1,2$	0
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{52}\text{Te}_{13}$	CT200	131	15	$34,5 \pm 2,1$	52 ± 1	$13,5 \pm 0,8$
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{Te}_{18}$	CT200	131	26	$32,5 \pm 2$	50 ± 1	$17,5 \pm 1,1$
$\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$	CT200	131	45	25,9	38,9	35,2
$\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$	CT200	100	50	$24 \pm 1,4$	$36 \pm 0,7$	$40 \pm 2,4$

Les spectres FTIR des composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ présentés en **Figure 3-11** sont très similaires à ceux des binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ avec un mode principal à 367 cm^{-1} et ses épaulements de parts et d'autres assignés aux vibrations Ge-S dans les tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$. Avec l'incorporation de tellure, la seule évolution notable est la baisse progressive du pic le plus intense à 367 cm^{-1} et un renforcement de l'épaulement à 343 cm^{-1} . Cette bande d'absorption a précédemment été assignée à des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ CS, ces unités ont pu être favorisées par la présence d'un second élément chalcogène. La hausse d'absorption dans cette région pourrait également être provoquée par la formation de liaison Ge-Te dans l'environnement de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$. Toutefois, dans les amorphes $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$ (voir **Partie 3.2.1**), l'incorporation de sélénium (respectivement soufre) dans l'environnement d'unités tétraédriques $\text{GeS}_{4/2}$ (respectivement $\text{GeSe}_{4/2}$) provoque un décalage en nombre d'onde du pic principal des groupements $\text{GeS}_{4/2}$ (respectivement $\text{GeSe}_{4/2}$). A l'inverse dans les composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$, aucun décalage en nombre d'onde n'est visible au niveau du pic d'absorption principal des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$. Ces observations sont en accord avec des études précédentes effectuées à partir du diagramme de phase du ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ rapportant un mélange de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et de groupements Te-Te^[52]. La différence d'électronégativité entre les espèces considérées est également en faveur des liaisons Ge-S justifiant la formation d'une faible proportion de liaisons hétéropolaires Ge-Te en faveur de liaisons Te-Te dans les composés $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$.

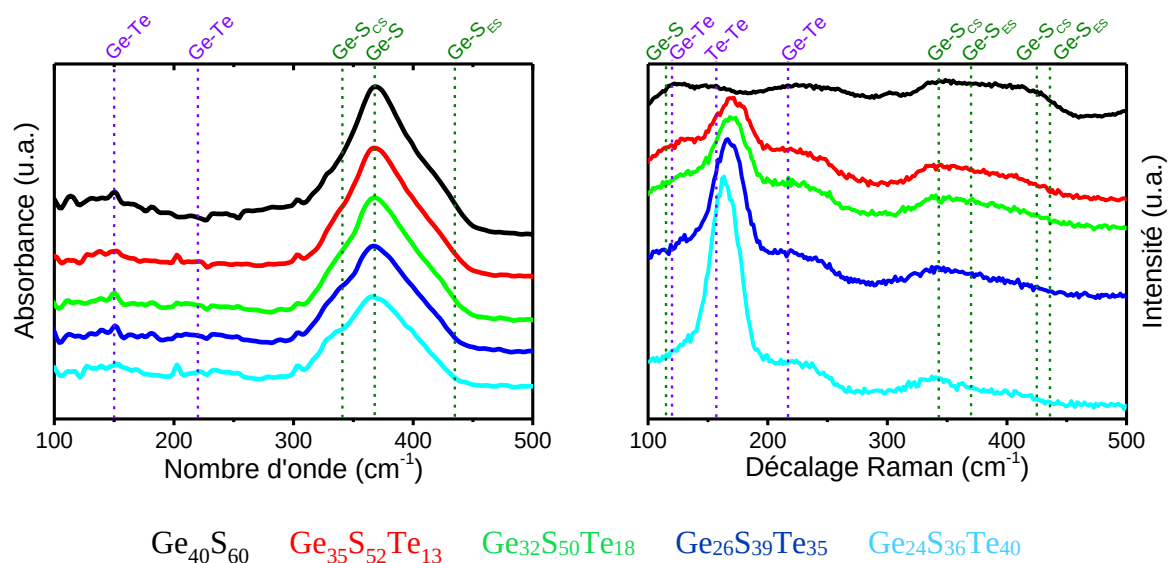


Figure 3-11: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ déposés par co-pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes GeS_2 et GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués respectivement en vert et en violet. Les modes mentionnés en noir sont propres au système $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$.

À l'inverse de l'absorption infrarouge, en spectroscopie Raman les composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ présentent un nouveau pic à environ 160 cm^{-1} qui domine les modes précédemment assignés au binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$. La meilleure sensibilité de la spectroscopie Raman aux liaisons homopolaires permet d'attribuer cette contribution aux vibrations des liaisons Te-Te rapportées à 157 cm^{-1} dans la phase amorphe du tellure^[53]. Cependant, une précédente étude dans le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ mentionne également un mode à 174 cm^{-1} attribué aux tétraèdres mixtes $\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Te}_x)_{4/2}$ contenant à la fois du soufre et du tellure^[42]. Avec l'augmentation du tellure, ce pic se décale vers la position des modes de la phase amorphe de Te . Compte tenu de cette observation, ce pic peut être dû à la ségrégation progressive d'une phase amorphe riche en tellure composée de longues chaînes $\text{Te}-(\text{Te})_x-\text{Te}$ ^[53]. À l'opposé, aux faibles teneurs en tellure, ces liaisons seraient présentes sous forme de courtes chaînes entre les tétraèdres, organisation semblable à la structure rapportée dans les binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ riches en tellure^[54]. La faible sur-stœchiométrie en germanium permet la formation d'une petite proportion de liaisons Ge-Te dont les modes au sein d'unités tétraédriques sont rapportés à 120 et 217 cm^{-1} dans GeTe amorphe^[35]. La structure s'organise donc en deux phases qui coexistent dans les films :

- une phase pauvre en tellure composée de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et de chaînes courtes Te-Te
- une phase riche en tellure formée de longues chaînes $\text{Te}-(\text{Te})_x-\text{Te}$.

L'incorporation de tellure dans le composé $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ augmente l'indice de réfraction et diminue l'énergie de bande interdite comme visible sur la **Figure 3-12**. Le binaire $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ initial étant sous-stœchiométrique en soufre, les variations de ces propriétés optiques en fonction de l'ajout de tellure ne sont pas linéaires. La différence d'indices de réfraction est moins élevée entre les composés $\text{Ge}_{35}\text{S}_{39}\text{Te}_{13}$ et $\text{Ge}_{32}\text{S}_{39}\text{Te}_{18}$ qu'entre ceux $\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$ et $\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$ riches en élément chalcogène. Une fois la composition stœchiométrique $\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ dépassée, l'addition de tellure dans les deux derniers films induit une augmentation plus nette de l'indice de réfraction. La diminution d'énergie de bande interdite suit une tendance similaire avec l'incorporation de tellure. L'abscisse à l'origine de la pente de la partie linéaire des tracés de T_{auc} diminue plus fortement entre les composés $\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$ et $\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$ riches en chalcogène qu'entre $\text{Ge}_{35}\text{S}_{39}\text{Te}_{13}$ et $\text{Ge}_{32}\text{S}_{39}\text{Te}_{18}$. Cette différence peut être notamment liée à la disparition d'états d'électroniques entre la bande de valence et celle de conduction dus aux liaisons homopolaires Ge-Ge ^[28]. Compte tenu de leur énergie de bande interdite inférieure à $1,6\text{ eV}$ ($2 \times 0,8\text{ eV}$), les composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ présenteront une absorption à deux photons non négligeable à 1550 nm ($0,8\text{ eV}$).

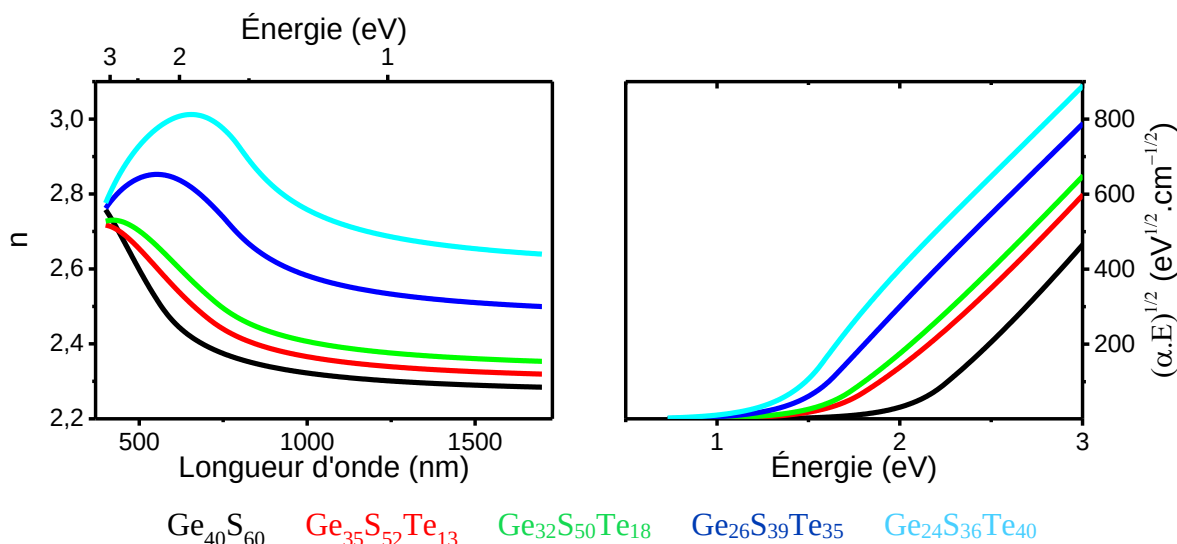


Figure 3-12: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ déposés par co-pulvérisation et déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Concernant la stabilité thermique, les films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ se classent également en deux catégories. Les composés $\text{Ge}_{35}\text{S}_{52}\text{Te}_{13}$ et $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{Te}_{18}$ avec une composition proche du rapport Ch/Ge égale à 2 ne montrent aucune dégradation après un recuit à 400 °C. Ce résultat est en accord avec la littérature qui rapporte un domaine de compositions dans le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ avec des températures de transition vitreuse entre 350 et 400 °C et ne cristallisant qu'après de longs recuits^[52]. À l'inverse, les films $\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$ et $\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$ sont dégradés après recuit thermique à 400 °C avec notamment des signes de cristallisation partielle. Des mesures Raman localisées ont permis de distinguer une ségrégation de phase riche en tellure partiellement cristalline dans une matrice amorphe. Ces films $\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$ et $\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$ correspondent à un second domaine de composition de verres biphasés rapporté dans la littérature pour le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$ ^{[14][52]}.

Comparé au film de $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ de même teneur en germanium, le composé $\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$ présente un indice de réfraction supérieur (2,51 contre 2,42 à 1550 nm), une énergie de bande interdite plus basse (1,38 contre 2,11 eV) pour une stabilité thermique équivalente (dégradation à partir de 300 °C). Ainsi, le mélange des chalcogènes soufre et tellure permet d'obtenir des composés plus polarisables que les sélénures avec une fenêtre de transparence décalée vers des longueurs d'onde plus élevées. Toutefois, l'incorporation du tellure en chaînes $\text{Te}-(\text{Te})_x\text{-Te}$ peu stables thermiquement crée des germes de cristaux facilitant la cristallisation des composés riches en tellure (pour environ $x > 30\%$ dans $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$). La structure des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ est composée de liaisons hétéropolaires Ge-S et homopolaires Te-Te aux dépens des liaisons Ge-Te et S-S. La pulvérisation à partir d'une cible de tellure pur ne semble pas avoir favorisé la formation de liaison Te-Te. Cependant, le transfert d'amas ou la ségrégation de tellure ne sont pas exclus. L'étude du ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$ ayant démontré un mélange homogène du soufre et du sélénium dans les tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$, une organisation semblable à l'ordre local des éléments germanium, sélénium et tellure peut être attendue.

3.2.3. Films de $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$

La co-pulvérisation des deux binaires $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ a permis d'obtenir les couches minces présentées dans le **Tableau 3-5**. L'énergie de bande interdite diminue fortement entre les binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$. Afin de limiter l'absorption à 1550 nm, les compositions testées présentent un rapport Se/Te supérieur à 1.

Tableau 3-5: Conditions de dépôt et compositions des films $[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ déposés par co-pulvérisation. Les compositions ont été mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at (voir Chapitre 2).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)		
		Ge ₃₀ Se ₇₀	Ge ₅₂ Te ₄₈	Ge	Se	Te
Ge ₃₀ Se ₇₀	CT200	168	0	30	70	0
Ge ₃₄ Se ₆₀ Te ₆	CT200	220	54	33,9	60	6,1
Ge ₃₇ Se ₅₀ Te ₁₃	CT200	168	90	37	49,7	13,3
Ge ₄₀ Se ₃₉ Te ₂₁	CT200	132	126	40,1	39	20,9
Ge ₄₃ Se ₂₉ Te ₂₈	CT200	105	170	43,1	28,6	28,3

Les spectres FTIR des composés $[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ de la **Figure 3-13** se distinguent de ceux de l'étude précédente sur les films $[Ge_{40}S_{60}]_{1-x}Te_x$ par une nette diminution des modes attribués aux liaisons Ge-Se lors de l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$. Simultanément, le pic principal à 260 cm⁻¹ des contributions Ge-Se dans les tétraèdres $GeSe_{4/2}$ présente un décalage progressif vers les bas nombres d'onde indiquant l'incorporation de tellure en second voisin de ces unités. La seconde tendance qui se dégage avec l'augmentation de la proportion de $Ge_{52}Te_{48}$ est une hausse de l'absorbance entre 130 et 250 cm⁻¹. Les modes Ge-Te dans les tétraèdres $GeGeTe_3$ et octaèdres distordus $GeTe_6$ étant rapportés à 150 et 220 cm⁻¹, ce signal évasé peut s'expliquer par la présence de sélénium dans l'environnement de ces unités.

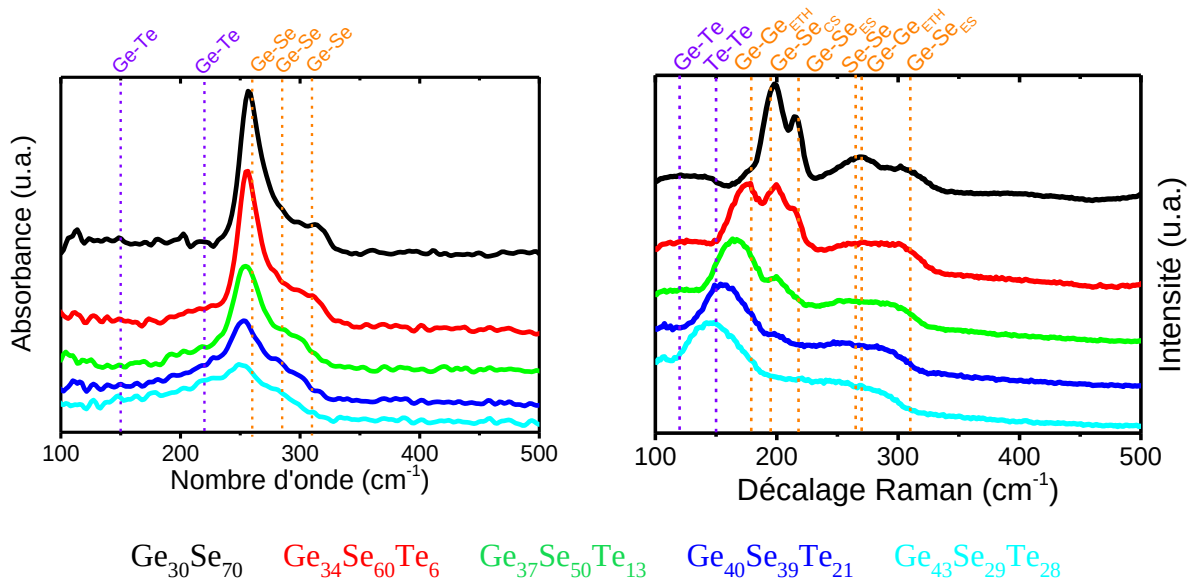


Figure 3-13: Spectres FTIR et Raman des films $[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ déposés par co-pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes $GeSe_2$ et $GeTe$ rapportés dans la littérature sont indiqués respectivement en orange et en violet.

En spectroscopie Raman, la contribution principale des modes CS $GeSe_{4/2}$ à 195 cm⁻¹ diminuent avec l'ajout de $Ge_{52}Te_{48}$. Par ailleurs, un nouveau signal dont la position évolue de 180 à 145 cm⁻¹ s'élargie. Celui-ci peut être assigné à la formation de liaisons Ge-Te dans des tétraèdres $GeTe_{4-m}Se_m$, avec $m = 1, 2$ ou 3 , m diminuant avec l'augmentation de $Ge_{52}Te_{48}$ de sorte à se rapprocher des modes de vibration Ge-Te observés dans le $GeTe$ amorphe^[35] à 120 cm⁻¹. Son élargissement est compatible avec une hausse du désordre de l'amorphe mais peut également être dû en partie à la formation de liaisons homopolaires Te-Te^{[42][41]} comme dans les composés $Ge_{1-x}Te_x$ riches en tellure à 150 cm⁻¹ voire de modes de liaisons Te-Te dans la phase amorphe de tellure^[53] à 157 cm⁻¹. En outre, des études précédentes proposent dans $Ge_{30}Se_{70-x}Te_x$ pour $x < 20$ l'existence de liaisons Se-Te notamment dans des

groupements Ge-Se-Te-Se-Ge^[20]. Dans l'amorphe $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$, les modes Se-Te dans des chaînes mixtes $\text{Se}-(\text{Te-Se})_x\text{-Te}$ sont rapportés^[55] à 200 cm^{-1} . Sur la **Figure 3-13**, l'intensité du signal Raman vers $250\text{-}280\text{ cm}^{-1}$ diminue entre les composés $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{60}\text{Te}_6$ avec l'ajout de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ puis se stabilise pour les autres films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$. Cette évolution s'explique par la raréfaction des liaisons Se-Se entre les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ identifiées à 265 cm^{-1} dans $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ puis la formation de liaisons ETH Ge-Ge notamment dans des groupements $\text{Te}_{3-m}\text{Se}_m\text{Ge-GeTe}_{3-m}\text{Se}_m$ avec $m = 0, 1$ ou 2 dont les modes^[41] sont attendus à 270 cm^{-1} .

En résumé, les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ s'organisent sous forme d'un réseau désordonné de tétraèdres $\text{GeTe}_{4-m}\text{Se}_m$ avec $m = 0, 1, 2, 3$ et 4 puis $\text{GeGeTe}_{3-m}\text{Se}_m$ avec $m = 0, 1$ et 2 avec l'incorporation de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$. Contrairement aux composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$, l'ajout de tellure dans les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ ne se fait pas aux dépens du germanium et la proportion de cet élément augmente jusqu'à obtenir rapidement des compositions riches en germanium. Cette différence n'est pas suffisante pour expliquer la quantité de liaisons hétéropolaires Ge-Te plus élevée et celle de liaisons homopolaires Te-Te plus basse dans les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ que dans les composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}$. Le tellure s'incorpore dans des tétraèdres $\text{GeGeTe}_{3-m}\text{Se}_m$ avec $m = 0, 1$ et 2 en présence de sélénium et en chaînes $\text{Te}-(\text{Te})_x\text{-Te}$ entre les tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ en présence de soufre. Le sélénium présente une bonne miscibilité dans les unités tétraédriques à la fois avec le soufre et le tellure.

L'augmentation régulière du rapport $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}/\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ en ajustant les puissances appliquées sur les cibles durant la co-pulvérisation conduit à une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution de l'énergie de bande interdite régulières comme illustré sur la **Figure 3-14**. L'indice de réfraction augmente de manière significative lors de l'ajout de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ avec par exemple une valeur de n égale à $3,21$ à 1550 nm pour le composé $\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$. Ceci est en accord avec les tendances rapportées dans la littérature^[56]. La transition avant la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ change entre les composés $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{60}\text{Te}_6$. À nouveau, cette différence s'explique par le rapport Ch/Ge, la composition $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ étant sur-stœchiométrique en chalcogènes à l'inverse des composés ternaires $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$. La diminution observée de l'énergie de bande interdite de $1,71\text{ eV}$ pour le film de $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{60}\text{Te}_6$ à $1,12\text{ eV}$ pour le $\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$ (valeurs du modèle Cody-Lorentz) visible sur le tracé de Tauc de la **Figure 3-14** est également comparable avec les variations rapportées dans des études précédentes^[56].

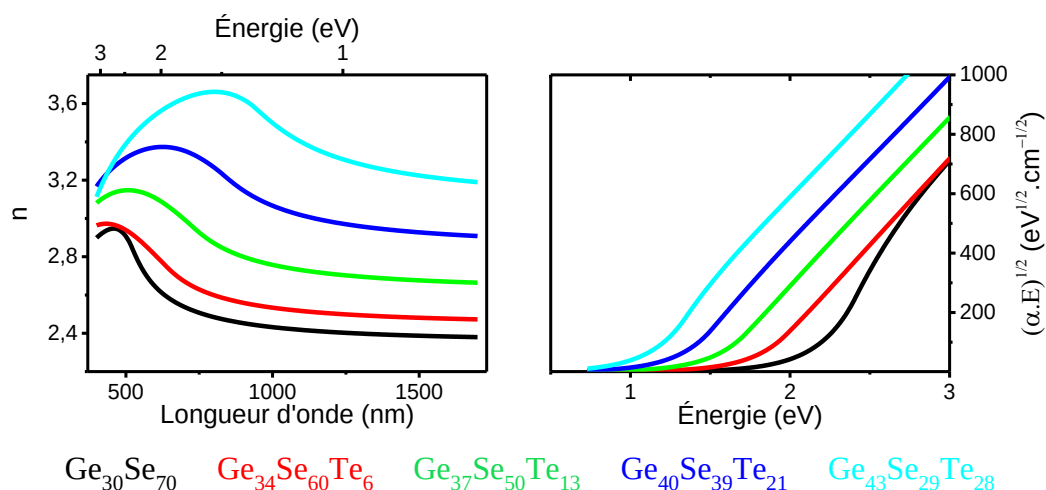


Figure 3-14: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ déposés par co-pulvérisation déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ présentent une stabilité thermique diminuant de 400 à 250 °C lorsque la concentration en $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ augmente. Le suivi de la réflectivité optique des échantillons durant ce traitement thermique met en évidence des évolutions structurales qui débutent pour des

températures proches des températures de transition vitreuse rapportées dans la littérature^{[56][57]}. Le faible ajout de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ dans le film $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{60}\text{Te}_6$ permet de compenser la sur-stœchiométrie en sélénium du composé $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et limiter la ségrégation de sélénium en excès. La stabilité thermique augmente, aucune dégradation n'est constatée à 400 °C. La littérature rapporte l'existence de composés définis sur la ligne pseudo-binaire GeSe-GeTe montrant la très bonne substitution du tellure par le sélénium dans des octaèdres distordus^[58]. Par ailleurs, pour de faibles teneurs en germanium (autour du composé $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{20}\text{Te}_{60}$), il est rapporté deux transitions vitreuses ainsi qu'une séparation du liquide en deux phases, une enrichie en GeSe_2 et la seconde en tellure^{[14][56]}. Dans les composés pauvres au germanium, la plus grande stabilité des liaisons Ge-Se par rapport à celles Ge-Te favorise la formation de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ et groupement $\text{Te-(Te)}_x\text{-Te}$ comme observée avec les liaisons Ge-S pour les compositions $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$.

En résumé, le sélénium se substitue à la fois au soufre et au tellure respectivement dans les tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et GeGeTe_3 . La structure des composés quaternaires $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ devient alors intéressante à étudier et doit être formée de nombreux groupements différents en fonction de leur composition.

3.3. Étude du quaternaire $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$ et bilan

3.3.1. Films de $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$

Parmi le large éventail de compositions du quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$, deux composés ont été explorés correspondant à l'incorporation de tellure dans les ternaires $\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$ et $\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$ de manière à se rapprocher du rapport stœchiométrique GeCh_2 comme présenté dans le **Tableau 3-6**.

Tableau 3-6: Conditions de dépôt et compositions mesurées par RBS des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$ déposés par co-pulvérisation ; les compositions sans précision sont extrapolées à partir des vitesses de dépôt (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)			Composition (%at)			
		$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	Te	Ge	S	Se	Te
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$	CT200	150	10	0	35,7 ± 0,1	24,2 ± 0,5	40,1 ± 0,2	0
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{22}\text{Se}_{37}\text{Te}_8$	CT200	150	10	18	32,8	22,2	36,9	8
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$	CT200	110	80	0	37,5	50	12,5	0
$\text{Ge}_{34}\text{S}_{45}\text{Se}_{11}\text{Te}_{10}$	CT200	110	80	18	33,8	45	11,3	10

Comme observées lors de l'étude des composés de la ligne pseudo-binaire $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$, les modes Ge-S dans les tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ dominent le spectre FTIR du ternaire $\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$ (voir **Figure 3-9**). A l'opposé, sur le spectre FTIR du ternaire $\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$ visible en **Figure 3-15**, les modes attribués aux tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et $\text{GeSe}_{4/2}$ ont une intensité équivalente. La structure de ces deux amorphes est différente et se compose principalement de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ pour le film de $\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$ et de tétraèdres mixtes $\text{GeS}_{4-m}\text{Se}_m$ avec $m = 1, 2$ et 3 pour le $\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$. L'absorbance IR de ces deux composés évolue peu avec l'incorporation de tellure. En revanche, en Raman de nouveaux signaux apparaissent en plus des modes caractéristiques des ternaires $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$. Dans le cas des deux dopages explorés, ce sont des vibrations bien distinctes qui sont détectées. L'ajout de tellure dans $\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$ introduit principalement des liaisons Ge-Te identifiées par un mode Raman proche de 217 cm^{-1} tandis qu'un pic à plus bas nombres d'onde s'approchant des vibrations attribuées aux interactions Te-Te à 157 cm^{-1} domine le spectre Raman de $\text{Ge}_{34}\text{S}_{45}\text{Se}_{11}\text{Te}_{10}$. Chacun de ces signaux est également présent mais moins intense dans le quaternaire $\text{Ge}_{33}\text{S}_{22}\text{Se}_{37}\text{Te}_8$. Considérant l'interprétation émise pour le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Te}_y$, ce mode homopolaire Te-Te décalé en nombre d'onde est cohérent avec la formation de courtes chaînes de tellures $\text{Te-(Te)}_x\text{-Te}$ localisées. Ainsi à teneur en germanium

similaire (environ 35 %at) dans le quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$, le tellure s'incorpore dans les tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$ pour un rapport Se/S élevé.

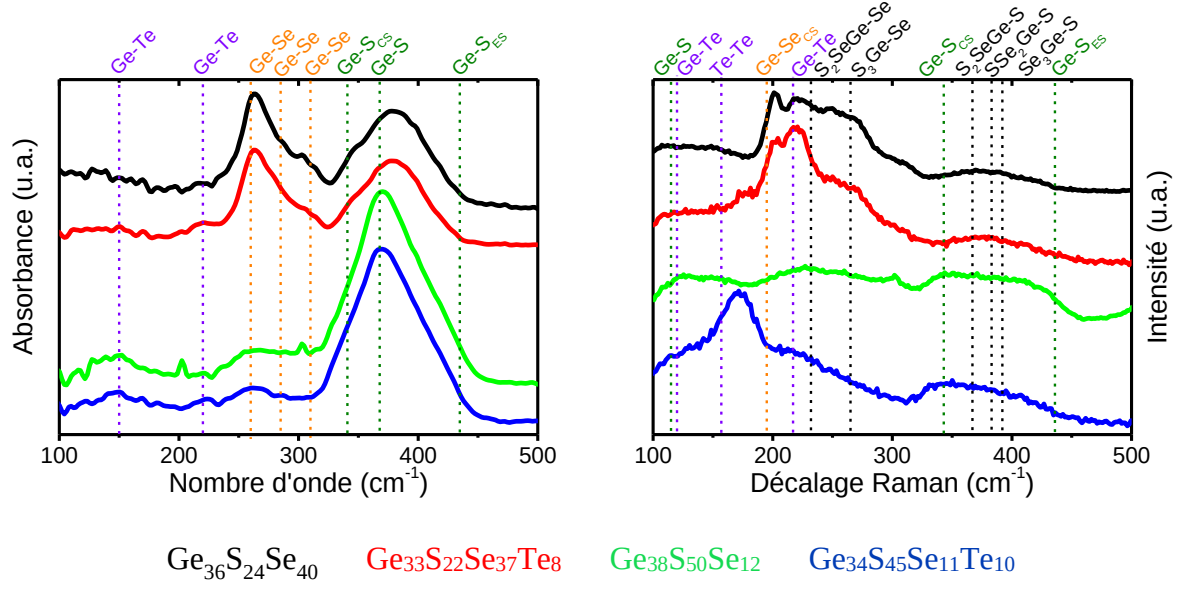


Figure 3-15: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$ déposés par co-pulvérisation. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeS_2 , GeSe_2 et GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués en vert, orange et violet. Les modes indiqués en noir sont propres au système $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$.

L'ajout de tellure dans les composés ternaires $\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$ et $\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$ provoque une hausse de l'indice de réfraction et une baisse de l'énergie de bande interdite (voir **Figure 3-16**). La valeur de l'abscisse à l'origine de la partie linéaire des courbes $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ en fonction de l'énergie augmente lors de l'incorporation de tellure. Dans la littérature, les compositions $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ rapportées sont très riches en sélénium et ainsi difficilement comparables avec les résultats de ce travail^{[59][60]}.

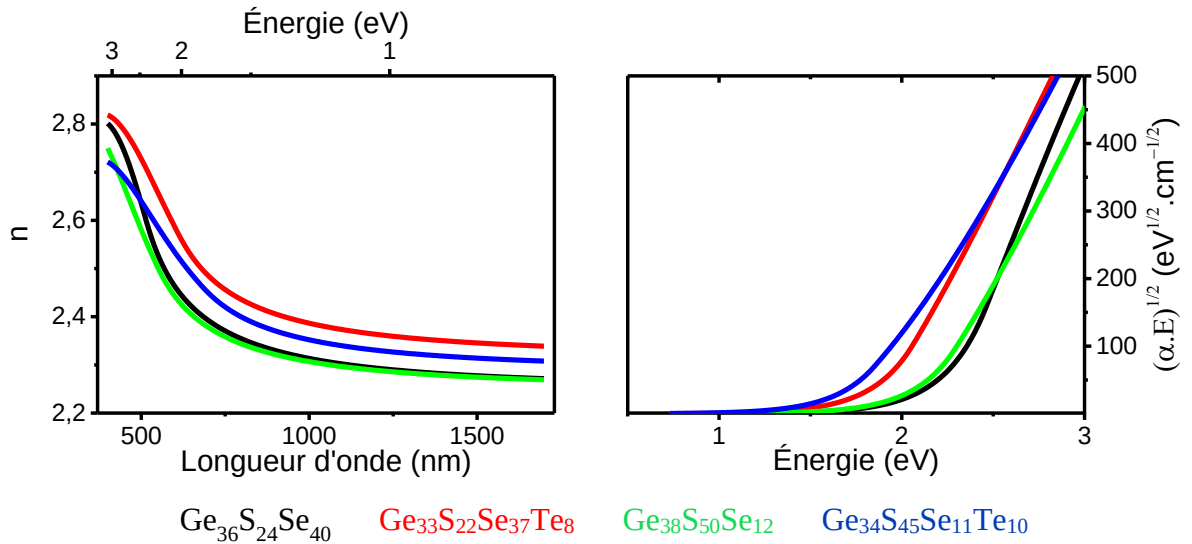


Figure 3-16: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$ déposés par co-pulvérisation et déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**).

Du point de vue de la stabilité thermique, ces films ne présentent aucune dégradation après un recuit à 400 °C. La structure des quelques compositions explorées dans le quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ s'interprète à partir des principales observations réalisées dans les différents ternaires non déficitaires en germanium que sont:

- La substitution du soufre et du sélénium dans les tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$;
- La substitution du sélénium et du tellure dans les tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$;
- La présence de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et de chaînes $\text{Te}-(\text{Te})_x\text{-Te}$ en présence de soufre et tellure.

En résumé, l'ajout de tellure dans $\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$ et $\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$ avec les films $\text{Ge}_{34}\text{S}_{45}\text{Se}_{11}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{33}\text{S}_{22}\text{Se}_{37}\text{Te}_8$ augmente l'indice de réfraction et baisse l'énergie de bande interdite tout en conservant une stabilité thermique élevée.

3.3.2. Synthèse sur les composés multi-chalcogènes $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$

Le dépôt de films par co-pulvérisation permet d'explorer facilement les composés binaires, ternaires ainsi que quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ en contrôlant de faibles variations de compositions. Les films obtenus par cette méthode présentent une structure amorphe plus désordonnée avec un plus grand nombre de liaisons homopolaires que les matériaux de la littérature, généralement des verres massifs longuement recuits après trempe de la phase liquide. L'utilisation de cibles d'éléments purs en co-pulvérisation afin d'ajuster une composition déposée insatisfaisante favorise néanmoins la formation de liaisons homopolaires dans la structure amorphe du composé final. La technique de pulvérisation favorise également la ségrégation de phases d'éléments purs dans le film déposé et la présence de liaisons homopolaires. Ainsi, la structure des films obtenus par co-pulvérisation dépend fortement de la qualité et de la nature des cibles de dépôt utilisées.

Les composés ternaires et quaternaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$, permettent d'atteindre une grande diversité d'indices de réfractifs (de 2,11 pour $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$ à 4,23 pour $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$) et d'énergies de bande interdite (de 2,46 eV pour $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$ à 0,8 eV pour $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$) comme illustré sur la **Figure 3-17**. Cette variété de propriétés optiques des chalcogénures amorphes permet d'optimiser le matériau en fonction de l'application ou encore de l'empilement technologique visé.

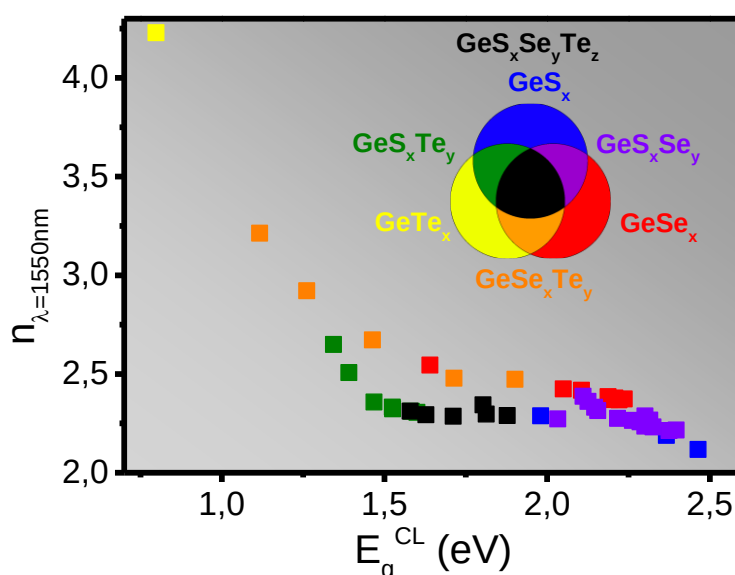


Figure 3-17: Indice de réfraction à 1550 nm en fonction de l'énergie de bande interdite (évaluée par ajustement avec le modèle Cody-Lorentz) pour l'ensemble des films $\text{GeS}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ déposés par co-pulvérisation.

De l'étude de ces nombreuses compositions de chalcogénures à base de Ge, deux tendances principales ressortent, une liée au(x) chalcogène(s) employé(s) et l'autre au rapport entre liaisons

homopolaires et hétéropolaires. Mises en évidence en étudiant séparément les éléments sous forme de composés binaires au début de ce chapitre, ces variations ont été retrouvées par la suite dans les films de compositions ternaires puis quaternaires analysés.

Premièrement, la polarisabilité du composé augmente en substituant le soufre par le sélénium ainsi que le sélénium par le tellure, avec une différence plus marquée entre ces deux derniers éléments. De la même manière en remplaçant les chalcogènes dans l'ordre soufre-sélénium-tellure, les températures de changement d'état (transition vitreuse et cristallisation) diminuent entraînant une baisse de la stabilité thermique. Les amorphes riches en soufre et sélénium avec des températures de transition vitreuse et de cristallisation élevées et bien distinctes entre elles s'opposent aux composés riches en tellure cristallisant facilement et à basse température.

Deuxièmement, un extremum local de propriétés existe et correspond à la composition minimisant la quantité de liaisons homopolaires. Parmi ces liaisons peu polaires, celles liant deux atomes de germanium ou de tellure de forte polarisabilité provoquent une augmentation plus marquée de l'indice de réfraction que celles entre les atomes de soufre ou entre ceux de sélénium. Par ailleurs, les liaisons Ge-Ge correspondent à des états d'électronique entre la bande de valence et de conduction qui diminuent l'énergie de bande interdite. Les liaisons Ch-Ch rappelant les chaînes et cycles typiques des chalcogènes en phases amorphes mono-élémentaires sont peu stables en température et leur augmentation diminue significativement la stabilité du composé. À l'opposé, les liaisons hétéropolaires requièrent plus d'énergie pour être rompues, l'amorphe de composition GeCh_2 est donc plus stable en température. Ce maximum de stabilité thermique permet la propagation d'intensités lumineuses plus importantes mais aussi facilite la fabrication de guide d'onde. À noter qu'il peut être préférable de sélectionner un composé sur-stœchiométrique en chalcogène afin d'éviter la modification de seuil d'absorption causée par les liaisons homopolaires Ge-Ge visible sur les courbes de tracés de Tauc.

Les composés ternaires de la ligne pseudo-binaire $\text{GeS}_2\text{-GeSe}_2$ présentent de bas indices de réfraction et une transparence attendue au-delà de 10 μm en augmentant le teneur en sélénium. Ces films $\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ sont adaptés à des utilisations comme substrats et couches de confinement de mode optique autour du guide optique ou encore en films antireflets pour facette de couplage. À l'opposé, les composés de la ligne pseudo-binaire $\text{GeSe}_2\text{-GeTe}$ présentent un compromis entre une polarisabilité élevée et une stabilité thermique satisfaisante. Dans ces deux cas, les éléments chalcogènes soufre et sélénium d'une part, et sélénium et tellure d'autre part, se substituent au sein des tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$ pour des compositions non déficitaires en germanium.

Cette substitution des chalcogènes n'est pas retrouvée dans les composés $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{1-x}\text{Te}_x$. Les liaisons hétéropolaires Ge-S sont favorisées comparées à celles de Ge- induisant la ségrégation de Te. Le regroupement en chaînes $\text{Te}(\text{Te})_x\text{-Te}$ est à l'origine de la formation de germes de cristaux en température facilitant la cristallisation d'une phase riche en tellure. La bonne stabilité thermique des liaisons soufrées ne s'applique que pour la phase soufrée et non à l'ensemble du composé limitant l'intérêt des films de ce ternaire $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{1-x}\text{Te}_x$.

Afin d'augmenter la polarisabilité du film, il est également possible d'incorporer un élément supplémentaire très polarisable tel que l'antimoine au sein des composés $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ comme présenté dans le **Chapitre 4**.

- [1] Properties and applications of amorphous materials. Dir. Thorpe, M. & Tichy, L. Springer (2001).
- [2] Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials. Dir. Massobrio, C., Du, J., Bernasconi, M. & Salmon, P. S. Springer (2015).
- [3] Jackson, K. *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 14985-14989 (1999).
- [4] Non Crystalline Chalcogenide. Dir. Popescu, M.A. Solid-state science and technology library v.8. (2000).
- [5] Lucovsky, G. *et al.* *Phys. Rev. B* **10**, 5134-5146 (1974).
- [6] Noé, P. *et al.* *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 035305 (2016).
- [7] Baudet, E. *et al.* *Sci. Rep.* **7**, 3500 (2017).
- [8] Lucovsky, G. *et al.* *Solid State Commun.* **17**, 1567-1572 (1975).
- [9] Julien, C. *et al.* *Mat. Sci. Eng. B* **22**, 191-200 (1994).
- [10] Guo, H.-T. *et al.*, *Chin. Phys. B* **26**, 104208 (2017).
- [11] Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **63**, 167–176 (1950).
- [12] Munzar, M. *et al.*, *Curr. Appl. Phys.* **2**, 181-185 (2002).
- [13] Tasseva, J., *et al.* *Bulg. Chem. Commun.* **45**, 33–37 (2013).
- [14] Bletskan, D. I. *Chalcogenide Lett.* **3**, 81-119 (2006).
- [15] Fukunaga, T. *et al.* *Solid State Commun.* **42**, 513-516 (1982).
- [16] Sugai, S. *Phys. Rev. B* **35**, 1345-1361 (1987).
- [17] T. Halenkovič *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 1-13 (2018).
- [18] M. Olivier *et al.*, *Opt. Mater. Express* **5**, 781-793 (2015).
- [19] Lannin, J. S. *et al.* *Solid State Commun.* **53**, 939-942 (1985).
- [20] Černošek, Z. *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **460** 169–177 (2017).
- [21] Massobrio, C. *et al.* *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 415111 (2007).
- [22] Kibalchenko, M. *et al.* *J. Phys. Chem. C* **115**, 7755-7759 (2011).
- [23] Pan, P. K. *et al.* *Optik* **124**, 4943– 4946 (2013).
- [24] Zhang, S. *et al.* *Sci. Rep.* **7**, 14585 (2017).
- [25] Nang, T. T. *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **33**, 311-323 (1979).
- [26] Yang, G. *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **377**, 54-59 (2013).
- [27] Micoulaut, M. *et al.* *Phys. Rev. B* **88**, 054203 (2013).
- [28] Li, H. *et al.* *Sci. Rep.* **9**, 1867 (2019).
- [29] Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials. Dir. Tanaka, K. & Shimakawa, K. Springer (2011).
- [30] Svoboda, R. *et al.* *J. Alloy. Compd.* **695**, 2434-2443 (2017).
- [31] Rátkai, L. *et al.* *J. Alloy. Compd.* **509**, 5190-5194 (2011).
- [32] Vigreux, C. *et al.* *Phys. Status Solidi A* **211**, 932-937 (2014).
- [33] Noé, P. *et al.* *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 013002 (2018).
- [34] Raty, J.-Y. *et al.* *Phys. Rev. B* **88**, 014203 (2013).
- [35] Andrikopoulos, K. S. *et al.* *J. Phys. Condens. Matter.* **18**, 965-979 (2006).
- [36] Upadhyay, M. *et al.* *J. Appl. Phys.* **110**, 083711 (2011).
- [37] Raty, J.-Y. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **1800590** (2019).
- [38] Mazzarello, R. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **104**, 085503 (2010).
- [39] Nonaka, T. *et al.* *Thin Solid Films* **370**, 258-261 (2000).
- [40] Raty, J.-Y. *et al.* *Nat. Commun.* **6**, 7467 (2015).

- [41] Varma, G. S. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **358**, 3103–3108 (2012).
- [42] Uemura, O. *et al. J. Non. Cryst. Solids* **205–207**, 189–193 (1996).
- [43] Bahl, S. K. *et al. J. Appl. Phys.* **41**, 2196 (1970).
- [44] Němec, P. *et al. J. Appl. Phys.* **109**, 073520 (2011).
- [45] Peinado, F. *et al. Rev. Phys. Appl.* **12**, 763-765 (1977).
- [46] Sharma, P. *et al. Prog. Solid State Ch.* **44**, 131-141 (2016).
- [47] Griffiths, J. E. *et al., Phys. Rev. B* **28**(8), 4444–4453 (1983).
- [48] Gu, S. *et al. Chalcogenide Lett.* **12**, 257-262 (2015).
- [49] Petit, L. *et al., J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1788–1794 (2005).
- [50] Xuecai, H. *et al., Chalcogenide Lett.* **9**, 465-474 (2012).
- [51] Dongol, M. *et al. Opt. Mat.* **78**, 266-272 (2018).
- [52] Manéglier-Lacordaire, S. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **18**, 439-454 (1974).
- [53] Brodsky, M. H. *et al. Phys. Stat. sol. B* **52**, 609 (1972).
- [54] Sen, S. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2083-2088 (2010).
- [55] Mendoza-Galvan, A. *et al. Microelectron. Eng.* **51-52**, 677-687 (2000).
- [56] Vigreux, C. *et al. Opt. Mat. Express.* **4**, 1617-1631 (2014).
- [57] S. Suriñach, S. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **111**, 113-119 (1989).
- [58] Küpers, M. *et al. Angew. Chem. Int. Dir.* **56**, 10204-10208 (2017).
- [59] Ohsaka, T. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **22**, 89-96 (1976).
- [60] Sedeek, K. *et al. Vacuum* **51**, 329-333 (1998).

4

Impact du Sb sur la structure et les propriétés optiques des films minces de chalcogénures à base de germanium

Ce second chapitre de description et discussion de la structure amorphe s'intéresse aux compositions de chalcogénure à base de germanium dans lesquelles nous avons introduit de l'antimoine. L'effet de l'incorporation d'antimoine sur la structure amorphe est étudié dans les chalcogénures à base de germanium binaires puis ternaires. Comme évoqué dans le **Chapitre 3** à propos des chalcogénures à base de germanium sans antimoine, la présence de liaisons homopolaires a une grande incidence sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Dans la littérature, les liaisons entre atomes identiques Ge-Ge, Ch-Ch ainsi que Sb-Sb sont communément qualifiées de défauts ou « wrong bonds » en anglais.

Contrairement au germanium tétravalent, la valence de l'antimoine le prédispose à former trois liaisons covalentes et un doublet non liant. Ainsi, cet atome s'organise à l'ordre local en présence d'éléments chalcogènes sous forme de pyramides. Ces unités pyramidales peuvent s'agencer entre elles en partageant un atome d'un sommet comme représenté sur la **Figure 4-1**. Si des atomes tétravalents sont également présents dans l'amorphe considéré, le partage d'atome bivalent entre structures pyramidales et tétraédriques est possible (non représenté ici). Dans le cas où la teneur en antimoine est élevée, des atomes trivalents peuvent se placer en sommet de pyramide formant ainsi des groupements avec une liaison homopolaire de formules Sb_2Ch_4 rappelant les groupements « Ethane-like » Ge_2Ch_6 vu précédemment et qui, par abus de langage, seront par la suite également étiquetés ETH. Enfin, en sur-stœchiométrie à la fois d'éléments trivalents et tétravalents, des liaisons entre les unités pyramidales et tétraédriques peuvent apparaître. Compte tenu de la faible différence d'électronégativité entre l'antimoine et le germanium, les liaisons Sb-Ge peuvent se former et sont considérées comme des défauts très similaires aux liaisons homopolaire Ge-Ge et Sb-Sb.

