

VERRES CHALCOGENURES POUR L'OPTIQUE INTEGREE

Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée
Université Montpellier II

Direction : Annie Pradel, Caroline Vigreux

Introduction

Matériaux vitreux contenant des éléments chalcogènes: S, Se, Te ainsi que des éléments des groupes IV et V: Ge, As, Sb

- indices de réfraction élevés
- photosensibilité
- faibles énergies des phonons
- domaine large de transmission du visible au lointain infrarouge, accordable selon la composition

Guides d'onde optique

Contrôle de l'environnement
Capteur optochimique
Détection gaz polluants

CNM

Interférométrie spatiale
Détection, étude des
planètes extrasolaires

IMEP

Amplification optique
Matrices hôtes
Dopage terres rares

LSP, IMEP

Miniaturisation

Couches minces

LES COUCHES MINCES NON DOPEES

Etat de l'art

- Nombreuses études sur les couches minces chalcogénures - sur la photosensibilité
- Peu d'études sur la réalisation de composants optiques

Couches minces de qualité optique

- adhérentes
- homogènes
- propriétés contrôlées et reproductibles
- épaisseurs importantes

- **Méthode de dépôt**

- Evaporation thermique

- » compositions non reproductibles
 - » couches non adhérentes

- Pulvérisation cathodique

- **Choix des matériaux**

- » domaine large de transmission
 - » stabilités chimique et thermique
 - » indices de réfraction élevés
 - » cibles commerciales



0,7-14

$T_g = 362^\circ\text{C}$

$n_{1,55} = 2,55$



0,9-16

278°C

2,63



0,4-8

180°C

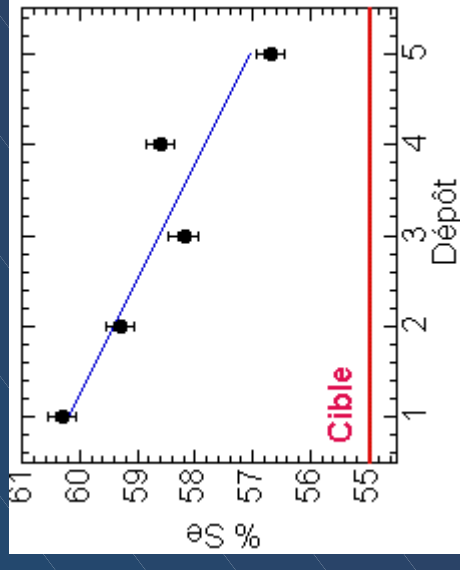
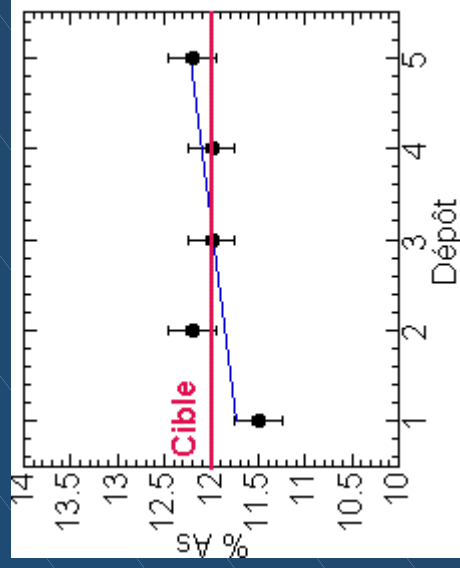
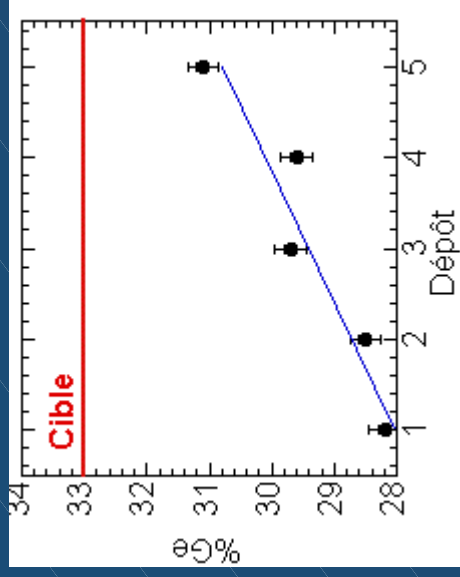
2,44

- **Choix des paramètres de dépôt**

- » puissance entre 20 et 30 W
 - » pression de 5×10^{-2} mbar
 - » polissage et décapage long des cibles avant chaque dépôt