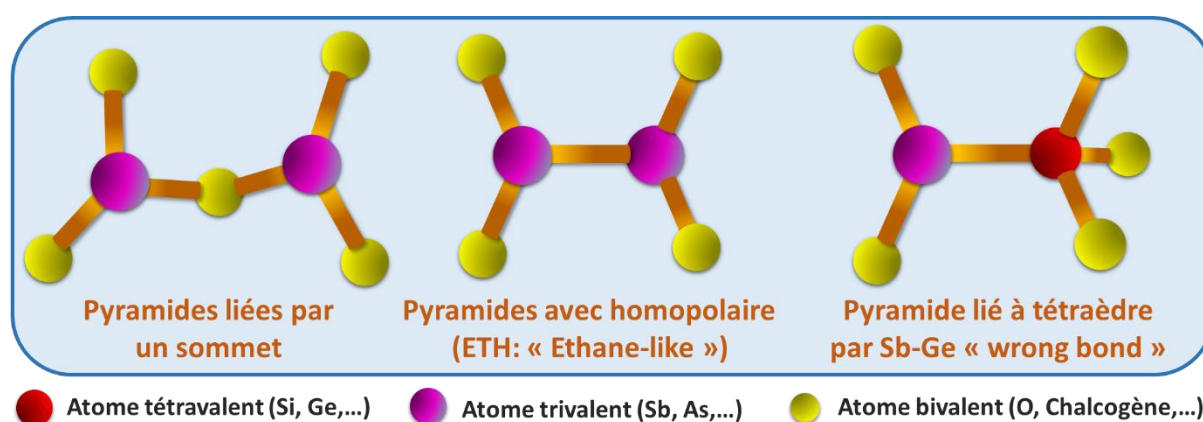


Figure 4-1: Principaux agencements structuraux décrits dans un verre de chalcogénure à base d'éléments trivalents.

À noter que l'effet de l'incorporation d'antimoine dans le binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ a été largement étudié avec les matériaux à changement de phases pour les applications mémoires à changement de phase optiques et résistives.

4.1. Incorporation de Sb dans les systèmes binaires

L'antimoine étant un élément trivalent, la composition stœchiométrique du chalcogénure comportant cet élément est Sb_2Ch_3 . En ce sens, de nombreux travaux se sont intéressés à la ligne pseudo-binaire $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$ contenant plusieurs composés $\text{Ge}_x\text{Sb}_{2y}\text{Te}_{x+3y}$ définis^[1]. Les principaux effets observés par l'ajout d'antimoine sur les propriétés des matériaux $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Te}_y$ dit à changement de phase sont une réduction à la fois de l'énergie de bande interdite et de l'énergie d'activation de cristallisation. Ce second point permet une transition amorphe – cristal plus avantageuse en applications mémoires qui a mené à l'essor du composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^[2]. En revanche, c'est un inconvénient important pour les utilisations optiques envisagées dans ce travail de thèse. Les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ présentent une importante polarisabilité mais aussi une faible stabilité en température (voir **Chapitre 3**). C'est pourquoi, l'ajout d'antimoine dans ce binaire ne sera pas exploré dans la suite de ce chapitre.

En revanche, l'impact de la présence d'antimoine dans les systèmes $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ plus stables en température va être étudiée afin d'observer les modifications qu'induit cet élément très polarisable dans ces deux binaires avant d'envisager son ajout dans des composés plus complexes.

4.1.1. Films de $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$

Afin d'étudier le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$, l'antimoine et le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ ont été co-pulvérisés à partir de cibles de Sb pure et de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ comme présenté dans le **Tableau 4-1**. Avec ces deux cibles, la vitesse de dépôt plus élevée de l'antimoine ne permet pas d'atteindre de faibles dopages Sb. Ainsi, le rapport stœchiométrique pour une composition proche de $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_4\text{Se}_{66}$ n'est pas atteint et seul le cas des composés déficitaires en sélénium sera étudié ci-après.

Tableau 4-1: Conditions de dépôt et compositions des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)		
		$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Sb	Ge	Sb	Se
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	CLN200	220	0	30,3	0	69,7
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$	CLN200	220	15	26,1	12,9	61
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{22}\text{Se}_{55}$	CLN200	220	30	23,4	21,6	55
$\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$	CLN200	220	50	20,9	29,9	49,2

Les spectres FTIR des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ sont présentés sur la **Figure 4-2**. Avec l'ajout de Sb, une contribution à 250 cm^{-1} apparaît proche des modes caractéristiques des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ à 260 cm^{-1} . Celle-ci est accompagnée d'une bande d'absorption asymétrique avec deux contributions discernables à 180 et 200 cm^{-1} . Ces trois nouveaux modes sont attribués aux liaisons Sb-Se au sein d'unités pyramidales $\text{SbSe}_{3/2}$ ^{[3][4][5]}. Avec l'augmentation de la teneur en antimoine, l'absorption à $\approx 160\text{ cm}^{-1}$ s'intensifie notamment vers 156 cm^{-1} où sont attendus des modes Sb-Sb dans les groupements $\text{ETH Sb}_2\text{Se}_4$ ^[6]. Ces évolutions sont en accord avec la littérature décrivant un amorphe constitué à la fois de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ et de pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ ^[5]. Une étude récente présente également des conclusions semblables dans des verres $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ à partir de mesures de réflectance dans le lointain infrarouge complétées par des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons^[7]. Les films situés sur la ligne pseudo-binaire $[\text{GeSe}_2]_{1-x}[\text{Sb}_2\text{Se}_3]_x$ préparés par co-évaporation thermique présentent des modes de vibrations plus semblables à ceux observés dans les composés stœchiométriques GeSe_2 et Sb_2Se_3 que les couches minces $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[3]. Ces différences peuvent être dues à une augmentation du désordre inhérent aux composés non stœchiométriques mais aussi à un impact de la pulvérisation cathodique magnétron sur l'organisation à l'ordre local.

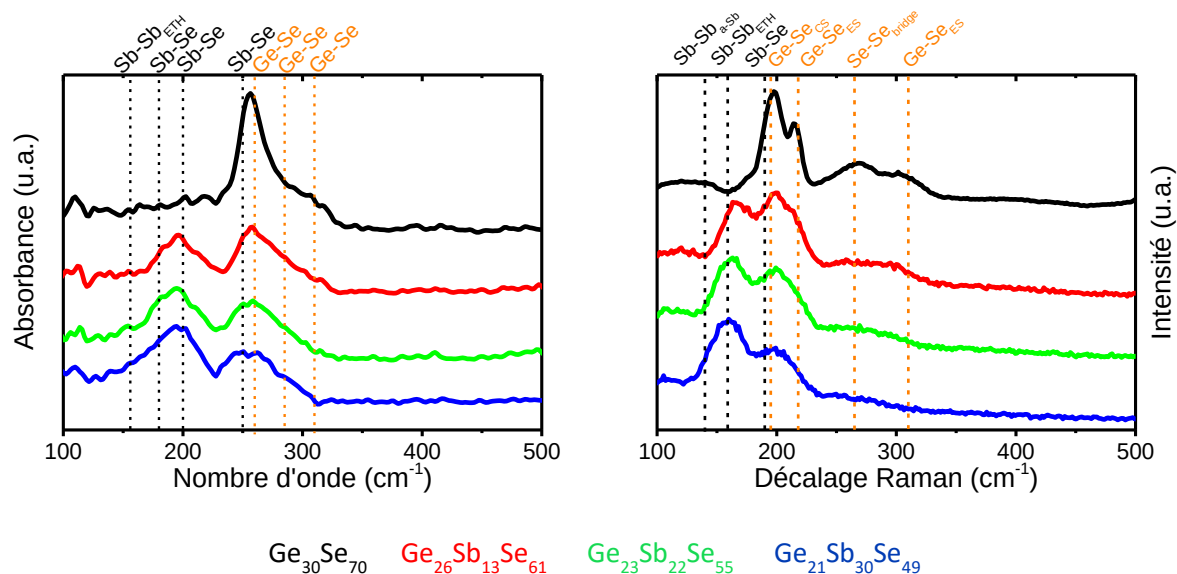


Figure 4-2: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$. Sur chaque graphique, les modes principaux du composé stœchiométrique GeSe_2 rapportés dans la littérature sont indiqués en orange et les autres modes notamment Sb_2Se_3 en noir.

Avec l'introduction et l'augmentation de la concentration en Sb, un mode Raman proche de 159 cm^{-1} attribué aux liaisons homopolaires Sb-Sb très polarisables en groupements ETH Sb_2Se_4 s'intensifie et domine le spectre des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[8]. Son épaulement aux basses fréquences peut avoir pour origine l'émergence d'un signal attendu à 140 cm^{-1} et lié à la présence d'une phase Sb amorphe mais aussi de liaisons Ge-Sb comme observé dans $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ ^{[9][10]}. La présence d'une phase amorphe Sb peut s'expliquer par le transfert d'amas depuis la cible d'antimoine pure et la ségrégation chimique de Sb amorphe dans le film déposé. Cette observation est compatible avec un impact de la co-pulvérisation sur la formation de ces liaisons Sb-Sb. Les modes Sb-Ge participent également au pic principal à 159 cm^{-1} assigné aux liaisons Sb-Sb ETH^[11]. Avec l'augmentation du rapport $(\text{Ge}+\text{Sb})/\text{Se}$, ces liaisons Ge-Ge, Sb-Sb et Ge-Sb remplacent progressivement les liaisons Se-Se^[7]. La diminution de ces dernières est visible par la baisse d'intensité du signal Raman proche de 265 cm^{-1} attribué dans les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ aux groupements $\text{Se}_3\text{Ge-Se-Se-GeSe}_3$ (voir **Chapitre 3**). Dans ces composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$, la présence d'unités $\text{Se}_2\text{Sb-Se-Se-SbSe}_2$ et $\text{Se}_2\text{Sb-Se-Se-GeSe}_3$ est également possible.

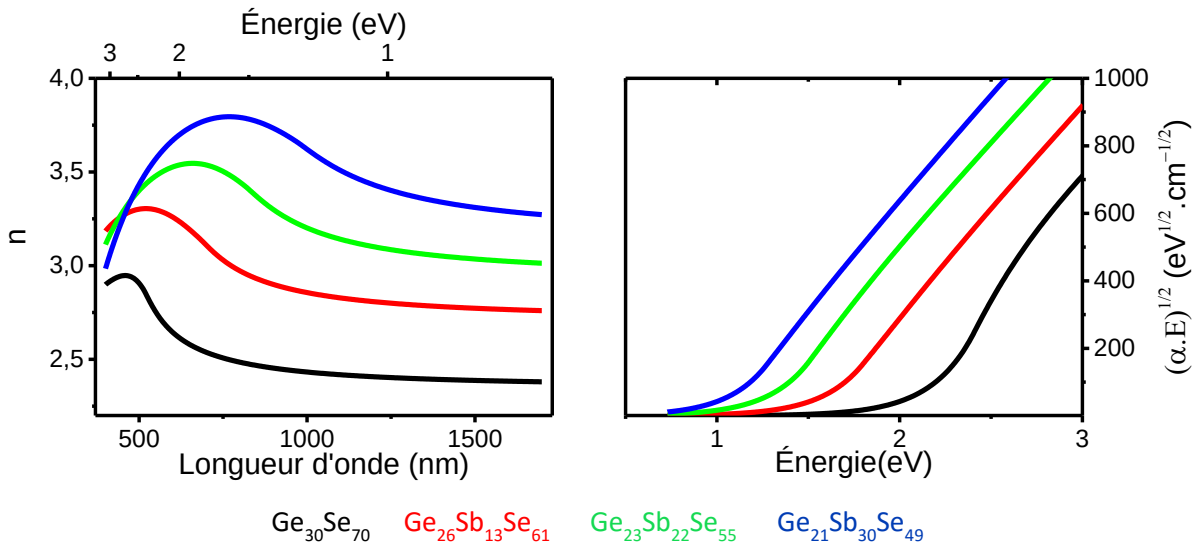
Simultanément à l'augmentation des modes Raman assignés aux liaisons avec l'antimoine, les modes attribués aux liaisons hétéropolaires Ge-Se changent avec une diminution des signaux correspondant aux tétraèdres CS $\text{GeSe}_{4/2}$ à 195 cm^{-1} et ES $\text{GeSe}_{4/2}$ à 218 et 310 cm^{-1} . Le mode CS $\text{GeSe}_{4/2}$ semble impacté plus rapidement que les modes ES $\text{GeSe}_{4/2}$ par l'incorporation d'antimoine. Les unités tétraédriques ES pourraient être ici moins déstabilisées par la présence d'antimoine que les unités CS mais des travaux expérimentaux et/ou théoriques complémentaires seraient nécessaires pour valider cette hypothèse. De précédentes études indiquent l'existence d'un mode Sb-Se de pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ ^[8] à 190 cm^{-1} . Cependant sa proximité avec les signaux Ge-Se des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ rend difficile son identification dans les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$.

Les analyses des spectres FTIR et Raman des films sont sources d'informations structurales complémentaires pour l'étude de ce ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$. Tandis que les spectres FTIR confirment la formation de liaisons hétéropolaires Sb-Se au sein de pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$, la spectroscopie Raman met en avant la présence de liaisons homopolaires notamment Sb-Sb. Les deux techniques permettent d'observer la diminution des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ avec l'augmentation de la concentration d'antimoine. En résumé, l'incorporation d'antimoine modifie la structure du composé $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ en diminuant progressivement la quantité de tétraèdres autour du germanium au profit de pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$. Simultanément, les tétraèdres ES et CS $\text{GeSe}_{4/2}$ et les groupements $\text{Se}_3\text{Ge-Se-Se-GeSe}_3$ sont remplacées par des pyramides CS $\text{SbSe}_{3/2}$ et unités ETH Sb_2Se_4 . Entre ces deux

cas extrêmes, les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ pauvres en chalcogène présentent de nombreux défauts Ge-Sb et groupements $\text{Se}_2\text{Sb-Se-GeSe}_3$ entre tétraèdres et pyramides. Mis à part la présence plus marquée de liaisons homopolaires, l'augmentation des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ et la diminution des pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ correspondent aux précédentes évolutions de structure des verres de composition de la ligne pseudo-binaire $[\text{GeSe}_2]_{1-x}[\text{Sb}_2\text{Se}_3]_x$ rapportées dans la littérature^[12].

En fonction de la concentration en éléments de valence 2, 3 ou 4, la teneur en élément chalcogène correspondant au composé stœchiométrique varie comme rapporté dans les verres $\text{Ge}_{40-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{60}$ ^[13], $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$ ^[14], $\text{Ge}_x\text{Sb}_{15}\text{Se}_{85-x}$ et $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$ ^[15]. Ces travaux montrent un extremum local de propriétés physico-chimiques pour des compositions correspondant à la ligne pseudo-binaire $[\text{GeSe}_2]_{1-x}[\text{Sb}_2\text{Se}_3]_x$. À nouveau, l'extremum de propriétés observé peut être attribué à un rapport $\text{Se}_{2x+3y}/(\text{Ge}_x+\text{Sb}_{2y})$ minimisant la quantité de liaisons homopolaires. Certains travaux décrivent également ce rapport stœchiométrique comme une transition de phase topologique entre une structure en feuillets et un réseau tridimensionnel^[7]. Par ailleurs, avec l'augmentation de la concentration en Sb_2Se_3 dans les composés $[\text{GeSe}_2]_{1-x}[\text{Sb}_2\text{Se}_3]_x$, l'indice de réfraction augmente et l'énergie de bande interdite diminue^[16]. Ces variations sont corrélées au remplacement des liaisons hétéropolaires Ge-Se par celles Sb-Se bien plus polarisables.

Concernant l'évolution des propriétés optiques des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ (**Figure 4-3**), la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ est précédée d'une inflexion plus marquée pour la composition $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ que pour les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$. Cette différence coïncide avec la transition de compositions riches à pauvres en sélénium. Elle est liée à l'augmentation de la quantité d'états électroniques dans la bande interdite introduits par les liaisons Ge-Ge mais aussi Sb-Sb et Ge-Sb. La hausse de l'indice de réfraction comme la diminution de l'abscisse à l'origine de la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ correspondant à l'énergie de bande interdite du composé sont en accord avec les tendances de la littérature^{[8][14][15]}. L'incorporation d'antimoine augmente fortement l'indice de réfraction de l'amorphe $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ (de 2,39 pour $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ à 3,3 pour $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ à 1550 nm) mais réduit son énergie de bande interdite E_g^{opt} (de 2,19 eV pour $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ à 1,03 eV pour $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$). La baisse d'énergie de bande interdite est liée au remplacement de liaisons hétéropolaires fortes notamment Ge-Se par des liaisons Sb-Se et à la création d'états électroniques dans la bande interdite introduits par les liaisons homopolaires Sb-Sb^[17]. Les composés obtenus sont très polarisables mais présentent une absorption à deux photons significative à 1550 nm.



Dans les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$, avec l'incorporation d'antimoine la limite de stabilité thermique baisse progressivement de 350 °C pour $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ à 250 °C pour $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$. Lors d'un recuit jusqu'à

400 °C, la baisse de la réflectivité des films met en évidence des modifications structurales qui débutent pour des températures plus basses avec l'incorporation d'antimoine. Cette tendance concorde avec la diminution des températures de transition vitreuse liée à l'augmentation de la concentration en antimoine rapportée dans la littérature. Le film de composition $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ est comparable aux composés commerciaux AMTIR-3 et IG5 de composition $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ proche pour lesquels une température de transition vitreuse de 300-310 °C est rapportée^{[16][18]}. L'échantillon $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{22}\text{Se}_{55}$, intéressant pour sa composition rappelant celle du matériau à changement de phases de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, présente également une température de transition vitreuse vers 330 °C en accord avec la littérature^[19]. Avec l'augmentation de la concentration en antimoine, les ternaires $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ présentent une baisse de la température de cristallisation et une hausse du contraste de propriétés optiques entre la phase amorphe et la phase cristalline caractéristiques des matériaux à changement de phases^[20].

En résumé, l'incorporation d'antimoine augmente la polarisabilité des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$. Il s'incorpore dans le réseau amorphe en se plaçant au centre de pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ à l'instar des atomes de germanium dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$. Toutefois, les modes attribués aux liaisons Sb-Sb dominent les spectres Raman. Des travaux précédents ont souligné l'influence considérable des liaisons Ge-Ge, Ge-Sb et Sb-Sb sur les propriétés des amorphes du ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ ^{[11][21][22]}. L'étude de l'incorporation d'antimoine dans l'amorphe $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et son impact sur la polarisabilité seront approfondis à l'aide de techniques complémentaires dans le **Chapitre 6**.

De façon comparable, l'ajout d'antimoine dans le binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ exalte également la polarisabilité.

4.1.1. Films de $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$

L'effet de l'incorporation d'antimoine dans $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ a été étudié par co-pulvérisation d'une cible pure de Sb et du binaire $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ comme présenté dans le **Tableau 4-2**. Ces films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ sont tous déficitaires en élément chalcogène. Cette stœchiométrie favorise la formation de liaisons Ge-Ge, Ge-Sb et Sb-Sb.

Tableau 4-2: Conditions de dépôt et compositions des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ mesurées par RBS ; les compositions sans incertitude sont interpolées à partir des vitesses de dépôt (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)		
		$\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$	Sb	Ge	Sb	S
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$	CT200	140	0	36,2 ± 1,2	0	63,8 ± 2,2
$\text{Ge}_{31}\text{Sb}_{15}\text{S}_{54}$	CT200	178	15	30,4	15,3	54,3
$\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{S}_{51}$	CT200	130	15	28,5	20,4	51,1
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{25}\text{S}_{48}$	CT200	102	15	26,6 ± 0,9	25,5 ± 0,9	47,9 ± 1,6

Les spectres FTIR des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ sont présentés sur la **Figure 4-4**. La bande d'absorption croissante à 300 cm^{-1} est attribuée à des liaisons Sb-S dans les pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ avec la convolution de deux contributions^{[23][24]} attendues à 280 et 330 cm^{-1} . Simultanément, les modes Ge-S présents entre 350 et 450 cm^{-1} sont atténués, en particulier le pic principal à 370 cm^{-1} . Ces deux tendances correspondent à la formation d'unités pyramidales $\text{SbS}_{3/2}$ aux dépens des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ ^[25].

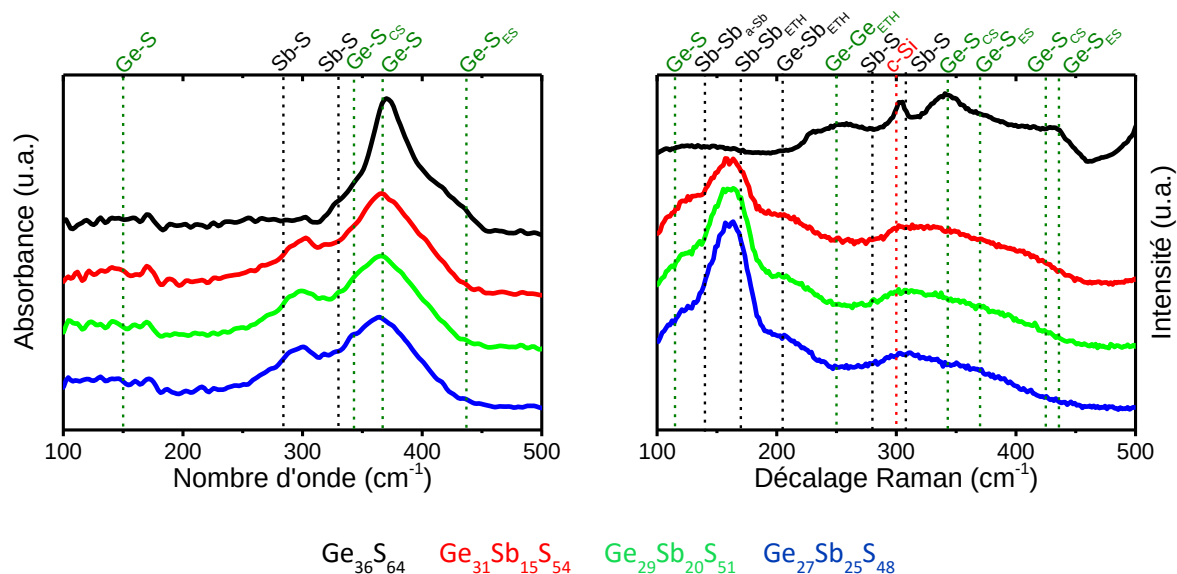


Figure 4-4: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$. Sur chaque graphique, les modes principaux du composé stœchiométrique GeS_2 rapportés dans la littérature sont indiqués en vert et les autres modes notamment Sb_2S_3 en noir.

Les spectres Raman des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ (**Figure 4-4**) présentent des similitudes avec ceux des composés $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ étudiés dans le **Chapitre 3**. Tous deux sont dominés par un pic à 170 cm^{-1} (respectivement 150 cm^{-1} pour $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$) attribué à des liaisons homopolaires d'atomes d'antimoine (respectivement tellure) très polarisables. Dans le cas des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$, ce signal est assigné principalement au mode des liaisons Sb-Sb dans les groupements ETH Sb_2S_4 ^[26] attendu à 170 cm^{-1} . Sa légère asymétrie peut être due à la présence de liaisons Sb-Sb en phase amorphe d'antimoine^[9] à 140 cm^{-1} . L'augmentation de l'intensité du signal Raman aux environs de 205 cm^{-1} avec l'incorporation d'antimoine peut être corrélée à la formation de groupements $\text{S}_2\text{Sb-GeS}_3$ ^[27]. Ces observations sont en accord avec des résultats précédents de la littérature pour les composés ternaires $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{S}_y$ pauvres en soufre. Une première étude XAS rapporte un meilleur ajustement de la structure du composé $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{12}\text{S}_{53}$ en ajoutant des liaisons Sb-Ge et Sb-Sb^[28]. Par ailleurs, de seconds travaux indiquent que considérer les liaisons Sb-Ge est suffisant pour interpréter les résultats EXAFS et XRD (pour *X-ray diffraction*) pour les verres $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{12}\text{S}_{65}$ et $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{S}_{61}$ bien que la présence de liaisons Ge-Ge, Ge-Sb et Sb-Sb soit constatée par spectroscopie Raman^[29]. À noter qu'aucun mode correspondant aux liaisons S-S n'est visible vers 485 cm^{-1} comme attendu dans ces compositions sous-stœchiométriques en soufre^{[27][29]}.

Avec l'ajout d'antimoine, un mode Raman apparaît vers 300 cm^{-1} qui s'explique par la formation de liaisons hétéropolaires Sb-S dans les pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ avec deux contributions^[30] rapportées à 280 et 308 cm^{-1} . Les modes des liaisons hétéropolaires Sb-S en spectroscopie Raman comme sur les spectres FTIR sont peu intenses. La faible présence de liaisons Sb-S peut être expliquée en considérant les différences d'électronégativité entre les trois éléments Ge, Sb et S. En effet, les liaisons Ge-S étant plus stables que celles Sb-S et le composé de départ $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$ étant pauvre en soufre, lors de l'incorporation d'antimoine ce dernier forme majoritairement des liaisons Sb-Ge et Sb-Sb. Les études des composés de la ligne pseudo-binaire $[\text{GeS}_2]\text{-}[\text{Sb}_2\text{S}_3]$ rapportent un remplacement progressif des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ par des pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ avec l'augmentation de la concentration en Sb_2S_3 ^{[30][31]}. Avec l'augmentation d'antimoine dans les composés $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$, des groupements ETH Sb_2S_4 et dans une moindre mesure des pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ entre les tétraèdres $\text{GeS}_{4-m}\text{Sb}_m$ (avec m égale à 1 voire 2) se forment.

Comme rapporté dans la littérature pour les compositions $\text{Ge}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$, l'extremum local de propriétés physico-chimiques pour le rapport stœchiométrique $\text{S}_{2x+3y}/(\text{Ge}_x+\text{Sb}_{2y})$ est toujours présent pour les composés du ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{S}_y$ ^[32]. Sur la ligne pseudo-binaire $[\text{GeS}_2]_{1-x}[\text{Sb}_2\text{S}_3]_x$, l'ajout de

Sb_2S_3 augmente l'indice de réfraction et baisse l'énergie de bande interdite^[25]. Concernant les propriétés optiques des films pauvres en soufre $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$, l'incorporation d'antimoine provoque une hausse significative de l'indice de réfraction (**Figure 4-5**). Cette tendance est liée à la polarisabilité plus importante des liaisons Sb-S et Sb-Sb par rapport aux liaisons Ge-S et Ge-Ge. L'énergie de bande interdite est également fortement réduite par la présence d'antimoine comme l'atteste le décalage vers les basses énergies de l'abscisse à l'origine de la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$. L'incorporation de 25 %at d'antimoine dans $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ permet d'obtenir le film de $\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{25}\text{S}_{48}$ présentant un indice de réfraction de 2,79 à 1550 nm pour une énergie de bande interdite évaluée à 1,34 eV. En comparaison, le composé $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ d'indice de réfraction équivalent (2,77 à 1550 nm) présente une énergie de bande interdite optique plus importante (1,54 eV). L'incorporation d'antimoine dans le binaire $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ permettant d'obtenir une polarisabilité analogue à celles des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ induit la formation de nombreuses liaisons Sb-Sb. Ces liaisons homopolaires Sb-Sb correspondent à des états électroniques dans la bande interdite augmentant l'absorption fondamentale. Par ailleurs, les sélénures présentent une transparence plus étendue dans le MIR que les sulfures. Les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ présentent une polarisabilité plus élevée et une fenêtre de transparence plus grande que leurs homologues $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$. Ainsi, les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ étudiés dans la **Partie 4.1.1** semblent donc plus adaptés à l'application envisagée dans ce travail de thèse que les couches minces $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$.

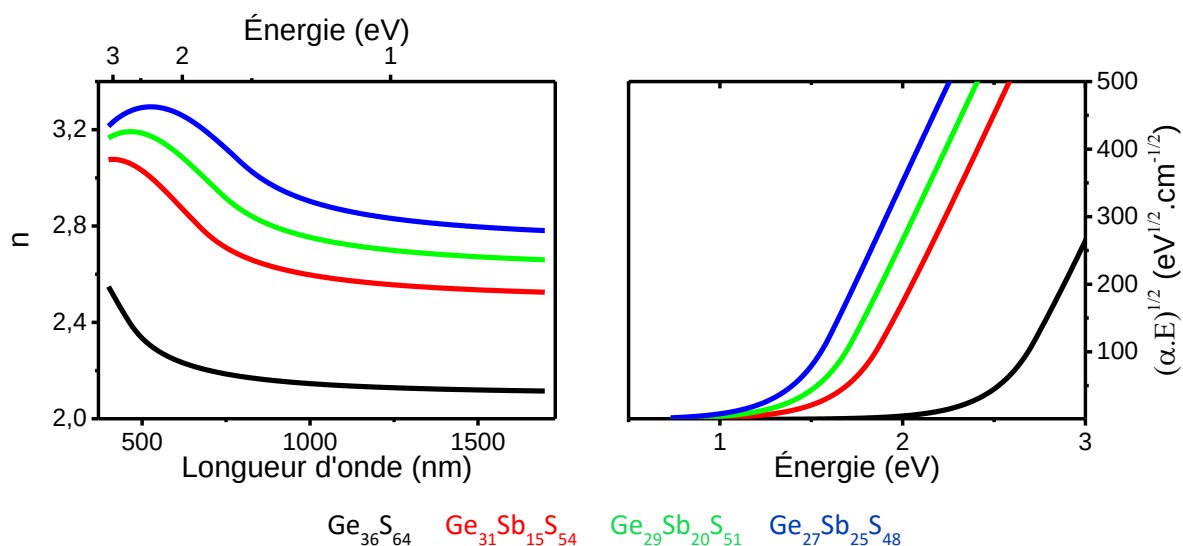


Figure 4-5: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Les précédentes études réalisées sur les composés de la ligne pseudo-binaire $[\text{GeSe}_2]_{1-x}[\text{Sb}_2\text{Se}_3]_x$ révèlent avec l'augmentation de la quantité de Sb_2Se_3 une baisse de la température de transition vitreuse et de cristallisation mais aussi de l'écart entre ces dernières^{[25][29][30][31]}. L'ajout d'antimoine dans les films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ réduit aussi la stabilité thermique : une dégradation des échantillons apparaît après recuit à 400 °C.

Comme constaté dans le cas des sélénures, l'incorporation d'antimoine dans le binaire $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$ augmente la polarisabilité et l'indice de réfraction du composé mais diminue sa stabilité thermique. La comparaison avec la hausse de l'indice de réfraction provoquée par l'ajout de tellure dans les films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ révèle un impact plus marqué de l'antimoine que le tellure sur les constantes optiques. La structure amorphe à l'ordre local des systèmes $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ et $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ présentent certaines similitudes. Dans les deux cas, ces éléments Sb et Te s'insèrent entre les tétraèdres et forment majoritairement des liaisons homopolaires à cause de la stabilité plus importante des liaisons Ge-S comparée à la stabilité des liaisons Ge-Te, Sb-S et Ge-Sb. Cette organisation favorise la ségrégation d'une phase riche en antimoine ou en tellure. La faible stabilité thermique dans les films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ s'accompagne d'une polarisabilité inférieure à celle des composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ pour une même

valeur d'énergie de bande interdite. En conséquence, les films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$ sont moins adaptés que ceux de $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ pour des applications requérant à la fois de la transparence, un indice de réfraction élevé et une bonne stabilité thermique.

En présence d'antimoine, l'écart de propriétés optiques augmente entre les séléniures et les sulfures. Toutefois, les binaires $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ comparés ne présentent pas la même teneur en germanium. L'analyse du quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ est utilisée ci-dessous pour étudier la différence entre les liaisons formées par le sélénium et celles formées par le soufre avec les atomes de germanium et d'antimoine.

4.2. Impact de l'incorporation d'Antimoine dans les ternaires

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$ et $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{Te}_y$

Compte tenu des résultats, notamment de stabilité thermique, obtenus pour les films avec ajout d'antimoine ou tellure seul dans le binaire $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, les prochaines parties de ce manuscrit se concentrent sur l'incorporation de Sb dans les deux ternaires présentant une distribution homogène des éléments chalcogènes au sein des tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$ (voir **Chapitre 3**).

4.2.1. Films de $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x\text{Sb}_y$

Pour étudier le mélange des quatre éléments Ge, Sb, S et Se, l'antimoine et les deux binaires $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ et $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ ont été co-pulvérisés comme présenté dans le **Tableau 4-3**. Ces films reproduisent l'incorporation de Sb dans le ternaire stœchiométrique $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$.

Tableau 4-3: Conditions de dépôt et compositions des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x\text{Sb}_y$ mesurées par RBS ; les compositions sans incertitude sont interpolées à partir des vitesses de dépôt (voir **Chapitre 2**).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)			Composition (%at)			
		$\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Sb	Ge	Sb	S	Se
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$	CT200	150	164	0	33,5 ± 1,1	0	37 ± 1,3	29,5 ± 1,0
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{11}\text{S}_{33}\text{Se}_{26}$	CT200	147	160	15	29,7	10,8	33,3	26,2
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{16}\text{S}_{31}\text{Se}_{25}$	CT200	99	105	15	27,8	16,2	31,4	24,6
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{22}\text{S}_{29}\text{Se}_{23}$	CT200	75	77	15	25,9	21,6	29,6	22,9
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{27}\text{S}_{28}\text{Se}_{21}$	CT200	60	60	15	24 ± 0,8	27 ± 0,9	27,7 ± 0,9	21,3 ± 0,7

Le spectre FTIR du composé ternaire $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$, décrit dans le **Chapitre 3**, présente plusieurs évolutions suite à l'incorporation d'antimoine comme visible sur la **Figure 4-6**. Avec l'ajout d'antimoine, les modes attribués aux liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ à 260 cm^{-1} et les modes des liaisons Ge-S dans les unités $\text{GeS}_{4/2}$ à 370 cm^{-1} diminuent. Simultanément, trois signaux apparaissent assignés à l'antimoine avec les liaisons Sb-Se dans les pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ à 200 cm^{-1} , Sb-S dans les pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ attendus à 285 cm^{-1} et les liaisons homopolaires ETH Sb-Sb dans les unités Sb_2Se_4 à 156 cm^{-1} . La baisse d'intensité des modes Ge-S est moins marquée que la diminution des contributions Ge-Se mais ces premiers présentent un décalage vers les basses fréquences plus important. Ce décalage en fréquence des modes des liaisons Ge-S peut s'expliquer par l'incorporation de Sb en second voisin des liaisons Ge-S plutôt que celles Ge-Se. L'ensemble de ces modifications témoignent de l'incorporation de l'antimoine dans le réseau amorphe. L'antimoine est lié au sélénium

et au soufre avec probablement plus de liaisons hétéropolaires Sb-S que de liaisons Sb-Se et forme aussi des liaisons homopolaires Sb-Sb.

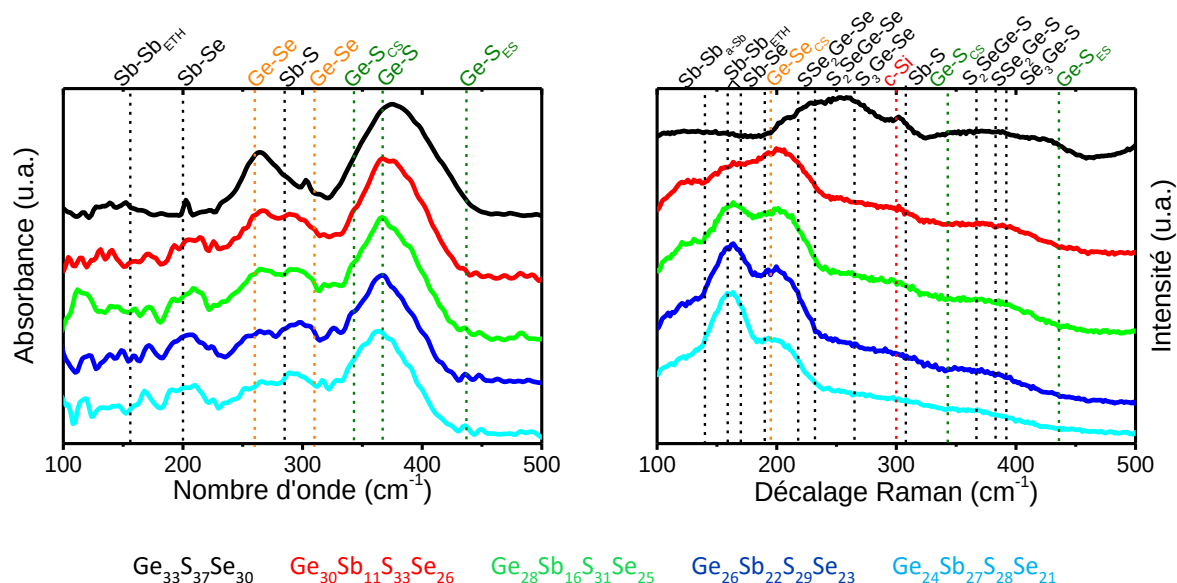


Figure 4-6: Spectres FTIR et Raman des films $[Ge_{37}S_{63}]_{1-x-y}[Ge_{30}Se_{70}]_xSb_y$. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeS_2 et $GeSe_2$ sont indiqués respectivement en vert et en orange. Les modes indiqués en noir sont propres au système $Ge_{1-x-y}S_xSe_y$ et aux composés Sb_2S_3 et Sb_2Se_3 . La contribution Raman du substrat Si est indiquée en rouge.

Plusieurs tendances ressortent des spectres Raman de la **Figure 4-6**. Premièrement, les signaux à 232 et 265 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations Ge-Se des tétraèdres mixtes $GeS_{4-m}Se_m$ (avec m égale à 2 et 3) qui dominent le spectre du ternaire $Ge_{33}S_{37}Se_{30}$ diminuent suite à l'ajout d'antimoine. Simultanément, un mode se forme vers 200 cm^{-1} proche des contributions des tétraèdres CS $GeSe_{4/2}$ à 195 cm^{-1} mais aussi des modes des liaisons Sb-Se attendus à 190 cm^{-1} . La faible présence de ces unités mixtes au profit notamment de tétraèdre $GeSe_{4/2}$ peut indiquer une différence entre les liaisons formées par le sélénium et celles formées par le soufre avec les atomes de germanium et d'antimoine. En se basant sur la littérature d'une part dans les quaternaires $Ge_{28}Sb_{12}S_{60-x}Se_x$ ^[33] et d'autre part dans les compositions $Ge_{15}Sb_{20}S_{65-x}Se_x$ ^[34] et $Ge_{23}Sb_{7}S_{70-x}Se_x$ ^[4], deux tendances émergent en fonction de la proportion d'éléments chalcogènes. Dans le cas d'un excès de chalcogènes, une faible incorporation d'antimoine provoque la formation principalement de liaisons Se-Sb, Se-Se voire Se-S, les atomes de germanium privilégiant des liaisons Ge-S^{[4][34]}. À l'opposé dans les composés pauvres en chalcogène, la proportion de germanium permet de former des liaisons Ge-Se en plus des liaisons Ge-S, laissant le surplus d'atomes d'antimoine se lier majoritairement sous forme de liaisons homopolaires Sb-Sb. Ces remarques concordent avec les spectres des films $[Ge_{37}S_{63}]_{1-x-y}[Ge_{30}Se_{70}]_xSb_y$ pauvres en chalcogène pour lesquels l'augmentation d'antimoine induit la formation d'un mode vers 165 cm^{-1} proche des positions attribuées aux modes ETH Sb_2Se_4 (159 cm^{-1}) et ETH Sb_2S_4 (170 cm^{-1}). L'asymétrie de ce mode Raman peut une nouvelle fois être assignée à la présence de liaisons de la phase amorphe de Sb attendues à 140 cm^{-1} . Une précédente étude rapporte une présence plus importante de ces défauts Sb-Sb avec l'augmentation du rapport Se/S^[33]. La résurgence du mode à 195 cm^{-1} attribué aux liaisons Ge-Se bien que progressivement élargi par la contribution des liaisons Sb-Se à 190 cm^{-1} peut indiquer la formation de nombreuses liaisons Ge-Se malgré la plus importante stabilité des liaisons Ge-S. En conséquence, avec l'incorporation d'antimoine dans les films de compositions proches de $Ge_{33}S_{37}Se_{30}$, de nombreuses liaisons Sb-Sb et Sb-S se forment.

Considérant à la fois les analyses des spectres FTIR et Raman des films $[Ge_{37}S_{63}]_{1-x-y}[Ge_{30}Se_{70}]_x[Sb]_y$, ces amorphes semblent majoritairement composés de liaisons Ge-Se et Sb-S aux dépens des liaisons Ge-S et Sb-Se. La composition favorise les liaisons hétéropolaires Ge-Ch et homopolaires Sb-Sb. La présence de tétraèdres mixtes avec les deux éléments chalcogènes est

moins établie que dans le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{S}_x\text{Se}_y$ et les évolutions de plusieurs modes IR et Raman indiquent une différence d'agencement des atomes de soufre et de ceux de sélénium dans le réseau amorphe. Comme attendu, les atomes s'organisent à l'ordre local en tétraèdres et pyramides mais ces dernières existent principalement dans des groupements ETH Sb_2Ch_4 avec Ch constitué d'une majorité d'atomes de S.

L'incorporation d'antimoine dans le composé ternaire $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$ augmente l'indice de réfraction et réduit l'énergie de bande interdite comme le révèle les graphiques de la **Figure 4-7**. Sur les tracés de Tauc, la courbure précédant la partie linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ se creuse avec l'augmentation de Sb. Cette modification peut être liée à la formation d'états d'électroniques dans la bande interdite. Des résultats précédents de la littérature décrivent une hausse régulière de l'indice de réfraction avec l'augmentation du rapport Se/S dans les composés $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{S}_{65-x}\text{Se}_x$ ^[34]. Toutefois, d'autres travaux rapportent un extremum local dans les propriétés physiques des verres $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ ^[33]. La différence de liaisons formées par le soufre et le sélénium avec le germanium et l'antimoine observée dans les composés $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ pauvres en chalcogène pourrait provoquer une augmentation non-linéaire de l'indice de réfraction en fonction du rapport Se/S. Cette déviation dans la variation des constantes diélectriques du matériau est plus marquée si des liaisons homopolaires Sb-Sb très polarisables sont présentes. À noter que le film $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{11}\text{S}_{33}\text{Se}_{26}$ est l'un des rares composés de ce travail qui à la fois contient de l'antimoine et présente une énergie de bande interdite suffisamment élevée (1,79 eV) pour avoir une absorption à deux photons négligeable à 1550 nm. Son indice de réfraction (2,53 à 1550 nm) est identique au film $\text{Ge}_{31}\text{Sb}_{15}\text{S}_{54}$ qui a une énergie de bande interdite plus faible (1,61 eV) pour une teneur en germanium équivalente. Le composé avec le moins d'antimoine présente l'énergie de bande interdite la plus élevée comme dans le cas des films $\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{48}$ et $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ (voir **Partie 4.1.1**).

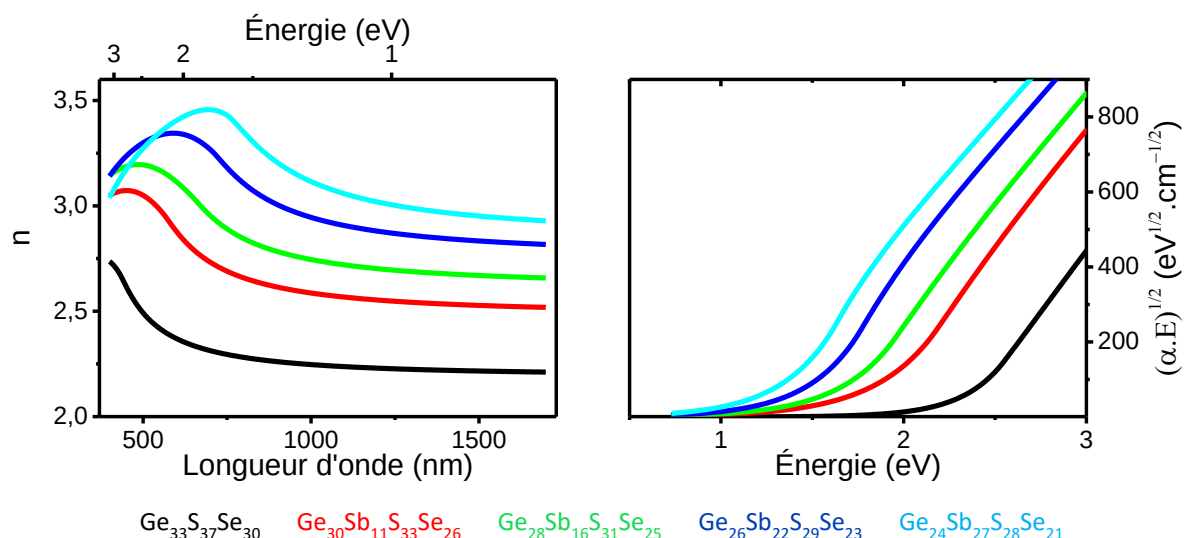


Figure 4-7: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x\text{Sb}_y$ déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Les films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x[\text{Sb}]_y$ étudiés sont stables jusqu'à 300 °C et présentent un début de cristallisation après un recuit jusqu'à 400 °C. L'ajout d'antimoine réduit progressivement la température à laquelle les modifications structurales débutent de 350 °C pour le composé $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{11}\text{S}_{33}\text{Se}_{26}$ à 300 °C pour $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{27}\text{S}_{28}\text{Se}_{21}$.

En conclusion, l'impact de l'incorporation d'antimoine sur les propriétés physiques des composés $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ ainsi que $[\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}]_{1-x}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x$ est comparable. L'ajout d'antimoine augmente l'indice de réfraction, réduit l'énergie de bande interdite et baisse la stabilité thermique. L'étude des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x[\text{Sb}]_y$ a mis en évidence une légère variation d'organisation à l'ordre local en fonction de l'élément chalcogène pouvant impacter la formation de liaisons homopolaires Sb-Sb fortement polarisables. Bien que ces défauts Sb-Sb exaltent les propriétés

optiques, leur ségrégation dans le réseau amorphe crée des phases riches en antimoine de stabilité thermique faible. Par ailleurs, les liaisons homopolaires Ge-Ge, Sb-Ge et Sb-Sb réduisent l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs déficitaires en chalcogène. Incorporer l'antimoine dans un binaire/ternaire plus polarisable permet de réduire l'ajout de Sb et ainsi obtenir une polarisabilité élevée en modérant la baisse d'énergie de bande interdite. En ce sens, la suite de ce chapitre se focalise sur l'étude du mélange de l'antimoine avec les trois éléments Ge, Se et Te.

4.2.2. Ajout de Sb dans le ternaire $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{Te}_y$

La co-pulvérisation permet de tester plusieurs méthodes en vue de l'incorporation des quatre éléments Ge, Sb, Se et Te dans un film mince. Dans un premier temps, des films ont été déposés à partir des binaires $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ et $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et comparés aux composés ternaires $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}]_x$.

4.2.2.1. Incorporation de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ dans le composé $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$

L'incorporation de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ dans les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ n'a pas excédé 20 %at comme indiqué dans le **Tableau 4-4**. En conséquence, la teneur en tellure des échantillons présentés n'atteint pas 6 %at.

Tableau 4-4: Conditions de dépôt et compositions des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at (voir Chapitre 2).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)		Composition (%at)			
		$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	$\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$	Ge	Sb	Se	Te
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$	CT200	155	0	33,1	0	66,9	0
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_6\text{Se}_{62}\text{Te}_2$	CT200	200	10	29,8	6	62	2,2
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_9\text{Se}_{60}\text{Te}_3$	CT200	155	10	28,4	8,7	59,6	3,3
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{57}\text{Te}_4$	CT200	118	10	26,9	12	56,6	4,5
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{54}\text{Te}_6$	CT200	94	10	25,4	14,7	54,3	5,6

Les spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ présentés en **Figure 4-8**, sont très similaires à ceux obtenus pour les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}]_x$ (voir **Figure 4-2**). Avec l'incorporation de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$, les modes FTIR attribués aux liaisons Ge-Se (tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ à 260, 285 et 310 cm^{-1}) diminuent et à l'opposé les modes des liaisons avec Sb-Sb (ETH Sb_2Se_4 à 156 cm^{-1}) et Sb-Se (pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ à 180, 200 et 250 cm^{-1}) augmentent. En FTIR, le signal des liaisons Sb-Se avec deux contributions à 180 et 200 cm^{-1} des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ est décalé vers les basses fréquences comparé aux modes sur les spectres des composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}]_x$, conséquence possible de la présence de tellure plus lourd. Les modes IR attribués aux tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ à 260, 285 et 310 cm^{-1} sont également moins intenses pour les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ que pour ceux des couches minces $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}]_x$. En revanche, aucune hausse d'absorption compatible avec des modes FTIR des liaisons Ge-Te (à 150 et 220 cm^{-1}) n'est pas visible.