Les choix

Série de 5 dépôts successifs $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$



variation > 3% atomique (pulvérisation préférentielle)

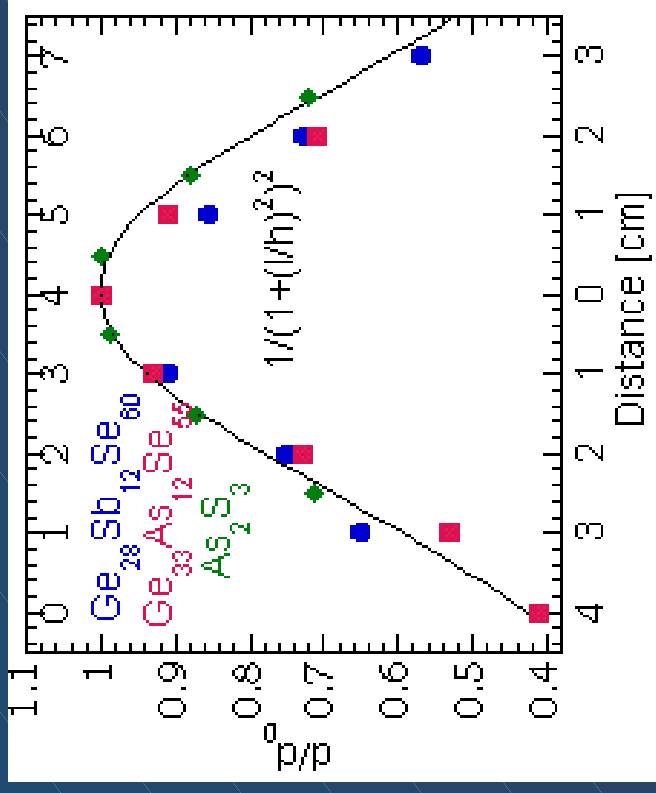
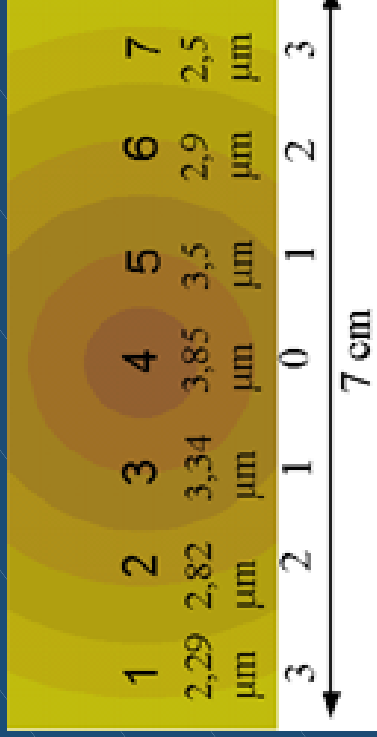
variations trop importantes des propriétés optiques

- » Polissage de la cible avant chaque dépôt
- » Décapage long de la cible: 120 minutes

Reproductibilité
variation < 1%

Caractéristiques générales

- **Epaisseur**
- **Variation de l'épaisseur: loi cosinusoidale de Knudsen**



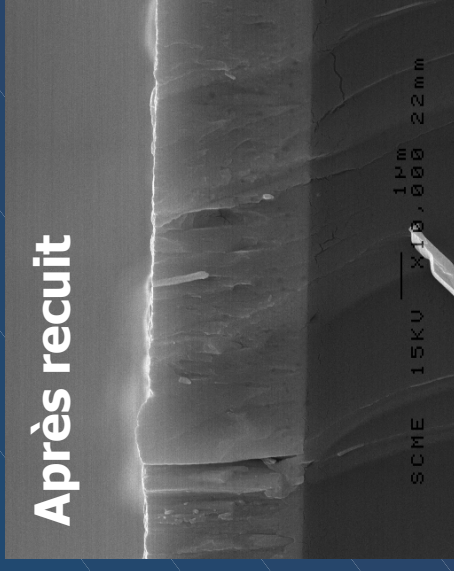
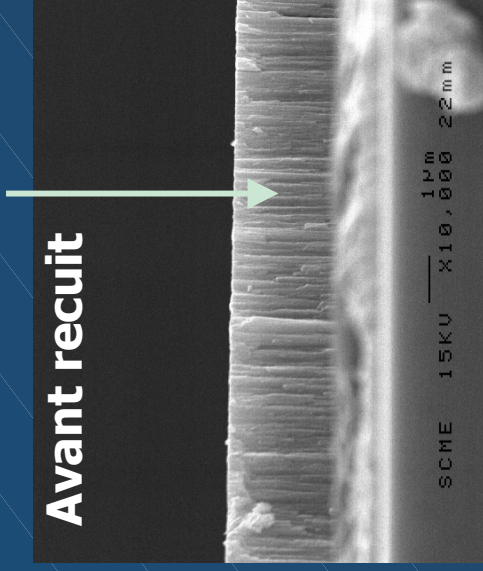
- **Couches d'épaisseur comprise entre 0,05-5 μm**
- **Adhérence**
- **Couches adhérentes au substrat (lame de microscope ou silicium)**