Sur les spectres Raman, les modes attribués aux liaisons Ge-Se (tétraèdres CS $\text{GeSe}_{4/2}$ à 195 cm^{-1} et ES $\text{GeSe}_{4/2}$ à 218 et 310 cm^{-1}) et les contributions des liaisons avec Sb-Sb (ETH Sb_2Se_4 à 159 cm^{-1}) et Sb-Se (pyramidales $\text{SbSe}_{3/2}$ à 190 cm^{-1}) sont similaires entre les films $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ et $\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{57}\text{Te}_4$. La position du maximum du pic Raman proche des modes des liaisons Sb-Sb à 159 cm^{-1} des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ se décale faiblement vers les basses fréquences comparés à ceux des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}]_x$ indiquant la présence possible de tellure plus lourd que le sélénium et le germanium en second voisin et/ou la formation de liaisons Sb-Te dont le mode est attendu à 145 cm^{-1} ^[35]. La comparaison des films $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ et $\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{57}\text{Te}_4$ est significative : mis à part l'élargissement de la bande d'absorption FTIR des liaisons Sb-Se vers 200 cm^{-1} et le décalage vers les basses fréquences du mode Raman attribué aux liaisons Sb-Sb à 159 cm^{-1} , les spectres FTIR et Raman de ces composés sont presque superposables.

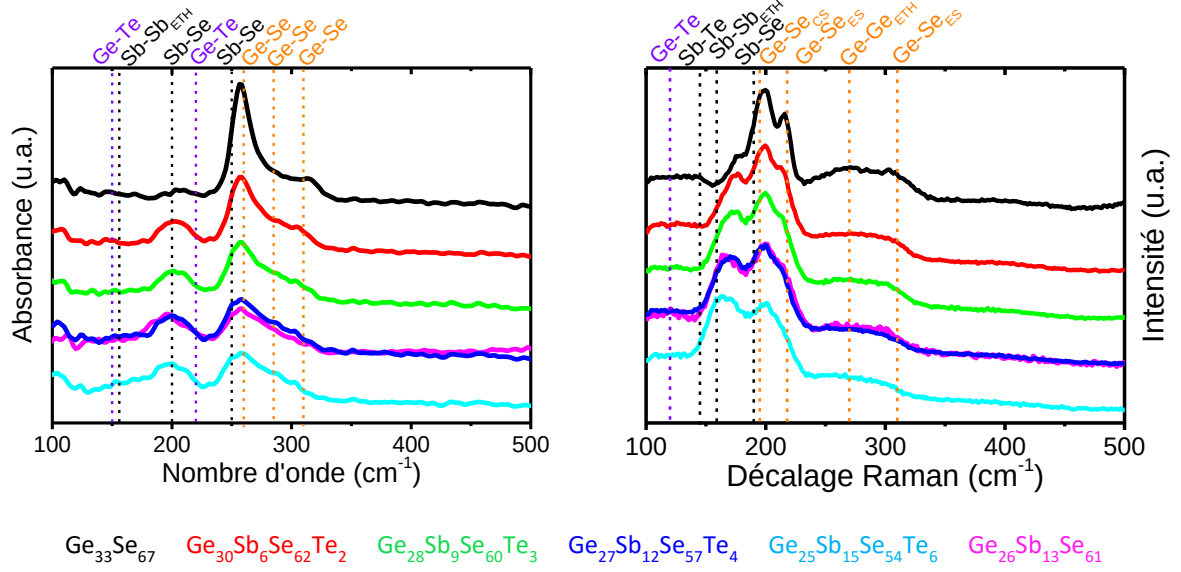


Figure 4-8: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ et du composé $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ superposé pour comparaison. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeSe_2 et GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués respectivement en vert et en orange. Les modes indiqués en noir sont propres aux composés Sb_2Se_3 et Sb_2Te_3 .

Sur la **Figure 4-9**, la hausse de l'indice de réfraction et la diminution de l'énergie de bande interdite avec l'ajout de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ pour les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ correspondent également aux variations relevées pour les composés ternaires $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ avec l'augmentation de Sb. La faible quantité de tellure incorporée ne permet pas de différencier les propriétés optiques des composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ de celles des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$.

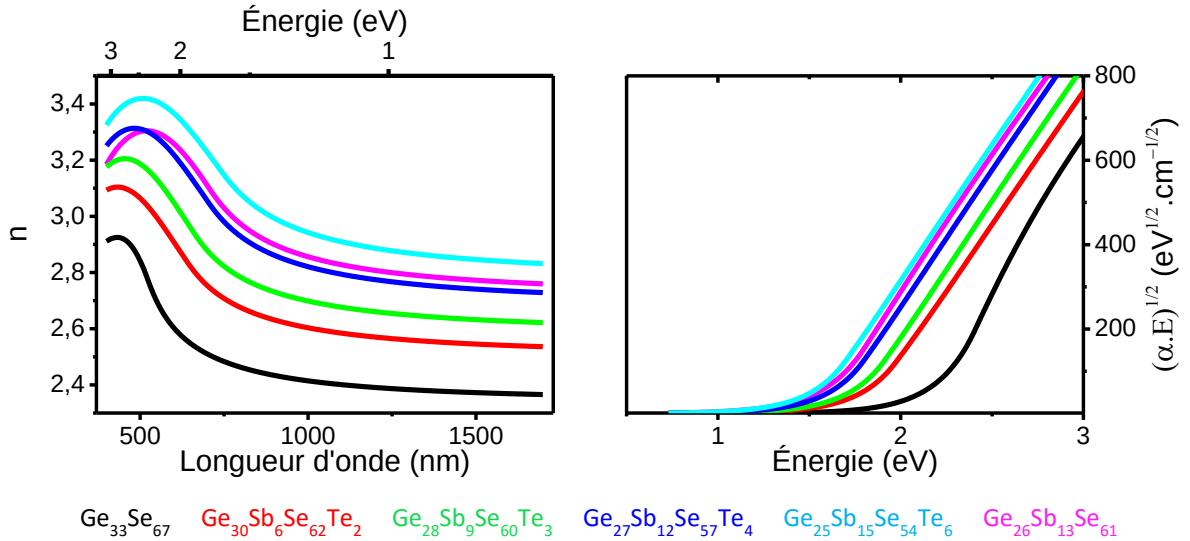


Figure 4-9: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ et du composé $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ pour comparaison déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**).

Après recuit à 400 °C, toutes les couches minces $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ se sont dégradées avec notamment une délamination des films à l'interface entre le film chalcogénure et l'encapsulation SiN_x . Le suivi par réflectivité durant ce traitement thermique révèle que la température de début de modifications structurales diminue avec l'ajout de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ (de 325 °C pour le composé $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_6\text{Se}_{62}\text{Te}_2$ à 275 °C pour $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{54}\text{Te}_6$).

En résumé, l'étude des composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ ne permet pas d'observer l'impact du tellure dans le quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$. Cette même conclusion a également été obtenue dans le

quaternaire $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ et le système à 5 éléments $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_y$ (non présentés ici). Afin d'approfondir l'étude de la structure amorphe et des propriétés optiques du mélange des quatre éléments Ge, Sb, Se et Te, ce quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ a également été étudié par co-pulvérisation à l'aide des trois cibles $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ et Sb.

4.2.2.2. Ajout de Sb dans les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$

La co-pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt limitée principalement par les cibles de matériau pulvérisées. La co-pulvérisation des cibles $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ et Sb a permis d'explorer une variété de compositions regroupée sur la **Figure 4-10**.

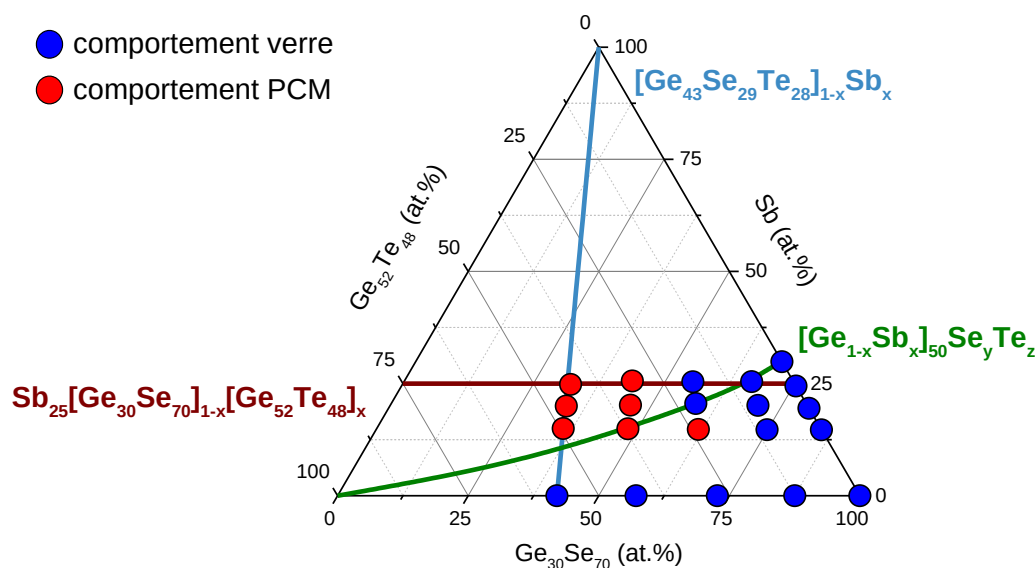


Figure 4-10: Compositions obtenues par co-pulvérisation des cibles $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ et Sb. Les trois lignes en couleurs représentent les systèmes de compositions étudiés.

Les composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ étudiés sont répartis en deux groupes distincts symbolisés par une couleur différente sur la **Figure 4-10** en fonction de leur comportement en température. Avec l'augmentation de la concentration en Sb et en $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$, les ternaires $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ présentent une baisse de leur température de cristallisation et une hausse du contraste de propriétés optiques entre la phase amorphe et la phase cristalline caractéristique des matériaux à changement de phase^[36]. Les 12 compositions $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ analysées ont une stabilité thermique faible mais équivalente de 250 °C (dégradation des films entre 250 et 300 °C). Cette température commune de dégradation implique de développer une voie de fabrication de dispositifs photoniques à basses températures.

Le **Tableau 4-5** présente une partie des films élaborés par co-pulvérisation des cibles $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ et Sb. Les composés sont regroupés en trois systèmes $[\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x]_{50}\text{Se}_y\text{Te}_z$, $\text{Sb}_{25}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ et $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$ (identifiés par des lignes de différentes couleurs sur la **Figure 4-10**) afin d'analyser différentes variations de propriétés optiques et de structure. Certains composés sont communs à plusieurs systèmes. Les études précédentes révèlent que dissocier les modes de vibrations proches des liaisons impliquant le tellure et l'antimoine n'est pas évident. L'exploration de ces trois systèmes dans le quaternaire $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ permet de faire évoluer indépendamment les rapports élémentaires Sb/Te ou encore Se/Te pour notamment identifier les contributions des liaisons Sb-Sb, Te-Te ou encore Sb-Te parmi les signaux apparaissant vers 160 cm^{-1} sur les spectres Raman des films $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$.

Tableau 4-5: Conditions de dépôt et compositions des films $[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x-y}[Ge_{52}Te_{48}]_xSb_y$ mesurées par WDXRF avec une précision de 0,1 %at (voir Chapitre 2).

Nom d'échantillon	Équipement de dépôt	Cibles de dépôt (W)			Composition (%at)			
		Ge ₃₀ Se ₇₀	Ge ₅₂ Te ₄₈	Sb	Ge	Sb	Se	Te
Ge ₂₁ Sb ₃₀ Se ₄₉	CLN200	220	0	50	20,9	29,9	49,2	0
Ge ₂₅ Sb ₂₅ Se ₄₆ Te ₄	CT200	115	30	15	24,5	25,2	46,3	4
Ge ₂₉ Sb ₂₀ Se ₄₀ Te ₁₁	CT200	124	66	15	28,9	20,3	40,4	10,4
Ge ₃₄ Sb ₁₅ Se ₃₃ Te ₁₈	CT200	136	130	15	34	14,7	33,1	18,2
Ge ₂₃ Sb ₂₄ Se ₅₃	CT200	132	0	0	22,8	24,4	52,8	0
Ge ₂₅ Sb ₂₅ Se ₄₆ Te ₄	CT200	115	30	15	24,5	25,2	46,3	4
Ge ₂₇ Sb ₂₅ Se ₃₈ Te ₁₀	CT200	99	52	15	27	25,2	38,3	9,5
Ge ₃₀ Sb ₂₅ Se ₃₀ Te ₁₅	CT200	82	73	15	29,4	25,2	30,2	15,2
Ge ₃₂ Sb ₂₅ Se ₂₂ Te ₂₁	CT200	66	95	15	32,3	24,4	22,2	21,1
Ge ₄₃ Se ₂₉ Te ₂₈	CT200	105	170	0	43,1	0	28,6	28,3
Ge ₃₇ Sb ₁₅ Se ₂₄ Te ₂₄	CT200	105	170	15	29,7	10,8	33,3	26,2
Ge ₃₄ Sb ₂₀ Se ₂₃ Te ₂₃	CT200	80	123	15	27,8	16,2	31,4	24,6
Ge ₃₂ Sb ₂₅ Se ₂₂ Te ₂₁	CT200	66	95	15	24	27	27,7	21,3

Le système $[Ge_{1-x}Sb_x]_{50}Se_yTe_z$ permet d'étudier la structure et les propriétés de films avec une teneur en chalcogènes constante de 50 %. Cette concentration en Se+Te correspond à des composés sous-stœchiométriques en chalcogènes quel que soit le rapport Ge/Sb.

4.2.2.1. Films $[Ge_{1-x}Sb_x]_{50}Se_yTe_z$

Les films $[Ge_{1-x}Sb_x]_{50}Se_yTe_z$ correspondent à la ligne de composés $Ge_{20}Sb_{30}Se_{50}$ -GeTe. Comme décrit précédemment dans la **Partie 4.1.1** et visible à nouveau sur la **Figure 4-11**, le spectre FTIR du film de $Ge_{21}Sb_{30}Se_{49}$ est dominé par les bandes d'absorption attribuées aux unités $SbSe_{3/2}$ (180 et 200 cm^{-1}) avec un épaulement assigné aux groupements ETH Sb_2Se_4 (156 cm^{-1}). Ces contributions sont moins intenses dans le composé $Ge_{25}Sb_{25}Se_{46}Te_4$. Avec l'ajout de $Ge_{52}Te_{48}$, les modes $SbSe_{3/2}$ diminuent au profit du pic à 260 cm^{-1} des tétraèdres $GeSe_{4/2}$ dont l'intensité se stabilise pour les films $Ge_{29}Sb_{20}Se_{40}Te_{11}$ et $Ge_{34}Sb_{15}Se_{33}Te_{18}$. Malgré la diminution de la concentration en Sb au profit de celle en $Ge_{52}Te_{48}$, l'absorbance vers 160 cm^{-1} est constante. Cette absorbance stable peut s'expliquer par la diminution des modes attribués aux liaisons ETH Sb-Sb (156 cm^{-1}) et l'augmentation des contributions des liaisons Ge-Te dont les modes sont attendus à 150 et 220 cm^{-1} dans les tétraèdres $GeGeTe_3$ et octaèdres distordus $GeTe_6$ ^[36]. Ce signal à 220 cm^{-1} contribue à maintenir l'intensité du mode à 260 cm^{-1} malgré la diminution de la quantité de liaisons Ge-Se. L'intensité du mode à 156 cm^{-1} assigné aux groupements Sb_2Se_4 est maximale pour le composé $Ge_{29}Sb_{20}Se_{40}Te_{11}$. En résumé, avec l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$ et la formation de liaisons Ge-Te, la quantité de pyramides $SbSe_{3/2}$ baisse progressivement. L'ajout d'atome de germanium par l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$ augmente la quantité de tétraèdres $GeSe_{4/2}$ dans le composé $Ge_{25}Sb_{25}Se_{46}Te_4$ par rapport au film de $Ge_{21}Sb_{30}Se_{49}$. Par la suite, la baisse de la teneur en $Ge_{30}Se_{70}$ provoque la diminution de la quantité de ces tétraèdres $GeSe_{4/2}$ limitée par la quantité décroissante d'atomes de sélénium disponibles. Le nombre de liaisons homopolaires Sb-Sb est maximum pour la composition $Ge_{29}Sb_{20}Se_{40}Te_{11}$. Ce dernier présente à la fois une proportion suffisante de germanium pour former de nombreuses liaisons Ge-Se et Ge-Te et un excès d'antimoine. Le spectre FTIR du composé $Ge_{21}Sb_{30}Se_{49}$ se démarque par des modes Sb-Se ($SbSe_{3/2}$ à 180 et 200 cm^{-1}) plus intenses que ceux présents sur les spectres des trois autres films $[Ge_{1-x}Sb_x]_{50}Se_yTe_z$. Avec l'augmentation de la quantité de tellure lors de l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$, les

atomes d'antimoine se lient majoritairement avec ce nouvel élément, les atomes en seconds voisins des liaisons Sb-Sb changent et les modes vibrationnels ETH Sb-Sb se concentrent vers 156 cm^{-1} .

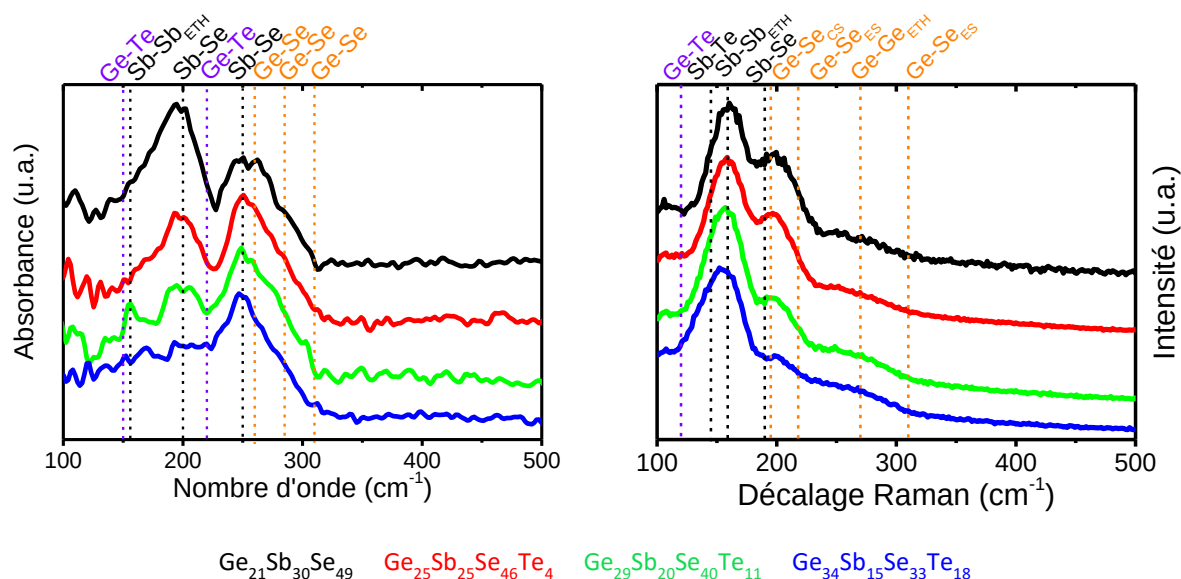


Figure 4-11: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x]_{50}\text{Se}_y\text{Te}_z$. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeSe_2 et GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués respectivement en vert et en orange. Les modes indiqués en noir sont propres aux composés Sb_2Se_3 et Sb_2Te_3 .

Sur les spectres Raman, la baisse régulière du pic proche de 200 cm^{-1} lors de l'incorporation de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ est corrélée à la diminution des unités $\text{SbSe}_{3/2}$ (190 cm^{-1}) et $\text{GeSe}_{4/2}$ CS (195 cm^{-1}) en accord avec les observations FTIR. Le signal Raman principal à 150 cm^{-1} est plus compliqué à interpréter compte tenu des nombreux modes possibles autour de cette fréquence. Dans le film de $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$, celui-ci est attribué aux liaisons Sb-Sb (159 cm^{-1}). Avec l'augmentation de la fraction de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$, l'environnement de ces liaisons homopolaires Sb-Sb évolue très probablement de pyramides doubles Sb_2Se_4 dans le film de $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ vers des groupements mixtes $\text{Te}_n\text{Se}_{2-n}\text{-Sb-Sb-Te}_n\text{Se}_{2-n}$ (avec n égale 0, 1 puis 2 avec l'augmentation du rapport Te/Se) dans les composés $[\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x]_{50}\text{Se}_y\text{Te}_z$. Par ailleurs, la présence de liaisons Te-Te (150 cm^{-1}), Sb-Te (145 cm^{-1}) voire Sb-Sb ségrégé localement en une phase amorphe antimoine (140 cm^{-1}) n'est pas exclue^[35]. Enfin, le décalage vers les basses fréquences de ce mode ETH Sb-Sb puis son élargissement dans le spectre Raman de l'échantillon $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{33}\text{Te}_{18}$ peut être attribué aux liaisons Ge-Te (120 cm^{-1}). L'intensité faible du mode large entre 250 et 300 cm^{-1} est constante avec l'augmentation de la concentration en $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ et indique alors la présence de quelques liaisons Se-Se (265 cm^{-1}) et Ge-Ge ETH (270 cm^{-1}).

Contrairement aux systèmes $[\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x]_{1-y}\text{Sb}_y$ étudiés précédemment, le suivi de la proportion d'antimoine ne permet pas d'expliquer seul les variations de propriétés optiques des composés $[\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x]_{50}\text{Se}_y\text{Te}_z$. Premièrement, avec l'introduction de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ dans le $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$, l'indice de réfraction à 1550 nm baisse (de 3,3 à 3,22) pour le composé $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{46}\text{Te}_4$ puis augmente (de 3,28 à 3,37) pour $\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{40}\text{Te}_{11}$ et $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{33}\text{Te}_{18}$ (**Figure 4-12**). La baisse initiale d'indice de réfraction peut être expliquée par la diminution importante de la quantité de liaisons Sb-Sb. Par la suite, l'augmentation de l'indice de réfraction est probablement due au nombre croissant d'éléments très polarisables comme le tellure. L'augmentation de la concentration de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ entre les composés $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{46}\text{Te}_4$ et $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{33}\text{Te}_{18}$ provoque une diminution progressive de l'énergie de bande interdite (1,18, 1,14 puis 1,07 eV). Le composé $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ se démarque avec une énergie de bande interdite plus basse évaluée à 1,03 eV. Cette singularité visible sur les tracés de Tauc (**Figure 4-12**) est probablement due à la présence d'états électroniques dans la bande interdite notamment liés aux liaisons Sb-Sb plus nombreuses et/ou de nature différente en l'absence de tellure. En conséquence, le composé $\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{40}\text{Te}_{11}$ avec un indice comparable à 1550 nm (3,28 contre 3,3) présente une énergie de bande interdite plus élevée (1,14 eV contre 1,03 eV) que le film $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$. Cet écart a pu

être accentué par l'ajustement mathématique appliqué sur les données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). Toutefois, cette différence d'énergie de bande interdite à indice constant se retrouve pour de nombreux films comme évoqué dans la **Partie 4.3**.

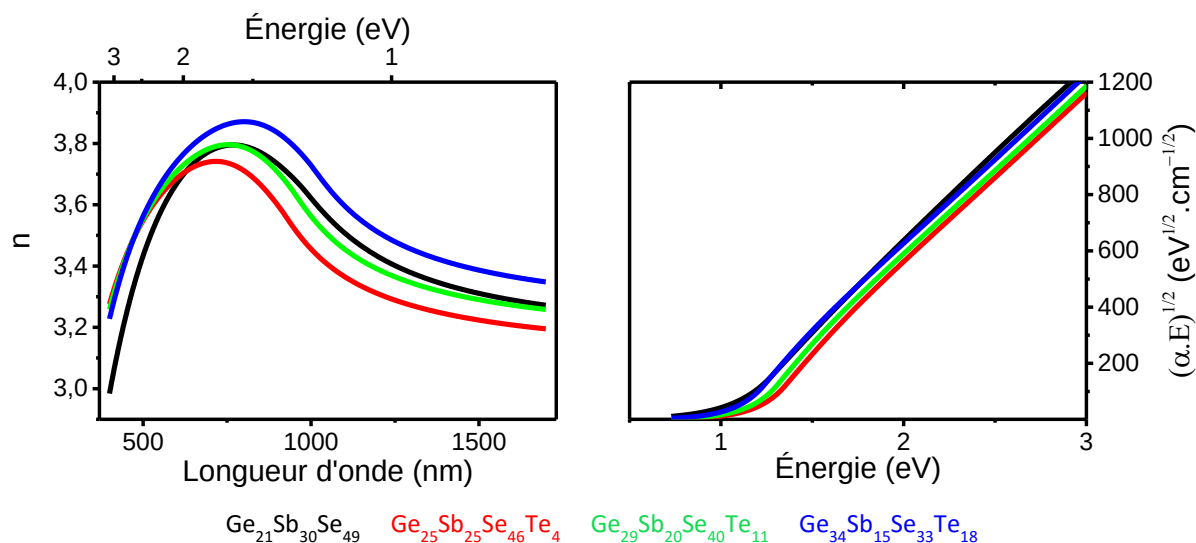


Figure 4-12: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[Ge_{1-x}Sb_x]_{50}Se_yTe_z$ déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**).

Les spectres Raman de ces films $[Ge_{1-x}Sb_x]_{50}Se_yTe_z$ sont difficiles à interpréter étant donné que les modes sont convolués les uns avec les autres. À l'opposé, l'analyse des spectres FTIR apporte de nombreuses informations sur la structure de ces composés : les modes IR principaux des liaisons hétéropolaires (Ge-Se et Sb-Se) ainsi que des liaisons formées par l'antimoine et le tellure (notamment Sb-Sb et Ge-Te) présentent des fréquences clairement distinctes en IR. Une singularité dans les propriétés optiques apparaît entre les films $Ge_{1-x-y}Sb_xSe_y$ et $Ge_{1-x-y-z}Sb_xSe_yTe_z$ qui s'explique par une quantité plus importante de défauts Sb-Sb dans les premiers. La présence de tellure permet de réduire la quantité de liaisons homopolaires en formant probablement des liaisons Sb-Te. Afin de confirmer cette observation dans la partie suivante nous allons explorer la structure et les propriétés de films $Ge_{1-x-y-z}Sb_xSe_yTe_z$ à teneur en antimoine constante.

4.2.2.2.2. Films $Sb_{25}[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$

Les composés de la ligne de composition $Ge_{23}Sb_{25}Se_{52}-Ge_{39}Sb_{25}Te_{36}$ correspondent à l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$ dans $Ge_{30}Se_{70}$ à l'image du système $[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ étudié dans le **Chapitre 3** mais en présence d'antimoine.

Les spectres FTIR de ces composés $Sb_{25}[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ sont visibles sur la **Figure 4-13**. À nouveau, deux groupes de modes de vibration se distinguent avec d'une part les contributions principales assignées aux tétraèdres $GeSe_{4/2}$ (260 cm^{-1}) et à plus basses fréquences les modes des liaisons avec l'antimoine dont ceux attribués aux pyramides $SbSe_{3/2}$ (180 et 200 cm^{-1}) et aux groupements $Te_nSe_{2-n}-Sb-Sb-Te_nSe_{2-n}$ (Sb_2Se_4 à 156 cm^{-1}). Un mode de vibration assigné aux pyramides $SbSe_{3/2}$ est également attendu à 250 cm^{-1} . Avec l'ajout de $Ge_{52}Te_{48}$ dans $Ge_{23}Sb_{24}Se_{53}$, les contributions $SbSe_{3/2}$ (180 et 200 cm^{-1}) diminuent et le mode de vibration attribué aux liaisons Sb-Sb dans les groupements $Te_nSe_{2-n}-Sb-Sb-Te_nSe_{2-n}$ est modifié. Malgré la proportion importante d'antimoine dans ces composés, l'absorbance vers 175 cm^{-1} baisse fortement avec l'augmentation du rapport $Ge_{52}Te_{48}/Ge_{30}Se_{70}$ au profit d'un pic à 160 cm^{-1} . Ces atomes Sb peuvent être impliqués dans des liaisons hétéropolaires notamment Sb-Te dont les signaux en FTIR sont visibles à plus basses fréquences^[37]. De ce fait, la dissociation des signaux attribués aux liaisons $SbSe_{3/2}$ et Sb-Sb peut signifier que les seconds voisins des atomes dans ces liaisons Sb-Sb sont en majorité des atomes de tellure. Dans la gamme 100 à 300 cm^{-1} , l'augmentation globale de l'absorption est causée par les modes Ge-Te (150 et 220 cm^{-1}). La diminution de l'intensité des signaux attribués aux tétraèdres $GeSe_{4/2}$ (260 cm^{-1})

avec l'augmentation du rapport $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}/\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ est cohérente avec la proportion décroissante de sélénium. Ainsi, que ce soit comparé au film de $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ de même concentration en élément chalcogène (**Figure 4-11**) ou la couche mince de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{24}\text{Se}_{53}$ de teneur en antimoine semblable, l'environnement des liaisons Sb-Sb dans le composé $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{46}\text{Te}_4$ est donc différent.

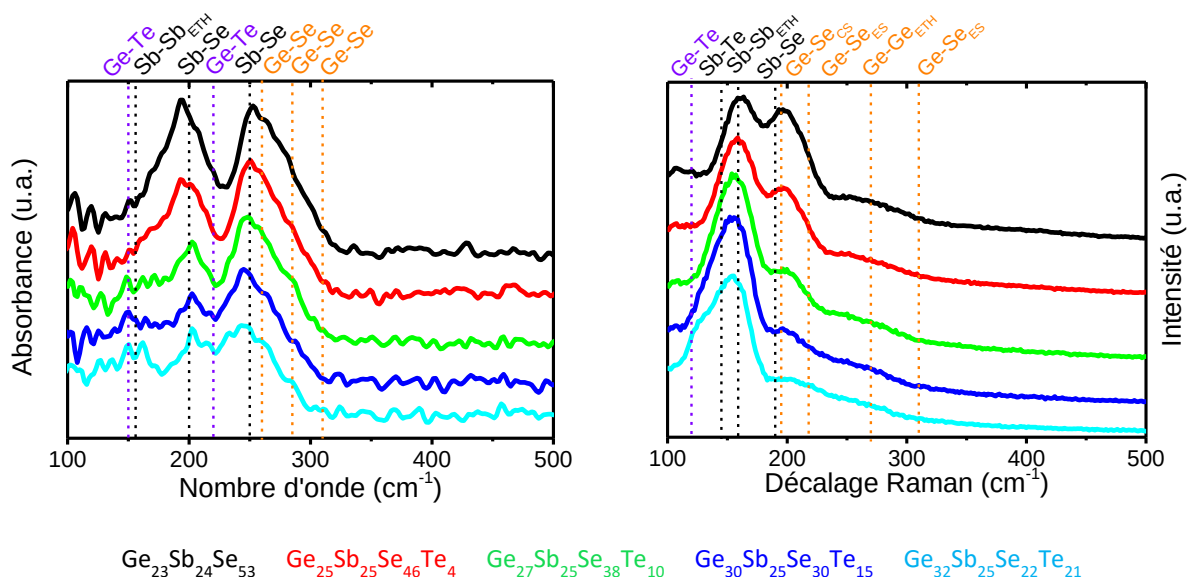


Figure 4-13: Spectres FTIR et Raman des films $\text{Sb}_{25}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeSe_2 et GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués respectivement en vert et en orange. Les modes indiqués en noir sont propres aux composés Sb_2Se_3 et Sb_2Te_3 .

Les spectres Raman des films $\text{Sb}_{25}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ sont dominés par le signal intense proche de 160 cm^{-1} attribué principalement aux liaisons Sb-Sb ETH (Sb_2Se_4 à 159 cm^{-1}). Un épaulement à ce signal se forme dans les composés $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{30}\text{Te}_{15}$ et $\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{22}\text{Te}_{21}$. Avec l'augmentation de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$, une contribution large se décale vers les basses fréquences comme observé dans le système $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ (voir **Figure 3-13**). Cette nouvelle contribution est assignée aux tétraèdres mixtes $\text{GeTe}_{4-m}\text{Se}_m$ (avec $m = 1, 2$ et 3) et les tétraèdres mixtes défectueux $\text{Ge-GeTe}_{3-m}\text{Se}_m$ (avec $m = 1$ et 2). Par ailleurs, le signal correspondant à la convolution des modes des unités $\text{SbSe}_{3/2}$ (190 cm^{-1}) et $\text{GeSe}_{4/2}$ CS (195 cm^{-1}) diminue avec l'ajout de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$. Progressivement, l'amorphe évolue vers des unités tétraédriques mixtes connectées par des liaisons homopolaires et hétéropolaires impliquant des atomes d'antimoine (par exemple $\text{CH}_3\text{Ge-Te-Sb-Te-GeCH}_3$).

L'incorporation de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ dans les composés $\text{Sb}_{25}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ augmente l'indice de réfraction (respectivement 3,06, 3,21, 3,39, 3,59 puis 3,79 à 1550 nm) et diminue l'énergie de bande interdite (respectivement 1,32, 1,18, 1,09, 0,98 puis 0,92 eV) comme visible sur la **Figure 4-14**. L'évolution régulière des propriétés optiques témoigne d'une modification progressive de la structure. Cette variation est compatible avec un remplacement graduel des liaisons hétéropolaires Ge-Se et Sb-Se par leurs homologues Ge-Te et Sb-Te pour une quantité de liaisons homopolaires Sb-Sb constantes.

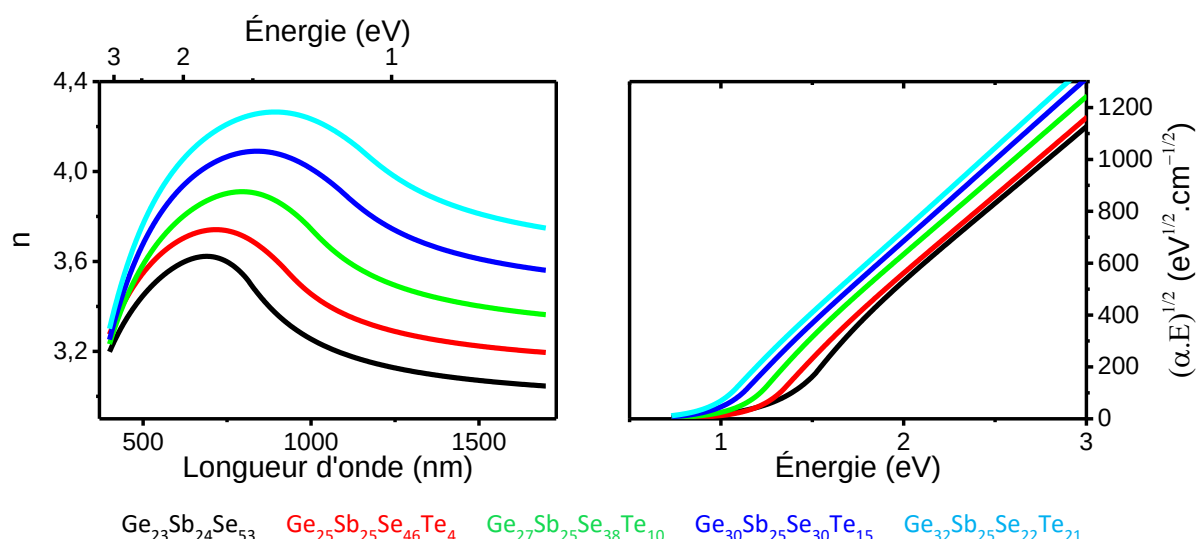


Figure 4-14: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $Sb_{25}[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Au niveau de la stabilité, tous les films $Sb_{25}[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ ont un aspect dégradé à l'œil nu après recuit à une température supérieure à 250 °C. Cette observation concorde avec une chute lente de réflectivité sur tous les échantillons à partir d'environ 260 °C attribuée à des évolutions structurales. Toutefois, à plus hautes températures, seuls les composés $Ge_{30}Sb_{25}Se_{30}Te_{15}$ et $Ge_{32}Sb_{25}Se_{22}Te_{21}$ présentent une hausse brusque de réflectivité caractéristique d'une transition amorphe – cristal (respectivement à 310 et 330 °C). Le changement de composition depuis le ternaire $Ge_{1-x-y}Sb_xSe_y$ vers $Ge_{1-x-y}Sb_xTe_y$, réduit la température de cristallisation en accord avec la littérature^[38] et augmente le contraste de propriétés optiques entre la phase amorphe et la phase cristalline. Ce contraste de propriétés important entre la phase amorphe et la phase cristalline est caractéristique des matériaux à changement de phase^[39].

L'augmentation de la concentration en tellure lors de l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$ dans les films $Sb_{25}[Ge_{30}Se_{70}]_{1-x}[Ge_{52}Te_{48}]_x$ modifie l'environnement des liaisons homopolaires Sb-Sb. Avec l'ajout de $Ge_{52}Te_{48}$, les liaisons Sb-Te deviennent majoritaires comparées aux liaisons Sb-Se. La formation de défauts Sb-Ge n'est pas exclue avec l'augmentation de la proportion de germanium lors de l'incorporation de $Ge_{52}Te_{48}$. La polarisabilité importante du tellure permet de réduire l'ajout d'antimoine, et ainsi la quantité de défauts Sb-Sb, pour obtenir des propriétés optiques similaires.

4.2.2.2.3. Films $[Ge_{43}Se_{29}Te_{28}]_{1-x}Sb_x$

Le système $[Ge_{43}Se_{29}Te_{28}]_{1-x}Sb_x$ correspond à des films comportant une proportion similaire de sélénium et de tellure. Ainsi, la structure à l'ordre local du composé de référence sans antimoine $Ge_{43}Se_{29}Te_{28}$ est constituée principalement de tétraèdres mixtes défectueux $GeGeTe_{3-m}Se_m$ (avec m égale à 1 et 2). Les spectres FTIR de ces échantillons présentent une bande d'absorption de 100 à 300 cm^{-1} visible sur la Figure 4-15. Comme observé dans les composés $Ge_{1-x-y-z}Sb_xSe_yTe_z$ précédents (voir sections 4.2.2.2.1 et 4.2.2.2.2), cette gamme de longueur d'onde regroupe les contributions des unités $GeSe_{4/2}$ (260 cm^{-1}), $SbSe_{3/2}$ (180 et 200 cm^{-1}), $Te_nSe_{2-n}SbSbTe_nSe_{2-n}$ (Sb_2Se_4 à 156 cm^{-1}) et $GeGeTe_3/GeTe_6$ (150 et 220 cm^{-1}). L'ajout d'antimoine baisse l'intensité des modes des liaisons Ge-Se au profit des signaux attribués aux liaisons Sb-Sb dans l'environnement riche en tellure ainsi que ceux des liaisons Sb-Se.

Sur les spectres Raman, l'ajout d'antimoine provoque l'émergence d'un pic vers 159 cm^{-1} attribué à la formation de liaisons homopolaires Sb-Sb. Ce signal se superpose au mode large attribué aux tétraèdres défectueux mixtes $GeGeTe_{3-m}Se_m$ (avec m égale à 1 et 2). Le faible décalage de la position de ce dernier indique un rapport Te/Se approximativement constant dans ces unités mixtes. L'incorporation d'antimoine réduit également l'intensité de la bande Raman dans la gamme

250 à 300 cm^{-1} . Cette baisse peut être expliquée par la diminution de la quantité de liaisons Ge-Ge à 270 cm^{-1} dans le composé $\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$ riche en germanium avec l'augmentation de la proportion d'antimoine.

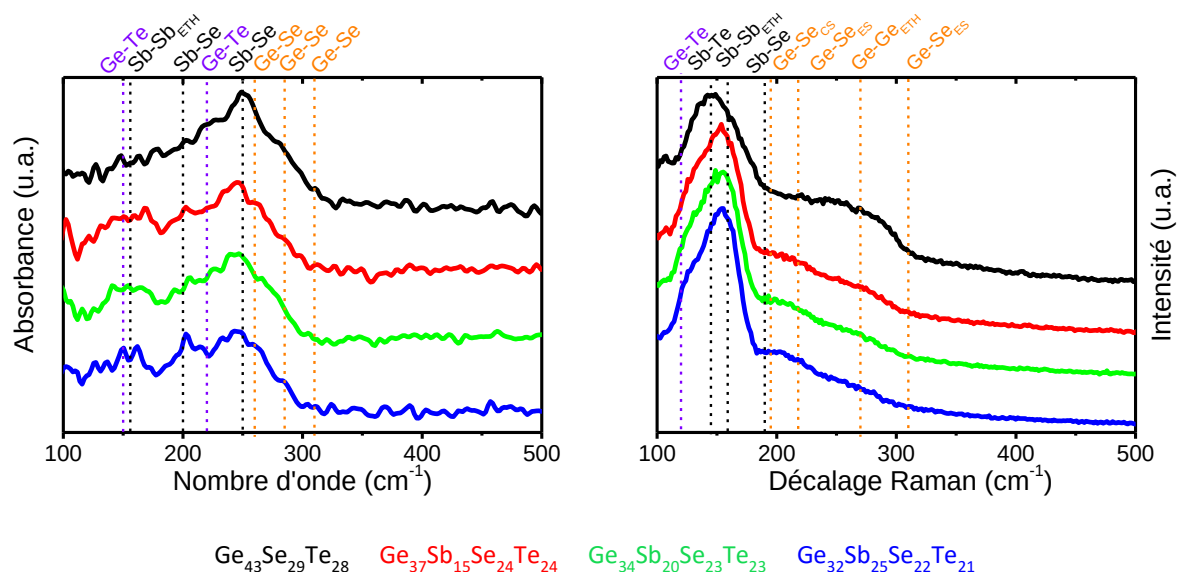


Figure 4-15: Spectres FTIR et Raman des films $[\text{Ge}_{44}\text{Se}_{28}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$. Sur chaque graphique, les modes principaux des composés amorphes stœchiométriques GeSe_2 et GeTe rapportés dans la littérature sont indiqués respectivement en vert et en orange. Les modes indiqués en noir sont propres aux composés Sb_2Se_3 et Sb_2Te_3 .

L'indice de réfraction et le tracé de Tauc de l'absorption des films $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$ sont présentés sur la **Figure 4-16**. L'incorporation d'antimoine dans ces trois composés augmente l'indice de réfraction (3,6, 3,69 et 3,8 à 1550 nm) mais impacte peu l'énergie de bande interdite (0,95, 0,93 et 0,92 eV). Concernant l'absorption, la ressemblance entre les courbes $\sqrt{\alpha \cdot E} = f(E)$ des trois composés $\text{Ge}_{37}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{24}\text{Te}_{24}$, $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{23}\text{Te}_{23}$ et $\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{22}\text{Te}_{21}$ indique qu'avec l'augmentation de Sb, la diminution de la quantité d'états électroniques Ge-Ge dans la bande interdite est compensée par la formation d'états électroniques Sb-Sb dans la bande interdite. Ceci s'accompagne aussi d'une modification de l'énergie de la bande de conduction liée à la réduction de la quantité de liaisons hétéropolaires Ge-Se et Ge-Te. En revanche, l'augmentation de l'indice de réfraction avec l'ajout de Sb très polarisable témoignent d'une hausse de la polarisabilité malgré la diminution de la quantité d'atomes de tellure également très polarisable. Le film de $\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$ se démarque par un indice de réfraction plus faible (3,21 à 1550 nm) et une énergie de bande interdite plus élevée (1,12 eV). Ces valeurs sont en adéquation avec les extrapolations réalisables à partir des tendances mesurées dans le système $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$.

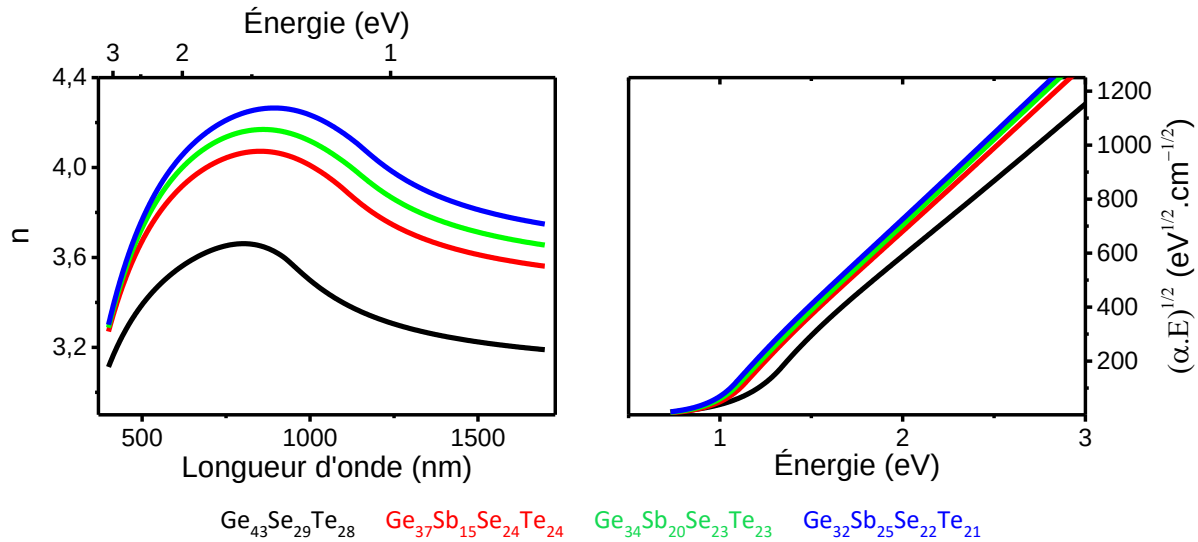


Figure 4-16: Indice de réfraction et tracés de Tauc des films $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$ déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Au cours d'un recuit, ces trois composés $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$ présentent une augmentation rapide de la réflectivité associée à leur cristallisation. Les modifications structurales mises en évidence par une baisse significative de réflectivité avant cristallisation débutent approximativement à la même température pour les trois films $\text{Ge}_{37}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{24}\text{Te}_{24}$, $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{23}\text{Te}_{23}$ et $\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{22}\text{Te}_{21}$ soit vers environ 260 °C. En revanche, l'incorporation d'antimoine diminue la température de cristallisation (respectivement 310, 300 et 280 °C). La différence de réflectivité entre la phase amorphe et la phase cristalline augmente également avec la proportion d'antimoine. Cette évolution vers un comportement caractéristique des matériaux à changement de phase est compatible avec les observations réalisées dans le ternaire $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ (voir Partie 4.1.1). L'augmentation du contraste optique entre la phase amorphe et la phase cristalline lors de l'incorporation d'antimoine est accentuée dans les films $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$ par la proportion élevée de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$, ce composé étant lui-même un matériau à changement de phase.