Caractéristiques morphologiques

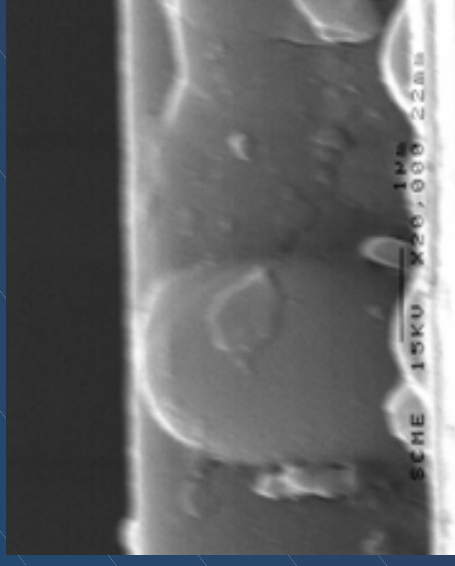
- Comparaison des différentes morphologies



Structure colonnaire



Structure non colonnaire



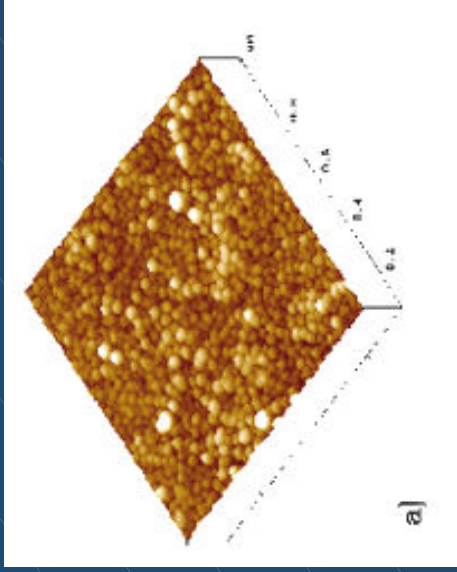
T_g bas (180°C) : possibilité recuit pendant dépôt.

Recuit $T_g + 10$: atténuation structure colonnaire

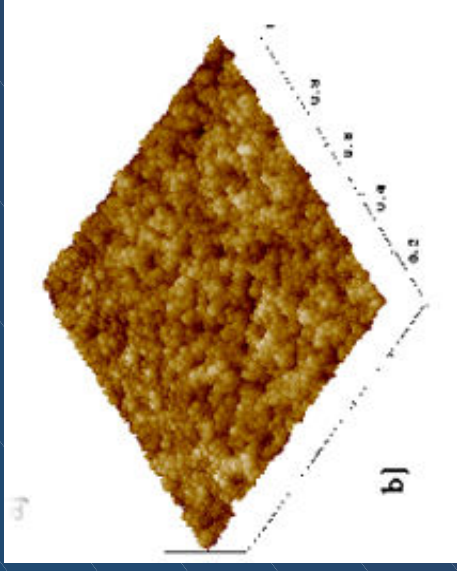


Caractéristiques morphologiques

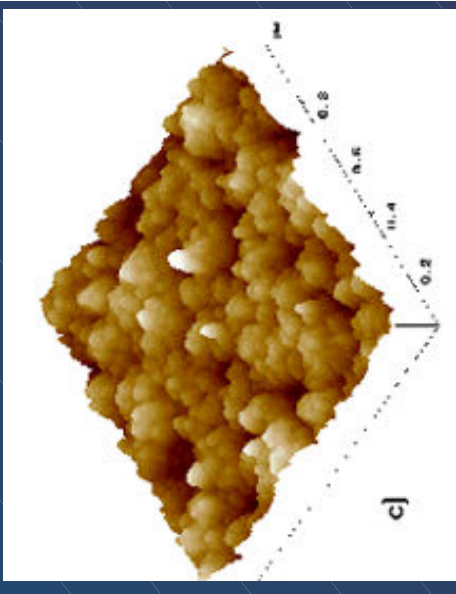
- Influence de l'épaisseur sur la morphologie
- Couches $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ de différentes épaisseurs