L'incorporation d'antimoine dans le composé $\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$ déficitaire en chalcogènes au regard des nombres de coordination chimiques provoque la substitution des liaisons homopolaires Ge-Ge par des liaisons Sb-Ge et Sb-Sb. Simultanément, les liaisons Sb-Ch se substituent aux liaisons Ge-Ch des tétraèdres défectueux mixtes. Cette modification se fait probablement en priorité pour les liaisons Ge-Te compte tenu des différences d'électronégativités en faveur des liaisons Ge-Se. Ces changements se traduisent sur les propriétés optiques par une augmentation de l'indice de réfraction et donc de la polarisabilité mais une faible diminution de l'énergie de bande interdite. L'énergie de bande interdite est inférieure à 1,6 eV limitant l'utilisation des films $[\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}]_{1-x}\text{Sb}_x$ à la longueur d'onde télécom de 1550 nm (d'énergie 0,8 eV) compte tenu de l'absorption à deux photons (TPA) non négligeable.

Pour conclure dans le quaternaire $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ exploré, avec l'augmentation de la proportion de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ et de Sb dans $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ les films présentent un comportement de matériau à changement de phase. La stabilité thermique de tous les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ est limitée par une dégradation des films entre 250 et 300 °C. Ces composés montrent des évolutions d'indice de réfraction et d'énergie de bande interdite linéaires en fonction des proportions de Sb et $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$. L'ajout de Sb et $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ dans le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ augmente la polarisabilité et baisse l'énergie de bande interdite. Toutefois, ces deux effets sont moins marqués dans le cas de la formation de liaisons hétéropolaires Ge-Te que des liaisons homopolaires Sb-Sb. L'incorporation conjointe de Sb et $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ dans $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ permet d'obtenir pour un indice de réfraction donné une énergie de bande interdite plus élevée et ainsi des pertes optiques plus faibles à basses longueurs d'onde. Cependant, la stabilité thermique réduite des composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ limite leur utilisation. La possibilité

d'utiliser ces films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ pour des applications en optique non-linéaire est à confirmer expérimentalement.

4.3. Conclusion de chapitre

Comme présenté dans le **Chapitre 3**, la co-pulvérisation cathodique est une méthode robuste pour explorer rapidement de nombreux film minces amorphes. Les composés obtenus présentent une structure métastable ainsi que des propriétés optiques comparables à la littérature. Cette technique est limitée en termes de composition et de qualité de film par les cibles de dépôt utilisées. Ainsi, les différences de vitesses de dépôt selon la nature des cibles peuvent empêcher d'atteindre certaines compositions. L'inhomogénéité de la composition en épaisseur des cibles peut également impacter la reproductibilité du procédé. Par ailleurs, une cible inhomogène ou mono-élémentaire, à l'image de celles d'antimoine et de germanium pures, favorise le transfert d'amas et ainsi la ségrégation chimique entraînant des inhomogénéités de composition locale. Cet effet a notamment des répercussions sur la quantité de liaisons homopolaires observées dans les films.

Tous les composés avec de l'antimoine présentés ici s'éloignent de l'extremum de propriétés physico-chimiques mis en évidence pour le rapport stœchiométrique GeCh_2 (voir **Chapitre 3**). Les films décrits dans ce **Chapitre 4** sont déficitaires en chalcogène au regard des nombres de coordination chimiques. En conséquence, leur structure se compose de nombreuses liaisons homopolaires X-X (avec X étant l'antimoine ou le germanium). Par ailleurs, les liaisons hétéropolaires Ge-Ch apparaissent privilégiées comparées aux liaisons Sb-Ch. Cette différence provoque majoritairement la formation de liaisons homopolaires Sb-Sb et Sb-Ge suivi de Ge-Ge dans une moindre proportion.

La polarisabilité des composés $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ dépend en partie des éléments chalcogènes présents. Comme dans les chalcogénures à base de germanium, la polarisabilité augmente en substituant le soufre par le sélénium et le sélénium par le tellure. L'antimoine apparaît plus polarisable que le germanium pour un impact sur l'énergie de bande interdite semblable. La **Figure 4-17** met en évidence la diversité d'indices de réfraction des films $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ déposés par co-pulvérisation en fonction de leur énergie de bande interdite.

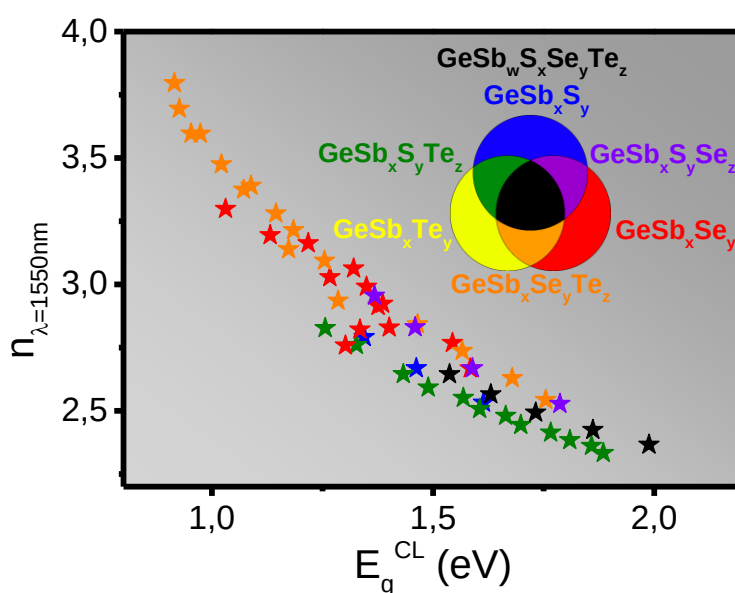


Figure 4-17: Indice de réfraction à 1550 nm en fonction de l'énergie de bande interdite (évaluée par ajustement avec le modèle Cody-Lorentz) pour l'ensemble des films $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ déposés par co-pulvérisation.

Les différences entre éléments permettent d'obtenir différentes valeurs d'énergie de bande interdite pour une polarisabilité équivalente. Les films avec une énergie de bande interdite plus élevée

présentent une absorption fondamentale décalée vers les basses longueurs d'onde et ainsi une gamme de transparence plus étendue sans diminuer leur polarisabilité. Cette variation paraît liée à la teneur en antimoine. Toutes ces compositions étant déficitaires en chalcogène, la baisse de l'énergie de bande interdite peut être corrélée à l'augmentation du nombre de liaisons homopolaires Sb-Sb. Ces défauts exaltent la polarisabilité des films mais réduisent la gamme de transparence du matériau aux basses longueurs d'onde.

Les **Chapitre 3** et **Chapitre 4** ont donc permis d'explorer, l'évolution de la structure amorphe des films $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ en considérant que ces 5 éléments se conforment à la règle de l'octet. Cette hypothèse sous-tend que le germanium est considéré comme tétravalent, l'antimoine trivalent et les trois chalcogènes bivalents. Toutefois, la littérature rapporte des agencements rhomboédriques ou encore orthorhombiques de ces composés en phase cristalline^{[40][41]}. Ces organisations correspondent à des valences jusqu'à 6 incompatibles avec la règle de l'octet appliquées à ces éléments. Il est ainsi actuellement admis que le germanium forme en phase cristalline de composé à base de Te des octaèdres distordus avec trois liaisons courtes et trois longues^[42]. Cette organisation dissymétrique est connue sous le nom de distorsion de Peierls^[43]. Les prémices de ce type d'unité structurale est rapporté dans la phase amorphe de chalcogénures^[39]. De la même manière, l'antimoine peut être connecté à plus de trois atomes chalcogènes^[29]. Ainsi, pour mieux comprendre l'impact de l'antimoine sur la polarisabilité linéaire et non-linéaire des composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$, le **Chapitre 6** se concentrera sur l'étude des propriétés optiques et de la structure de quelques films modèles. Afin de confirmer le potentiel des films étudiés pour nos applications non linéaires, une analyse préliminaire basée sur une évaluation expérimentale des propriétés non-linéaires du 3^{ème} ordre de ces quelques films modèles en guides d'onde est également présentée. Mais avant, les étapes de fabrication et les propriétés de ces guides d'onde caractérisés sont détaillées dans le **Chapitre 5**.

- [1] Legendre, B. *et al. Thermochim. Acta.* **78**, 141-157 (1984).
- [2] Noé, P. *et al. Semicond. Sci. Technol.* **33**, 013002 (2018).
- [3] Petkov, K. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2669–2674 (2011).
- [4] Petit, L. *et al. J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1788–1794 (2005).
- [5] Quiroga, I. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **196**, 183-186 (1996).
- [6] Sharma, N. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **375**, 114–118 (2013).
- [7] Fabian, M. *et al. M. Adv. Condens. Matter Phys.* **2018**, 1–11 (2018).
- [8] Halenkovič, T. *et al. J Am Ceram Soc.* 1-13 (2018).
- [9] Rossow, U. *et al. Appl. Surf. Sci.* **63**, 35-39 (1993).
- [10] Shakhvorostov, D. *et al. PNAS Applied Physical Sciences* **106**, 10907-10911 (2009).
- [11] Lee, J.H *et al. J. Non-Cryst. Solids* **456**, 27-32 (2017).
- [12] Olivier, M. *et al. Opt. Mater. Express.* **4**, 525-540 (2014).
- [13] Ivanova, Z. G. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **293-295**, 580-585 (2001).
- [14] Sharda, S. *et al. Mater. Chem. Phys.* **134**, 158– 162 (2012).
- [15] Wang, T. *et al. Opt. Mater. Express* **4**, 1011-1022 (2014).
- [16] Olivier, M. *et al. Opt. Mater. Express.* **5**, 781-793 (2015).
- [17] Dulgheru, N. *et al. Infrared Phys. Techn.* **93**, 260-270 (2018).
- [18] Klocek, P. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **93**, 1-16 (1987).
- [19] Svoboda, R. *et al. J. Alloy. Compd.* **627**, 287-298 (2015).
- [20] Wang, H. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **453**, 108-112 (2016).
- [21] Lee, J. H. *et al. Sci. Rep.* **8**, 15482 (2018).
- [22] Verdy, A. *et al. IEEE 9th Int. Mem. Work.* (2017).
- [23] Droichi, M. S. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **101**, 151-155 (1988).
- [24] Kamitsos, E. I. *et al. J. Phys. Chem. B* **101**, 11061–11067 (1997).
- [25] Petit, L. *et al. Mat. Chem. Phys.* **97**, 64-70 (2006).
- [26] Watanabe, I. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **58**, 35–40 (1983).
- [27] Nazabal, V. *et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 990–1000 (2011).
- [28] D’Acapito, F. *et al. Phys. Status Solidi A* **213**, 311-315 (2016).
- [29] Pethes, I. *et al. J. Alloy. Compd.* **774**, 1009-1016 (2019).
- [30] Lin, C. *et al. J. Phys. Chem. C* **116**, 5862–5867 (2012).
- [31] Svoboda, R. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **479**, 113-119 (2018).
- [32] Pamukchieva, V. *et al. Proc. Int. Semiconduct. Con.* **1**, 101-104 (1998).
- [33] Guery, G. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **358**, 1740-1745 (2012).
- [34] Wang, R. *et al, J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 201-207 (2018).
- [35] Němec, P. *et al. Mater. Chem. Phys.* **136**, 935-941 (2012).
- [36] Raty, J.-Y. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **1800590** (2019).
- [37] Bragaglia, V. *et al. Sci. Rep.* **6**, 28560 (2016).
- [38] Koch, C. *et al. RSC Adv.* **7**, 17164 (2017).
- [39] Raty, J.-Y. *et al. Nat. Commun.* **6**, 7467 (2015).
- [40] Weidemeier, H. *et al. High Temp. Sci.* **17**, 395-408 (1984).
- [41] Non Crystalline Chalcogenide. Dir. Popescu, M.A. Solid-state science and technology library v.8. (2000).

[42] Raty, J.-Y. *Adv. Mater.* **31**, 1806280 (2019).

[43] Gaspard, J. *C. R. Physique* **17**, 389-405 (2016).

5

Design, fabrication et caractérisation de guides d'onde chalcogénures

Ce chapitre détaille le dimensionnement de structures optiques à base de films chalcogénures par méthodes numériques puis leur fabrication. Les deux voies de fabrication distinctes employées dans cette thèse sont présentées ainsi que le montage optique expérimental utilisé pour mesurer les pertes linéiques à 1550 nm de guides d'onde obtenus. Enfin, les caractéristiques des guides d'onde fabriqués sont discutées pour identifier les conditions d'élaboration les plus adaptées aux matériaux chalcogénures étudiés et à la réalisation de structures optiques à faibles pertes de propagation.

La stabilité thermique est un critère essentiel pour déterminer la plage d'utilisation des films déposés par co-pulvérisation en guides d'onde intégrés. La propagation d'ondes électromagnétiques dans les structures optiques induit un échauffement proportionnel à l'absorption du matériau et à l'intensité lumineuse. Des températures de transition vitreuse et de cristallisation basses limitent la puissance optique qu'il serait possible de propager à travers les films chalcogénures amorphes. Par ailleurs, ce critère restreint les procédés de fabrications utilisables. Afin de s'en affranchir partiellement, cette partie décrit différents développements mis en œuvre pour réaliser à des températures inférieures à 250 °C des dispositifs photoniques à faibles pertes en chalcogénure.

5.1. Méthodes de dimensionnement numérique, fabrication et caractérisation de structures optiques

Les guides d'onde ont été dans un premier temps simulés par calculs par éléments finis afin de déterminer les dimensions de structures correspondant à des guides d'onde monomodes et/ou à faible dispersion de vitesse de groupe GVD autour de la longueur d'ondes 1550 nm.

5.1.1. Calculs par méthode des éléments finis (FEM) et traitement par Matlab

Le logiciel COMSOL Multiphysics 5.2a permet la simulation en deux dimensions de la propagation d'ondes électromagnétiques dans différentes structures optiques par FEM. Le logiciel MATLAB R2016a est utilisé pour implémenter les différentes variables (dimensions, propriétés physiques des matériaux, longueur d'onde...) dans ce modèle puis analyser les résultats de chaque calcul par FEM.

5.1.1.1. Conception numérique de guides d'onde

Plusieurs formes de structures optiques capables de propager une radiation électromagnétique infrarouge sont testées numériquement dans cette thèse.

5.1.1.1.1. Méthodes de calculs appliquées à un guide d'onde ruban

Un guide d'onde de type ruban est un cylindre à section rectangulaire. En faisant varier la hauteur et la largeur de cette structure optique, il est possible de déterminer les dimensions pour lesquelles le guide d'onde propage un ou plusieurs modes optiques. La **Figure 5-1** montre ainsi le calcul numérique de la propagation d'un mode fondamental dans un guide d'onde ruban. Les guides d'onde monomodes ont notamment été utilisés dans cette étude pour la caractérisation de l'indice de réfraction Kerr du matériau et celle des pertes de propagation. En effet, la présence de modes d'ordres supérieurs dans les guides d'onde complexifie l'interprétation des résultats et limite ainsi la précision de mesure.

Les simulations sont réalisées en appliquant des conditions aux limites non-réfléchissantes. Le gradient de champ électrique met en évidence la présence d'un champ évanescent autour du guide d'onde. La petite dimension (9-11 nm d'épaisseur, voir **Partie 2.4.4**) de la couche mince de SiN_x utilisée dans la pratique comme couche de protection du matériau chalcogénure de l'environnement impose de réduire la taille du maillage et allonge ainsi considérablement les temps de calcul. Toutefois, les résultats de calculs FEM de structures avec et sans cette couche SiN_x sont similaires. Son impact a donc été négligé pour gagner en temps de calcul.

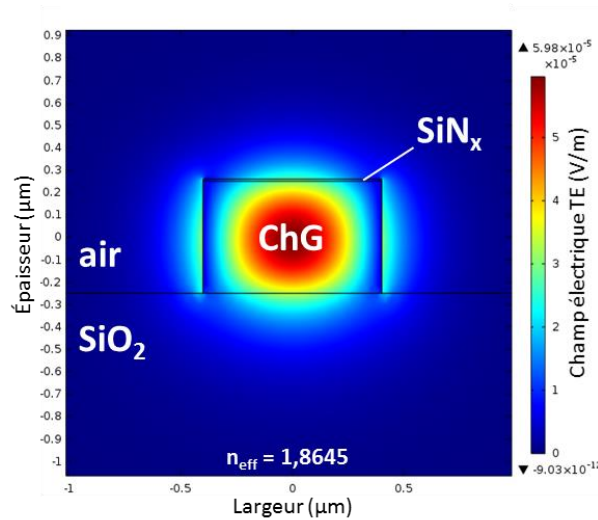


Figure 5-1: Exemple d'un agrandissement d'une simulation COMSOL du champ électrique TE se propageant dans un guide d'onde à section rectangulaire $800 \times 500 \text{ nm}^2$. Le calcul FEM est réalisé en deux dimensions dans le plan de coupe perpendiculaire à la direction de propagation du mode optique.

La modélisation d'un même guide d'onde à plusieurs longueurs d'onde permet à partir de la variation d'indice effectif n_{eff} de calculer la dispersion de vitesse de groupe GVD (voir **Partie 1.3.1.1**). Cette donnée permet de rechercher les dimensions correspondant à un régime de dispersion anormal, condition importante pour exacerber certains effets non linéaires et notamment obtenir un élargissement spectral (voir **Partie 1.3.1.2**). Ce calcul permet également d'identifier les accords de phase potentiels et les zéros de dispersion.

Dans ces calculs FEM, les données d'entrée sont donc la hauteur du guide (l'épaisseur de film de chalcogénure déposé), sa largeur (la forme des motifs gravés), la longueur d'onde (11 valeurs autour de la longueur d'onde de pompe 1550 nm) et l'indice de réfraction des matériaux (à partir des mesures d'ellipsométrie). Pour que l'évolution des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde soit régulière, l'indice de réfraction de chaque matériau est ajusté en utilisant la formule de Sellmeier^[1]. Le logiciel Matlab calcule à partir de cette formule la valeur d'indice de réfraction avec 8 chiffres significatifs. Cette précision est nécessaire pour éviter l'apparition d'erreur dans la dérivée seconde de l'indice de réfraction effectif utilisée pour le calcul de la GVD (voir **Partie 1.3.1.1**). À noter que cette précision numérique est supérieure à celle expérimentale des mesures par ellipsométrie.

Le logiciel Matlab extrait de chaque calcul FEM une cartographie du champ électrique TE et l'indice de réfraction effectif pour les 6 premiers modes propagés dans la structure. La répartition du champ électrique permet de trier les modes optiques TE et TM et d'identifier les modes propagatifs des modes à pertes. L'indice de réfraction effectif du mode fondamental est enregistré pour le calcul de GVD. Cette procédure classe les structures en fonction de la présence de plusieurs, un ou aucun modes guidés et permet aussi de réaliser une matrice des valeurs de GVD du mode fondamental en fonction de la largeur et de l'épaisseur du guide d'onde pour chaque matériau (**Figure 5-2**).

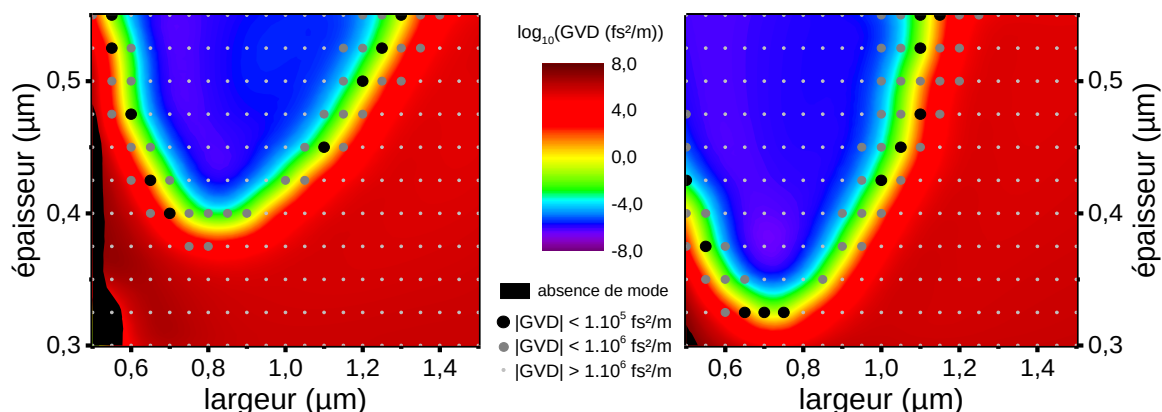


Figure 5-2: Calculs de la dispersion de vitesse de groupe GVD à 1550 nm en fonction de l'épaisseur et la largeur d'un guide ruban en $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}'$ (diagramme de gauche) et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ (diagramme de droite) sur film de SiO_2 d'épaisseur 3 μm . La grandeur cartographiée est le logarithme de la valeur absolue de la GVD multiplié par le signe de la GVD pour chaque dimension. Les points indiquent les dimensions de structure optique pour lesquels la GVD est évaluée.

La **Figure 5-2** montre les valeurs de dispersion de vitesse de groupe obtenues pour deux matériaux chalcogénures en fonction des dimensions du guide ruban considéré. La zone jaune sur les diagrammes de la **Figure 5-2** identifie les dimensions de guides d'onde correspondant à un zéro de GVD. Cette limite permet de distinguer les dimensions de guides d'onde à dispersion normale (en rouge) des guides d'onde à dispersion anormale (en bleu-violet). La substitution des valeurs de l'indice de réfraction du matériau $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}'$ par celles du matériau $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ modifie la GVD pour chaque dimension de guides d'onde. Ainsi, ces matrices de simulations utilisées pour définir l'épaisseur des films chalcogénures à déposer sont propres à chacun des matériaux étudiés et doivent être reproduites pour chacun des chalcogénures développés. Par la suite, l'épaisseur des dépôts sera choisie de façon à pouvoir fabriquer sur une même plaque de Si de 200 mm des guides d'ondes présentant des dispersions de vitesse de groupe normales, anormales et nulles en ajustant leur largeur.

Ces guides canalisés sont simples à représenter numériquement mais leur fabrication requiert des procédés de gravure des matériaux chalcogénures (voir **Partie 5.3**). Afin de s'affranchir de cet éventuel problème, d'autres formes de guides d'onde (nécessitant des procédés de fabrication bien différents) ont été aussi testées analytiquement.

5.1.1.1.2. Étude d'autres structures guidantes

Des études précédentes rapportent que les interfaces sont la principale source de pertes de propagation dans les guides d'onde en chalcogénure^{[2][3][4]}. Ces pertes de propagation sont notamment causées par la modification physique et chimique des flancs des guides d'onde par les procédés de fabrication. Le calcul FEM est utilisé ici pour étudier la propagation de modes optiques dans d'autres structures guidantes que le guide d'onde ruban. Les quatre structures guidantes présentées sur la **Figure 5-3** requièrent des voies de fabrication différentes de celle pour réaliser un guide ruban en chalcogénure. Les motifs des structures guidantes peuvent être réalisés avant le dépôt de chalcogénure (cas de la **Figure 5-3.A**) pour éviter d'exposer les matériaux chalcogénures très réactifs notamment à l'oxygène^[5] aux procédés de gravure. Une autre voies peut également consistée à guider la lumière par un guide d'onde en un autre matériau à indice de réfraction plus faible placé au-dessus du film chalcogénure (cas des **Figure 5-3.C et D**). Enfin, la **Figure 5-3.B** présente une structure optique propageant un mode TM dans un film de chalcogénure d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur placé entre deux guides d'indice de réfraction élevé (guide *slot*). Dans ce dernier cas, la surface de chalcogénure exposée durant la fabrication est relativement faible ce qui permet de limiter l'impact des procédés sur les pertes de propagation.

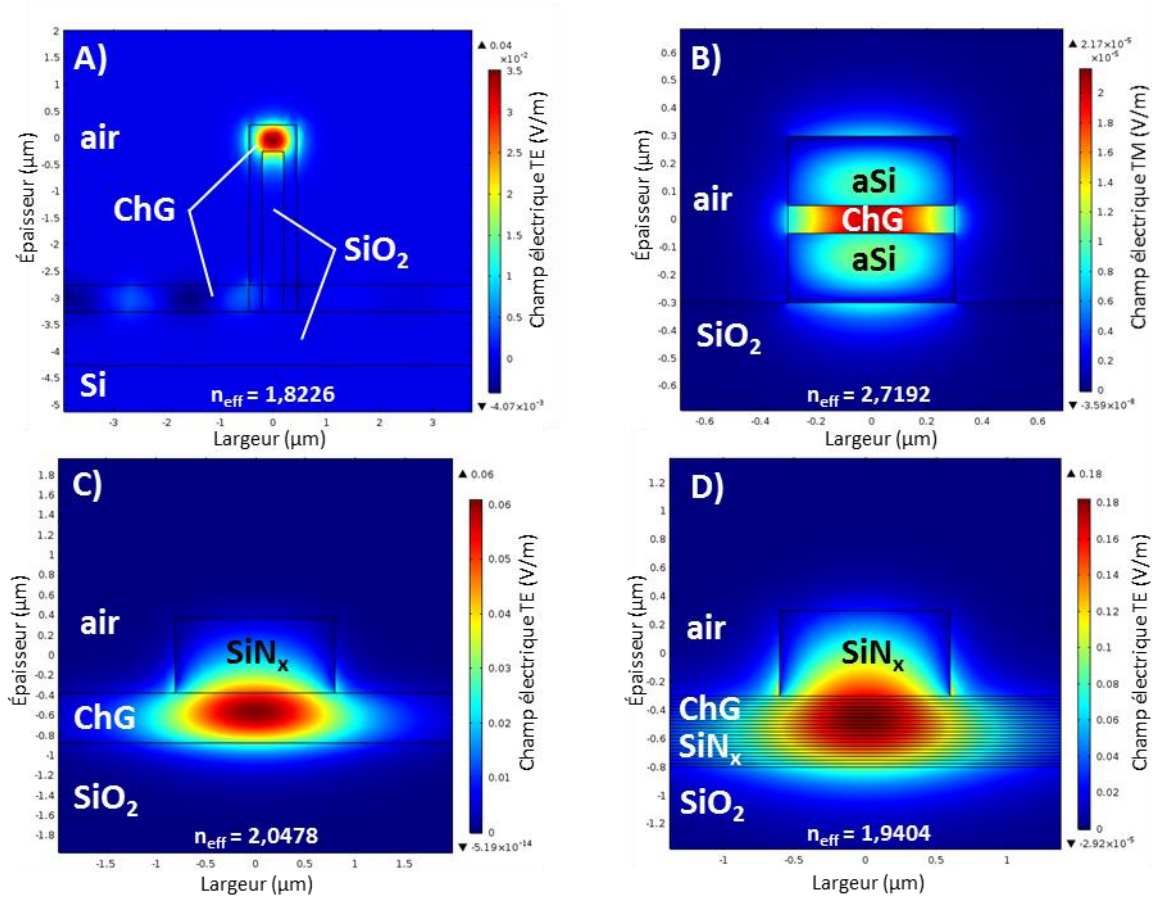


Figure 5-3: Résultats de calculs COMSOL de propagation du champ électrique TE (ou TM pour le cas B) dans plusieurs structures optiques guidantes. A : film de chalcogénure déposé sur pied de silice avec un rapport de conformité de dépôt surface/flanc de $\frac{1}{2}$ typique de notre procédé de pulvérisation cathodique. B : structure de type « slot » avec le film de chalcogénure entre deux guides à fort indice de réfraction en silicium amorphe. C et D : film de chalcogénure (ou pour le cas D un multicouche chalcogénure/nitrure de silicium) sous un guide rectangulaire en nitrure de silicium de plus faible indice.

Toutes ces structures optiques permettent de propager des modes guidés dans la couche de chalcogénure mais dans le cas des structures des **Figure 5-3.C et D** aucune dimension testée ne présente de valeur de GVD nulle à 1550 nm. Numériquement, l'intérêt du guide slot (**Figure 5-3.B**) est validé mais les épaisseurs de couches de silicium amorphe identifiées sont élevées (environ 200 nm). Ce matériau peut être déposé en couche mince par pulvérisation cathodique magnétron. Néanmoins, après essai le film de silicium amorphe déposé étant très contraint (environ 1 GPa en compression) et peu adhérent au film de chalcogénure, ce type d'empilement présente des délaminations quelques jours ou semaines selon les cas après dépôt. Enfin, les films chalcogénures déposés sur pied de SiO_2 (**Figure 5-3.A**) offrent des dimensions permettant d'obtenir une GVD nulle proches de celles trouvées pour les guides de type ruban. La présence du dépôt sur les flancs du pied SiO_2 (d'épaisseur supposée égale à la moitié de celle du dépôt sur la surface supérieure du guide) n'a pas d'impact sur le mode optique. En conséquence, seul les guides canalisés et les guides d'onde par dépôts de films chalcogénures sur pied de silice ont été retenus dans la suite de cette étude.

L'injection de la lumière dans les guides d'onde de cette thèse est réalisée par des réseaux de diffraction appelés coupleurs.

5.1.1.2. Coupleurs

Les réseaux de diffraction correspondent à une répétition de tranchées perpendiculaires à la direction de propagation de la lumière dans le guide d'onde (voir la **Figure 5-4.A**). Cette structure diffracte la lumière incidente permettant ainsi l'injection partielle d'énergie dans le guide d'onde^[6]. Le calcul FEM en 2D de ce réseau de diffraction (exemple sur la **Figure 5-4.B**) permet de reproduire numériquement ce phénomène afin de l'optimiser.

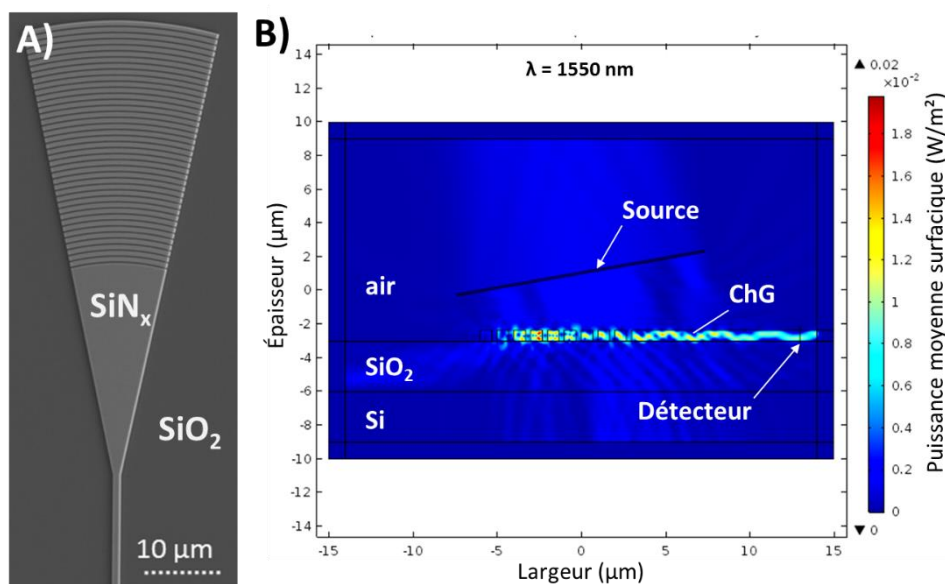


Figure 5-4: A) Image SEM d'un réseau de diffraction en SiN_x réalisé à la PTA. B) Simulation COMSOL de répartition de l'intensité lumineuse surfacique lors de l'injection de lumière de longueur d'onde 1550 nm dans un guide d'onde par un réseau de diffraction « coupleur ». Le calcul est réalisé en deux dimensions de plan de coupe parallèle à la direction d'injection et de propagation du mode optique. Le taux d'injection est déterminé en faisant le rapport des puissances surfaciques au niveau du « détecteur » et de la « source ».

À nouveau, ces calculs FEM sont réalisés en appliquant des conditions aux limites non-réfléchissantes. La position et l'inclinaison de la source sont choisies arbitrairement malgré leur impact sur la répartition du champ électromagnétique. Les variables géométriques sont le pas de répétition et le facteur de remplissage des motifs (autrement dit, la largeur et l'espacement des tranchées). Afin de minimiser les futures étapes technologiques, la hauteur du réseau est identique à celle du guide d'onde. Cette hauteur correspond à l'épaisseur des films effectivement déposés par comparaison à celle déterminée en amont à partir des calculs FEM présentés dans la **Partie 5.1.1.1**. L'épaisseur de ces dépôts épais (supérieure à 100 nm) peut varier de l'épaisseur souhaitée (différence de l'ordre de 5 %) compte tenu de la méthode d'élaboration utilisée. En effet, l'épaisseur des films épais utilisés en guide d'onde est visée par extrapolation de la vitesse de dépôt suite à la caractérisation de films de 100 nm de même composition. L'uniformité des dépôts des films de chalcogénure sur la surface de la plaque de 200 mm de diamètre est également à prendre en compte (voir **Partie 2.4.5**). Les valeurs d'indice de réfraction des matériaux à la longueur d'onde des simulations ainsi que les épaisseurs des films sont obtenues par modélisation des données ellipsométriques.

La grandeur extraite par le logiciel Matlab est le rapport entre la puissance lumineuse de l'onde se propageant dans le guide d'onde et celle émise par la source (reproduisant la sortie d'une fibre optique). La valeur de ce taux de couplage est difficilement comparable à celle obtenue expérimentalement. Cependant, les paramètres optimaux identifiés numériquement correspondent aux dimensions des structures optiques donnant les meilleurs résultats expérimentaux. Ainsi, la

matrice du taux de couplage en fonction du pas de réseau et du facteur de remplissage permet de déterminer des conditions géométriques maximisant l'injection de lumière (**Figure 5-5**).

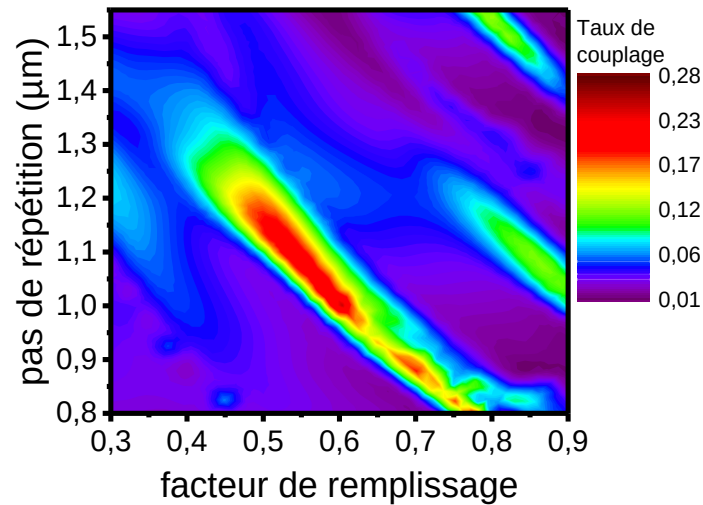


Figure 5-5: Dimensionnement d'un réseau de diffraction « coupleur » pour l'injection de lumière à 1550 nm dans un guide d'onde en $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ d'une épaisseur de 500 nm et déposé sur SiO_2 .

L'indice de réfraction et l'épaisseur du film chalcogénure ont une incidence non négligeable sur les dimensions du réseau de diffraction correspondant à une valeur de maximum de couplage. L'épaisseur du film de chalcogénure est déterminée à partir des simulations numériques de GVD (voir **Partie 5.1.1.1.1**) et dépend notamment de l'indice de réfraction du matériau. Les paramètres des réseaux de diffraction sont donc propres à chaque couche mince en chalcogénure développée et les simulations sont à reproduire pour chacun des dépôts réalisés.

5.1.2. Fabrication de structures optiques guidantes

Deux voies de fabrication principales ont été abordées dans cette thèse. Une partie des structures optiques sont réalisées sur échantillons (de quelques cm^2) à la plateforme technologique amont (PTA) par J.-B. Jager du CEA/DRF/IRIG. La seconde chaîne de procédés utilise des équipements de la ligne pilote 200 mm du département de la plateforme technologique (DPFT) du Léli pour obtenir sur une même plaque de 200 mm de diamètre une matrice de 47 puces identiques (de $20 \times 25 \text{ mm}^2$) regroupant différentes structures optiques. Les dimensions de ces puces répondent aux contraintes des équipements de la PTA pour permettre ensuite la réalisation d'étapes de fabrication supplémentaires comme la réalisation de réseau de couplage en fonction du matériau notamment. Ces deux salles de nano-fabrication sont complémentaires.

5.1.2.1. Voie de fabrication PTA

Contrairement à la salle blanche du LETI dont le mode de fonctionnement et les équipements sont similaires à ceux de l'industrie, la salle blanche PTA dédiée à la recherche amont permet la réalisation de preuves de concept sur échantillon avec des équipements plus versatiles (voir **Partie 5.3.1**).

5.1.2.1.1. Étapes de fabrication de structures optiques à la PTA

Le schéma de la **Figure 5-6** présente l'ensemble des étapes et procédés utilisés pour la fabrication de structures guidantes à la PTA.

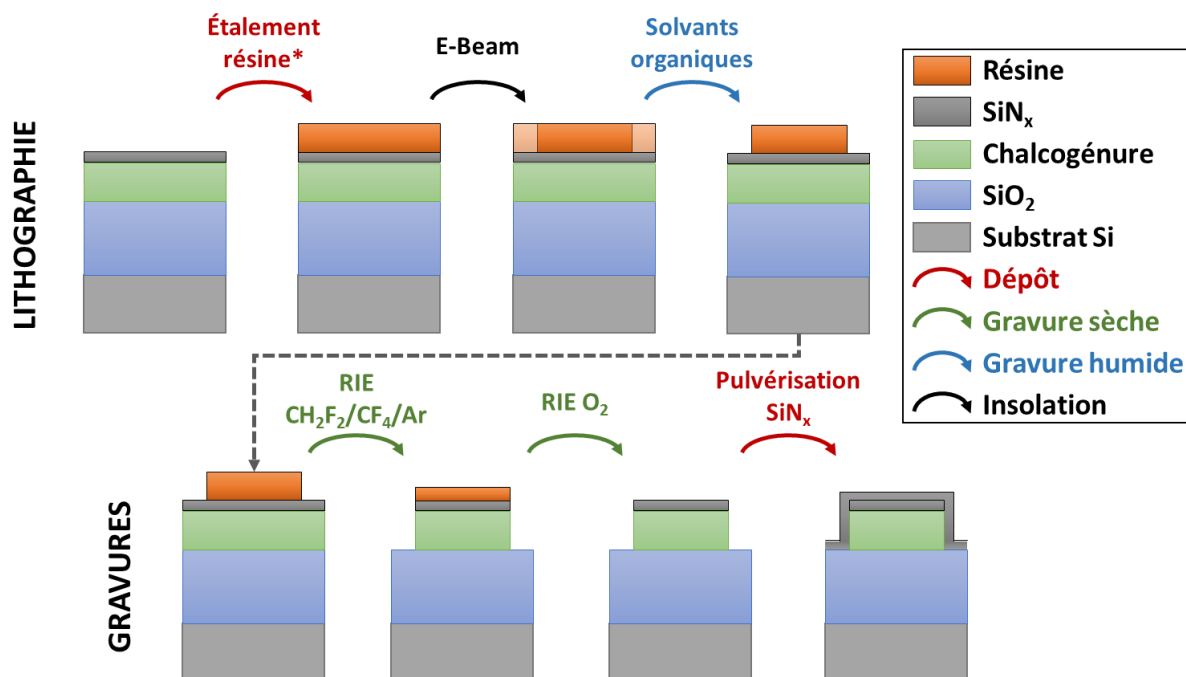


Figure 5-6: Résumé schématique des étapes de lithographie et gravure utilisées dans la voie de fabrication PTA. Par cette méthode, le film de chalcogénure est exposé durant deux procédés : la gravure du guide chalcogénure ainsi que le retrait de résine ou stripping post-gravure. * : plusieurs types de résines ebeam ont été utilisées en fonction des motifs recherchés.

La lithographie est réalisée par dépôt d'une résine électrosensible, insolation se fait par faisceau d'électrons dans un microscope électronique à balayage (e-beam pour *electron beam lithography*). Les motifs sont ensuite révélés après ouverture de la résine par une solution chimique (voir **Partie 5.1.2.1.2.a**). Puis les motifs de résine sont transférés dans le film de chalcogénure par gravure ionique réactive RIE suivi d'une étape de retrait de la résine par RIE également (voir **Partie 5.1.2.1.2.b**). Enfin, après les étapes de lithographie et gravure, un nouveau dépôt d'encapsulation SiN_x est réalisé dans la salle blanche du Léli sur l'équipement CT200 afin de protéger les guides en chalcogénure de l'environnement (voir **Partie 2.4.4**). La durée de l'exposition à l'air des échantillons entre les étapes de gravure et d'encapsulation SiN_x est d'environ 6h.

5.1.2.1.2. Détails des procédés de fabrication de guides d'onde à la PTA

5.1.2.1.2.a. Lithographie par faisceau d'électron

La lithographie e-beam consiste en une succession d'étapes dont la première est le dépôt d'un polymère électrosensible (résine) sur l'échantillon. Les motifs sont ensuite formés en parcourant la surface de résine avec un faisceau d'électron^[7]. Selon le type de résine, l'exposition au faisceau d'électron favorise (résine positive) ou empêche (résine négative) la dissolution du polymère dans la solution permettant de révéler les motifs. La résolution de la lithographie par faisceau d'électron est limitée notamment par le diamètre du faisceau et l'interaction des électrons avec l'épaisseur de résine. La résolution importante de cette technique est contrebalancée par une vitesse d'insolation/écriture lente. L'équipement e-beam utilisé dans la salle blanche PTA est un instrument JBX-6300FS de l'entreprise Jeol. Les motifs de résine sont ensuite transférés dans le film inférieur par un procédé de gravure ionique réactive (RIE).

5.1.2.1.2.b. Gravure ionique réactive (RIE)

La gravure ionique réactive utilise les interactions physico-chimiques d'un plasma avec le matériau à modifier. De la matière est ôtée au film à la fois par réaction chimique avec les espèces contenues dans le plasma mais aussi sous l'effet du bombardement des ions sur sa surface. Le contrôle de ces deux phénomènes permet de maîtriser la conformité du procédé et ainsi la forme des flancs de gravure. La résine utilisée comme masque est également attaquée durant la gravure du film. Les espèces chimiques et conditions de gravure peuvent être optimisées pour réduire cette consommation. À l'inverse, le procédé de réduction de côté de résine (*resist trimming* en anglais) utilise la consommation latérale de la résine pour diminuer les dimensions des motifs de lithographie et augmenter la résolution.

Dans notre cas, pour la gravure de couche minces de chalcogénure le procédé RIE est réalisé avec les gaz CH_2F_2 , CF_4 et Ar dans un réacteur Plasmalab 100 à plasma à couplage inductif (ICP pour *inductively coupled plasma*) de marque Oxford Instrument. A la fin de cette gravure, la résine non consommée est supprimée via un plasma O_2 dans ce même réacteur. Une attention particulière est portée sur la préparation de la chambre avant toutes gravures.

5.1.2.2. Voie de fabrication au Léti/DPFT

La seconde voie de fabrication abordée dans cette thèse permet de faire des réalisations relativement proches du niveau industriel et la reproductibilité des fabrications est plus élevée qu'à la salle blanche de la PTA notamment grâce à l'utilisation d'équipements dédiés uniquement à certains matériaux et à un meilleur suivi de la contamination particulaire et chimique. Les procédés de fabrication disponibles sur la salle blanche du Léti permettent de tester plusieurs techniques et conditions de gravure pour réaliser des guides d'onde en chalcogénure sur plaque entière de silicium de 200 mm de diamètre (voir **Partie 5.3.2**).

5.1.2.2.1. Fabrication de guides d'onde sur la plateforme DPFT

5.1.2.2.1.a. Étapes de fabrication de guides canalisés au DPFT

La **Figure 5-8** résume l'ordre d'enchaînement des étapes et procédés utilisés pour obtenir un guide d'onde de type ruban au DPFT.

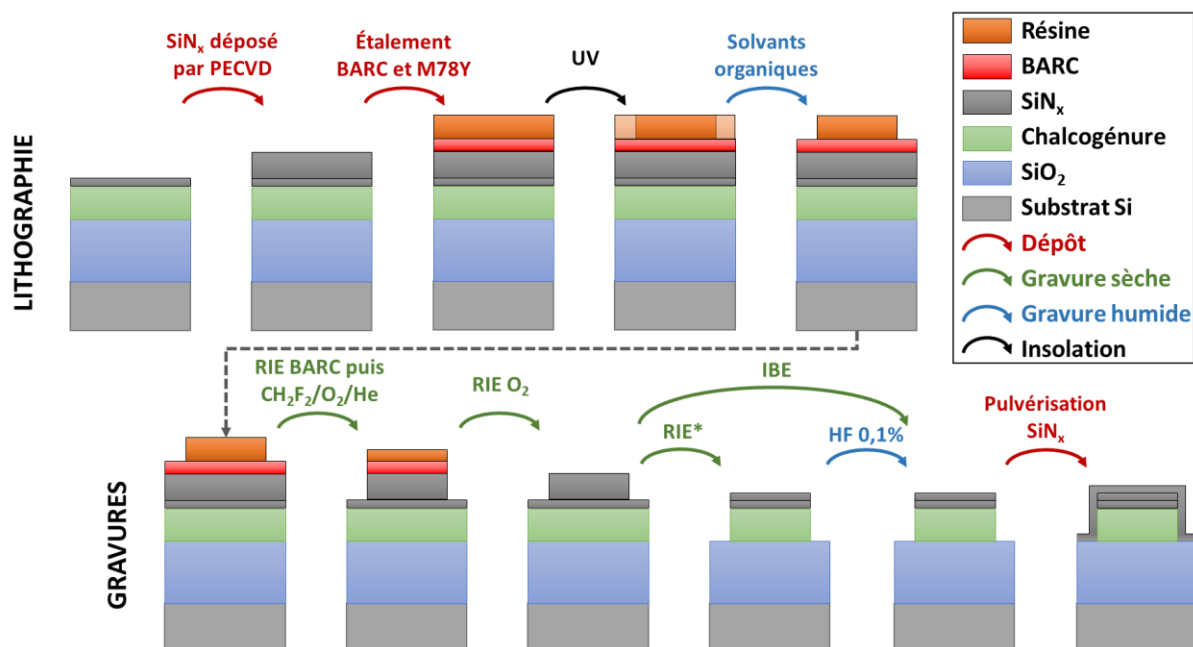


Figure 5-7: Résumé schématique des étapes de lithographie et gravure utilisées dans la voie de fabrication en salle blanche microélectronique 200 mm au DPFT. Par cette méthode, le film chalcogénure est exposé durant deux procédés : lors de la gravure RIE ou IBE du matériau chalcogénure et le cas échéant lors du retrait de la résine et des résidus de gravure (*stripping*).
* : plusieurs procédés RIE ont été utilisés et étudiés.

Cette voie de fabrication utilise un masque intermédiaire appelé masque dur pour éviter l'exposition des matériaux chalcogénures aux procédés de *stripping* très oxydants (voir **Partie 5.1.2.2.2**). Ce masque dur est ajouté avant les étapes de lithographie entre l'encapsulation du film chalcogénure et les résines photosensibles. Une couche de polymère anti-réfléchissante (BARC de *bottom anti reflection coating*) est déposée avant la résine photosensible pour réduire la rugosité des motifs (voir **Partie 5.1.2.2.2.b**). L'insolation lors de la lithographie optique est réalisée sous lumière ultra-violet profond à 193 nm (DUV pour *deep ultra-violet*) et les motifs sont révélés par gravure chimique de la résine photosensible (voir **Partie 5.1.2.2.2.b**). La gravure du polymère BARC ainsi que le transfert des motifs dans le masque intermédiaire nécessitent plusieurs étapes de gravure ionique réactive RIE (voir **Partie 5.1.2.2.2.c**). Une fois le masque intermédiaire gravé, les résidus de cette première gravure ainsi que l'épaisseur de masque résine restant sont éliminés par une étape de *stripping* par voie chimique (voir **Partie 5.1.2.2.2.d**). Pour transférer les motifs du masque intermédiaire dans le film chalcogénure, deux méthodes de gravure ont été testées : une gravure ionique réactive (RIE) nécessitant une étape de retrait chimique des polymères post-gravure et une gravure physique par faisceau d'ions ou IBE (voir **Parties 5.1.2.2.2.c et 5.1.2.2.2.d**). Pour finir, un dépôt d'encapsulation à l'aide d'une couche de SiN_x est effectué afin de protéger les structures optiques en chalcogénure de dégradations chimiques liées à l'exposition à l'environnement et en particulier de l'oxydation.

Afin de réaliser des guides d'onde chalcogénure sans exposer le matériau à des modifications chimiques (impacts des procédés mais aussi de l'atmosphère), des structures optiques sur motifs SiO_2 à fort facteur de forme ont également été fabriquées et caractérisées au DPFT en 200 mm.

5.1.2.2.1.b. Dépôts de chalcogénures sur motifs SiO_2 à fort facteur de forme

Certaines des étapes de fabrication évoquées précédemment ont aussi été utilisées pour réaliser des guides d'onde en chalcogénures par dépôts de films chalcogénures sur des motifs en SiO_2 à fort facteur de forme (voir **Partie 5.2**) comme présenté sur la **Figure 5-8**.

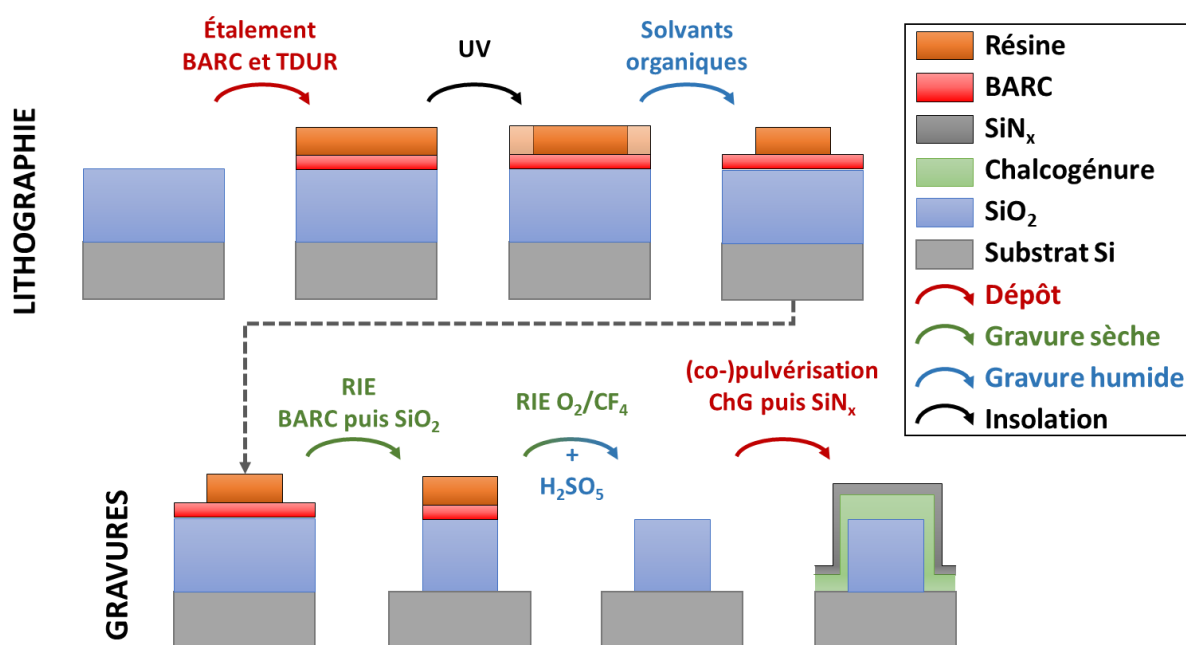


Figure 5-8: Résumé schématique des étapes de lithographie et gravure utilisées pour la fabrication de structures optiques en chalcogénure par dépôt sur motifs SiO_2 à fort facteur de forme en salle blanche microélectronique 200 mm au DPFT. Par cette méthode, le film de chalcogénure n'est exposé ni à l'air ni aux procédés chimiques de fabrication.

Dans cette approche, les étapes de réalisation des motifs optiques sont effectuées sur la couche de silice et avant le dépôt de chalcogénure. Pour permettre la gravure de la silice sur une épaisseur suffisante pour confiner la lumière dans le guide d'onde chalcogénure, l'ajout de la couche de BARC est suivi de l'étalement d'une résine photosensible épaisse (voir **Partie 5.1.2.2.2.b**). Une fois les motifs de résine révélés, leur transfert dans la couche de SiO_2 est réalisé par gravure RIE (voir **Partie 5.1.2.2.2.c**) et les résidus de gravure sont éliminés par une étape de nettoyage chimique (voir **Partie 5.1.2.2.2.d**). Les plaques 200 mm avec une couche d'oxyde épais texturé ainsi obtenues sont ensuite utilisées comme substrat pour déposer les films chalcogénures étudiés suivi d'une encapsulation SiN_x *in situ*.

5.1.2.2.2. Détails des procédés de fabrication à la plateforme DPFT

Les procédés et méthodes utilisés dans la voie de fabrication DPFT sont présentés dans cette partie.

5.1.2.2.2.a. Masque intermédiaire en SiN_x

Une couche mince dite de « masque dur » est ajoutée entre le film chalcogénure encapsulé de son SiN_x de protection et la résine de lithographie. Cette couche mince consiste en un dépôt de SiN_x supplémentaire d'épaisseur supérieure à 100 nm afin de servir de masque intermédiaire à la gravure. Les films de SiN_x obtenus par pulvérisation cathodique présentent état de contrainte très important après dépôt ce qui provoque des délaminations compte tenu de leur faible adhérence aux films de chalcogénure. En conséquence, le masque dur de SiN_x est réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) afin de mieux contrôler l'état de contrainte du film déposé.

Durant un procédé PECVD, les espèces déposées sont le produit d'une réaction chimique entre plusieurs précurseurs gazeux. Une partie de l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par un plasma généré par un champ électromagnétique. Le substrat est chauffé pour induire le dépôt et la décomposition finale des espèces à sa surface. Ce procédé abouti à des films moins denses et ainsi moins contraints que leur homologue obtenu par pulvérisation cathodique. Ces dépôts présentent également une proportion importante d'hydrogène provenant de la décomposition des précurseurs chimiques.

Le film SiN_x utilisé comme masque dur intermédiaire est réalisée à 150°C à partir des précurseurs SiH_4 et NH_3 sur un équipement Precision 5000 du fabricant Applied Materials. Le dépôt d'une couche de 600 nm de ce matériau sur un film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ de 500 nm encapsulé par pulvérisation de 10 nm de SiN_x ne provoque aucune délamination des films. Des couches minces de SiN_x PECVD d'une épaisseur maximum de 325 nm ont été utilisées dans la fabrication des guides d'onde étudiés.

5.1.2.2.2.b. Lithographie optique DUV

La lithographie optique utilise une résine photosensible pour protéger partiellement la surface de l'échantillon (dans ce cas, une plaque 200 mm). Contrairement à la lithographie électronique, l'insolation n'est pas localisée en utilisant un faisceau de petite dimension mais par illumination partielle à travers une plaque à trous ou « pochoir » appelé masque de lithographie. Bien que ce masque représente un investissement initial supplémentaire celui-ci permet un débit de production d'échantillons bien supérieur à la lithographie électronique.

Une couche de polymère anti-réfléchissante BARC est déposée sous la résine photosensible. Ce film de 49 nm permet d'améliorer les profils des motifs de résine obtenus après l'insolation DUV. Deux résines positives différentes ont été utilisées dans cette étude en fonction de l'épaisseur de polymère consommée durant la gravure. La résine M78Y de JSR étalée en film de 248 nm d'épaisseur permet la réalisation de la plupart des structures présentées. La seconde résine TDUR du fournisseur Elga Europe déposée en film épais de 1500 nm est utilisée pour les gravures profondes des couches épaisses de SiO_2 . Cette seconde résine épaisse présente une résolution inférieure à la première.

Les étapes de lithographie utilisées dans cette étude ont été réalisées au service des procédés de *patterning* (SPAT) du Léti.

5.1.2.2.2.c. Gravure ionique réactive (RIE) et par faisceau d'ions (IBE)

L'impact des différents procédés de gravure sur les films chalcogénures a été analysé dans cette voie de fabrication. Le facteur principal étudié est la nature des espèces ioniques utilisées. Quatre procédés ont été testés chacun présentant un environnement chimique différent. Les conditions de gravure (débit des gaz, pression, puissance et tension appliquées au substrat) pour chaque procédé sont optimisées de manière à obtenir des flancs de gravure verticaux et une rugosité minimale.

Les gravures RIE des couches minces de SiN_x et SiO_2 sont réalisées avec deux autres procédés développés spécifiquement pour graver ces matériaux et éprouvés. L'optimisation et la mise en œuvre des procédés de gravure ionique réactive ont été réalisées par C. Socquet-Clerc avec la participation de R. Sommer et T. Magis sur un réacteur Centura 200 mm de l'entreprise Applied Materials à l'exception de la gravure de SiO_2 réalisée sur un réacteur UNITY de l'entreprise TEL.

En parallèle de ces procédés RIE, une partie des guides d'onde ont été réalisés par gravure par faisceau d'ion (IBE). Cette seconde technique est une gravure ionique en présence uniquement de gaz neutre. Le processus IBE est uniquement mécanique et résulte de la collision des ions (généralement argon) avec les atomes de la surface de l'échantillon. Ce procédé est très directif et induit généralement une rugosité importante. Cette technique est utilisée comme référence évitant toute contamination chimique des flancs de gravure. Le faisceau d'ion (200 mA et 600 V) présente un angle d'incidence de 35° par rapport à la normale du substrat placé en rotation. Ces gravures ont été

réalisées sur un réacteur IBE de l'entreprise Oxford Instruments par J. Guerrero avec la contribution de R. Sommer.

5.1.2.2.d. Retrait de résine et nettoyage de résidus de gravure par gravure humide

La première étape suivant la lithographie est le transfert par gravure des motifs du masque résine dans le masque dur intermédiaire en SiN_x . La résine non consommée par cette première gravure est retirée par un procédé RIE utilisant du dioxygène suivi d'une gravure chimique dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 0,1 %. Cette seconde gravure humide ne fait intervenir que des processus chimiques. La gravure obtenue est fortement isotrope et très dépendante de la réactivité entre la solution et les couches minces de l'empilement. Ceci permet dans la majorité des cas de supprimer les polymères de lithographie sans modification significative du film gravé. Dans notre cas, ces étapes sont réalisées sans ouvrir la couche de protection SiN_x en surface du matériau chalcogénure pour éviter d'exposer ce dernier aux procédés chimiques. Une seconde gravure (RIE ou IBE présentés dans la **Partie 5.1.2.2.c**) permet ensuite de transférer les motifs du masque dur en SiN_x dans le film de chalcogénure. Dans le cas d'une gravure du film chalcogénure par RIE, les résidus de gravure sont supprimés par une dernière étape de gravure chimique dans une solution de HF dilué à 0,1 %.

Les gravures RIE O_2 ont été réalisées sur un réacteur Centura 200 mm de l'entreprise Applied Materials tandis que les étapes de gravures humides HF ont été effectuées sur un automate Raider 4B de l'entreprise Semitool par C. Socquet-Clerc.

Par ailleurs, les étapes de gravure de SiO_2 ont été suivies d'un retrait de la résine par un procédé RIE à base d' O_2 et de CF_4 sur un réacteur Gasonics L3500 de l'entreprise Semistar. Une gravure humide dans une solution d'acide persulfurique (H_2SO_5) est ensuite utilisée pour supprimer les résidus redéposés par ce procédé RIE sur un équipement Scepter de Semitool.

Les pertes de propagation des guides d'onde les plus prometteurs obtenus par les deux voies de fabrication détaillées dans cette **Partie 5.1.2** ont été évaluées sur un banc de mesure optique.

5.1.3. Bancs de mesures optiques de pertes de propagation de structures photoniques

Pour obtenir une estimation des pertes de propagation dans les guides d'onde fabriqués, l'intensité lumineuse mesurée en sortie de guide est comparée à l'intensité lumineuse injectée en entrée à l'aide du montage optique présenté sur la **Figure 5-9**.

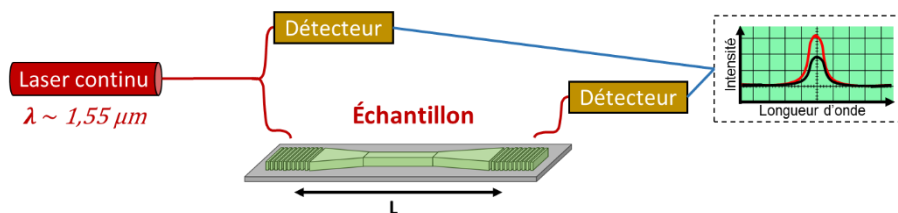


Figure 5-9: Représentation schématique du montage optique utilisé pour mesurer les pertes de propagation des guides d'onde fabriqués.

Afin de séparer les pertes optiques correspondant aux taux d'injection et de collecte au niveau des coupleurs (réseaux de diffraction) situés aux extrémités des guides des pertes de propagation dans le guide d'onde exprimées en dB.cm^{-1} , la différence d'intensités lumineuses est mesurée dans plusieurs guides de longueurs différentes. Le rapport des puissances mesurées en sortie des guides d'onde (P_{out}) de longueurs différentes (L_1 et L_2) permet de déduire les pertes linéiques α en supposant des taux de couplage constants entre les guides selon l'équation suivante : $\frac{P_{\text{out},L_2}}{P_{\text{out},L_1}} = e^{-\alpha(L_2 - L_1)}$. L'ensemble du

montage optique et la mesure des pertes de propagation des échantillons sont réalisés à l'ICB (Université de Bourgogne Franche-Comté) par M. Meisterhans, M. Ibnoussina, A. Coillet et B. Cluzel.

5.2. Dépôts de chalcogénures sur structure en SiO_2 à fort facteur de forme

Des études précédentes rapportent que les interfaces sont la principale source de pertes de propagation dans les guides d'onde en chalcogénure^{[2][3][4]}. Ces pertes de propagation sont notamment causées par les rugosités sur les flancs des guides d'onde résultant des procédés de fabrication. Les procédés de fabrication sont à l'origine de rugosités physiques mais peuvent également modifier localement la chimie du matériau à la surface. Cette seconde possibilité peut être à l'origine d'une modification et ségrégation chimique locale du matériau et donc de ces propriétés optiques induisant l'augmentation des pertes intrinsèques mais aussi une modification de son indice de réfraction. Un indice de réfraction inhomogène à la surface selon la direction de propagation est assimilable à une rugosité. Pour obtenir une estimation des pertes optiques intrinsèques des matériaux chalcogénures étudiés, c'est-à-dire sans l'impact de ces rugosités chimiques, les premiers guides d'onde étudiés sont ceux réalisés sans gravure du chalcogénure par des films sur des motifs de SiO_2 à fort facteur de forme.

5.2.1. Morphologie des guides d'onde fabriqués par dépôt sur motifs de silice

Les images MEB de guides fabriqués par dépôt d'un film chalcogénure sur motifs de SiO_2 à fort facteur de forme (voir **Partie 5.1.2.2.1.b**) sont présentées sur la **Figure 5-10**.

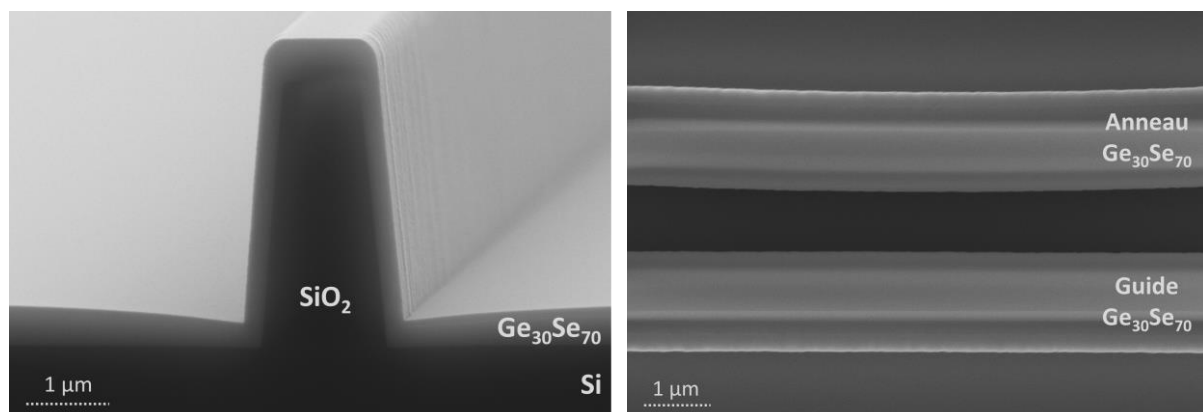


Figure 5-10: Images MEB de structure optiques réalisées par dépôt de chalcogénure $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ sur motifs SiO_2 à fort facteur de forme. Vue en coupe d'un guide d'onde (image de gauche) et vue de dessus de la zone de couplage entre un anneau et un guide linéaire (image de droite). Les détails de fabrication sont présentés dans la **Partie 5.1.2.2**.

Le dépôt de chalcogénure sur motifs de SiO_2 de $3\ \mu\text{m}$ de hauteur et entre $0,4$ à $1,4\ \mu\text{m}$ de largeur permet de mettre en évidence une conformité du procédé de co-pulvérisation de $\frac{1}{2}$ soit une épaisseur déposée sur les flancs des structures deux fois plus faible que celle déposée sur la surface horizontale. Une conformité semblable est attendue pour la couche d'encapsulation *in-situ* en SiN_x par pulvérisation bien que la définition des images MEB de la **Figure 5-10** ne permette pas de la distinguer. Cette méthode de fabrication permet de réaliser des structures de bonnes qualités pour des motifs relativement proches comme dans la zone de couplage entre un anneau et un guide d'onde droit (voir l'image de droite de la **Figure 5-10**).

Les flancs des pieds de SiO_2 sont légèrement inclinés et les angles supérieurs du dépôt chalcogénure sont arrondis. Ces deux différences de géométrie entre les guides d'onde fabriqués et

les structures optiques simulées par méthodes par éléments finis (voir **Partie 5.1.1.1.2**) peut mener à une différence entre les modes optiques simulés et ceux réellement propagés dans ces guides d'onde.

Cette méthode de fabrication par dépôt de chalcogénure sur motifs de SiO_2 aboutie à des structures optiques avec une rugosité significative sur les flancs comme visible sur les images MEB de la **Figure 5-10**. Cette rugosité est due en partie à la rugosité des flancs de gravure des pieds de SiO_2 mais principalement au dépôt par pulvérisation cathodique. La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique donne des films avec une structure colonnaire (de quelques dizaines de nm de large) qui accentue la rugosité des flancs des motifs de SiO_2 . L'absence de rugosités liées aux procédés chimiques de l'approche gravure traditionnelle est contrebalancée ici par une rugosité physique significative dont l'impact va être quantifié ci-dessous.

5.2.2. Pertes de propagation à 1,55 μm

Les pertes de propagation pour un film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ déposé sur un substrat SiO_2 à fort facteur de forme sont évaluées à $4 \pm 3 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1550 nm pour des guides de largeur 1,2 μm et de longueur de 0,5 à 1,5 cm. Ces pertes de propagation sont comparables à des résultats publiés dans la littérature pour des guides d'onde en arête en $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ et en $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{S}_{65}$ ^[8], des guides d'onde ruban en $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ ^[9] et des guides d'onde ruban en $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ sur une couche mince en $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ ^[10]. Le dépôt de films chalcogénures sur motifs SiO_2 à fort facteur de forme permet donc d'obtenir des guides d'onde présentant des pertes de propagation du niveau de celles rapportées dans la littérature malgré une rugosité physique significative. Cette méthode de fabrication démontre aussi que la co-pulvérisation cathodique magnétron permet de déposer des matériaux chalcogénures à l'état de l'art en termes de transmission optique. Afin de réduire la rugosité physique des structures optiques, des guides d'onde ruban en chalcogénure ont été réalisés par gravure ionique réactive.

5.3. Guides d'onde en chalcogénure de type ruban

La gravure ionique réactive (RIE) est un procédé mêlant processus de gravure physiques et chimiques dont les résultats sont très dépendants des réactivités entre les espèces de gravure et le film modifié. Pour obtenir un résultat satisfaisant, plusieurs conditions du procédé RIE sont testées.

5.3.1. Guides d'onde par voie de fabrication PTA

La morphologie d'un guide d'onde ruban réalisé à la salle blanche PTA (voir **Partie 5.1.2.1.1**) est présentée sur la **Figure 5-11**.

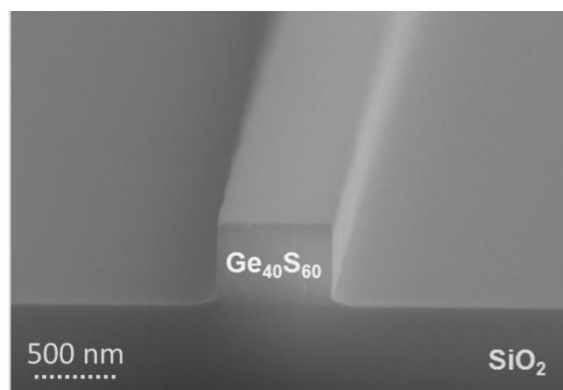


Figure 5-11: Image MEB de la section d'un guide de chalcogénure $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ réalisé par lithographie e-beam puis gravure RIE. Les détails de fabrication sont présentés dans la **Partie 5.1.2.1**.

Cette méthode de fabrication utilisant un procédé RIE avec les gaz CH_2F_2 , CF_4 et Ar permet de réaliser des guides d'onde ruban présentant des flancs de gravure verticaux avec une rugosité physique faible et non-discernable sur les images MEB (voir **Figure 5-11**).

5.3.1.1. Mesures de pertes à 1,55 μm

Les pertes optiques de guides d'onde ruban de longueur entre 1 et 4,5 mm avec à chaque extrémité un coupleur ont été mesurées sur un banc de mesures optiques adapté à la caractérisation de structures photoniques (voir **Partie 5.1.3**). Les pertes optiques d'injection et de collecte de lumière par les réseaux de diffraction sont évaluées à 4-5 dB par coupleur. Le **Tableau 5-1** présente les pertes de propagation des guides d'onde ruban réalisés par la voie de fabrication PTA à partir des films $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$, $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$.

Tableau 5-1: Pertes de propagation des guides d'onde ruban fabriqués à partir des films $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$, $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ et encapsulés SiN_x . Pour chaque film, les pertes de propagation sont évaluées dans des guides de largeur d'environ 0,8 et 1,2 μm avec une incertitude de $\pm 1 \text{ dB.cm}^{-1}$. L'épaisseur des guides est mesurée en pleine plaque par ellipsométrie spectroscopique avant fabrication.

Nom d'échantillon	Épaisseur guides (μm)	Pertes de propagation (dB.cm^{-1})	
		Guides de largeur 0,8 μm	Guides de largeur 1,2 μm
$\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$	0,487	10,2	5,1
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$	0,438	7,7	3,2
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$	0,377	11,8	7
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$	0,291	10,9	7,4

Les pertes de propagation des guides d'onde ruban en chalcogénure réalisés par la voie de fabrication PTA et encapsulé SiN_x sont inférieures à 10 dB.cm^{-1} à 1550 nm pour des guides de largeur 1,2 μm et de longueur entre 1 et 4,5 mm. Un minimum de pertes de propagation de $3,2 \text{ dB.cm}^{-1}$ est mesuré dans les guides d'onde de largeur 1,2 μm à partir du film $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$. Pour les guides d'onde de largeur 1,2 μm , les pertes de propagation sont comparables à celles mesurées pour les guides obtenus par dépôt de chalcogénures sur motifs de SiO_2 (voir **Partie 5.2**) et celles rapportées dans la littérature^{[8][9][10]}. Les pertes de propagation de guides d'onde ruban de largeur 0,8 μm sont jusqu'à 2 fois plus élevées que celles mesurées dans les guides d'onde de largeur 1,2 μm pour un même matériau. Cette observation montre bien que la qualité des flancs des guides d'onde a un impact significatif sur les pertes de propagation à 1550 nm des guides d'onde de largeur de l'ordre de 1 μm . Toutefois, les pertes de propagation pourrait encore être diminuées en améliorant la méthode de fabrication en se référant aux résultats publiés le plus récemment^{[3][11]}.

Par ailleurs, les pertes de propagation des guides d'onde ruban en $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ fabriqués par lithographie e-beam sans encapsulation SiN_x enchaînée sont évaluées à $30 \pm 1 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1550 nm pour des guides de largeur 1,2 μm et de longueur entre 1 et 4,5 mm. Des pertes de propagation de $20 \pm 1 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1550 nm ont été mesurées dans des guides d'onde ruban en $\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$ de largeurs 0,6, 1 et 1,2 μm réalisés par cette méthode de fabrication toujours sans encapsulation SiN_x . L'encapsulation SiN_x des guides d'onde permet donc de diminuer d'un ordre de grandeur les pertes de propagation. Cette diminution des pertes de propagation peut s'expliquer par une diminution de l'oxydation de la surface des guides d'onde avant caractérisation. Les guides d'onde encapsulés SiN_x ont été mesurés plusieurs fois après fabrication et à plusieurs mois d'intervalle sans observer d'augmentation des pertes de propagation.

L'encapsulation des guides d'onde en chalcogénure est donc essentielle pour éviter l'oxydation de la surface et réduire les pertes de propagation. Compte tenu des faibles rugosités physiques apparentes pour les guides d'onde ruban gravés par RIE avec les gaz CH_2F_2 , CF_4 et Ar puis encapsulés SiN_x , les pertes de propagation mesurées semblent dues à une modification chimique de la surface du matériau. Cette modification de surface peut être provoquée par les différentes étapes du procédé de fabrication en particulier les étapes de gravure et de retrait de résine (*stripping*).

5.3.1.2. Origine des pertes de propagation

Pour mesurer l'impact du procédé RIE avec les gaz CH_2F_2 , CF_4 et Ar ainsi que les effets du *stripping* de la résine par un procédé RIE O_2 sur les films chalcogénures, des échantillons d'une couche mince de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ de 200 nm encapsulée par un film de 10 nm de SiN_x sans masque résine ont été exposés à chacun de ces procédés. Certains de ces échantillons ont également été protégés après ces procédés par un dépôt de SiN_x afin de contrôler l'impact de l'exposition à l'atmosphère avant leur caractérisation par ellipsométrie. L'ellipsométrie spectroscopique est utilisée ici afin de contrôler de possibles modifications de composition en observant des changements de constantes diélectriques en surface des films après les différents procédés. La **Figure 5-12** présente les résultats d'ellipsométrie obtenus pour 5 échantillons après les différents procédés ainsi que deux références : le film initial sans modification et un dépôt de l'encapsulation SiN_x seule.

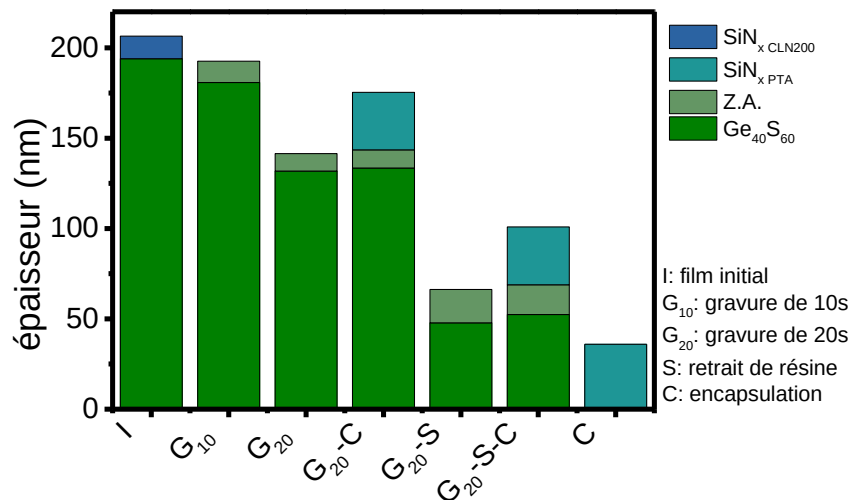


Figure 5-12: Estimation de l'impact des procédés de fabrication sur la surface de films chalcogénures par mesures ellipsométriques pour 7 échantillons d'un film de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ recouverts de SiN_x : empilement de référence, après gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_4$ de 10s, après gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_4$ de 20s, après gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_4$ de 20s et encapsulation SiN_x à la PTA, après gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_4$ de 20s et stripping de retrait résine, après une gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_4$ de 20s suivi du stripping de retrait résine puis d'une encapsulation SiN_x à la PTA et enfin un film SiN_x PTA utilisé en encapsulation. Une couche mince nommée Z.A. (pour zone affectée) doit être introduite dans les modélisations afin d'ajuster les données ellipsométriques. Cette Z.A. dont l'épaisseur varie entre 9 et 18 nm correspond à une couche de matériau dont les constantes diélectriques sont différentes du composé $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ de départ.

La modélisation des empilements obtenus fait apparaître une couche supplémentaire appelée zone affectée (Z.A.) et qui se distingue de la couche de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ par un indice de réfraction inférieur. Cette différence peut être causée par une modification chimique du film de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ mais aussi par une augmentation de sa porosité. La modélisation de la couche Z.A. prend en compte à la fois des modifications de l'indice de réfraction, de la rugosité et de la porosité sans distinction. Cette méthode permet malgré tout d'obtenir de bons résultats avec une nette réduction de l'erreur mathématique MSE comme par exemple dans le cas de l'échantillon G_{10} modélisé avec une couche Z.A. comparé à un ajustement en considérant uniquement une couche de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$. Des épaisseurs de couche Z.A. similaires trouvées pour chacun des échantillons ayant subis des gravures identiques (ex. G_{20} et $\text{G}_{20}\text{-C}$) confirment également la justesse de la méthode utilisée.

La comparaison des résultats pour les échantillons G_{10} et G_{20} permet de déduire la vitesse de gravure du procédé RIE avec les gaz CH_2F_2 , CF_4 et de l'ordre de $294 \pm 5 \text{ nm.s}^{-1}$ et $82 \pm 5 \text{ nm.s}^{-1}$ sur les couches minces $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ et SiN_x . Les échantillons G_{20} et $\text{G}_{20}\text{-C}$ ainsi que $\text{G}_{20}\text{-S}$ et $\text{G}_{20}\text{-S-C}$ indiquent une consommation du film de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ d'environ 82 nm durant le *stripping* de retrait de la résine de 6 min soit une vitesse de consommation de l'ordre de $14 \pm 2 \text{ nm.min}^{-1}$. Cette vitesse est bien supérieure à la

vitesse de gravure par plasma O_2 de 3 nm.min^{-1} rapportée dans la littérature pour un film de $Ge_{23}Sb_7S_{70}$ ^[12]. Compte tenu de la faible qualité des oxydes de germanium^[13], la composition riche en germanium du film de $Ge_{40}S_{60}$ (avec un rapport Ge/S supérieur au rapport stœchiométrique égale à 0,5) peut expliquer cette différence de vitesse de gravure. L'épaisseur de la couche Z.A. modélisée est également plus élevée après *stripping* de la résine qu'après un procédé RIE seule. L'étape de *stripping* de la résine a donc un impact non négligeable sur le film gravé.

Ces résultats indiquent que les pertes de propagation sont effectivement provoquées par des variations d'indice de réfraction liées à une modification chimique des interfaces du guide d'onde aussi bien par le procédé de gravure RIE que par l'étape de retrait de la résine. Toutefois, la présence possible de nouvelles espèces chimiques dans le plasma de gravure simultanée du masque de résine carboné et du film de chalcogénure peut avoir un impact sur le procédé de gravure et donc les flancs des structures optiques comparé aux modifications de surface observées en gravure pleine couche. Les résultats obtenus lors de la gravure de films de $Ge_{40}S_{60}$ sans masque résine, notamment les vitesses de gravure sont différents, mais l'impact du stripping résine et du procédé de gravure sur la surface du chalcogénure restent valables. Compte tenu de la proportion significative de germanium dans l'ensemble des films de chalcogénure étudiés, des résultats similaires aux films à base de soufre sont attendus pour les composés à base de sélénium et de tellures.

Afin de limiter l'impact des étapes de fabrication sur les flancs des guides d'onde, plusieurs procédés RIE avec des gaz différents ont alors été testés.

5.3.2. Guides d'onde par voie de fabrication Léti/DPFT

La lithographie optique permet de répéter rapidement des motifs identiques sur plusieurs plaques 200 mm. Chacune de ces plaques peut ensuite être exposée à différentes conditions de gravure menant à la fabrication des structures présentées dans cette **Partie 5.3.2**.

5.3.2.1. Analyse des procédés de gravure RIE

L'étude de la gravure pleine couche et de guides d'onde à l'aide de plusieurs procédés RIE (voir **Partie 5.1.2.2.c**) est présentée ci-dessous.

5.3.2.1.1. Cinétiques de gravure

Des études précédentes sur des films de $Ge_{23}Sb_7S_{70}$ montrent des vitesses de gravure très variables en fonction des procédés notamment en fonction de la nature des gaz utilisés comme SF_6 (300 nm/min), CHF_3 (60 nm.min^{-1}) et Ar (23 nm.min^{-1})^[12]. Plus récemment, des guides ruban avec de faibles rugosités physiques et de faibles pertes de propagation ($0,5 \text{ dB.cm}^{-1}$) ont pu être obtenus par un procédé contenant à la fois les gaz CHF_3 et CF_4 ^[11]. Par ailleurs, le procédé de *stripping* utilisé pour éliminer la résine après l'étape de gravure est un bain de N-méthyl-2-pyrrolidone dont l'impact sur les flancs des structures est potentiellement moindre que les procédés de retrait résine traditionnels (bain de HF dilué, bain d'acétone ou encore RIE O_2).

Les résultats de la **Partie 5.3.1** montrant une réactivité élevée des films de chalcogénure à base de germanium aux procédés RIE O_2 , le gaz O_2 ne sera donc pas étudié par la suite. Le **Tableau 5-2** présente les conditions utilisées pour comparer les 4 procédés de gravure étudiés ainsi qu'une évaluation des vitesses de gravure obtenues sur différents types de films chalcogénures.

Tableau 5-2: Comparaison des conditions utilisées pour les 4 types de gravures ioniques réactives. Chacun de ces procédés a été optimisé pour obtenir des flancs de gravure les plus droits possibles (voir Partie 5.1.2.2). Les vitesses de gravure des films $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}\text{Te}_4$ et $\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{61}$ sont précisées lorsqu'elles ont été mesurées.

Procédé	Pression (Pa)	Puissances (W)	Débit des gaz (sccm)	Vitesse de gravure (nm.min^{-1})			
				$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}\text{Te}_4$	$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{61}$
CF_4	0,5	250	CF_4 20	250	245	270	-
			Cl_2 5				
			Ar 90				
CH_2F_2	0,5	250	CH_2F_2 20	350	335	385	-
			Cl_2 20				
			Ar 90				
BCl_3	0,7	500	BCl_3 150	830	550	475	-
			Ar 200				
HBr	0,7	600	HBr 25	-	240	-	220
			N_2 200				
			Ar 50				

Les résultats du **Tableau 5-2** obtenus montrent une augmentation de la vitesse de gravure entre les procédés HBr, CF_4 , CH_2F_2 et BCl_3 . Ces variations des vitesses en fonction de l'environnement chimique sont en accord avec celles rapportées dans la littérature avec les gaz HBr, CF_4 et Cl_2 utilisés indépendamment et dans des conditions de gravure similaires sur des films minces de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Te}_y$ riche en germanium^[14].

Des études précédentes montrent que la vitesse de gravure de Si et SiO_2 avec les gaz $\text{CH}_{4-x}\text{F}_x$ (avec x égale 1, 2, 3 ou 4) est proportionnelle au rapport F/C. La vitesse de gravure avec ces gaz fluorés est influencée par la formation de polymères fluorés durant le procédé qui passivent les flancs de gravure^[15]. Ainsi, des travaux précédents sur les films $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ montrent une vitesse de gravure un ordre de grandeur plus élevée avec le gaz CF_4 (300 nm.min^{-1}) que pour le gaz CHF_3 (30 nm.min^{-1})^[2]. Cette différence de vitesse de gravure est en partie attribuée à la formation de composés volatiles entre le soufre et le fluor qui facilite la gravure. Cette tendance pour les gaz $\text{CH}_{4-x}\text{F}_x$ (avec x égale 1, 2, 3 ou 4) ne se vérifie pas pour les résultats des procédés présentés dans le **Tableau 5-2**. L'incorporation d'une quantité plus importante de Cl_2 dans le mélange gazeux de gravure pour le procédé CH_2F_2 que celui avec CF_4 augmente la quantité d'éléments halogènes (fluore et chlore) par rapport au carbone. Ceci peut donc expliquer l'origine des différences de vitesse de gravure entre nos procédés CH_2F_2 et CF_4 dont la tendance semble opposée à ce qui a été rapporté dans la littérature.

La vitesse de gravure du procédé BCl_3 varie significativement en fonction de la composition du film chalcogénure avec un maximum pour le composé $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$. Cette observation est compatible avec une vitesse de gravure du procédé BCl_3 dépendant de la quantité de germanium dans le film gravé. Ce résultat est en accord avec la réactivité préférentielle des halogènes avec le germanium avec un processus de gravure majoritairement physique en présence de HBr et majoritairement chimique avec le gaz Cl_2 ^[14]. Les rugosités observées sur les films pour ces différents procédés dépendent à la fois des processus de gravure physiques et chimiques.

5.3.2.1.2. Gravure partielle pleine couche d'un film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$

Afin d'obtenir une évaluation de la rugosité en fonction des procédés de gravure présentés dans le **Tableau 5-2**, la surface d'un film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ après gravure partielle a été caractérisée par AFM (**Figure 5-13**).

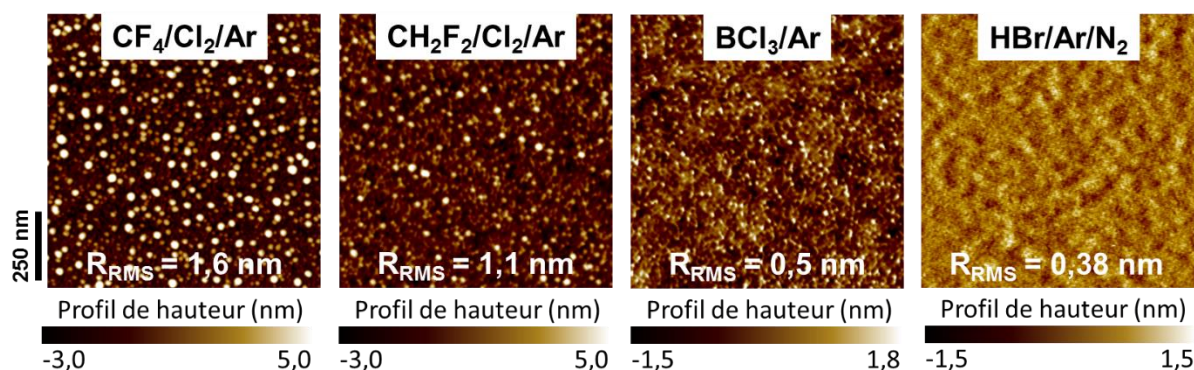


Figure 5-13: Images au microscope à force atomique (AFM) de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la topographie de la surface de couches minces de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ déposées par co-pulvérisation après gravure partielle par les 4 procédés RIE présentés au **Tableau 5-2**. La rugosité RMS est aussi reportée pour chacun des procédés.

Les images de la **Figure 5-13** montrent que la rugosité du film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ diminue en changeant le procédé de gravure CF_4 (1,6 nm) par CH_2F_2 (1,1 nm), BCl_3 (0,5 nm) puis HBr (0,3 nm). Cette tendance en fonction des espèces de gravure est également valable pour le film de $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}\text{Te}_4$ avec des rugosités RMS mesurées de 1,5 nm, 1,2 nm et 0,8 nm respectivement pour les gaz CF_4 , CH_2F_2 et BCl_3 . Ces variations sont en accord avec la littérature rapportant une diminution de la rugosité en utilisant indépendamment les gaz Cl_2 , CF_4 puis HBr ^[14]. Néanmoins, dans cette étude, des rugosités plus importantes pour les échantillons gravés par Cl_2 peuvent être dues à la formation de sous-produits non volatils. Notons que dans notre cas, des valeurs de rugosité inférieures sont obtenues. Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions de nos procédés ont été optimisées contrairement à cette étude^[14] réalisée à conditions de gravure constantes pour chaque gaz. De plus, ce travail rapporté dans la littérature est basé sur un film à base de Te riche en germanium dont la forte réactivité chimique peut expliquer partiellement cet excès de rugosité. Toutefois, il faut noter que contrairement à notre travail, cette étude comporte plusieurs défauts :

- Les films minces étudiés étaient non protégés de l'oxydation par une couche de protection;
- Les temps de gravure utilisés étaient différents pour chaque procédé ce qui peut également impacter la rugosité de la surface obtenue.

Afin d'étudier l'impact de l'oxydation résultant de l'exposition à l'environnement entre le procédé de gravure et la caractérisation de la rugosité de surface, des images AFM de la surface de deux films de chalcogénure similaires présentant un temps d'exposition à l'air différent après gravure sont présentées sur la **Figure 5-14**. Les échantillons analysés sont des films de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ gravés par le procédé HBr avec une surface peu modifiée chimiquement compte tenu que l'on s'attend à un processus de gravure principalement physique avec le gaz HBr ^[14]. L'image AFM de la surface d'un film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ encapsulé par une couche de 10 nm de SiN_x est également présentée comme référence sur la **Figure 5-14**.

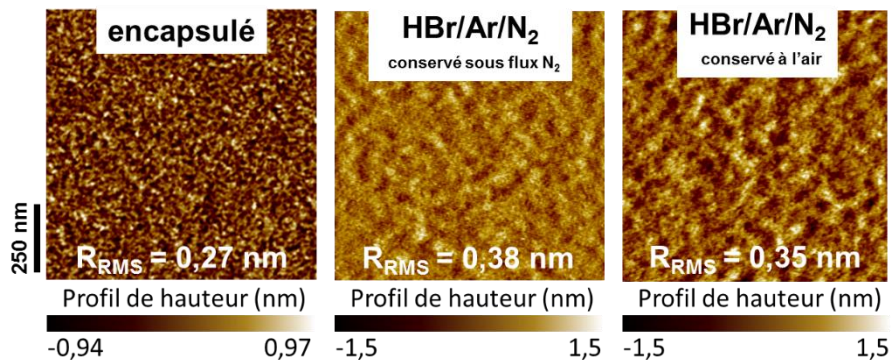


Figure 5-14: Images au microscope à force atomique (AFM) de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la topographie de la surface de couches minces de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ déposées par co-pulvérisation soit encapsulée de SiN_x soit après gravure partielle par procédés RIE à base de HBr. Le temps d'exposition à l'air après la gravure pour l'un des deux échantillons HBr/Ar/ N_2 est de 15 jours.

Les images AFM révèlent une rugosité faible (0,27 nm) à la surface de la couche de protection SiN_x déposé sur le film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. Cette observation permet d'envisager de faibles pertes de propagation liées à l'interface Air/ SiN_x supérieure des guides d'onde réalisés. La rugosité de surface des deux échantillons gravés avec une différence de temps d'exposition à l'air de 15 jours est équivalente. Dans les deux cas, les échantillons ont été exposés à l'air durant les premières heures suivant les procédés de gravure. L'impact de l'oxydation de films chalcogénures étant décroissant avec le temps^[14], le niveau d'oxydation des deux échantillons peut être jugé comparable. Ainsi comme le montre la **Figure 5-13**, l'effet de l'exposition à l'air sur la rugosité topographique peut donc être négligé. En revanche, notre étude ne permet pas de connaître la rugosité des flancs de gravure des guides d'onde réalisés en enchaînant les procédés de gravure par un dépôt de SiN_x de protection comme réalisé lors de la fabrication des guides d'onde dans cette thèse (voir **Partie 5.1.2**). Afin d'observer la topographie des flancs des guides de cette thèse après gravure, il serait nécessaire de réaliser un procédé de gravure puis une mesure AFM avec une contrainte d'enchaînement équivalente (quelques minutes) à celle obtenue en pratique durant la fabrication.

La présence de masque résine et/ou masque intermédiaire SiN_x pour réaliser des motifs modifie les espèces présentes durant le procédé de gravure. Cette modification chimique de l'environnement de gravure peut avoir un impact sur le procédé et affecter la rugosité obtenue entre la gravure pleine couche d'un film et la gravure de motifs dans ce même film au travers d'un masque résine et/ou masque dur.

5.3.2.1.3. Gravure BCl_3 et HBr de motifs $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$

Dans cette partie, seuls les guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ obtenus par les procédés de gravure les plus prometteurs BCl_3 et HBr (voir **Tableau 2-3**) seront étudiés. La morphologie des structures obtenues par les procédés de gravure BCl_3 et HBr sont visibles sur la **Figure 5-15**.

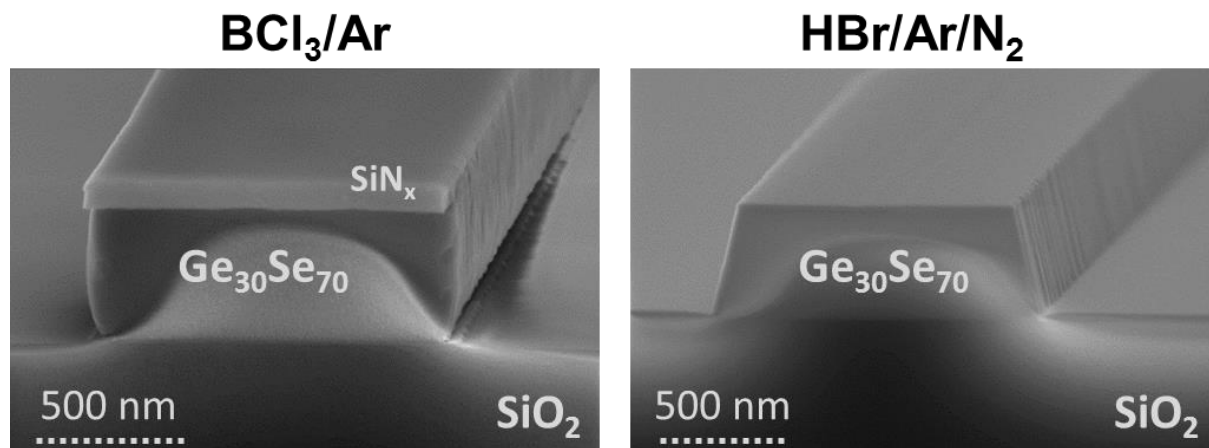


Figure 5-15: Images MEB de la section de guides d'onde réalisés par les procédés de gravures BCl_3 (image de gauche) et HBr (image de droite) détaillés dans le **Tableau 2-3**.