e : 0,2 μm ,
rugosité: 1,1 nm



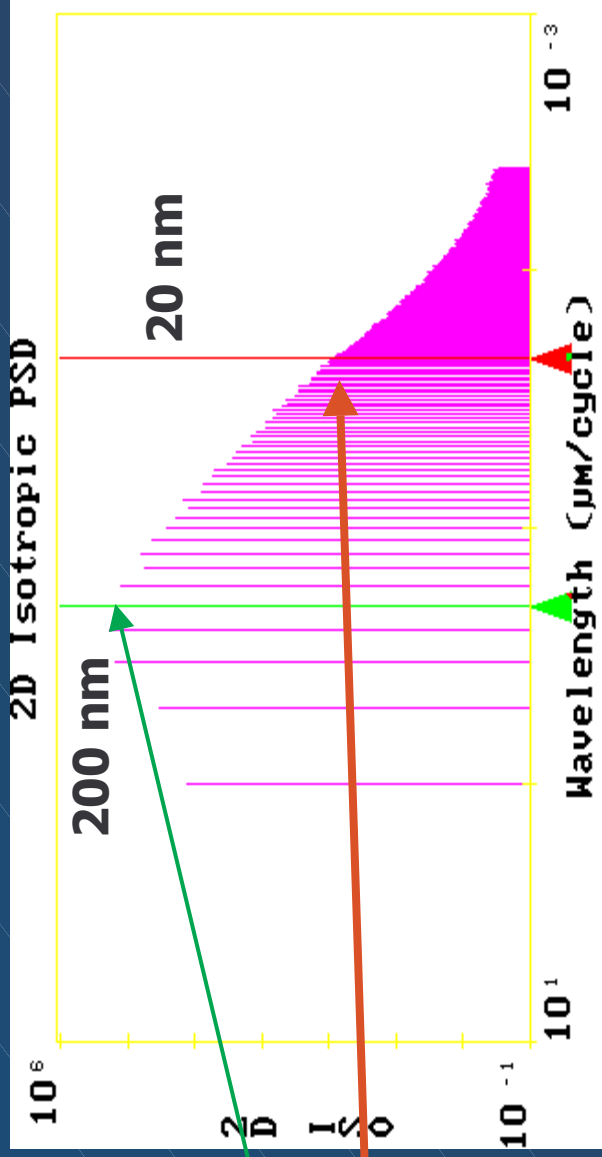
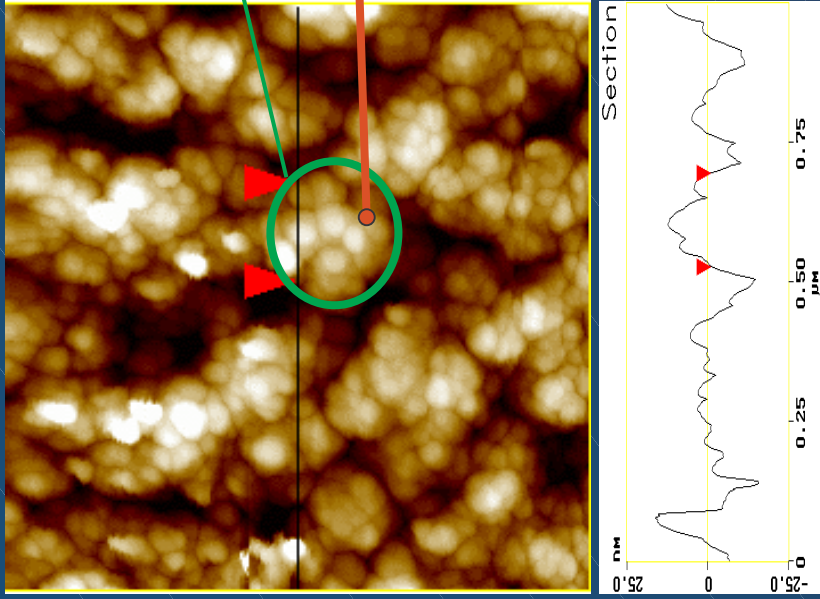
e : 1,36 μm ,
rugosité: 1,9 nm