Le guide d'onde obtenu par le procédé BCl_3 présente des flancs de gravure verticaux avec une rugosité topographique le long de l'axe de propagation visible au MEB. La présence d'une couche de SiN_x de plusieurs dizaines de nanomètres au-dessus du guide d'onde chalcogénure est le résultat d'une surestimation de l'épaisseur de masque dur nécessaire à la fabrication. Le guide d'onde réalisé par le procédé de gravure HBr présente des flancs de gravure légèrement obliques et une rugosité topographique le long de l'axe de propagation également visible au MEB. Des études précédentes rapportent des guides d'onde en $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{77}\text{S}_{70}$ réalisés par RIE à base de gaz CH_2F_2 et SF_6 avec des rugosités de l'ordre de $20 \text{ nm}^{[11]}$ et des pertes de propagation évaluées à $2,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1550 nm (pour la gravure SF_6)^[9]. C'est pourquoi, de premières évaluations des pertes de propagation ont été réalisées sur les guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ gravés par RIE à base de BCl_3 .

5.3.2.1.4. Mesure de pertes de propagation à $1,55 \mu\text{m}$ dans les guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ gravés par RIE à base de BCl_3

Les mesures de pertes de propagation à 1550 nm dans les guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ gravés par RIE à base de BCl_3 et de largeur $1,2 \mu\text{m}$ pour des longueurs 1 à $4,5 \text{ mm}$ sont évaluées à $30 \pm 1 \text{ dB.cm}^{-1}$. Cette valeur de pertes de propagation est un ordre de grandeur supérieure à celles rapportées dans la littérature^[9]. Au-delà des pertes de propagation dues aux flancs de gravure, l'épaisseur importante de masque dur SiN_x résiduel peut également être à l'origine d'une partie des pertes de propagation mesurées. Par ailleurs, l'étape de gravure BCl_3 est suivie d'un nettoyage des résidus de gravure dans une solution d' HF $0,1 \%$ puis d'un rapide rinçage à l'eau. Cette dernière étape précédant le dépôt final de SiN_x de protection peut modifier les flancs des guides et augmenter alors les pertes de propagation. Cette étape de nettoyage peut être évitée par l'utilisation d'un procédé de gravure ionique IBE dont les processus de gravure uniquement physiques forment peu de résidus.

5.3.2.2. Guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ obtenus par gravure IBE

Des guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ obtenus par le procédé de gravure ionique IBE (voir **Partie 5.1.2.2.c**) sont présentés dans cette partie.

5.3.2.2.1. Morphologie des guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ IBE

L'étude de la gravure pleine couche de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ a permis d'évaluer la vitesse de gravure à $80 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Les images MEB de la **Figure 5-16** montrent la section de guides d'onde $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ obtenus avec le même procédé de gravure IBE mais deux temps de gravure différents.

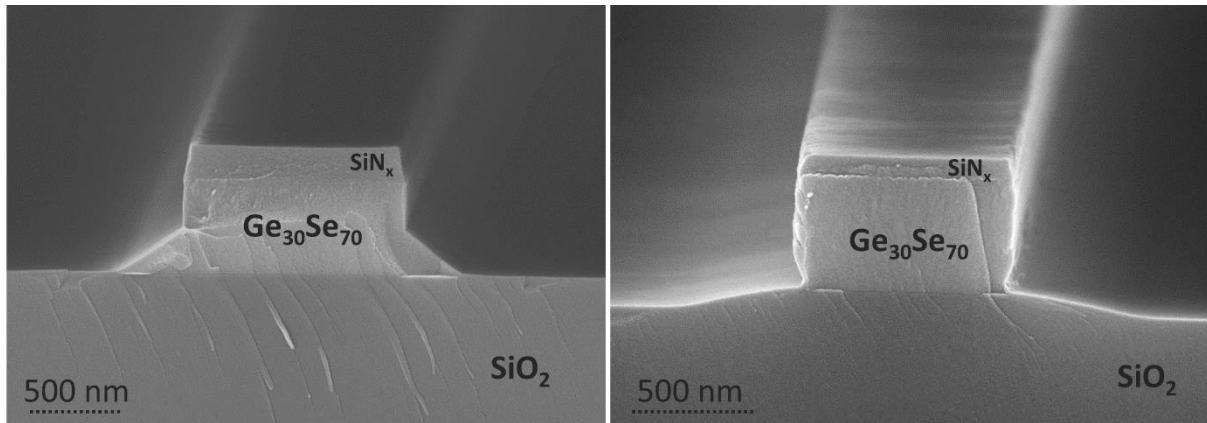


Figure 5-16: Images MEB de la section de guides d'onde gravés par IBE. Les guides ont été recouverts d'un dépôt Au/Pd pour évacuer les charges afin de permettre l'imagerie électronique. Sur la base de la vitesse de gravure déterminée pleine couche, le guide obtenu présente un évasement à sa base (image de gauche) démontrant une gravure partielle. Doubler le temps de gravure permet d'éliminer cet élargissement à la base mais provoque alors une augmentation de la rugosité des flancs (image de droite).

Le guide d'onde obtenu après un temps de gravure défini à l'aide de la vitesse de gravure pleine couche (soit $80 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) présente une gravure partielle du pied du guide **Figure 5-16**. Dans ce cas, loin des motifs, la couche mince de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ est bien gravée sur toute son épaisseur. En revanche, à proximité des motifs, un pied oblique de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ persiste le long des flancs de gravure. Cette morphologie est due à l'utilisation d'un procédé avec un angle d'incidence du faisceau d'ion de 35° sur des structures linéaires présentant un facteur de forme important et mises en rotation. En effet à proximité des motifs, le film de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ à graver est masqué par le guide d'onde durant la moitié du procédé.

Afin de réaliser une gravure complète des motifs et fabriquer des structures optiques avec des flancs de gravure verticaux, le temps de gravure a donc été multiplié par deux comme présenté sur l'image MEB de droite de la **Figure 5-16**. L'augmentation du temps de gravure permet de réaliser des guides de type ruban et réduit l'épaisseur de masque dur SiN_x restant. En revanche, ces guides d'onde présentent des flancs de gravure nettement plus rugueux que les structures partiellement gravées présentant un évasement à leur base. L'effet d'ombrage dû à la conjonction de l'angle d'incidence du faisceau d'ion et de la hauteur des motifs linéaires est toujours visible avec loin des motifs une gravure plus importante de la couche mince SiO_2 située sous le film de chalcogénure. Cette gravure de la couche de SiO_2 peut avoir provoqué une augmentation de la rugosité des flancs des guides d'onde.

Les guides d'onde évasés obtenus sont donc une solution pertinente pour limiter la rugosité des flancs de gravure et son impact sur les pertes de propagation. Ces structures optiques correspondent à un intermédiaire entre les guides d'onde type ruban et les guide d'onde en arête. La mesure des pertes de propagation dans ces guides d'ondes $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ gravé IBE est en cours afin de pouvoir confirmer le potentiel de cette voie de fabrication.

5.4. Conclusion de chapitre

Bien que les matériaux chalcogénures soient transparents dans le MIR et présentent une polarisabilité (voir **Chapitre 3** et **Chapitre 4**) bien supérieure à celle des matériaux utilisés actuellement en dispositifs intégrés tels que SiO_2 et SiN_x , il faut toutefois, pour les applications photoniques, que le matériau présente à la fois un indice de réfraction élevé mais aussi des pertes de propagation faibles. Ainsi pour être compétitifs, les guides d'onde en matériaux chalcogénures doivent présenter des pertes de propagation raisonnables.

Les simulations numériques par méthode des éléments finis de guides d'onde ruban en matériaux chalcogénures permettent de déterminer l'épaisseur des couches minces de chalcogénure à déposer puis la largeur des structures optiques à fabriquer. Par cette méthode, les dimensions de guides d'onde monomodes ont pu être déterminées. La variation de leurs dimensions qui est de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et de quelques centaines de nanomètres de largeurs permet également d'obtenir une dispersion de vitesse de groupe qui peut être normale, anormale ou proche de zéro. Ces dimensions sont à la fois à la portée du procédé de dépôt par co-pulvérisation utilisé et bien supérieures aux limites de résolution des lithographies électroniques e-beam et optiques DUV employées ici.

Les chalcogénures à base de germanium sont des matériaux sensibles chimiquement notamment à l'oxygène. L'oxydation de la surface des films chalcogénures non encapsulés est significative dès les premières heures d'exposition à l'air. Ce processus ralenti avec le temps : après quelques jours d'exposition à l'air, quelques semaines d'écart entre deux caractérisations de la surface n'induisent aucune évolution de la rugosité topographique. Néanmoins, l'oxydation peut être limitée en enchaînant les processus exposant le film chalcogénure à l'environnement (gravures et retraits de résine et/ou polymères de gravure) par un dépôt d'une couche de protection lorsque cette seconde étape ne peut pas être réalisée *in situ*.

La vitesse de gravure des chalcogénures à base de germanium est liée à la concentration en halogènes (fluore et chlore) introduits dans le mélange gazeux du plasma de gravure. Lorsque des espèces carbonées sont ajoutées, des polymères de gravure se forment et la vitesse de gravure est diminuée. La vitesse de gravure est proportionnelle au rapport de la quantité d'atomes d'halogènes et d'atomes de carbone ionisés dans le réacteur de gravure. Dans le cas du procédé à base de BCl_3 , la vitesse de gravure varie significativement en fonction de la composition du film chalcogénure. L'augmentation de la vitesse de gravure est liée à la hausse de la proportion de germanium dans la couche mince chalcogénure. Cette observation valide l'hypothèse d'une réactivité préférentielle des halogènes avec le germanium.

L'étude de la surface après gravure partielle de film en pleine plaque révèle des différences significatives de rugosité topographique en fonction du procédé de gravure utilisé. Les procédés BCl_3 et HBr se distinguent par une rugosité de surface bien inférieure aux procédés CF_4 et CH_2F_2 . Cette faible rugosité est comparable à celle du film de chalcogénure encapsulé SiN_x initial. Les flancs de gravure obtenus par gravure ionique réactive sont en revanche significativement plus rugueux (quelques dizaines de nm) que les surfaces gravées en pleine plaque. Toutefois, cette rugosité n'implique pas forcément des pertes de propagation élevées.

La caractérisation de guides d'onde réalisés par dépôt de films chalcogénures sur motifs de SiO_2 à fort facteur de forme révèle des pertes de propagation d'environ 3 dB.cm^{-1} malgré une importante rugosité topographique des flancs. Les guides d'onde encapsulés SiN_x réalisés par gravure réactive ionique RIE selon la voie de fabrication PTA présentent des valeurs de pertes de propagation à 1550 nm de l'ordre d'environ 3 dB.cm^{-1} également. Compte tenu de ces pertes de propagation raisonnables, les coefficients non-linéaires des matériaux chalcogénures intégrés dans ces guides d'onde ont pu être évalués par mesure hétérodyne de déphasage non-linéaire (voir **Chapitre 6**). Les rugosités physiques des guides d'onde chalcogénures ne semblent pas être le principal facteur à l'origine des pertes de

propagation dans le cas des guides d'onde fabriqué par gravure RIE. Les modifications chimiques à la surface des structures optiques chalcogénures provoquées par les procédés de fabrication et l'exposition à l'air présentent un impact majeur sur les pertes de propagation. Il ne faut pas négliger non plus l'impact des procédés de *stripping* de la résine de lithographie voire de nettoyage des polymères de gravure.

L'utilisation d'un procédé de gravure par faisceau d'ion IBE à processus de gravure uniquement physique permet d'obtenir des guides d'onde avec de faibles rugosités de flancs. La section des guides d'onde ainsi obtenus n'est pas parfaitement rectangulaire. Un évasement à la base des structures optiques est observé dû à un effet d'ombrage durant la gravure. Cette voie de fabrication permet d'obtenir des guides d'onde encapsulés prometteurs à valider en évaluant leurs pertes de propagation.

Plus l'indice de réfraction Kerr du matériau est élevé plus la puissance optique injectée et les distances de propagation dans le milieu non-linéaire nécessaires à l'obtention des effets non-linéaires seront faibles. Ainsi, le choix d'un matériau avec un indice de réfraction Kerr élevé permet d'envisager des structures guidantes tolérant des pertes de propagation linéiques plus élevées ce qui permettrait de réduire la contrainte sur ce paramètre. Le **Chapitre 6** montre que l'indice de réfraction non-linéaire Kerr est très dépendant de la composition des chalcogénures et fait le lien entre la non-linéarité et la structure amorphe dans ces composés.

- [1] Dantanarayana, H. G. *et al. Opt. Express* **4**, 1444 (2014).
- [2] Charrier, J. *et al. J. Appl. Phys.* **104**, 073110 (2008).
- [3] Li, J. *et al. Thin Solid Films* **545**, 462–465 (2013).
- [4] Zheng, J. *et al. Opt. Mater. Express* **8**, 1551 (2018).
- [5] Knotek, P. *et al. Mater. Chem. Phys.* **195**, 236-246 (2017).
- [6] Van Laere, F. *et al. J. Lightwave Technol.* **25**, 151-156 (2007).
- [7] Beasley, J. P. *et al. IEEE T. Electron. Dev.* **7**, 376-384 (1975).
- [8] Nazabal, V. *et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 990–1000 (2011).
- [9] Hu, J. *et al. Opt. Express* **15**, 2307-2314 (2007).
- [10] Vigreux, C. *et al. Opt. Mat. Express.* **4**, 1617-1631 (2014).
- [11] Du, Q. *et al. Opt. Lett.* **41**, 3090-3096 (2016).
- [12] Hu, J. *et al. Opt. Mater.* **30**, 1560–1566 (2008).
- [13] Brunco, D. P. *et al. ECS Transactions* **11**, 479-493 (2007).
- [14] Canvel, Y. *et al. J. Vac. Sci. Technol. A* **37**, 031302 (2019).
- [15] Oehrlein, G. S. *et al. J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 333 (1994).

6

Etude du lien entre propriétés optiques non-linéaires et structure de l'amorphe

Ce dernier chapitre s'articule en deux parties. Dans un premier temps, l'indice Kerr calculé pour tous les films minces chalcogénures de ce travail est présenté et discuté. Puis, des mesures hétérodynes de coefficient non-linéaire en guides d'onde pour certaines compositions seront utilisées comme références pour valider expérimentalement les tendances d'indice Kerr calculées. Enfin, la polarisabilité de deux composés modèles est étudiée par simulations de dynamique moléculaire AIMD pour approfondir le lien entre propriétés optiques et structure de l'amorphe dans les matériaux chalcogénures en particulier l'effet de l'incorporation d'antimoine.

6.1. Estimation de l'indice Kerr des films chalcogénures obtenus par co-pulvérisation

Le modèle de Sheik-Bahae^[1] permet d'estimer l'indice Kerr de nos matériaux en couches minces (voir **Partie 2.3.5**). Le **Tableau 6-1** montre ainsi les valeurs de n_2 calculées pour un film de SiN_x déposé par LPCVD (pour *low pressure chemical vapor deposition*) et d'une couche de SiO_2 thermique. Ce tableau contient pour chaque matériau à la fois une partie des données d'entrée pour le modèle de Sheik-Bahae telles que l'énergie de bande interdite et l'indice de réfraction linéaire à 1550 nm mais aussi deux valeurs de n_2 à deux longueurs d'onde. La première valeur d'indice Kerr est donnée à 1550 nm tandis que la seconde est proche du maximum de n_2 calculé à $0,534 \times E_g^{04}$ et dont la longueur d'onde correspondante est précisée entre parenthèses. L'indice Kerr est calculé pour chaque longueur d'onde par pas de 10 nm expliquant le léger décalage possible sur cette seconde valeur de n_2 .

Tableau 6-1: Estimation de l'indice Kerr n_2 de films de référence par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). *La valeur d'énergie de bande interdite utilisée dans le cas de la silice est une estimation basée sur la littérature^[2].

Nom d'échantillon	E_g^{04} (eV)	n $\lambda=1550\text{nm}$	n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)		
			$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{04}$	
SiN_x	4,85	1,98	0,20	0,80	(480 nm)
SiO_2	*9	1,45	0,03	0,04	(410 nm)

Les indices Kerr calculés par le modèle de Sheik-Bahae et reportés dans le **Tableau 6-1** pour le SiN_x et la silice sont similaires à ceux mesurés et rapportés dans la littérature^{[3][4]}. L'indice de réfraction non-linéaire du nitrure de silicium est d'environ un ordre de grandeur supérieur à celui de la silice. Les valeurs maximales de n_2 estimées par le modèle de Sheik-Bahae se situent à des longueurs d'onde correspondant au spectre visible. Ce maximum se décale vers des longueurs d'onde plus élevées lorsque l'énergie de bande interdite diminue. Les films chalcogénures étudiés dans le **Chapitre 3** et le **Chapitre 4** présentent à la fois une énergie de bande interdite plus faible et une bonne transparence à des longueurs d'onde supérieures à celles du spectre visible. Le maximum de n_2 de ces films chalcogénures est donc attendu dans la gamme du proche ou du moyen infrarouge.

6.1.1. Estimation de l'indice Kerr des films de chalcogénure à base de germanium

Le modèle de Sheik-Bahae permettant d'estimer le n_2 des matériaux à partir de l'énergie de bande interdite et de l'indice de réfraction linéaire, l'évolution de la valeur calculée en fonction de la composition découle directement de ces dernières propriétés optiques (voir **Partie 2.3.5.1**). Les propriétés optiques linéaires mesurées et non-linéaires estimées des films binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$ sont regroupées dans le **Tableau 6-2**. Ce tableau présente deux valeurs d'énergie de bande interdite :

- E_g^{Cl} correspondant à la valeur estimée à partir du modèle de Cody-Lorentz,
- et E_g^{04} utilisée pour le calcul de n_2 , énergie pour laquelle l'absorption atteint 10^4 cm^{-1} (voir **Partie 2.3.4**).

Tableau 6-2: Estimation de l'indice Kerr n_2 des films $Ge_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ et $Ge_{52}Te_{48}$ par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le Chapitre 2.

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{04} (eV)	n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)		
			n $\lambda=1550\text{nm}$	$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{04}$
$Ge_{40}S_{60}$	1,98	2,39	2,29	3,4	10,3 (970 nm)
$Ge_{38}S_{62}$	2,37	2,7	2,19	2,1	6,9 (860 nm)
$Ge_{36}S_{64}$	2,46	2,82	2,12	1,8	6,1 (820 nm)
$Ge_{37}Se_{63}$	1,64	1,88	2,55	10,0	22,1 (1240 nm)
$Ge_{34}Se_{66}$	2,05	2,13	2,42	5,4	14,5 (1090 nm)
$Ge_{33}Se_{67}$	2,19	2,35	2,37	3,4	10,2 (990 nm)
$Ge_{30}Se_{70}$	2,19	2,29	2,39	3,9	11,2 (1010 nm)
$Ge_{26}Se_{74}$	2,11	2,22	2,42	4,4	12,4 (1050 nm)
$Ge_{52}Te_{48}$	0,71	0,80	4,23	-112,9	256,2 (2910 nm)

Des études précédentes sur les verres $Ge_{1-x}S_x$ rapportent une valeur de n_2 pour $Ge_{40}S_{60}$ de $6,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 1550 nm en utilisant la formule de Sheik-Bahae, un indice de réfraction de 2,55 et une énergie de bande interdite de 1,85 eV^[5]. Ces travaux estiment également un maximum d'indice Kerr d'environ $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ vers 1250 nm pour ce même composé $Ge_{40}S_{60}$. Les variations entre ces résultats de la littérature et les estimations obtenues dans cette étude pour le film de $Ge_{40}S_{60}$ s'expliquent par les différences entre l'indice de réfraction et l'énergie de bande interdite mesurés dans chaque cas.

L'indice Kerr n_2 à 1550 nm et celui proche de $0,534 \times E_g^{04}$ diminuent lorsque la composition est proche du rapport stœchiométrique $GeCh_2$ comme observé pour l'indice de réfraction linéaire (voir Chapitre 3). L'indice de Kerr augmente en substituant le soufre par le sélénium ainsi que le sélénium par le tellure. L'estimation du maximum d'indice Kerr du composé $Ge_{52}Te_{48}$ présente une incertitude plus importante que pour les autres films chalcogénures. En effet, l'indice de réfraction est mesuré jusqu'à 1,7 μm puis extrapolé jusqu'à 3 μm . Toutefois, ce résultat met en évidence le potentiel des chalcogénures à base de tellure comparés aux autres chalcogénures pour l'optique non-linéaire dans le MIR.

À 1550 nm, l'absorption à deux photons du $Ge_{52}Te_{48}$ est non négligeable et la valeur de n_2 est négative. Compte tenu de son énergie de bande interdite évaluée à 1,88 eV, le n_2 du film de $Ge_{37}Se_{63}$ à 800 nm présente également une valeur négative (de $-14,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$). Cette valeur est en désaccord avec le $n_2 = 1,39 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ mesuré dans le verre $Ge_{38}Se_{62}$ à 800 nm et rapporté dans la littérature^[6]. Dans le cas du film de $Ge_{37}Se_{63}$, l'énergie de bande interdite est diminuée par la présence d'états électroniques supplémentaires dans la bande interdite causés probablement par la ségrégation de germanium introduisant une quantité élevée de liaisons Ge-Ge et donc de défauts électroniques (voir Partie 3.1.2). Ce composé $Ge_{37}Se_{63}$ se distingue également des autres films $Ge_{1-x}Se_x$ par des valeurs de n_2 plus élevées.

Le **Tableau 6-3** regroupe les estimations de n_2 pour les films ternaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Ch}_x$ avec deux éléments chalcogènes.

*Tableau 6-3: Estimation de l'indice Kerr n_2 des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$, $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ et $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le **Chapitre 2**.*

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{04} (eV)	n		n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	
			$\lambda=1550\text{nm}$	$\lambda=1550\text{nm}$	$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{04}$
$\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$	2,11	2,22	2,42	4,4	12,4	(1050 nm)
$\text{Ge}_{28}\text{S}_{15}\text{Se}_{57}$	2,15	2,35	2,33	3,6	10,6	(990 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{28}\text{Se}_{40}$	2,26	2,50	2,26	2,8	8,8	(930 nm)
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{37}\text{Se}_{30}$	2,30	2,57	2,24	2,5	8,1	(900 nm)
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$	2,03	2,43	2,27	3,2	9,8	(960 nm)
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	1,98	2,39	2,29	3,4	10,3	(970 nm)
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{52}\text{Te}_{13}$	1,53	2,01	2,32	8,0	20,0	(1160 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{Te}_{18}$	1,47	1,91	2,36	10,5	23,9	(1220 nm)
$\text{Ge}_{26}\text{S}_{39}\text{Te}_{35}$	1,39	1,67	2,51	22,3	36,3	(1390 nm)
$\text{Ge}_{24}\text{S}_{36}\text{Te}_{40}$	1,34	1,53	2,65	45,4	46,3	(1520 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	2,19	2,29	2,39	3,9	11,2	(1010 nm)
$\text{Ge}_{34}\text{Se}_{60}\text{Te}_6$	1,71	2,01	2,48	7,2	17,7	(1160 nm)
$\text{Ge}_{37}\text{Se}_{50}\text{Te}_{13}$	1,46	1,73	2,67	15,4	28,0	(1350 nm)
$\text{Ge}_{40}\text{Se}_{39}\text{Te}_{21}$	1,26	1,47	2,92	44,6	45,3	(1580 nm)
$\text{Ge}_{43}\text{Se}_{29}\text{Te}_{28}$	1,12	1,23	3,21	20	78,1	(1890 nm)

Comme dans le cas des films binaires présentés précédemment, l'évolution des valeurs de n_2 en fonction de la composition est corrélée aux variations des indices de réfraction linéaires. Ainsi, les films ternaires $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$ présentent des valeurs d'indice Kerr entre celles des composés binaires $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$. Des études récentes rapportent que n_2 diminue dans les composés $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{S}_x$ avec l'augmentation de la proportion de soufre^[7]. Cette évolution de l'indice Kerr avec la substitution du soufre par le sélénium n'apparaît pas dans les résultats du **Tableau 6-3** compte tenu dans notre cas de la différence importante de rapport stœchiométrique Ge/Ch entre les binaires $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$. De manière similaire, l'effet de la substitution du soufre par le sélénium n'apparaît pas sur l'évolution de l'indice de réfraction linéaire comme observé précédemment (voir **Chapitre 3**).

Dans les films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$ et $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$, l'augmentation de la proportion de tellure provoque une augmentation du n_2 des films. Le tellure très polarisable exalte l'indice de réfraction linéaire comme observé précédemment (voir **Chapitre 3**) mais aussi sa composante non-linéaire du 3^{ème} ordre. Toutefois, pour les applications à 1550 nm, un maximum de n_2 estimé à 1580 nm de $4,53 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ apparaît pour les films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ avec le composé $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{39}\text{Te}_{21}$. Ce résultat corrobore le choix d'un ajout modéré de tellure précédemment évoqué afin de limiter la baisse de la température de stabilité de la phase amorphe causée par l'incorporation de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ (voir **Chapitre 3**).

Le **Tableau 6-4** regroupe les valeurs de n_2 pour quatre films quaternaires $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$.

Tableau 6-4: Estimation de l'indice Kerr des films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$ par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le **Chapitre 2**.

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{O4} (eV)	n		n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	
			$\lambda=1550\text{nm}$	$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{\text{O4}}$	
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{24}\text{Se}_{40}$	2,22	2,46	2,28	3,0	9,2	(940 nm)
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{22}\text{Se}_{37}\text{Te}_8$	1,80	2,16	2,34	5,4	14,7	(1080 nm)
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{50}\text{Se}_{12}$	2,03	2,43	2,27	3,2	9,8	(960 nm)
$\text{Ge}_{34}\text{S}_{45}\text{Se}_{11}\text{Te}_{10}$	1,58	2,07	2,31	7,0	18,0	(1120 nm)

L'incorporation de tellure dans les films $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x$ induit une hausse de l'indice Kerr. Dans les couches minces $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x}\text{Te}_x$, $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x$ et $[\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}]_x\text{Te}_y$, la présence de tellure exalte la polarisabilité et augmente à la fois les indices de réfraction linéaire et non-linéaire. Compte tenu de la polarisabilité élevée de l'antimoine (voir **Chapitre 4**), comme pour le Te, l'incorporation de Sb dans les chalcogénures à base de germanium est attendue augmenter significativement l'indice Kerr.

6.1.2. Impact de l'ajout d'antimoine sur le n_2 des films de chalcogénure à base de germanium

Le **Tableau 6-5** regroupe l'indice Kerr n_2 à 1550 nm et celui pour l'énergie d'environ $0,534 \times E_g^{\text{O4}}$ déterminés sur les films obtenus par ajout d'antimoine dans les binaires $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$ et $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et dans le ternaire $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x$.

Tableau 6-5: Estimation de l'indice Kerr des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$, $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ et $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x\text{Sb}_y$ par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le **Chapitre 2**.

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{O4} (eV)	n		n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	
			$\lambda=1550\text{nm}$	$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{\text{O4}}$	
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$	2,46	2,82	2,12	1,8	6,1	(820 nm)
$\text{Ge}_{31}\text{Sb}_{15}\text{S}_{54}$	1,61	1,94	2,53	8,4	19,7	(1200 nm)
$\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{S}_{51}$	1,46	1,76	2,67	13,8	26,2	(1320 nm)
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{25}\text{S}_{48}$	1,34	1,61	2,79	25,6	34,4	(1450 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	2,19	2,29	2,39	3,9	11,2	(1010 nm)
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$	1,54	1,77	2,77	12,3	23,8	(1320 nm)
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{16}\text{Se}_{59}$	1,40	1,65	2,83	19,8	30,4	(1410 nm)
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{22}\text{Se}_{55}$	1,27	1,44	3,03	43,5	46,4	(1620 nm)
$\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{27}\text{Se}_{51}$	1,13	1,30	3,19	32,5	63,9	(1790 nm)
$\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$	1,03	1,20	3,30	12,1	81,3	(1930 nm)
$\text{Ge}_{34}\text{S}_{37}\text{Se}_{29}$	2,30	2,57	2,24	2,3	7,4	(880 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{11}\text{S}_{33}\text{Se}_{26}$	1,79	2,02	2,53	6,7	16,8	(1150 nm)
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{16}\text{S}_{31}\text{Se}_{25}$	1,59	1,82	2,67	10,8	22,6	(1270 nm)
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{22}\text{S}_{29}\text{Se}_{23}$	1,46	1,61	2,83	25,1	33,7	(1450 nm)
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{27}\text{S}_{28}\text{Se}_{21}$	1,37	1,42	2,96	46,2	51,7	(1640 nm)

À proportion d'antimoine égale, la valeur du maximum de n_2 augmente en substituant le soufre par le sélénium. Les films GeSb_xSe_y présentent des n_2 à 1550 nm en moyenne plus élevés que les composés soufrés en accord avec les valeurs mesurées et rapportées pour des films de $\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$, $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ et $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_6\text{Se}_{66}$ notamment dans la gamme 1000 à 1600 nm^[8]. En outre, des études précédentes rapportent que le n_2 à 1550, 2000 et 2500 nm de verres massifs $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ présente un minimum pour les composés stœchiométriques de la ligne pseudo-binaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ ^[9] comme observé pour l'indice de réfraction linéaire (voir **Chapitre 4**). Pour les films $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{27}\text{Se}_{51}$ et $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ avec un indice de réfraction linéaire le plus élevé, l'absorption à deux photons devient non négligeable et le n_2 diminue rapidement car l'énergie de bande interdite de ces films devient inférieure à $2 \times 0,8$ eV (correspondant à 2 fois l'énergie de la longueur d'onde télécom de 1550 nm). Bien que les indices Kerr estimés à 1550 nm pour les films $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ et $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ soient équivalents (respectivement $1,23 \cdot 10^{-17}$ et $1,21 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$), ce second composé présente à cette longueur d'onde une absorption à deux photons plus élevée ce qui diminue son intérêt pour les applications télécom. En revanche, à plus grande longueur d'onde que 1550 nm, l'absorption à deux photons diminue pour ces 2 films. En outre, le n_2 du film de $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ diminue tandis que celui du composé $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ augmente jusqu'à atteindre son maximum à environ 1930 nm : sans considérer sa stabilité thermique plus faible, le film de $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{49}$ semble plus intéressant que celui de $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ pour des applications non-linéaires à des longueurs d'onde supérieures à 1550 nm.

Des valeurs de n_2 de $9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 1580 nm^[10] et $3,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 1550 nm^[11] dans des guides d'onde ruban en $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ ont été mesurées. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs estimées dans les films $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ($1,8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 1550 nm pour le film $\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$) et donc plus basses que les n_2 des films $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ (avec un minimum de $8,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 1550 nm pour le film $\text{Ge}_{31}\text{Sb}_{15}\text{S}_{54}$) de cette thèse. Ce résultat peut s'expliquer partiellement par la quantité plus faible de Sb (7 %at) dans les films rapportés que dans les composés $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ déposés (entre 15 et 25 %at de Sb). Pour cette composition $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$, un maximum de n_2 de $4,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ est mesuré à 1200 nm^[12]. Des études précédentes dans les verres $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ montrent que le n_2 calculé par le modèle de Sheik-Bahae pour $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ à 800 nm ($-2,672 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$) est d'environ un ordre de grandeur inférieur au n_2 mesuré par la technique de Z-scan ($-3,021 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)^[13]. Cette première valeur estimée est proche du n_2 calculé ici pour le film de $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{Se}_{61}$ ($-21,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 800 nm). Il a été rapporté que seul des valeurs de n_2 positives sont observées dans la gamme de transparence des verres de chalcogénure^{[14][15]}. Toutefois, à 800 nm dans ces composés $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$, l'absorption à deux photons devenant non-nulle, les états électroniques dans la bande interdite sont à l'origine d'une absorption non-négligeable. À noter que d'après le modèle de Sheik-Bahae l'indice Kerr n_2 diminue rapidement en fonction de la longueur d'onde pour une énergie inférieure à $0,543 \times E_g^{\text{opt}}$ (voir **Partie 2.3.5.1**). La différence entre les valeurs estimées par le modèle de Sheik-Bahae et celles mesurées par Z-scan peut être due aux incertitudes sur ces deux méthodes. Ces incertitudes peuvent également être à l'origine de la différence entre ces résultats et le n_2 mesuré par Z-scan dans le verre $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{59}$ ($1,39 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 800 nm) dans d'autres travaux^[6]. À 1550 nm (0,8 eV), les films chalcogénures déposés par co-pulvérisation avec une énergie de bande interdite inférieure à 1,6 eV présentent une TPA non-négligeable et pour certains des valeurs négatives de n_2 .

Les variations de n_2 en fonction de la composition suivent les évolutions de l'indice de réfraction linéaire (voir **Figure 6-12**) liées aux modifications de la structure amorphe décrites dans le **Chapitre 4**. Ainsi, l'incorporation d'antimoine augmente l'indice Kerr en accord avec la littérature^[6]. Des études précédentes indiquent également un rôle majeur des liaisons Ge-Ge et Sb-Sb sur le n_2 compte tenu de la réduction de l'énergie de bande interdite optique provoquée par la formation d'états électroniques dans la bande interdite^[13]. Avec l'incorporation d'antimoine dans le binaire $\text{Ge}_{38}\text{S}_{64}$ (ou $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$), l'augmentation de n_2 est également corrélée au remplacement des liaisons hétéropolaires Ge-S (ou Ge-Se) par les liaisons Sb-S (ou Sb-Se) plus polarisables^{[16][17]}.

L'ajout d'antimoine et de tellure séparément exalte la polarisabilité linéaire et non-linéaire des chalcogénures à base de germanium. Le **Tableau 6-6** montre l'impact de l'incorporation de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ sur les indices optiques de ces mêmes composés $\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x$.

Tableau 6-6: Estimation de l'indice Kerr des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$, $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ et $[\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_y$, par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le **Chapitre 2**.

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{04} (eV)	n $\lambda=1550\text{nm}$		n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$) $0,534 \times E_g^{04}$	
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$	2,37	2,70	2,19	2,1	6,9	(860 nm)
$\text{Ge}_{34}\text{Sb}_7\text{S}_{56}\text{Te}_3$	1,86	2,20	2,36	4,8	13,4	(1060 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{10}\text{S}_{54}\text{Te}_4$	1,77	2,09	2,41	6,0	15,8	(1110 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{12}\text{S}_{53}\text{Te}_5$	1,66	1,99	2,48	7,6	18,4	(1170 nm)
$\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{14}\text{S}_{51}\text{Te}_6$	1,57	1,87	2,55	10,2	22,4	(1240 nm)
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$	2,19	2,35	2,37	3,4	10,2	(990 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_6\text{Se}_{62}\text{Te}_2$	1,76	2,01	2,54	6,8	16,8	(1160 nm)
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_9\text{Se}_{60}\text{Te}_3$	1,68	1,93	2,63	7,8	18,3	(1200 nm)
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{57}\text{Te}_4$	1,57	1,81	2,74	10,6	21,9	(1280 nm)
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{54}\text{Te}_6$	1,47	1,71	2,84	14,7	25,9	(1360 nm)
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{34}\text{Se}_{31}$	2,29	2,56	2,26	2,5	8,0	(910 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_5\text{S}_{34}\text{Se}_{27}\text{Te}_2$	1,99	2,27	2,37	4,1	11,7	(1020 nm)
$\text{Ge}_{31}\text{Sb}_7\text{S}_{33}\text{Se}_{26}\text{Te}_3$	1,86	2,15	2,43	5,2	14,0	(1080 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{32}\text{Se}_{24}\text{Te}_4$	1,73	2,02	2,49	6,8	17,1	(1150 nm)
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{32}\text{Se}_{23}\text{Te}_5$	1,63	1,90	2,57	9,0	20,5	(1220 nm)
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{14}\text{S}_{32}\text{Se}_{21}\text{Te}_6$	1,54	1,79	2,65	12,2	24,5	(1300 nm)

Comme pour l'indice de réfraction linéaire (voir **Chapitre 4**), les valeurs de n_2 des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$, $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ et $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_y$ sont respectivement très proches de celles des couches minces $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}\text{Sb}_x$, $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}\text{Sb}_x$ et $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x\text{Sb}_y$ pour une teneur en antimoine semblable. La quantité de tellure incorporée par l'ajout de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ est trop faible pour induire des variations de n_2 significatives comparées à celles causées par l'ajout de Sb seul. L'augmentation d'indice Kerr observée en fonction de la composition des films $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$, $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x}[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_x$ et $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x[\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}]_y$ est semblable à celle décrite précédemment pour l'incorporation de Sb dans les binaires $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ et $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ et dans le ternaire $[\text{Ge}_{37}\text{S}_{63}]_{1-x}[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_x$. L'ajout de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ dans ces matériaux ne présente donc pas de différence notable au niveau des propriétés optiques comparé à l'ajout de Sb pur néanmoins la co-pulvérisation du composé $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ permet d'atteindre des proportions en antimoine plus faibles que l'utilisation de la cible de Sb pur.

Le **Tableau 6-7** regroupe les n_2 estimés pour les films réalisés par co-pulvérisation des composés Sb et $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ très polarisables et du binaire $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$.

Tableau 6-7: Estimation de l'indice Kerr des films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le **Chapitre 2**.

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{04} (eV)	n $\lambda=1550\text{nm}$	n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)		
				$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{04}$	
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{52}\text{Te}_5$	1,29	1,54	2,94	36,1	37,2	(1510 nm)
$\text{Ge}_{31}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{42}\text{Te}_{12}$	1,17	1,36	3,14	34,7	63,2	(1780 nm)
$\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{33}\text{Te}_{18}$	1,07	1,22	3,38	-2,6	91,7	(2010 nm)
$\text{Ge}_{37}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{24}\text{Te}_{24}$	0,95	1,12	3,60	-14,3	92,3	(2080 nm)
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{49}\text{Te}_5$	1,26	1,44	3,09	41,6	51,0	(1680 nm)
$\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{40}\text{Te}_{11}$	1,15	1,30	3,28	30,9	60,3	(1790 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{32}\text{Te}_{16}$	1,02	1,18	3,48	5,1	77,6	(1970 nm)
$\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{23}\text{Te}_{23}$	0,93	1,09	3,70	-27,1	99,0	(2140 nm)
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{46}\text{Te}_4$	1,19	1,35	3,22	36,9	53,9	(1730 nm)
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{38}\text{Te}_{10}$	1,09	1,24	3,39	20,0	68,6	(1880 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{30}\text{Te}_{15}$	0,97	1,13	3,60	-10,6	89,2	(2060 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{22}\text{Te}_{21}$	0,92	1,06	3,80	-36,7	103,4	(2190 nm)

À proportion de Sb identique, la substitution de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ par $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ très polarisable induit l'augmentation de la valeur maximale de n_2 . Une hausse de la teneur en $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ comme en Sb sont à l'origine d'une augmentation significative de l'indice Kerr du film. Les liaisons Sb-Ch, Sb-Sb, Te-Ch et Te-X (avec Ch un élément chalcogène et X un élément parmi le Ge et le Sb) très polarisables et mises en évidence dans le **Chapitre 4** exaltent à la fois les composantes linéaires et non-linéaires de l'indice de réfraction du film mince de chalcogénure. Pour ces films $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$, l'indice Kerr à 1550 nm décroît avec l'augmentation du rapport $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}/\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ tandis que sa valeur maximale augmente ainsi que la longueur d'onde correspondante. Ceci est le résultat d'une diminution progressive de l'énergie de bande interdite du matériau avec l'ajout de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$. Ces composés $[\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}]_{1-x-y}[\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}]_x\text{Sb}_y$ sont donc bien adaptés à des applications en optique non-linéaire mais à des longueurs d'onde supérieures à 1550 nm.

6.1.3. Influence de l'incorporation d'azote sur le n_2 des films de chalcogénure

Les valeurs d'indices Kerr estimés pour les films comportant de l'azote sont regroupées dans le **Tableau 6-8**.

Tableau 6-8: Estimation de l'indice Kerr des films chalcogénures déposés par co-pulvérisation en condition réactive par le modèle de Sheik-Bahae à partir des constantes optiques linéaires déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2). Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le Chapitre 2.

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{04} (eV)	n $\lambda=1550\text{nm}$	n_2 ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)		
				$\lambda=1550\text{nm}$	$0,534 \times E_g^{04}$	
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$	2,37	2,70	2,19	2,1	6,9	(860 nm)
$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}\text{N}$	2,85	3,10	2,11	1,2	4,3	(750 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{10}\text{S}_{54}\text{Te}_4$	1,77	2,09	2,41	6,0	15,8	(1110 nm)
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{10}\text{S}_{54}\text{Te}_4\text{N}$	1,89	2,28	2,32	4,2	12,1	(1020 nm)
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$	2,19	2,35	2,37	3,4	10,2	(990 nm)
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}\text{N}$	2,20	2,37	2,35	3,3	10,0	(980 nm)
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_9\text{Se}_{60}\text{Te}_3$	1,68	1,93	2,63	7,8	18,3	(1200 nm)
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_9\text{Se}_{60}\text{Te}_3\text{N}$	1,85	2,03	2,52	6,4	16,3	(1140 nm)
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{34}\text{Se}_{31}$	2,29	2,56	2,26	2,5	8,0	(910 nm)
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{34}\text{Se}_{31}\text{N}$	2,48	2,71	2,20	2,0	6,7	(860 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{32}\text{Se}_{24}\text{Te}_4$	1,73	2,02	2,49	6,8	17,1	(1150 nm)
$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{32}\text{Se}_{24}\text{Te}_4\text{N}$	1,89	2,22	2,37	4,6	12,9	(1050 nm)

L'ajout d'azote moins polarisable que les atomes de Ge, Sb, S, Se et Te provoque la diminution des indices de réfraction linéaire et non-linéaire ainsi que l'augmentation de l'énergie de bande interdite. Toutefois, l'incorporation d'azote permet d'augmenter la température de cristallisation des composés $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ (voir le cas du film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ présenté dans la **Partie 6.2.1.1**). L'impact de la co-pulvérisation réactive via un plasma Ar/N_2 sur l'indice de réfraction et l'énergie de bande interdite varie entre les composés $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ bien que les conditions de dépôt utilisées (notamment le débit d'azote introduit dans le flux d'Ar de pulvérisation) soient semblables (voir **Chapitre 2**). Cette variation d'indice de réfraction et d'énergie de bande interdite inconstante d'un composé à un autre est due en partie à une quantité d'azote incorporée qui diffère selon la composition du film déposé. Les différences d'indices de réfraction et d'énergies de bande interdite sont notamment très faibles entre le film de composition stœchiométrique $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ et son équivalent avec azote $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}\text{N}$. À l'inverse, les différences d'indices de réfraction et d'énergies de bande interdite sont importantes entre les films $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ et $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}\text{N}$ ainsi que ceux $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_9\text{Se}_{60}\text{Te}_3$ et $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_9\text{Se}_{60}\text{Te}_3\text{N}$. Cette observation peut indiquer une réduction de la quantité de liaisons Ge-Ge, Sb-Sb et Ge-Sb présentes majoritairement dans les composés pauvres en élément chalcogène lors de l'incorporation d'azote. Ce résultat peut aussi être causé par une compensation de la diminution de la quantité de liaisons Ge-Ge, Sb-Sb et Ge-Sb par une diminution également de la quantité de liaisons Se-Se et/ou S-S.

De précédentes études montrent une bonne corrélation entre les mesures expérimentales de n_2 et les calculs effectués en utilisant la formule de Miller^[18]. La règle de Miller peut être appliquée à la grande quantité d'échantillons d'indices de réfraction et énergies de bande interdite variés réalisés dans cette thèse afin de corroborer les résultats obtenus par le modèle de Sheik-Bahae avec une bonne statistique.

6.1.4. Estimations de n_2 par la formule de Miller

Le graphique de la **Figure 6-1** présente les valeurs d'indice Kerr en fonction de l'énergie de la bande interdite pour tous les films chalcogénures étudiés estimés à la fois par le modèle de Sheik-Bahae et par la formule de Miller.

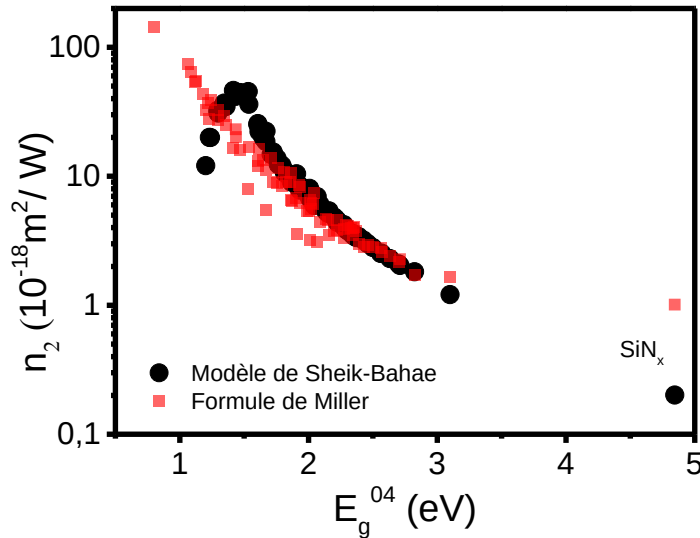


Figure 6-1: Valeurs d'indice Kerr à 1550 nm des films chalcogénures en fonction de leur énergie de bande interdite déterminées à partir du modèle de Sheik-Bahae (points noirs) et de la formule de Miller (carrés rouges). Les résultats pour une valeur d'énergie de bande interdite E_g^{04} de 4,85 eV correspondent aux n_2 calculés pour un film de SiN_x utilisé comme référence.

Sur la **Figure 6-1**, le tracé du n_2 à 1550 nm en fonction de l'énergie de bande interdite E_g^{04} limite la dispersion des valeurs estimées par le modèle de Sheik-Bahae pour les films de chalcogénure. En effet, l'énergie de bande interdite E_g^{04} est un paramètre ayant un impact fort sur le n_2 dans le modèle de Sheik-Bahae. Ceci n'est pas le cas pour les résultats obtenus à l'aide de la formule de Miller qui sont basés uniquement sur les valeurs de l'indice de réfraction linéaire (voir **Partie 2.3.5**). Ce graphique met également en évidence les matériaux présentant une énergie de bande interdite E_g^{04} donnant les n_2 les plus élevés à 1550 nm (0,8 eV) calculés par la formule de Sheik-Bahae. Ainsi, les films avec une énergie de bande interdite proche de 1,47 eV présentent un n_2 estimé à 1550 nm plus élevé. En revanche, l'indice Kerr des composés dont l'énergie de bande interdite E_g^{04} est inférieure à 1,47 eV chute rapidement avec la baisse de l'énergie de bande interdite E_g^{04} tandis que leur absorption à deux photons augmente. Pour les compositions avec les énergies de bande interdite E_g^{04} les plus faibles, l'échelle logarithmique sur la **Figure 6-1** ne permet pas de présenter les valeurs négatives calculées par le modèle de Sheik-Bahae. En revanche, contrairement au modèle de Sheik-Bahae, la formule de Miller montre une augmentation continue de l'indice Kerr avec la baisse de l'énergie de bande interdite même dans le cas des valeurs de E_g^{04} les plus faibles et en dessous de 1,47 eV.

Les valeurs de n_2 estimés à 1550 nm par le modèle de Sheik-Bahae et la formule de Miller sont en bon accord pour une énergie de bande interdite située entre 2 et 2,8 eV. En revanche, la règle de Miller mène à une surestimation de l'indice Kerr des composés ayant une énergie de bande interdite la plus élevée comme visible sur la **Figure 6-1** pour le film de SiN_x de référence. La formule de Miller ne prend pas en compte l'impact sur le n_2 de l'énergie de bande interdite comme cela a été mis en évidence dans des études expérimentales^{[13][17][19][20]}. Cette limite du modèle de Miller est à l'origine de la divergence des résultats du modèle de Sheik-Bahae lorsque l'énergie de bande interdite du matériau devient inférieure à 2 fois l'énergie de la longueur d'onde considérée soit en dessous de 1,6 eV sur la **Figure 6-1**. De manière générale, le modèle de Sheik-Bahae et la formule de Miller sont donc équivalents pour une énergie de bande interdite du matériau E_g^{04} comprise entre $E_g^{04}/0,3$ et $E_g^{04}/0,4$. Des études précédentes rapportent une meilleure justesse de la formule de Miller comparé au modèle

de Sheik-Bahae pour des matériaux dont l'énergie de bande interdite est inférieure à $E_g/0,4$ ^[18]. Dans notre cas, cette différence est atténuée pour les valeurs estimées par le modèle de Sheik-Bahae compte tenu de l'utilisation de E_g^{04} comme énergie de bande interdite qui surévalue l'énergie de bande interdite réelle du matériau (voir **Partie 2.3.4**).

Afin d'approfondir l'origine des grandes variations d'indice Kerr selon la composition de nos films de chalcogénure, nous allons dans la suite nous focaliser sur l'étude de 3 composés modèles. Ceux-ci sont basés sur un premier composé qui est le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ choisi pour son compromis entre polarisabilité élevée et bonne stabilité de la phase amorphe. Le second composé est le ternaire $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ correspondant à l'incorporation d'antimoine très polarisable dans le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. Enfin, le troisième composé est le film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ dans lequel l'ajout d'azote permet d'augmenter la stabilité thermique de la phase amorphe du $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ néanmoins au détriment de la polarisabilité.

6.2. Etude de trois matériaux chalcogénures modèles : $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$

Nous allons tout d'abord présenter les constantes optiques linéaires ainsi que l'estimation de l'indice Kerr des films minces des trois matériaux modèles $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$. Ensuite, nous démontrerons une mesure expérimentale de leur coefficient non-linéaire γ en guide d'onde. Enfin, la structure amorphe de ces films sera étudiée par plusieurs méthodes de caractérisation de l'ordre atomique local telles que les spectroscopies Raman, FTIR et d'absorption de rayons X (XAS). Les descriptions robustes des structures obtenues par ces caractérisations sont utilisées pour valider des simulations de dynamique moléculaire afin de mettre en évidence le lien entre la polarisabilité et l'organisation de la matière dans ces chalcogénures amorphes.

6.2.1. Propriétés optiques linéaires et non-linéaires des films minces $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ déposés par pulvérisation cathodique

L'ajout d'antimoine et d'azote dans le binaire $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ par co-pulvérisation en condition réactive permet d'obtenir trois films amorphes aux propriétés optiques très différentes.

6.2.1.1. Propriétés optiques linéaires et estimation des indices Kerr des films $\text{GeSe}(\text{Sb})(\text{N})$ à partir de la modélisation de mesures d'ellipsométrie spectroscopique

La **Figure 6-2** présente les évolutions de l'indice de réfraction et de l'absorption (tracé de $\text{Tauc } \sqrt{\alpha} \cdot E = f(E)$) en fonction de l'énergie pour les trois films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ déterminées à partir des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. L'introduction de Sb dans le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ avec le film $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ s'accompagne d'une 'augmentation significative de l'indice de réfraction et d'un décalage de l'absorption vers les basses énergies (voir courbe $\sqrt{\alpha} \cdot E = f(E)$ de la **Figure 6-2**) ce qui est en accord avec les observations du **Chapitre 4** concernant l'ajout d'antimoine dans le binaire $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. L'incorporation réactive d'azote pour former le film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ permet d'obtenir un composé présentant un indice de réfraction et une énergie de bande interdite intermédiaire entre ceux des films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$. L'indice de réfraction comme l'énergie de bande interdite du film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ sont plus proches des propriétés optiques du binaire $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ que de celles du ternaire $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$. L'azote est incorporé en quantité non négligeable (de l'ordre de 10 %at^[21]) dans le composé $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et s'accompagne d'une diminution importante de l'indice de réfraction (de 2,92 à 2,58 à 1550 nm) ainsi que d'une augmentation conséquente de l'énergie de bande interdite (de 1,38 à 1,84 eV) pour une proportion de germanium, d'antimoine et de sélénium constante (voir **Chapitre 2**).

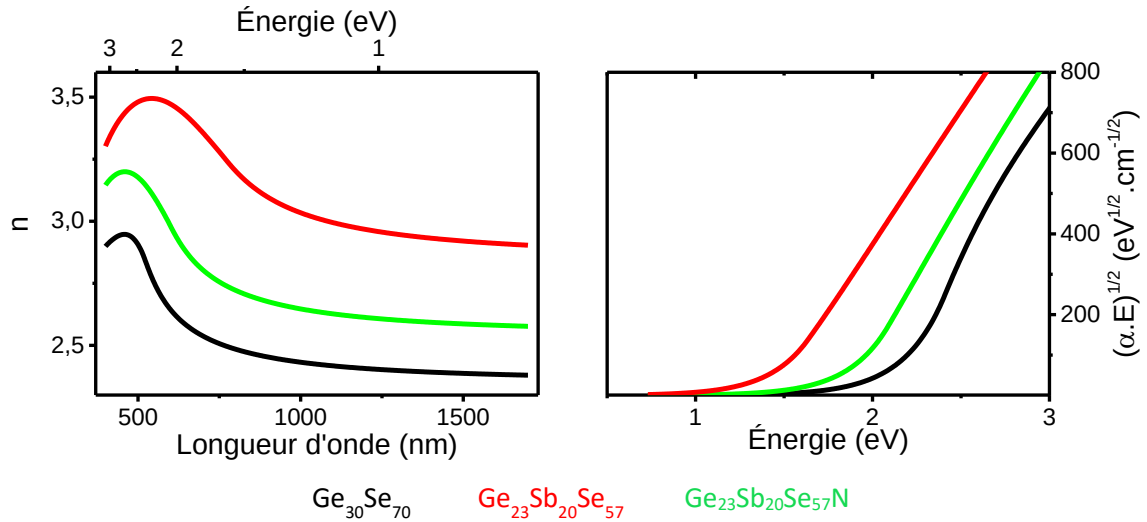


Figure 6-2: Indice de réfraction et tracés de Tauc de l'absorption des films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ déposés par co-pulvérisation et déterminés à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

L'augmentation (respectivement la diminution) de l'indice de réfraction et la diminution (respectivement l'augmentation) de l'énergie de bande interdite entre les films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ (respectivement les films $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$) sont à l'origine d'une augmentation (respectivement diminution) de la valeur de n_2 estimée par le modèle de Sheik-Bahae de même qu'en utilisant la formule de Miller (voir Figure 6-3).

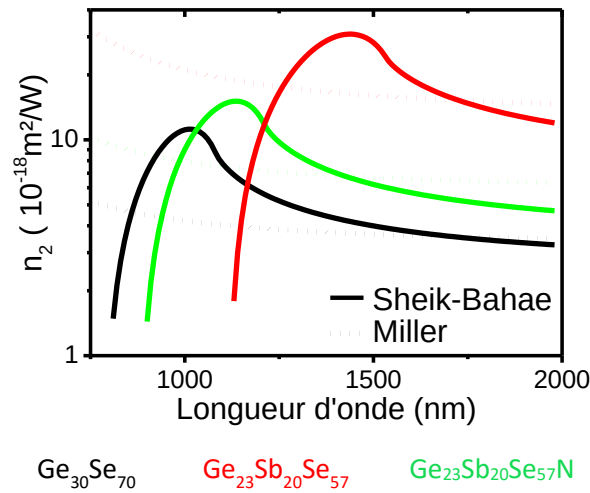


Figure 6-3: Estimations de l'indice Kerr des films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ déterminés par deux méthodes analytiques à partir des données d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

Sur la Figure 6-3, les courbes de n_2 en fonction de la longueur d'onde obtenues à partir des deux méthodes ne se croisent pas aux mêmes longueurs d'onde pour les trois matériaux étudiés. Cette différence ne s'explique pas non plus par les limites du modèle de Miller lorsque l'on s'approche de la bande interdite du matériau et celle-ci n'est pas proportionnelle à la différence d'énergie de bande interdite entre ces trois matériaux. Ce résultat peut être lié à l'évolution de la structure de l'amorphe entre ces 3 matériaux. En particulier, la concentration en liaisons homopolaires (Ge-Ge, Sb-Sb, Se-Se) ou liaisons de défaut (Ge-Sb) peut varier de manière significative entre ces trois matériaux ce qui peut être à l'origine de la présence d'un grand nombre d'états électroniques dans et en bord de la bande interdite du matériau induisant une modification particulière de la densité d'états électroniques du matériau et donc de son comportement électronique^[22].

Avec l'incorporation d'azote, la température de début de modifications structurales du film amorphe $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ augmente d'environ 350-400 à plus de 450 °C^[21] qui est une température au-delà du budget thermique de fabrication en technologie CMOS. La température de cristallisation du composé $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ (environ 475 °C) est plus élevée que celle du film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ (environ 400 °C). L'ajout d'azote permet donc d'augmenter la stabilité thermique de la phase amorphe mais en contrepartie diminue la polarisabilité du matériau. Cette observation est compatible avec une diminution de la proportion des liaisons homopolaires dans le composé dopé N ainsi qu'avec l'augmentation du nombre de coordination atomique moyen par l'incorporation d'un élément covalent comme l'azote à l'origine d'une augmentation de la rigidité de la structure de l'amorphe.

Cet impact de l'incorporation d'antimoine et d'azote dans le composé $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ sur l'indice Kerr a été vérifié expérimentalement.

6.2.1.2. Mesure hétérodyne de coefficient non-linéaire de guides d'onde réalisé à partir de films minces de chalcogénure déposés par pulvérisation cathodique

Plusieurs méthodes expérimentales permettant d'obtenir une mesure de l'indice Kerr d'un matériau sont utilisées pour caractériser des chalcogénures dans la littérature. Nous pouvons tout d'abord évoquer brièvement ici le mélange à 4 ondes dégénéré (DFWM pour *degenerate four wave mixing*). Il s'agit d'une technique d'étude des propriétés optiques non-linéaires permettant de déduire la susceptibilité du 3^{ème} ordre^[23]. Cette technique consiste à analyser le signal modifié par l'effet Kerr de mélange à 4 ondes suite à la propagation de plusieurs ondes dans un milieu non-linéaire massif ou dans une couche mince. Elle nécessite un accord de phase entre les ondes mais aussi des distances de propagations significatives peu compatibles avec une étude en guides d'onde.

La méthode Z-scan est une autre technique de mesure permettant à la fois d'obtenir le signe et l'amplitude de l'indice de réfraction non-linéaire couramment utilisée dans la littérature compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre et d'interprétation^[24]. Cependant, la méthode Z-scan aisément utilisable pour la mesure d'échantillons massifs est bien plus complexe à appliquer dans le cas de couches minces. La technique dite de D-scan (pour *Dispersive Scan*) est une transposition de la méthode Z-scan dans le domaine temporel. Elle consiste à étudier l'élargissement spectral d'une impulsion en variant le coefficient de dispersion de ce signal^[10]. La méthode du D-scan permet de déduire le coefficient non-linéaire de guides d'onde présentant à la fois des pertes linéiques importantes et une absorption à deux photons non négligeable.

Enfin, l'analyse de la forme du faisceau après propagation dans un guide planaire est une troisième méthode permettant d'estimer l'indice Kerr via la technique BSA (de l'anglais *Beam Self-Trapping Analysis*)^[8].

Dans cette thèse, une méthode de mesure hétérodyne de coefficient non-linéaire de 3^{ème} ordre par analyse du déphasage non-linéaire en fonction du temps est utilisée pour évaluer expérimentalement la non-linéarité de nos films chalcogénures. Le développement de cette technique de mesure des indices Kerr a été réalisé dans le cadre du travail de thèse de M. Ibnoussina au laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne Franche-Comté.

6.2.1.2.1. Banc de mesure hétérodyne

La méthode hétérodyne utilisée est basée sur le montage optique de la **Figure 6-4**. Le banc de mesure se compose notamment d'un laser impulsif à 1550 nm de 1 mW de puissance moyenne. L'impulsion laser à une durée de 1 ps pour une fréquence de répétition de 30 MHz soit une puissance crête de l'ordre de 80 W. Pour réaliser la mesure hétérodyne, le signal laser est séparé en deux fréquences qui sont modulées indépendamment en utilisant un modulateur électro-optique (EOM pour *electro-optic modulator*) et un modulateur acousto-optique (AOM pour *acousto-optic modulator*) plus lent. L'EOM module la puissance du laser à basse fréquence alors que l'AOM produit

un décalage spectral du bras optique de référence en vue de créer un battement mesurable avec une détection synchrone de bande passante inférieure à 100 kHz.

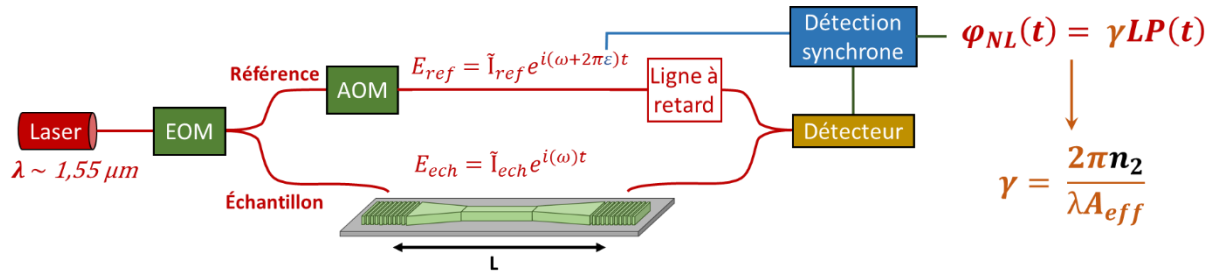


Figure 6-4: Représentation schématique du montage optique fibré utilisé pour réaliser la mesure hétérodyne de déphasage non-linéaire dans un guide d'onde de chalcogénure.

Les échantillons caractérisés par cette méthode consistent en des couches minces qui ont préalablement été structurées par lithographie/gravure sous forme de guides d'onde ruban (voir **Partie 5.1.2.1**). Pour faciliter l'injection et la collecte de la lumière par fibre optique dans ces structures, des coupleurs optiques ont été réalisés en extrémité des guides par gravure de réseaux de diffraction dont la périodicité et le facteur de remplissage ont été optimisés à 1550 nm en fonction des indices de réfraction linéaire de chaque matériau étudié (voir **Partie 5.1.1.2**). Les guides d'onde ruban mesurent entre 1 et 5 mm de longueur, 800 ou 1200 nm de largeur et entre 350 et 475 nm d'épaisseur (en fonction de l'indice de réfraction linéaire du matériau étudié).

Cette méthode de mesure hétérodyne de déphasage non-linéaire en fonction du temps permet d'obtenir le coefficient non-linéaire γ du guide d'onde. Ce coefficient non-linéaire est déduit en exprimant le déphasage non-linéaire en fonction de la puissance de la source laser pulsée.

Le coefficient non-linéaire γ est lié à l'indice Kerr par la longueur d'onde et l'aire effective A_{eff} du mode optique propagé dans le guide d'onde. L'aire effective dépend des indices de réfraction du guide d'onde et des milieux environnants, des dimensions du guide d'onde et de la longueur d'onde. Dans ce travail, l'aire effective est déterminée à partir des simulations numériques FEM détaillées dans le **Chapitre 5**. L'évaluation de l'aire effective est réalisée en calculant l'intégrale de l'amplitude du champ électrique sur l'ensemble de la surface de la simulation numérique FEM^[25].

L'ensemble du montage et la mesure hétérodyne des échantillons ont été réalisés à l'ICB (Université Bourgogne Franche-Comté) par M. Ibnoussina, P. Colman, A. Coillet et B. Cluzel.

6.2.1.2.2. Coefficients non-linéaires de guides d'onde de chalcogénure

Le **Tableau 6-9** regroupe les valeurs de n_2 à 1550 nm estimées par le modèle de Sheik-Bahae et la moyenne des valeurs γ mesurées en guides d'onde de plusieurs dimensions par mesure hétérodyne pour les films $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$, $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ ainsi que pour le film de SiN_x utilisé en référence.

*Tableau 6-9: Energie de bande interdite (déterminée par le modèle Cody-Lorentz E_g^{CL} et par la méthode d'absorption E_g^{O4}), indices de réfraction linéaire n et coefficients non-linéaires à 1550 nm (indice Kerr n_2 et coefficient non-linéaire $\langle\gamma\rangle$) de films de chalcogénure à base de Ge-Sb-Se-N et de la référence SiN_x . Les indices Kerr n_2 sont soit calculés (n_2^{calc}) à l'aide du modèle de Sheik-Bahae à partir des propriétés optiques linéaires obtenues par ellipsométrie spectroscopique (voir **Chapitre 2**) soit mesurés ($\langle n_2^{\text{heterod}} \rangle$) par mesure hétérodyne de déphasage non-linéaire en guide d'onde. Les valeurs de coefficient non-linéaire $\langle\gamma\rangle$ et de l'indice Kerr $\langle n_2^{\text{heterod}} \rangle$ présentées sont des moyennes sur plusieurs mesures dans plusieurs dimensions de guides d'onde. La justesse de cette estimation de l'indice Kerr mesuré est discutée dans le texte. Les données ellipsométriques du SiN_x étant modélisées en utilisant une formule de Cauchy et non le modèle Cody-Lorentz, aucune valeur de E_g^{CL} n'est donnée pour ce film. Les compositions exactes et les conditions de dépôt de chaque échantillon sont présentées dans le **Chapitre 2**.*

Nom d'échantillon	E_g^{CL} (eV)	E_g^{O4} (eV)	n	n_2^{calc} ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	$\langle\gamma\rangle$ ($\text{m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$)	$\langle n_2^{\text{heterod}} \rangle$ ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)
SiN_x	-	4,85	1,98	0,20	$2,0 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$
$\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$	2,21	2,33	2,38	3,6	28 ± 5	$2,6 \pm 0,7$
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$	1,58	1,86	2,67	9,6	71 ± 11	$6,5 \pm 0,5$
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$	1,38	1,62	2,92	22,2	201 ± 57	$13,9 \pm 2,7$
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$	1,84	2,05	2,58	5,9	51 ± 15	$3,9 \pm 0,4$

Les coefficients non-linéaires des films chalcogénures sont un à deux ordres de grandeurs plus élevés que celui de la couche mince de SiN_x de référence. Un coefficient non-linéaire γ maximum de $201 \pm 57 \text{ m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ à 1550 nm est mesuré pour le guide d'onde en $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ soit 100 fois plus élevé que le γ mesuré pour le guide d'onde en SiN_x de référence ($2,0 \pm 0,3 \text{ m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$). Les valeurs de n_2 expérimentales obtenues à partir de ces valeurs de coefficients non-linéaires et des aires effectives évaluées numériquement sont inférieures à celles de n_2 calculés par le modèle de Sheik-Bahae. Ces résultats indiquent une surévaluation du n_2 par le modèle de Sheik-Bahae d'un facteur 1,4. Le coefficient non-linéaire augmente avec la proportion d'antimoine dans le composé $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$ et diminue sensiblement avec l'incorporation d'azote. Les valeurs de coefficients non-linéaires mesurés présentent les mêmes tendances en fonction des matériaux que les n_2 estimés par le modèle de Sheik-Bahae. Cette observation permet de confirmer la robustesse des résultats des calculs d'indice Kerr par la méthode de Sheik-Bahae à partir des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. L'augmentation de n_2 avec l'incorporation d'antimoine et sa diminution avec l'ajout d'azote peuvent être attribuées à des modifications de la structure de l'amorphe et en particulier de l'ordre local du film de chalcogénure. Dans la suite de ce manuscrit, pour tenter d'expliquer l'évolution des propriétés optiques non linéaires de nos films, nous allons donc étudier plus en détail l'évolution de la structure amorphe à l'ordre local de ces matériaux en fonction de la composition.

6.2.2. Structure amorphe des composés $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$

Comme évoqué dans le **Chapitre 4**, la règle de l'octet utilisée pour estimer le nombre de coordination des atomes dans un composé amorphe n'est pas rigoureusement juste pour tous nos matériaux. En effet, elle ne prend pas en compte les atomes d'antimoine ayant un nombre de coordination supérieur à 3 et rapportés dans la littérature^[26] ou encore les distorsions de Peierls par exemple autour des atomes de germanium^[27]. De récentes études montrent que la modification des tétraèdres de l'amorphe jusqu'à la formation de ces distorsions de Peierls lors de la cristallisation est

à l'origine du fort contraste de propriétés optiques entre la phase amorphe et la phase cristalline des matériaux chalcogénures à changement de phase PCM^[22]. Dans la phase cristalline des PCM, les distorsions de Peierls passent par un optimum pour lesquelles les électrons impliqués dans les liaisons chimiques avec le Te sont localement fortement délocalisés sur quelques liaisons d'où le nom de liaisons métavalentes (ou *metavalent bonding*) situées entre les liaisons covalentes et les liaisons résonantes observées dans le graphène par exemple. Ce sont ces liaisons métavalentes qui sont à l'origine des propriétés uniques de la phase cristalline des PCM et ainsi à l'origine du contraste très important de propriétés électroniques entre phase amorphe et cristalline. Ceci est le résultat d'un contraste de polarisabilité électronique entre les phases amorphe et cristalline des matériaux chalcogénures PCM qui est causé par l'absence de ce type de liaison et de délocalisation électronique dans la phase amorphe trop désordonnée^[28]. Afin d'approfondir l'impact de l'antimoine et de l'azote sur la polarisabilité du binaire Ge₃₀Se₇₀, la structure amorphe des films Ge₃₀Se₇₀, Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ et Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇N a été étudiée par spectroscopie FTIR et Raman ainsi que par absorption des rayons X (XAS).

Les spectres FTIR des composés Ge₃₀Se₇₀, Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ et Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇N sont présentés sur la **Figure 6-5**. Les modes à 180, 200 et 250 cm⁻¹ peuvent être attribués aux liaisons Sb-Se des pyramides SbSe_{3/2}^{[29][30][31]}. Les modes des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres GeSe_{4/2}^[32] sont attendus à 260, 285 et 310 cm⁻¹. Les groupements *ethane-like* ETH Sb₂Se₄^[32] et ETH Ge₂Se₆^[33] sont attendus respectivement à 156 cm⁻¹ et 220 cm⁻¹. L'absence de signal visible à 220 cm⁻¹ laisse donc présager l'absence de liaison homopolaire Ge-Ge des unités ETH Ge₂Se₆ (voir **Partie 4.1.1**). Les modes FTIR des liaisons avec l'azote sont aussi visibles à des nombres d'onde plus élevés que la gamme présentée ici avec notamment les vibrations des liaisons Ge-N et éventuellement Sb-N^{[34][35]} autour de 700 cm⁻¹. L'incorporation d'azote dans Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ provoque la diminution du signal vers 260 cm⁻¹ correspondant à la convolution progressive des modes à 250 cm⁻¹ et 260 cm⁻¹ attribués respectivement aux unités pyramides SbSe_{3/2} et tétraédriques GeSe_{4/2} ainsi que l'augmentation du mode à 310 cm⁻¹ attribué aussi aux liaisons Ge-Se dans les tétraèdres GeSe_{4/2}. Avec l'ajout d'azote dans le composé Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇, le mode à 156 cm⁻¹ attribué aux groupements ETH Sb₂Se₄ diminue également. D'après les spectres FTIR des films Ge₃₀Se₇₀, Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ et Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇N, l'impact principal de l'incorporation d'azote dans le composé Ge₂₃Sb₂₀Se₅₇ étudié est une diminution de motifs ETH Sb₂Se₄ en faveur de la formation probable de liaison Sb-N.

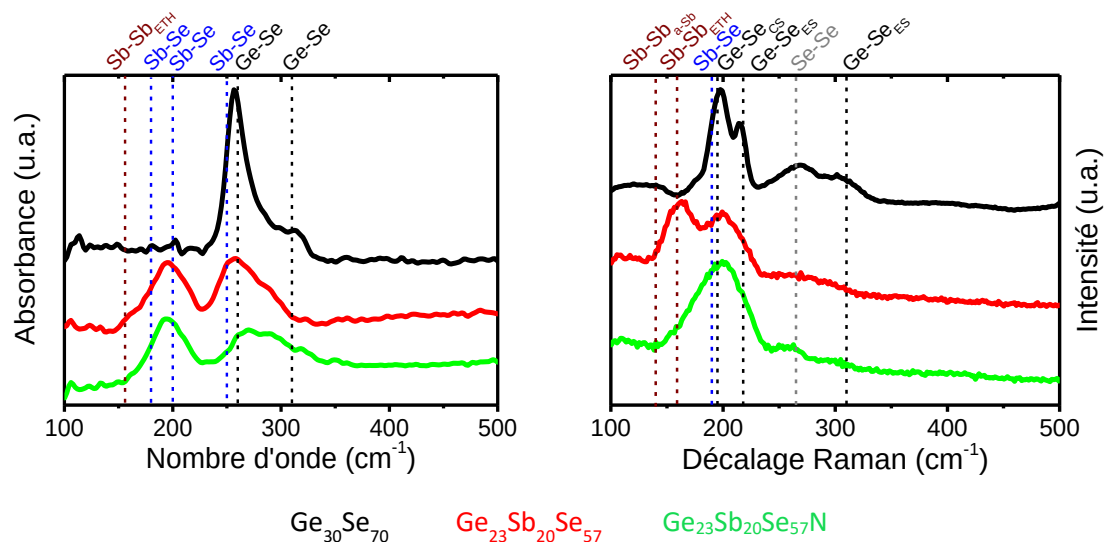


Figure 6-5 : Spectres FTIR et Raman des films $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ déposés par co-pulvérisation. Sur chaque figure sont reportés la position des principaux modes relatifs au composé stœchiométrique GeSe_2 et aux phases amorphes comme le Sb pur et rapportés dans la littérature. Les couleurs attribuées aux modes FTIR et le Raman pointés identifient les liaisons Sb-Sb (en rouge), Sb-Se (en bleu), Ge-Se (en noir) et Se-Se (en gris).

Les spectres Raman des composés $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ (Figure 6-5) présentent des modes attribués aux liaisons Ge-Se dans les tétraèdres CS $\text{GeSe}_{4/2}$ à 195 cm^{-1} , les liaisons Ge-Se dans les tétraèdres ES $\text{GeSe}_{4/2}$ à 218 et 310 cm^{-1} et des contributions correspondant aux liaisons homopolaires Ge-Ge dans les groupements ETH Ge_2Se_6 ^[36] à 179 cm^{-1} . Le mode de vibration à 265 cm^{-1} peut être identifié comme correspondant aux liaisons homopolaires Se-Se et le mode à 190 cm^{-1} aux liaisons hétéropolaires Sb-Se dans les pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ ^[37]. Concernant les liaisons homopolaires Sb-Sb, deux modes de vibration sont rapportés avec les groupements ETH Sb_2Se_4 à 159 cm^{-1} et un mode à 140 cm^{-1} attribué à la phase de Sb amorphe^{[37][38]}. Ces deux modes pourraient également correspondre aux liaisons Ge-Sb respectivement dans des groupements $\text{Se}_3\text{Ge-SbSe}_2$ à 159 cm^{-1} et dans la phase amorphe du composé $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^{[39][40]} à 140 cm^{-1} . L'incorporation d'azote dans le composé $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ provoque la disparition des modes correspondant aux liaisons Sb-Sb et Ge-Sb (140 et 159 cm^{-1}) et le spectre Raman du film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$ est dominé par un signal vers 200 cm^{-1} correspondant à la convolution des modes des liaisons hétéropolaires Sb-Se dans les pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ et Ge-Se dans les tétraèdres CS $\text{GeSe}_{4/2}$ (respectivement à 190 et 195 cm^{-1}). Les spectres Raman valident donc les principales observations faites à partir des spectres FTIR. En résumé, l'incorporation d'azote diminue la quantité de liaisons homopolaires Sb-Sb et modifie l'environnement des pyramides $\text{SbSe}_{3/2}$ et tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ mais aucune tendance nette sur la quantité de ces unités ou l'organisation des atomes Sb et Ge ne peut être réalisée à partir des données FTIR et Raman seules.

Pour compléter cette étude des mesures d'absorption des rayons X (XAS) aux seuils K des atomes de germanium autour de $11,103\text{ keV}$, de sélénium vers $12,654\text{ keV}$ et d'antimoine à $30,49\text{ keV}$ ont été réalisées sur les films amorphes $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}$ et $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}\text{N}$ (voir Partie 2.2.2.3).

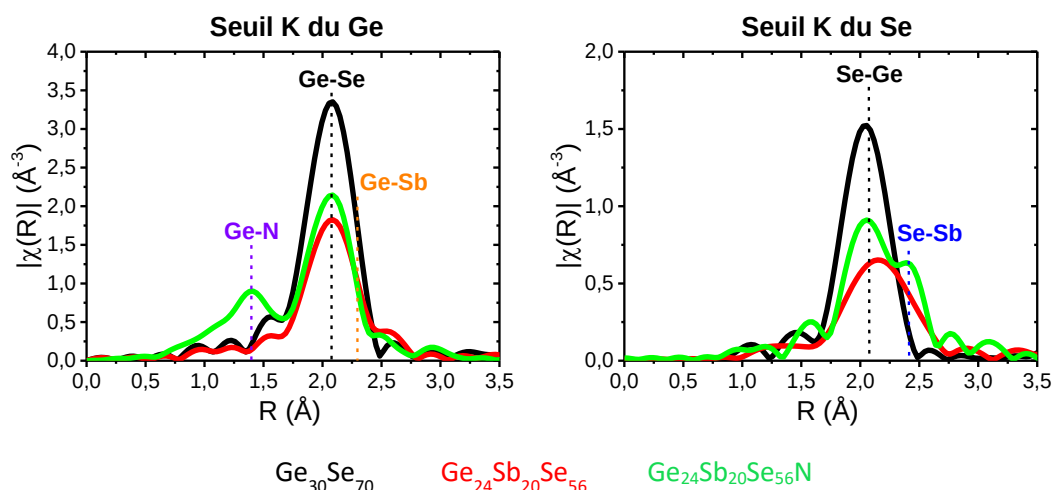


Figure 6-6: Transformée de Fourier du signal EXAFS tiré des spectres XAS enregistrés au seuil K du Ge (11103 eV) et du Se (12654 eV) pour des films amorphes $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}$ et $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}\text{N}$. Les couleurs des coordinations chimiques des atomes de Ge et de Se de la Figure 6-6 identifient les liaisons Sb-Sb (en rouge), Sb-Se (en bleu) et Ge-Se (en noir). Ces couleurs sont les mêmes que celles utilisées pour pointer les modes FTIR et le Raman de la Figure 6-5.

A partir des données XAS on peut extraire la partie EXAFS qui est l'image de l'environnement chimique local de l'atome sondé (**Figure 6-6** et **Figure 6-7**). Les données EXAFS expérimentales ont ensuite été analysées en considérant plusieurs environnements chimiques distincts marqués par différentes distances interatomiques :

- les liaisons Ge-N ($R_{\text{Ge-N}} \sim 1,81 \text{ \AA}$), Ge-Se ($R_{\text{Ge-Se}} \sim 2,39 \text{ \AA}$) et Ge-Sb ($R_{\text{Ge-Sb}} \sim 2,64 \text{ \AA}$) pour le seuil K du Ge,
- les liaisons Se-Ge ($R_{\text{Se-Ge}} \sim 2,37 \text{ \AA}$) et Se-Sb ($R_{\text{Se-Sb}} \sim 2,63 \text{ \AA}$) pour le seuil K du Se,
- et les liaisons Sb-N ($R_{\text{Sb-N}} \sim 2,00 \text{ \AA}$), Sb-Se ($R_{\text{Sb-Se}} \sim 2,63 \text{ \AA}$) et Sb-Sb ($R_{\text{Sb-Sb}} \sim 2,87 \text{ \AA}$) pour le seuil K du Sb^{[35][41]}.

Les distances atomiques utilisées afin de modéliser les données EXAFS expérimentales sont en accord avec la littérature^[42]. Pour les échantillons sans N, au seuil K du Ge aucun signal n'est observé à environ $1,3 \text{ \AA}$ correspondant aux liaisons Ge-O. Cette observation confirme l'absence d'oxydation ou de trace de contamination par l'oxygène des films de chalcogénure protégés par un dépôt *in-situ* de SiN_x .

L'ajout d'azote dans le composé $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ modifie l'environnement des atomes de germanium et antimoine avec l'apparition de liaisons Ge-N et Sb-N reportées sur les **Figure 6-6** et **Figure 6-7**. En revanche, aucune distance atomique correspondant aux liaisons Se-N n'est visible et son introduction conduit à des ajustements erronés des résultats au seuil K des atomes Se. Dans le film de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$, le sélénium se lie donc préférentiellement aux atomes de germanium et antimoine.

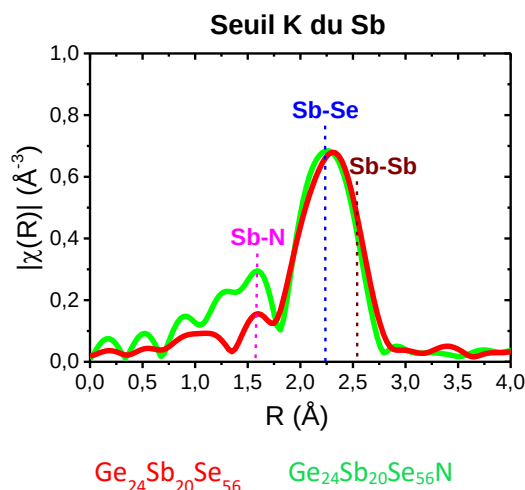


Figure 6-7: Transformée de Fourier du signal EXAFS tiré des spectres XAS enregistrés au seuil K du Sb (30490 eV) pour les films amorphes $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}$ et $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}\text{N}$. Les couleurs des coordinations chimiques des atomes de Sb de la Figure 6-7 identifient les liaisons Sb-Sb (en rouge), Sb-Se (en bleu) et Ge-Se (en noir). Ces couleurs sont les mêmes que celles utilisées pour pointer les modes FTIR et le Raman de la Figure 6-5 et celles des liaisons correspondant à chaque distance atomique sur la Figure 6-6.

Les résultats quantitatifs d'ajustement et de modélisation des données expérimentales d'EXAFS réalisées par le Dr F. d'Acapito sont reportées dans le **Tableau 6-10**.

Tableau 6-10: Résultats quantitatifs de l'analyse des données EXAFS aux seuils K du Ge, du Se et du Sb. N, R et σ^2 indiquent respectivement le nombre de coordination atomique, la distance interatomique et le facteur de Debye-Waller. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux erreurs sur le dernier chiffre estimé par le code d'ajustement utilisé IFEFFIT^{[35][41]}. Pour un même échantillon, tous les seuils ont été ajustés en même temps avec comme résultat que pour un chemin de diffusion donné le rayon interatomique et le facteur de Debye-Waller étaient les mêmes pour chacun des deux atomes.

Seuil-K Ge	Ge-Se			Ge-Sb			Ge-N		
	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	3,8(2)	2,38(1)	0,0035(3)	-	-	-	-	-	-
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}$	2,3(1)	2,39(1)	0,0033(1)	0,7(1)	2,64(1)	0,005(1)	-	-	-
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}\text{N}$	2,3(4)	2,37(1)	0,0034(7)	-	-	-	2(1)	1,84(2)	0,005(4)
Seuil-K Se	Se-Ge			Se-Sb			Se-N		
	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R	σ^2
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	2,3(2)	2,38(1)	0,0035(3)	-	-	-	-	-	-
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}$	1,2(1)	2,39(1)	0,0033(1)	0,6(1)	2,63(2)	0,004	-	-	-
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}\text{N}$	1,5(2)	2,37(1)	0,0034(7)	0,8(1)	2,63(2)	0,004	-	-	-
Seuil-K Sb	Sb-Sb			Sb-Se			Sb-N		
	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}$	0,8(3)	2,87(2)	0,004(2)	3,1(1)	2,63(2)	0,004	-	-	-
$\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{56}\text{N}$	-	-	-	3,4(2)	2,63(2)	0,004	2(2)	2,00(2)	0,010(7)

La distance moyenne Ge-Se dérivée du seuil K du Ge ($R_{\text{Ge-Se}} \sim 2,38$ Å) ou du seuil K du Se ($R_{\text{Se-Ge}} \sim 2,38$ Å) reste similaire pour tous les échantillons et ne semble pas affectée dans la limite des barres d'erreur par l'incorporation de Sb et de N. Dans le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, le nombre de coordination Ge-Se est légèrement plus petit que 4 ($N_{\text{Ge-Se}} \sim 3,8$) et $N_{\text{Se-Ge}}$ est légèrement supérieur à 2 ($N_{\text{Se-Ge}} \sim 2,3$). Cette légère sur-coordination apparente des atomes de Se est seulement le résultat de l'impossibilité de l'analyse XAS de distinguer les chemins de diffusion Se-Se de Se-Ge, la densité électronique des atomes Ge et Se

étant trop proche. Par conséquent, le nombre de coordination Se-Ge inclut aussi la contribution des liaisons Se-Se révélées par exemple dans les simulations AIMD de ces structures^[41]. Ces résultats sont en excellent accord avec les résultats précédents de la littérature sur les verres $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ avec $x < 33$ ^{[43][44][45][46][47][48]}. Le réseau amorphe du $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ est bien décrit comme des tétraèdres ES $\text{GeSe}_{4/2}$ ou CS $\text{GeSe}_{4/2}$.

D'après ces résultats EXAFS, malgré l'absence de variation de la longueur des liaisons Ge-Se, l'incorporation de Sb et de N dans le $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ réduit le nombre de coordination $N_{\text{Ge-Se}}$ tout en conservant le nombre de coordination des atomes Ge et Se relativement constant grâce à l'apparition de liaisons Ge-N (visible au seuil K du Ge) et de liaisons Sb-Se/Se-Sb (visibles aux seuils K du Sb et du Se). Les liaisons Ge-N sont trouvées à une distance interatomique d'environ 1.84 Å, ce qui est en bon accord avec la littérature^{[42][49]}.

Enfin, l'effet le plus remarquable mis en évidence par l'analyse de ces données est l'apparition de liaisons de défaut Ge-Sb et homopolaires Sb-Sb dans le cas de l'introduction de Sb mais qui est évitée quand de l'azote est aussi incorporé dans le film. Une observation similaire a été faite lors de l'étude de verres massifs de Ge-Sb-Se enrichis en Sb par diffraction de Neutron et rayons X couplée à du XAS^[42]. La diminution de la quantité de liaisons du type Ge-Ge, Sb-Sb et Ge-Sb à l'origine d'états de défauts électroniques est responsable en partie de l'augmentation de l'énergie de la bande interdite observée précédemment (voir **Partie 6.2.1.1**).

La description de la structure amorphe obtenue par FTIR, Raman et XAS a ensuite été utilisée pour valider la structure de modèle amorphe utilisés dans des simulations AIMD afin d'étudier au niveau atomique le lien entre la structure locale de la phase amorphe de ces chalcogénures et la polarisabilité dont dépend l'indice de réfraction non-linéaire Kerr.

6.3. Simulations AIMD des amorphes $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$

La méthode de simulation par dynamique moléculaire consiste à simuler l'évolution d'un ensemble d'atomes ou de molécules au cours du temps. Dans le cas d'une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), les mouvements de ces atomes ou molécules sont calculés en considérant les interactions quantiques entre elles. Ces simulations sont gourmandes en temps de calculs et les systèmes étudiés sont des groupes limités à quelques centaines d'atomes. Les résultats AIMD présentés ont été réalisés au CEA Grenoble par le Dr. J.-Y. Raty notre collaborateur théoricien en simulation atomistique de l'Université de Liège.

6.3.1. Paramètres de simulations AIMD

Les méthodes de calculs AIMD sont couramment appliquées pour modéliser la structure et les propriétés des matériaux amorphes^{[50][51][52][53][54]}. Les calculs AIMD ont été réalisés ici en utilisant le logiciel Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Le détail sur les méthodes numériques utilisées est donné dans une publication récente de notre groupe^[41].

La structure amorphe des deux composés simulés est réalisée en effectuant numériquement une trempe thermique de 1000 à 300 K en 100 ps d'un liquide composé de 240 atomes et de compositions $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$. La « boîte » de 240 atomes est relaxée régulièrement durant cette étape pour obtenir un amorphe avec des contraintes résiduelles réalistes et afin de minimiser son énergie. La **Figure 6-8** montre deux images des « boîtes » des deux matériaux chalcogénures amorphes simulés à partir de cette méthode.

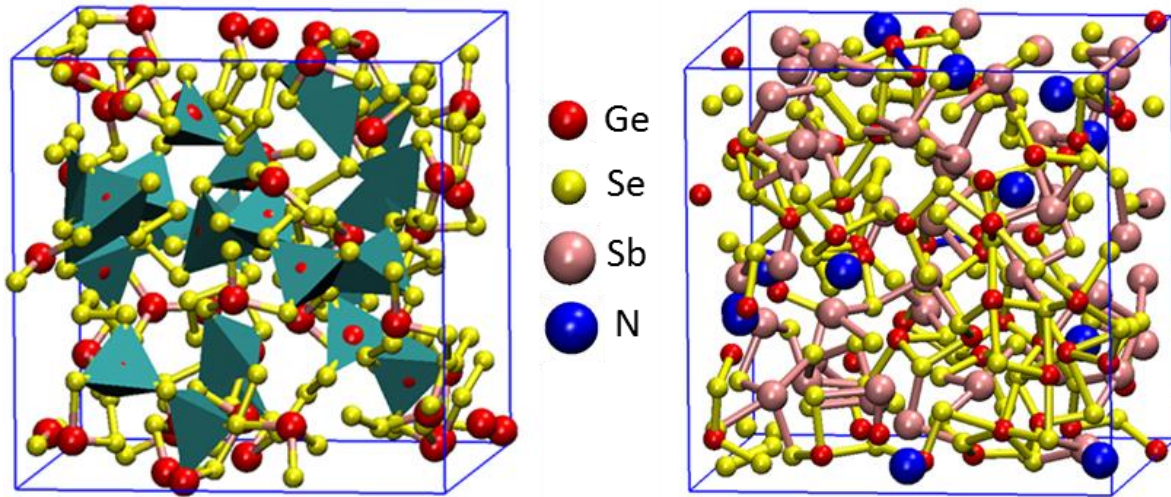


Figure 6-8: Image instantanée issue des simulations AIMD des matériaux $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ (à gauche) et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ (à droite) à un temps donné. Les différents atomes sont représentés par des billes de couleurs différentes. Les tétraèdres germanium sont représentés en vert pour le composé $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$.

Afin d'augmenter la statistique et la robustesse des informations tirées des simulations, cette procédure a été répétée cinq fois sur 5 trajectoires différentes de façon à obtenir cinq amorphes indépendants pour chaque composition. Les propriétés de structure et les propriétés électroniques comme la charge effective de Born de chaque atome peuvent alors être extraites de ces simulations AIMD. Nous avons ainsi montré l'excellent accord entre les environnements chimiques locaux obtenus par la simulation AIMD pour ces deux matériaux et ceux obtenus par mesures expérimentales par XAS, ce qui permet de valider la pertinence de ces simulations aux regards de nos matériaux en couches minces^[41].

6.3.2. Charge effective de Born des composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$

A partir de ces simulations AIMD, la charge effective de Born Z^* peut être calculée en utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT pour *density functional perturbation theory*)^[55]. Les valeurs de Z^* présentées par la suite pour chacun des atomes (Ge, Se ou Sb) et pour chaque environnement local différent correspondent aux résultats obtenus à partir d'une des cinq modélisations atomiques. Chaque environnement local autour des atomes de Ge, Sb et Se dans la structure amorphe est distingué en utilisant un paramètre d'ordre défini par la formule suivante :

$$\text{Paramètre d'ordre}_x = \frac{(x-1) d_x}{\sum_{n=1}^{x-1} d_n}$$

Les liaisons autour de l'atome sondé sont numérotées par distance d_n croissante avec n un entier entre 1 et x , d_x étant ainsi la plus longue des x liaisons de longueur d_n . La valeur de Z^* présentée est la valeur moyenne pour tous les atomes ayant le même paramètre d'ordre. La représentation de la valeur de Z^* moyen en fonction de ce paramètre d'ordre permet de mettre en évidence l'impact de l'ordre local autour des différents atomes sur leur polarisabilité.

6.3.2.1. Impact de l'incorporation de Sb et N dans $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ sur le Z^* des atomes de Ge

La **Figure 6-9** présente la valeur de Z^* moyen calculée pour chaque atome de Ge en fonction de son paramètre d'ordre local dans les composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$.

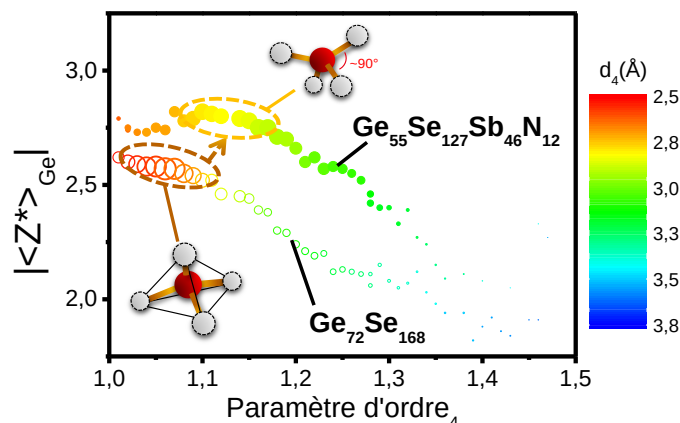


Figure 6-9: Valeurs absolues de la charge effective de Born calculée moyennée sur les atomes de Ge ayant le même paramètre d'ordre en fonction de leur environnement local classé à l'aide de ce paramètre d'ordre pour les composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ (cercles évidés) et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ (ronds pleins). Le paramètre d'ordre est égal à $3xd_4/(d_1+d_2+d_3)$, d_4 étant la distance au 4^{ème} voisin des 4 liaisons de longueur d_1 à d_4 que forme chaque atome de Ge avec ses atomes voisins. La taille des points est proportionnelle au nombre d'atomes dans un environnement local similaire et donc de paramètre d'ordre identique. La couleur des points donne la distance d_4 entre l'atome de Ge considéré et son 4^{ème} voisin. Les 2 principaux motifs structuraux présents et correspondants aux environnements locaux typiques des atomes de Ge sont entourés par des cercles pointillés et représentés schématiquement.

L'introduction d'atomes de Sb et de N dans le composé $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ pour former $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ provoque l'augmentation significative de la charge effective de Born moyenne des atomes de germanium et donc de la polarisabilité de la liaison chimique. Ceci est lié à la modification de l'environnement local des atomes de Ge pour lesquels la proportion de liaisons quasi-alignées (c'est-à-dire 2 liaisons déviant de moins de 20°) augmente de manière très importante. Le passage de $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ à $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ s'accompagne d'une augmentation de la longueur moyenne de la quatrième liaison des atomes de germanium ainsi que de la valeur du paramètre d'ordre. L'augmentation de ce paramètre d'ordre et donc du désordre local autour du Ge peut être lié à la formation de liaisons Ge-N courtes (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Ge-N}} \sim 1,81$ Å) comparées aux liaisons Ge-Se (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Ge-Se}} \sim 2,39$ Å). La présence de quelques liaisons Ge-Sb plus longues (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Ge-Sb}} \sim 2,64$ Å) que les liaisons Ge-Se et Ge-N peut également augmenter ce paramètre d'ordre.

Simultanément à l'analyse de la valeur du paramètre d'ordre, l'étude des angles entre les liaisons (non présentée ici mais détaillée dans une publication récente^[56]) permet d'identifier la majorité des atomes de germanium dans le composé $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ comme organisés en tétraèdre tandis que les atomes de germanium du matériau $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ simulé forment des tétraèdres plus distordus avec notamment des angles proches de 90° entre les liaisons et des liaisons alignées à presque 180° (représentés schématiquement sur la **Figure 6-9**). Ces tétraèdres distordus présentent une valeur absolue de Z^* moyen plus élevée.

L'étude du Z^* moyen des atomes de germanium séparément montre que l'introduction des atomes de Sb et N dans le composé $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ provoque l'augmentation significative de la polarisabilité en favorisant la formation de tétraèdres de Ge distordus avec des liaisons presque alignées présentant une polarisabilité plus élevée. A noter que ces liaisons alignées ne sont pas sans rappeler les liaisons très polarisables présentes dans les phases cristallines des matériaux chalcogénures à changement de

phase et appelées métavalentes. Ces liaisons métavalentes sont à l'origine de la polarisabilité très élevée de ces phases résultant d'une forte délocalisation électronique locale^{[35][41][56][57]}.

6.3.2.2. Impact de l'incorporation de Sb et N dans $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ sur le Z^* des atomes de Se

La valeur de la charge effective de Born Z^* moyenne calculée pour chaque atome de Se en fonction de son paramètre d'ordre local dans les composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ est présentée sur la **Figure 6-10**.

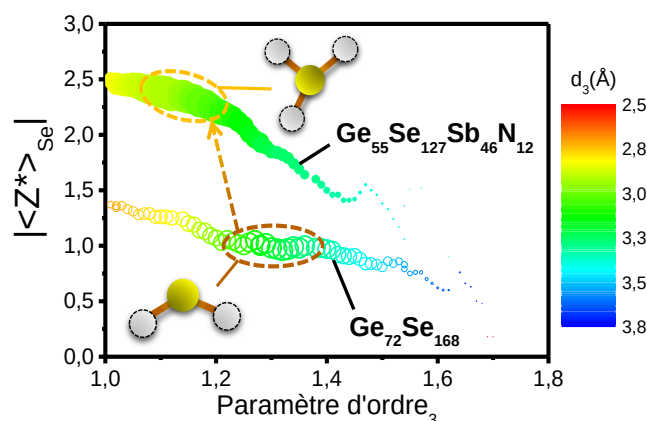


Figure 6-10: Valeurs absolues de la charge effective de Born calculée moyennée sur les atomes de Se ayant le même paramètre d'ordre en fonction de leur environnement local classé à l'aide de ce paramètre d'ordre pour les composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ (cercles évidés) et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ (ronds pleins). Le paramètre d'ordre est égal à $2xd_3/(d_1+d_2)$, d_3 étant la distance au 3^{ème} voisin comparée aux 2 liaisons de longueur d_1 et d_2 que forme chaque atome de Se avec ses atomes voisins. La taille des points est proportionnelle au nombre d'atomes dans un environnement local similaire et donc de paramètre d'ordre identique. La couleur des points donne la distance d_3 entre l'atome de Se considéré et son 3^{ème} voisin. Les 2 principaux motifs structuraux présents et correspondant aux environnements locaux typiques des atomes de Se sont entourés par des cercles pointillés et représentés schématiquement.

L'introduction des atomes de Sb et de N dans le composé $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ augmente le Z^* moyen de tous les atomes de sélénium. L'augmentation de polarisabilité est plus marquée que pour les atomes de germanium compte tenu de l'apparition d'atomes de Sb très polarisables au voisinage des atomes de sélénium en accord avec la structure amorphe mise en évidence par les résultats EXAFS (voir **Partie 6.2.2**).

Les atomes de sélénium présentant le Z^* le plus élevé dans les deux composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ simulés sont les atomes dont le paramètre d'ordre est le plus proche de 1. Un paramètre d'ordre proche de 1 correspond à des atomes de sélénium avec une valence proche de 3 (représentés schématiquement sur la **Figure 6-10**). La quantité de ces atomes de sélénium trivalents augmente avec l'introduction des atomes de Sb dans le composé $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$. La réduction du paramètre d'ordre est liée à la formation de liaisons Se-Sb (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Se-Sb}} \sim 2,63 \text{ \AA}$) plus longues que les liaisons Se-Ge (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Se-Ge}} \sim 2,37 \text{ \AA}$) ce qui a pour effet d'augmenter la somme des 2 distances interatomiques les plus courtes et réduit ainsi la différence entre cette somme et la 3^{ème} distance atomique.

Ainsi l'incorporation de Sb dans le composé binaire $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ augmente la polarisabilité des atomes de sélénium en augmentant la proportion d'atomes de sélénium trivalents bien plus polarisables que les atomes de sélénium bivalents. La présence de Sb et de N modifie l'organisation des atomes de germanium et des atomes de sélénium et augmente la proportion des motifs structuraux très polarisables. L'analyse des atomes d'azote dans le composé $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ (non présentée ici) montre que les atomes de N sont principalement trivalents et n'affectent pas ou peu la polarisabilité globale du matériau. Contrairement aux atomes d'azote, les atomes de Sb ont un impact majeur sur la polarisabilité comme détaillé ci-après.

6.3.2.3. Impact de l'ordre local sur le Z^* des atomes d'antimoine

La **Figure 6-11** présente la valeur de Z^* moyen calculée pour chaque atome de Sb en fonction de son paramètre d'ordre local et des angles entre la 4^{ème} distance interatomique la plus longue (n^4) et la plus courte (n^1) dans le composé $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$.

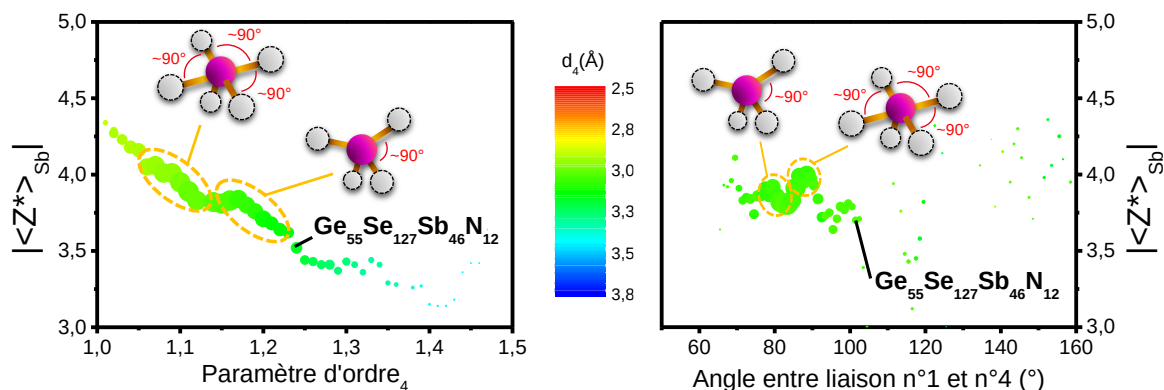


Figure 6-11: Valeurs absolues de la charge effective de Born Z^* calculée moyennée sur les atomes de Sb ayant le même paramètre d'ordre en fonction de leur environnement local (à gauche) classé à l'aide de ce paramètre d'ordre et (à droite) en fonction de l'angle de liaison entre la liaison la plus courte n^1 et la quatrième distance la plus longue n^4 pour les composés $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ (cercles évidés) et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ (ronds pleins). Le paramètre d'ordre est égal à $3xd_4/(d_1+d_2+d_3)$, d_4 étant la distance au 4^{ème} voisin comparée aux 3 liaisons de longueur d_1 à d_3 que forme chaque atome de Sb avec ses atomes voisins. La taille des points est proportionnelle au nombre d'atomes dans un environnement local similaire et donc de paramètre d'ordre identique. La couleur des points indique la distance entre l'atome de Sb considéré et son 4^{ème} voisin le plus proche. Les 2 principaux motifs structuraux présents et correspondants aux environnements locaux typiques des atomes de Sb sont entourés par des cercles pointillés orange et représentés schématiquement.

Comme indiqué sur la **Figure 6-11**, la 4^{ème} distance interatomique autour des atomes d'antimoine dans le composé $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ varie très peu (<20% d'écart) d'un atome de Sb à un autre quel que soit son environnement local contrairement au paramètre d'ordre. Les valeurs du paramètre d'ordre sont liées à la formation de liaisons Sb-N plus courtes (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Sb-N}} \sim 2,00$ Å) que les liaisons Sb-Se (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Sb-Se}} \sim 2,63$ Å) voire Sb-Sb (mis en évidence en EXAFS à $R_{\text{Sb-Sb}} \sim 2,87$ Å). Ceci a pour effet d'augmenter la différence entre la somme des 3 distances interatomiques les plus courtes et la distance atomique avec le 4^{ème} voisin le plus proche pour les atomes de Sb de coordinance 4. La valeur absolue du Z^* moyen des atomes d'antimoine augmente avec la diminution du paramètre d'ordre. Cette tendance peut indiquer que les atomes d'antimoine avec une valence plus élevée (~ 5) présentent une polarisabilité plus élevée. L'augmentation du Z^* moyen des atomes de Sb est donc limitée par la polarisabilité plus faible des atomes d'antimoinés liés à des atomes d'azote et donnant les structures avec un paramètre d'ordre plus élevé.

L'analyse de la structure amorphe du composé $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ révèle que les atomes d'antimoine forment généralement 2 liaisons longues et 2 liaisons courtes avec les atomes voisins. La présence d'atomes d'antimoine avec des valences jusqu'à 5 est aussi significative. Comme représenté sur la **Figure 6-11**, les angles de liaisons des atomes d'antimoine sont autour de 80 et 90°. L'étude du Z^* moyen des atomes d'antimoine en fonction des angles de liaisons montre que les angles proches de 90° correspondent à des atomes d'antimoine plus polarisables. Comme pour les atomes de germanium, la mise en ordre des liaisons augmente la polarisabilité des atomes d'antimoinés. L'alignement des liaisons autour des atomes de germanium et d'antimoine peut être exaltée sous champ électrique comme décrit dans une publication précédente^[41]. Cet alignement des liaisons provoque la formation de motifs de plus en plus proches des arrangements atomiques observés dans les phases cristallines des matériaux à changement de phase présentant des liaisons métavalentes^[57]. La formation de liaisons proches des liaisons métavalentes à l'origine d'une forte délocalisation électronique locale explique l'augmentation de la polarisabilité en passant du $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ au

$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}\text{N}$. L'incorporation d'antimoine favorise la présence de ces liaisons alignées. L'ajout d'antimoine augmente la polarisabilité du composé chalcogénure par l'incorporation de Sb très polarisable mais aussi en modifiant la structure de l'amorphe et favorisant la présence de motifs à l'ordre local fortement polarisables.

6.4. Conclusion de chapitre

Les indices de réfraction non-linéaires estimés par le modèle de Sheik-Bahae à 1550 nm des films chalcogénures déposés par co-pulvérisation sont similaires aux n_2 obtenus par la formule de Miller pour les énergies de bande interdite comprises entre 2 et 2,8 eV. Cette gamme d'énergie correspond à une absorption à deux photons négligeable à 1550 nm dans le matériau. L'ajout d'antimoine dans les composés $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ augmente l'indice Kerr n_2 tandis que l'incorporation en condition réactive d'azote provoque un effet inverse. L'augmentation (respectivement la diminution) de n_2 calculée avec l'ajout de Sb (respectivement de N) dans les composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ (respectivement $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y$) est du même ordre de grandeur que l'augmentation (respectivement la diminution) du coefficient non-linéaire γ et ainsi de n_2 mesurés en guides d'onde sur des films chalcogénure référence. Ce résultat permet donc de valider expérimentalement les valeurs obtenues par le modèle de Sheik-Bahae sur le grand nombre de films de chalcogénures étudiés dans ce travail de thèse. Une valeur de coefficient non-linéaire γ de $201 \text{ m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ a été mesurée pour le matériau $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ soit 100 fois plus élevée que celle du γ mesuré pour le composé SiN_x de référence ($2 \text{ m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$).

D'après le modèle de Sheik-Bahae, l'indice Kerr dépend de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction linéaire mais aussi de l'énergie de bande interdite. Le n_2 est maximum pour une énergie proche de $0,543 \times E_g$. Cette observation mène à la conclusion que le choix du matériau pour une application non-linéaire à une longueur d'onde donnée doit se faire en fonction de son énergie de bande interdite. À une énergie supérieure à $0,5 \times E_g$, l'absorption à deux photons défavorable pour les applications non-linéaires augmente et le n_2 estimé par le modèle de Sheik-Bahae diminue. Sur la **Figure 6-12** est tracée la valeur maximale de l'indice Kerr en fonction de l'indice de réfraction linéaire et de l'énergie de bande interdite pour chaque composition.

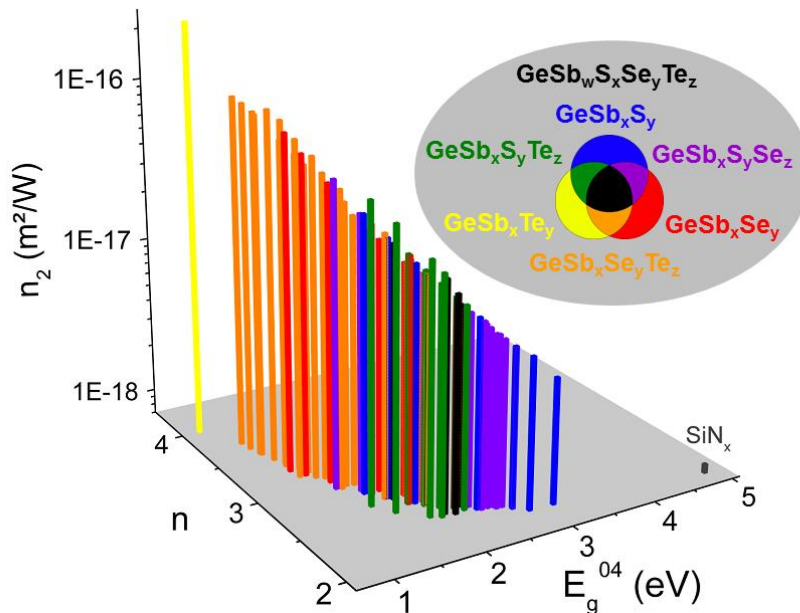


Figure 6-12: Estimations de l'indice Kerr à $0,543 \times E_g^{04}$ en fonction de l'indice de réfraction linéaire à $0,543 \times E_g^{04}$ et de l'énergie de bande interdite des films minces de chalcogénure $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ déposés par pulvérisation cathodique calculés à partir du modèle de Sheik-Bahae et de la modélisation des mesures expérimentales d'ellipsométrie spectroscopique (voir Chapitre 2).

La valeur maximum de l'indice Kerr en fonction de la composition du film est proportionnelle à l'indice linéaire. L'incorporation de Sb et de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ très polarisable dans les alliages $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ exalte la composante linéaire et la partie non-linéaire de l'indice de réfraction. Sur la **Figure 6-12**, les films chalcogénures se distinguent nettement de la couche mince de SiN_x de référence par des indices de réfraction linéaires et non-linéaires Kerr plus élevés et une énergie de bande interdite plus basse. Les indices Kerr maximum des composés $\text{Ge}_{1-x-y-z-w}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ sont compris entre le n_2 du film de $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}\text{N}$ (première composition en bleu à droite sur la **Figure 6-12**) pour lequel le dopage azote diminue la polarisabilité du $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ et le n_2 du film de $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$ (première composition en jaune à gauche sur la **Figure 6-12**) très polarisable mais moins stable thermiquement vis-à-vis de la cristallisation.

L'ajout d'azote en condition réactive permet de réduire significativement la quantité de liaisons homopolaires Ge-Ge et Sb-Sb (ainsi que de liaisons Ge-Sb) en formant des liaisons Ge-N et Sb-N peu polarisables. La diminution de la quantité de ces défauts baisse l'indice de réfraction linéaire et non-linéaire du film mais augmente la stabilité thermique de la phase amorphe et son énergie de bande interdite par la réduction de la quantité d'états électroniques dans et en particulier en bord de la bande interdite.

L'étude de la charge effective de Born Z^* calculé à partir de simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) des modèles $\text{Ge}_{72}\text{Se}_{168}$ et $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$ montre que l'augmentation de la polarisabilité liée à l'incorporation de Sb dans le matériau chalcogénure n'est pas uniquement le résultat de la polarisabilité plus élevée de cet élément. En effet, l'ajout de Sb dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ a un effet bénéfique sur la structure locale de l'amorphe. Le Sb induit aussi l'apparition de motifs beaucoup plus polarisables résultant de la déformation des tétraèdres de germanium $\text{GeSe}_{4/2}$ avec deux liaisons presque alignées formant des angles proches de 180° ainsi que l'augmentation de la proportion d'atomes de sélénium trivalents. Quant aux atomes d'antimoine, les plus polarisables dans le composé $\text{Ge}_{55}\text{Se}_{127}\text{Sb}_{46}\text{N}_{12}$, ceux-ci forment des liaisons avec des angles proches de 90° entre elles. L'alignement des liaisons provoqué par l'incorporation de Sb forme à l'ordre local des motifs avec des géométries de liaison rappelant celles dites métavalentes et décrites dans les phases cristallines des chalcogénures à changement de phase. L'augmentation et le contrôle de la proportion de ces motifs très polarisables dans les composés chalcogénures est une voie d'ingénierie de ces matériaux prometteuse afin d'exalter encore la polarisabilité et donc les propriétés non-linéaires. Par exemple, la réalisation d'hétérostructures de type multicouche par dépôts alternés de films nanométriques de matériaux chalcogénures de compositions différentes serait une technique de fabrication possible pour forcer la formation de ces motifs très polarisables aux interfaces entre les différentes couches tout en conservant une bonne stabilité thermique du matériau au regard de la cristallisation.

- [1] Sheik-Bahae, M. *et al. J. Quantum Electron.* **27**, 1296-1308 (1991).
- [2] Distefano, T. H. *et al. Solid State Commun.* **9**, 2259-2261 (1971).
- [3] Wang, L. *et al. Opt. Express* **26**, 9645-9654 (2018).
- [4] Ideka, K. *et al. Opt. Express* **16**, 12987-12994 (2008).
- [5] Tasseva, J., *et al. Bulg. Chem. Commun.* **45**, 33-37 (2013).
- [6] Zhang, Z.-Y. *et al. Chin. Phys. B* **24**, 066801 (2015).
- [7] Dongol, M. *et al. Opt. Mat.* **78**, 266-272 (2018).
- [8] Kuriakose, T. *et al. Opt. Commun.* **403**, 352-357 (2017).
- [9] Dai, S. *et al. Opt. Express* **23**, 1300-1307 (2015).
- [10] Serna, S. *et al. Photonics Res.* **6**, B37-42 (2018).
- [11] Choi, J. W. *et al. Sci. Rep.* **6**, 39234 (2016).
- [12] Sohn, B.-U. *et al. APL Photon.* **4**, 036102 (2019).
- [13] Chen, Y. *et al. J. Alloy. Compd.* **580**, 578-583 (2013).
- [14] Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. Dir. Zakery, A. & Elliott, S. R. Springer (2007).
- [15] Romanova, E. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **480**, 13-17 (2018).
- [16] Petit, L. *et al. J. Solid State Chem.* **182**, 2756-2761 (2009).
- [17] Olivier, M. *et al. Opt. Mater. Express.* **4**, 525-540 (2014).
- [18] Wang, T. *et al. Opt. Mater. Express* **4**, 1011-1022 (2014).
- [19] Prasad, A. *et al. Opt. Express* **16**, 2804-2815 (2008).
- [20] Harbold, J. M. *et al. IEEE Photonic. Tech. L.* **14**, 822-824 (2002).
- [21] Verdy, A. *et al. IEEE 9th Int. Mem. Work. , IMW* (2017).
- [22] Raty, J.-Y. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **1800590** (2019).
- [23] Friberg, S.R. *et al. IEEE J. Quantum Elect.* **QE-23**, 2089-2094 (1987).
- [24] Sheik-Bahae, M. *et al. IEEE J. Quantum Elect.* **QE-26**, 760-769 (1990).
- [25] Agrawal, G.P. Nonlinear Fiber Optics in Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century, Dir. Christiansen P. L., Sørensen M. P. & Scott A. C. Springer (2013).
- [26] Pethes, I. *et al. J. Alloy. Compd.* **774**, 1009-1016 (2019).
- [27] Raty, J.-Y. *Adv. Mater.* **31**, 1806280 (2019).
- [28] Shportko, K. *et al. Nat. Mat.* **7**, 653-658 (2008).
- [29] Petkov, K. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2669-2674 (2011).
- [30] Petit, L. *et al. J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1788-1794 (2005).
- [31] Quiroga, I. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **196**, 183-186 (1996).
- [32] Fukunaga, T. *et al. Solid State Commun.* **42**, 513-516 (1982).
- [33] Sharma, N. *et al. J. Non-Cryst. Solids* **375**, 114-118 (2013).
- [34] Raty, J.-Y. *et al. Phys. Rev. B* **88**, 014203 (2013).
- [35] Verdy, A. *et al. Effect of nitrogen on the amorphous structure and subthreshold electrical conduction of GeSeSb-based OTS thin films*, Accepté pour publication dans *Phys. Status Solidi RRL, Invited paper of the EPCOS2019* (2019).
- [36] Jackson, K. *et al., Phys. Rev. B* **60**, 14985-14989 (1999).
- [37] Halenkovič, T. *et al. J Am. Ceram. Soc.* **1-13** (2018).
- [38] Rossow, U. *et al. Appl. Surf. Sci.* **63**, 35-39 (1993).
- [39] Lee, J.H *et al. J. Non-Cryst. Solids* **456**, 27-32 (2017).

- [40] Shakhvorostov, D. *et al.* *PNAS Applied Physical Sciences* **106**, 10907-10911 (2009).
- [41] Verdy, A. *et al.* Ovonic Threshold Switching Mechanism in Amorphous Chalcogenide Thin Films for Selector Applications. Soumis pour publication dans *Science Advances* (2019)
- [42] Pethes, I. *et al.* *Phys. Chem. B* **120**, 9204-9214 (2016).
- [43] Zhou, W. *et al.* *Phys. Rev. B* **43**, 2315-2321 (1991).
- [44] Salmon, P. S. *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 2959-2974 (2007).
- [45] Yildirim, C. *et al.* *Sci. Rep.* **6**, 27317 (2016).
- [46] Micoulaut, M. *et al.* *Phys. Rev. B* **88**, 054203 (2013).
- [47] Massobrio, C. *et al.* *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 415111 (2007).
- [48] Kibalchenko, M. *et al.* *J. Phys. Chem. C* **115**, 7755-7759 (2011).
- [49] Boscherini, F. *et al.* *Phys. Rev. B* **39**, 8364-8370 (1989).
- [50] Kresse, G. *et al.* *Phys. Rev. B* **49**, 14251-14269 (1994).
- [51] Perdrew, J.P. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
- [52] Kresse, G. *et al.* *Phys. Rev. B* **59**, 1758-1775 (1999).
- [53] Blöchl, P.E. *et al.* *Phys. Rev. B* **50**, 17953-17979 (1994).
- [54] Heyd, J. *et al.* *J. Chem. Phys.* **118**, 8207-8215 (2003).
- [55] Gonze, X. *et al.* *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [56] Raty, J.-Y. *et al.* *Ovonic Threshold Switching in Se-rich $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ Glasses from an Atomistic Point-of-View: the Crucial Role of the Metavalent Bonding Mechanism*, en revue dans *Phys. Status Solidi RRL, Invited papers of the EPCOS2019* (2019).
- [57] Wuttig, M. *et al.* *Adv. Mater.* **30**, 1803777 (2018).

Conclusion

La spectroscopie moyen-infrarouge multifréquence présente un intérêt pour des applications portables dans les domaines de la sécurité, de la santé ou encore de l'environnement. L'essor de capteurs optiques basés sur cette technique de caractérisation nécessite toutefois le développement de sources compactes multifréquences dans le moyen-infrarouge. Les sources constituées d'un laser monochromatique joint à un guide d'onde menant à la génération d'un supercontinuum peuvent permettre de répondre aux besoins de cette application. L'essor de ces sources supercontinuum requiert le développement de matériaux présentant des non-linéarités optiques importantes afin de générer un large spectre de fréquence après une faible distance de propagation. Ces matériaux alors intégrés en guides d'onde doivent également présenter des pertes de propagation les plus faibles possibles. Dans ce contexte, les matériaux chalcogénures amorphes à base de germanium sont bien adaptés compte tenu de leur indice de réfraction Kerr élevé et de leur large gamme de transparence du visible au moyen-infrarouge. Afin de sélectionner les alliages adéquats parmi le grand nombre de composés de chalcogénure, un premier objectif de cette thèse a consisté à étudier conjointement la composition, la structure amorphe, la stabilité thermique et les propriétés optiques linéaires et non-linéaires de ces couches minces de matériaux chalcogénures à base de germanium et sans arsenic. L'absence d'arsenic est un choix afin de respecter les directives Européenne (REACH) et de l'organisation mondiale de la santé (OMS) visant à réduire voire supprimer l'usage de cet élément dans l'industrie. Un second objectif de cette thèse a porté sur l'étude de l'impact des procédés de fabrication sur les films de chalcogénure lors de la réalisation de guides d'onde avec des pertes de propagation faibles.

La co-pulvérisation cathodique magnétron dans un bâti industriel 200 mm a été un outil majeur permettant d'élaborer plus d'une centaine de films minces de chalcogénure de compositions différentes et ainsi parcourir le large domaine de composés $\text{Ge}_{1-w-x-y-z}\text{Sb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$. L'utilisation de plusieurs cibles de pulvérisation pures ou d'alliages a permis d'assurer la réalisation de couches minces de grande qualité et de composition ajustée via les vitesses de dépôt en co-pulvérisation bi ou tri-cibles. L'indice de réfraction non-linéaire Kerr de ces films a pu être estimé à partir du modèle de Sheik-Bahae basé sur l'indice de réfraction linéaire et de l'énergie de bande interdite déterminés par modélisation de mesures d'ellipsométrie spectroscopique. Les tendances obtenues par cette méthode ont été validées par la caractérisation expérimentale du coefficient non-linéaire de composés modèles par mesures hétérodynes de déphasages non-linéaires. Une très bonne corrélation entre les évolutions expérimentales et calculées de ces deux paramètres a permis de valider les tendances obtenues à partir de cette modélisation sur l'ensemble des films élaborés. Une valeur de coefficient non-linéaire de $201 \text{ m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ a pu être mesurée pour le matériau $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{57}$ soit 100 fois plus élevée que celle du composé SiN_x de référence en couche mince ($2 \text{ m}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$).

La substitution des éléments chalcogènes dans l'ordre soufre-sélénium-tellure provoque l'augmentation de l'indice de réfraction linéaire et non-linéaire Kerr, la baisse des températures de transition vitreuse et de cristallisation, ainsi que la diminution de l'énergie de bande interdite et donc le décalage de la gamme de transparence du composé vers les grandes longueurs d'onde. Pour chaque système de composés chalcogénures, un minimum d'indice de réfraction linéaire et non-linéaire et des

maxima d'énergie de bande interdite et de températures de transition vitreuse et de cristallisation sont observés pour la composition maximisant la proportion de liaisons hétéropolaires X-Ch (X étant le germanium ou l'antimoine et Ch étant le ou les éléments chalcogènes).

La structure amorphe à l'ordre local des chalcogénures à base de germanium s'organise autour de tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$. Pour des compositions non déficitaires en germanium, les chalcogènes se substituent au sein des tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$. Cette substitution est moins évidente dans le cas du soufre et du tellure compte tenu que les liaisons hétéropolaires Ge-S sont beaucoup plus stables et sont ainsi favorisées au détriment des liaisons Ge-Te. Ceci induit une ségrégation de tellure localement sous forme de chaînes $\text{Te}-(\text{Te})_x\text{-Te}$ isolées ou entre les tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$. Quant à l'antimoine, celui-ci s'organise en motifs pyramidaux $\text{SbCh}_{3/2}$. Les liaisons hétéropolaires Ge-Ch se forment en priorité comparées aux liaisons hétéropolaires Sb-Ch. Ceci est à l'origine de la formation de nombreuses liaisons homopolaires Sb-Sb dans le film. Les liaisons homopolaires Ge-Ge et Sb-Sb constituent des défauts dans la structure amorphe à l'origine d'états électroniques apparaissant dans et en bord de la bande interdite. Ces derniers provoquent une diminution significative de l'énergie de bande interdite. La quantité de ces liaisons homopolaires peut être diminuée par l'ajout d'atomes d'azote qui forment préférentiellement des liaisons Ge-N et Sb-N avec les atomes de Ge et Sb en excès. Néanmoins, l'incorporation d'antimoine demeure pertinente car cet élément très polarisable augmente fortement l'indice de réfraction linéaire et non-linéaire des films minces de chalcogénure.

L'étude de plusieurs voies de fabrication de structures optiques ont permis de mettre en évidence que la cause principale des pertes de propagation des guides d'onde en chalcogénures est une modification chimique à la surface du matériau. Cette modification de la surface du matériau chalcogénure peut être due à la fois aux procédés de gravure, *stripping* de la résine et nettoyage de polymères de gravure mais aussi à une oxydation lors de son exposition à l'air. Cette observation confirme la pertinence de l'encapsulation par un dépôt de protection, si possible *in situ*, des films chalcogénures à base de germanium. Concernant les conditions de gravure de chalcogénures, l'utilisation d'halogènes dans le plasma de gravure permet d'augmenter la vitesse de gravure. La formation de polymères (fluorés notamment) modifie l'apparence des flancs de gravure et diminue la vitesse de gravure. Les halogènes réagissent préférentiellement avec le germanium présent dans les films chalcogénures. Que ce soit vis-à-vis des espèces de gravure ou de l'oxygène de l'air, du point de vue chimique, le germanium est l'élément sensible le plus critique contenu dans les matériaux chalcogénures étudiés. Pour limiter les modifications chimiques des composés chalcogénures, la gravure par faisceau d'ion est une solution pertinente. Dans ce travail, les valeurs de pertes de propagation les plus faibles de $3,2 \text{ dB.cm}^{-1}$ ont été obtenues pour des guides d'onde ruban de largeur $1,2 \mu\text{m}$ en $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{62}$ fabriqués par gravure ionique réactive avec les gaz CH_2F_2 , CF_4 et Ar.

Des simulations de dynamique moléculaire dans le système $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Se}_y(\text{N})$ ont permis de démontrer que la présence d'antimoine exalte la polarisabilité du matériau chalcogénure amorphe. L'antimoine est principalement entouré de liaisons formant des angles à 90° . Cette organisation induit la formation de motifs identifiés comme plus polarisables : des tétraèdres Ge distordus avec des angles proches de 90° et des atomes de Se trivalents. Ces motifs particuliers autour des atomes de Sb et de Ge avec des angles à 90° s'apparentent aux motifs observés à l'ordre local dans les chalcogénures à changement de phase (PCM) cristallins. La présence de liaisons dites métavalentes uniquement dans la phase cristalline des matériaux PCM est à l'origine de l'apparition d'une forte délocalisation électronique sur ces motifs et donc d'une augmentation considérable de la polarisabilité lors de la cristallisation de ces matériaux PCM. L'ensemble de ces observations expérimentales et numériques permet d'optimiser la composition et la structure amorphe du matériau en fonction de l'application visée.

Au-delà de ce travail, plusieurs pistes peuvent être explorées pour poursuivre et dépasser les résultats obtenus. Une fois déterminé une composition d'intérêt en fonction de l'application visée, les cibles de dépôt utilisées pour le procédé de co-pulvérisation peuvent être choisies de façon à optimiser les propriétés physiques du film et notamment augmenter sa densité en testant plusieurs puissances

imposées aux cathodes ou conditions de dépôt (pression...). Par ailleurs, la réalisation de films plus épais (quelques micromètres) moyennant une consommation plus importantes des cibles de pulvérisation rendrait possible l'utilisation de nouveaux outils de caractérisation sur ces films. Parmi ceci, la calorimétrie différentielle à balayage permettrait d'identifier précisément les transitions de phase du matériau chalcogénure en couche mince et donc de distinguer les gammes de température limites avant dégradation du matériau ou de l'empilement telles que la délamination. Cette augmentation d'épaisseur améliorerait aussi la précision des mesures de techniques de M-lines ainsi que celle des modélisations de données d'ellipsométrie spectroscopique dans le moyen-infrarouge. La co-pulvérisation permet également d'envisager la réalisation de gradients de composition verticaux dans les films déposés. Cette méthode permettrait la fabrication de guides d'onde à gradient d'indice de réfraction pour éloigner le mode optique des interfaces et peut-être diminuer les pertes de propagation. La co-pulvérisation peut aussi être utilisée pour réaliser des empilements multicouches. Selon les périodes de répétition du multicouche, ces hétérostructures sont une solution pour promouvoir la formation de motifs à l'ordre local identifiés comme très polarisables à l'interface entre les différentes couches, mêler films chalcogénures très stables thermiquement et couches minces chalcogénures très polarisables ou encore réaliser des guides d'onde avec couche guidante et couche de confinement du mode optique en chalcogénures.

L'adhérence du film chalcogénure au substrat et à la couche de protection est à améliorer pour que ces matériaux soient compatibles avec des voies de fabrication comprenant plus d'étapes et donc induisant plus de contraintes que celles testées dans cette thèse. L'ajout d'une courte étape de gravure ionique *in situ* de la surface du substrat avant dépôt ou le dépôt d'une sous-couche d'adhérence pourraient permettre d'améliorer l'adhérence avec le substrat. Les voies de fabrication explorées peuvent être améliorées en étudiant la gravure de la résine et/ou du masque dur SiN_x ainsi que le transfert des motifs de ces couches intermédiaires au film chalcogénure sous-jacent de façon à réduire les rugosités et obtenir des flancs de gravure verticaux. L'utilisation de masque dur est une étape qui peut être évitée par le développement de procédés de retrait de la résine de lithographie sans impact sur les films chalcogénures.

Par ailleurs, l'étude de la structure amorphe dans cette thèse a révélé plusieurs évolutions dans l'environnement à l'ordre local des atomes pour lesquelles des caractérisations supplémentaires seraient nécessaire afin de permettre d'aller encore plus loin dans la compréhension. Lors de l'incorporation de Sb dans $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, le mode de vibration attribué aux liaisons Ge-Se dans les tétraèdres liés par un sommet diminue avant celui attribué aux liaisons Ge-Se dans les tétraèdres liés par un côté. Cette observation pourrait indiquer une préférence en présence de Sb pour la formation de tétraèdres liés par un côté. Des simulations de dynamique moléculaire pourraient permettre d'analyser la nature de ces tétraèdres liés aux atomes d'antimoine et confirmer ou non une quantité majoritaire de tétraèdres liés par un côté. L'étude des composés $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ déficitaires en chalcogènes montre que les atomes de soufre et de sélénium ne s'organisent pas de la même manière dans le réseau avec l'ajout de Sb notamment par la diminution des modes de vibration attribués aux tétraèdres $\text{GeCh}_{4/2}$ mixtes contenant à la fois des atomes de S et de Se. Par ailleurs, les atomes d'antimoine seraient positionnés préférentiellement à proximité de liaisons Ge-S. Une nouvelle fois, des simulations de dynamique moléculaire pourraient permettre d'approfondir l'organisation atomique de ce système. Cette technique numérique pourrait également fournir une valeur d'énergie de phonon précise dans le chalcogénure étudié pour calculer l'indice de réfraction non-linéaire Kerr par le modèle de Dinu, théoriquement plus adapté aux chalcogénures amorphes que la formule de Sheik-Bahae.

Enfin, les films minces encapsulés *in situ* de ce travail sont adaptés à l'étude du vieillissement des chalcogénures mais aussi de leur évolution sous exposition à un flux de photons. Ces échantillons permettraient de distinguer les processus de photonoircissements et photoblanchiments dus à des modifications structurales du chalcogénure de ceux causés par une accélération de l'oxydation de la surface du film sous illumination, deux mécanismes proposés dans la littérature.

Liste des publications

Articles:

- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. Ibnoussina, M. d'Acapito, F. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Cluzel, B. & Noé, P. *Origin of the high polarizability and uncommon optical nonlinearities of chalcogenide glasses*. En écriture (2020).
- Dory, J.-B. Castro-Chavarria, C. Verdy, A. Jager, J.-B. Bernard, M. Sabbione, C. Tessaïre, M. Fédéli, J.-M. Coillet, A. Cluzel, B. & Noé, P. *Ge-Sb-S-Se-Te amorphous chalcogenide thin films for on-chip mid-infrared photonics application*. Soumis pour publication dans *Scientific Reports* (2020).
- Noé, P. Verdy, A. d'Acapito, F. Dory, J.-B. Bernard, M. Navarro, G. Jager, J.-B. Gaudin, J. & Raty, J.-Y. Towards ultimate non-volatile resistive memories: the mechanism behind Ovonic Threshold Switching revealed, à paraître dans *Science Advances*, DOI 10.1126/sciadv.aay2830 (2020).
- Verdy, A. d'Acapito, Dory, J.-B. Navarro, G. Bernard, M. & Noé, P., Effect of Nitrogen on the Amorphous Structure and Subthreshold Electrical Conduction of GeSeSb- Based Ovonic Threshold Switching Thin Films. *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **1900548**, 1900548 (2019).

Présentations orales:

- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. d'Acapito, F. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Cluzel, B. & Noé, P. *Design rules for chalcogenide thin films toward on-chip highly nonlinear optical components in the Mid-Infrared*. EP\COS 2019 (Grenoble, France).
- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. d'Acapito, F. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Atomic-scale engineering of amorphous Ge-Sb-S-Se-Te chalcogenide thin films for nonlinear optics in the Mid-Infrared*. SPIE Photonics West 2019 (San Francisco, USA).
- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. d'Acapito, F. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Atomic-scale engineering of amorphous Ge-Sb-S-Se-Te chalcogenide thin films for nonlinear optics in the Mid-Infrared*. Workshop on Nanophotonics and Plasmonics janv.2019 (Dijon, France).
- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Ge-Sb-S-Se-Te amorphous chalcogenide thin films for nonlinear optics in the Mid-Infrared*. PNCS-ESG 2018 (Saint-Malo, France).
- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Tailoring the nonlinear optical properties of Ge-Sb-S-Se-Te amorphous chalcogenide thin films for Mid-Infrared applications*. Spring MRS 2018 (Phoenix, USA).

Posters:

- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. Ibnoussina, M. d'Acapito, F. Jager, J.-B. Bernard, M. Colman, P. Coillet, A. Cluzel, B. & Noé, P. *Matériaux chalcogénures pour l'optique non-linéaire intégrée dans le moyen-infrarouge*. GdR ondes oct.2019 (Gif sur Yvette, France).
- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Ge-Sb-S-Se-Te amorphous chalcogenide thin films for nonlinear Mid-Infrared applications*. École thématique RaProChe 2018 (Roscoff, France).
- d'Acapito, F. Raty, J.-Y. Verdy, A. Dory, J.-B. Navarro, G. Hippert, F. Gaudin, J. Bernard, M. & Noé, P. *Structural characterization of thin film chalcogenide glasses used in Ovonic Threshold Switches PNCS-ESG 2018* (Saint-Malo, France), **Prix du meilleur poster**.

- Dory, J.-B. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Raty, J.-Y. Cluzel, B. & Noé, P. *Engineering of amorphous chalcogenide thin films with high 3rd order nonlinearities for mid-infrared applications*. JNMO 2018 (Agay, France).
- Dory, J.-B. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Raty, J.-Y. Cluzel, B. & Noé, P. *Elaboration of highly nonlinear amorphous chalcogenide thin films for mid-infrared applications*. JNOG 2018 (Toulouse, France).
- Dory, J.-B. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Raty, J.-Y. Cluzel, B. & Noé, P. *Tailoring the nonlinear optical properties of Ge-S-Se-Sb-Te amorphous chalcogenide thin films for Mid-Infrared applications*. SPIE Photonics Europe 2018 (Strasbourg, France).
- Dory, J.-B. Raty, J.-Y. Verdy, A. Jager, J.-B. Bernard, M. Coillet, A. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Ternary and quaternary Ge-S-Se-Sb-Te amorphous chalcogenide thin films for mid.infrared applications*. CLEO Europe 2017 (Munich, Allemagne).
- Dory, J.-B. Castro-Chavarria, C. Jager, J.-B. Bernard, M. Sabbione, C. Tessaire, M. Henaff, E. Coillet, A. Meisterhans, M. Fédéli, J.-M. Cluzel, B. & Noé, P. *Ge-Sb-S-Se-Te amorphous chalcogenide thin films for mid-infrared applications*. GdR ondes oct.2017 (Nice, France).

Titre : Matériaux chalcogénures innovants pour l'optique non linéaire intégrée dans le moyen infrarouge

Mots clés : Chalcogénures, photonique, moyen infrarouge

Résumé: La demande croissante de capteurs optiques multifréquences portables pour des applications de spectroscopie dans les domaines de la sécurité, l'environnement ou encore la santé impose de miniaturiser de nombreuses fonctions optiques. Dans la gamme du moyen infrarouge, l'essor des dispositifs microphotoniques nécessite le développement de sources blanches intégrées. Une source multifréquence peut être réalisée par génération d'un supercontinuum suite à la propagation dans un guide d'onde non-linéaire d'une radiation émise par un laser intégré ou déporté. Compte tenu de leur transparence dans le moyen infrarouge ainsi que de leurs remarquables propriétés optiques non-linéaires, les chalcogénures sont des matériaux particulièrement adaptés à la génération de supercontinuum. Composés d'un ou plusieurs des éléments chalcogènes que sont le soufre, le sélénium et le tellure, ces matériaux se divisent en deux familles en fonction de leur composition : soit ce sont des verres de chalcogénures avec une stabilité élevée de leur phase amorphe soit ceux-ci sont dit chalcogénures à changement de phase. Ces derniers peuvent facilement cristalliser en présentant un contraste unique de propriétés optiques et électroniques. La large diversité de propriétés mécaniques, optiques et thermiques des matériaux chalcogénures permet donc d'envisager de développer des films minces adaptés à la génération de supercontinuum.

Au cours de cette thèse, de nombreux matériaux chalcogénures amorphes sans arsenic et de compositions $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ ont été élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron. Les propriétés optiques et structurales de ces amorphes métastables ont été systématiquement caractérisés par ellipsométrie spectroscopique, Raman et FTIR. Les indices de réfraction non-linéaires Kerr n_2 des films ont pu être estimés par le modèle de Sheik-Bahae sur la base des constantes optiques déterminées par modélisation des données d'ellipsométrie. Les tendances sur les indices Kerr calculés ont pu être validées par des mesures expérimentales de déphasage non-linéaire en guide d'onde. Des valeurs de n_2 jusqu'à 100 fois supérieures à celles de films de SiN_x de référence ont pu être démontrées. La fabrication de premières structures guidantes à base de ces films de chalcogénures a permis de mettre en évidence leur grande sensibilité chimique imposant des précautions lors de l'exposition de ces matériaux aux procédés de gravure ionique réactive mais aussi à l'environnement afin de pouvoir être en mesure d'obtenir des structures optiques à faibles pertes de propagation.

Cette étude montre également que l'augmentation de la quantité de liaisons homopolaires en s'éloignant des compositions stoechiométriques ainsi que la substitution des éléments chalcogènes de S à Se puis Te provoquent une augmentation des indices de réfraction linéaire n et non-linéaire Kerr n_2 ainsi qu'une diminution de l'énergie de bande interdite et de la stabilité thermique du matériau. Il est montré que l'indice Kerr de ces films de chalcogénure est maximum pour une longueur d'onde corrélée à l'énergie de bande interdite du matériau. Ceci permet de concevoir des compositions de films minces chalcogénures optimisées pour une application à une longueur d'onde donnée dans l'infrarouge. Enfin, l'impact de l'incorporation d'antimoine et d'azote sur la structure de l'amorphe du composé $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ a été approfondi par spectroscopie d'absorption des rayons X et simulation de dynamique moléculaire *ab initio*. Il est démontré que l'ajout d'antimoine exalte de manière significative la polarisabilité du matériau chalcogénure non seulement par sa grande polarisabilité mais également par la formation de motifs structuraux particuliers autour des atomes de Ge et Se. Ces motifs structuraux très polarisables rappellent l'arrangement atomique local observé dans la phase cristalline des matériaux chalcogénures à changement de phase dont les liaisons nouvellement appelées « liaisons métavalentes » sont à l'origine des propriétés électroniques uniques de ces matériaux parmi lesquelles leur très grande polarisabilité.

Title : Chalcogenide materials for nonlinear integrated optics in mid-infrared

Keywords : Chalcogenides, photonic, mid-infrared

Abstract: The increasing demand for portable multifrequency optical sensors for spectroscopy applications in the fields of security, the environment and health requires the miniaturization of many optical functions. In the mid-infrared range, the rise of microphotonic devices requires the development of integrated white sources. A multifrequency source can be produced by generating a supercontinuum by propagation in a non-linear waveguide of a radiation emitted by an integrated or remote laser. Given their transparency in the mid-infrared and their remarkable nonlinear optical properties, chalcogenides are particularly suitable materials for the generation of supercontinuum. Composed of one or more of the chalcogen elements sulfur, selenium and tellurium, these materials are divided into two families according to their composition: either they are chalcogenide glasses with a high stability of their amorphous phase or these are known as phase change chalcogenides. The latter can easily crystallize by presenting a unique contrast of optical and electronic properties. The wide variety of mechanical, optical and thermal properties of chalcogenide materials therefore makes it possible to consider developing thin films suitable for generating supercontinuum.

During this thesis, many arsenic-free amorphous chalcogenide materials with $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Sb}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ compositions were developed by magnetron co-sputtering. The optical and structural properties of these metastable amorphous materials have been systematically characterized by spectroscopic ellipsometry, Raman and FTIR. The non-linear refractive Kerr indices n_2 of the films could be estimated by the Sheik Bahae model on the basis of the optical constants determined by modeling the ellipsometry data. The trends on the calculated Kerr indices could be validated by experimental measurements of nonlinear phase shift in waveguides. n_2 values up to 100 times higher than standard SiN_x films have been demonstrated. The manufacture of first guiding structures based on these chalcogenide films has made it possible to demonstrate their high chemical sensitivity imposing precautions when exposing these materials to reactive ion etching processes but also to the environment in order to be able to obtain optical structures with low optical losses.

This study also shows that the increase in the amount of homopolar bonds away from the stoichiometric compositions as well as the substitution of chalcogen elements from S to Se then Te cause an increase in the linear n and nonlinear Kerr n_2 refractive indices as well as a reduction in band gap energy and thermal stability of the material. It is shown that the Kerr index of these chalcogenide films is maximum for a wavelength correlated to the band gap energy of the material. This makes it possible to design compositions of chalcogenide thin film optimized for application at a given wavelength in the infrared. Finally, the impact of the incorporation of antimony and nitrogen on the amorphous structure of the $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ compound was further investigated by X-ray absorption spectroscopy and *ab initio* molecular dynamics simulation. It is demonstrated that the addition of antimony significantly enhances the polarizability of the chalcogenide material not only by its high polarizability but also by the formation of particular structural units around the Ge and Se atoms. These highly polarizable structural motifs are reminiscent of the local atomic arrangement observed in the crystalline phase of phase change chalcogenide materials, whose newly named bonds "metavalent bonds" are at the origin of the unique electronic properties of these materials among which their very great polarizability.