e : 2,18 μm ,
rugosité: 6,3 nm



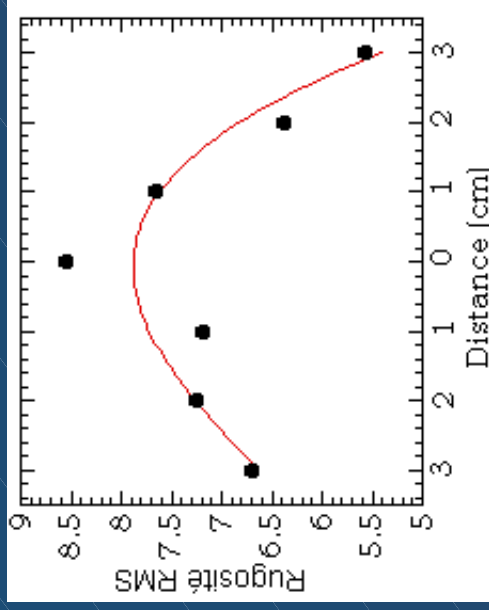
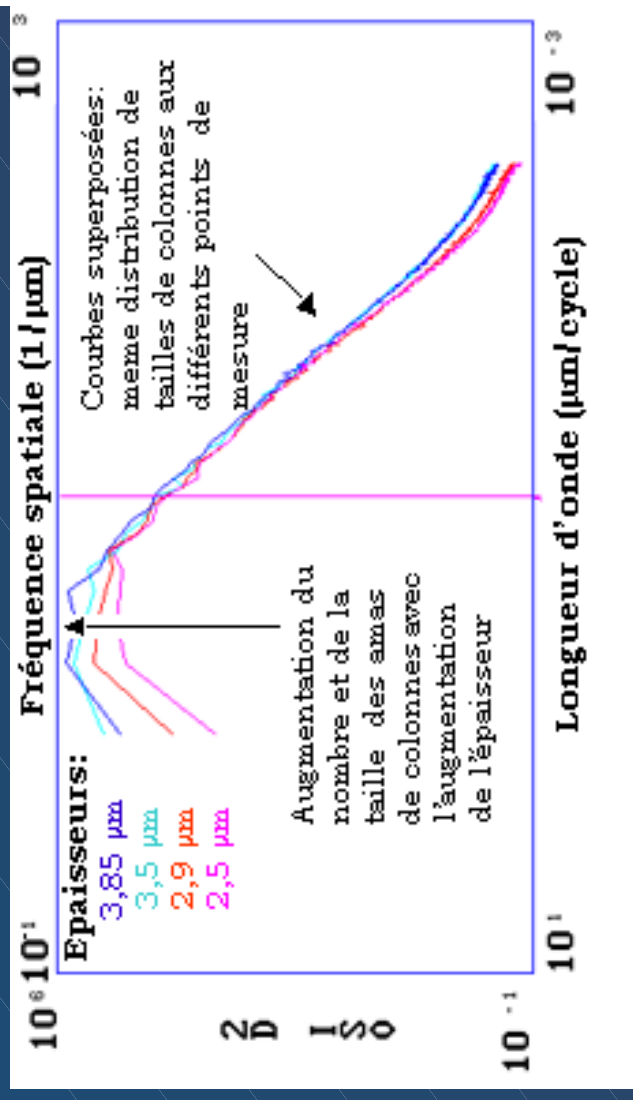
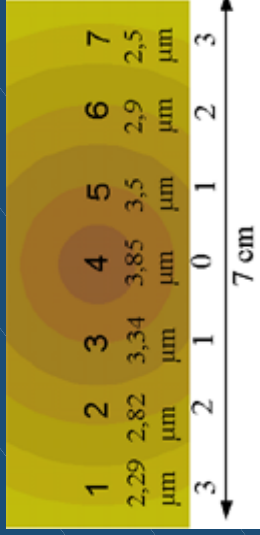
Caractéristiques morphologiques



Columns of 20 nm de diamètre
regroupement
Clusters de ~200 nm de diamètre

Caractéristiques morphologiques

- Couche $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ en différents points



Rugosité plus élevée au centre des couches, diminuant vers les extrémités

Colonnes: 20 nm diamètre
 +
 Amas de colonnes: 200-250 nm

e ↗

regroupement colonnes

↗ rugosité

Caractéristiques optiques

- Influence de la morphologie sur les caractéristiques optiques
 - Couches $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ de différentes épaisseurs (0,2-5 μm)

Indices de réfraction

estimés par ellipsométrie



Porosité des couches

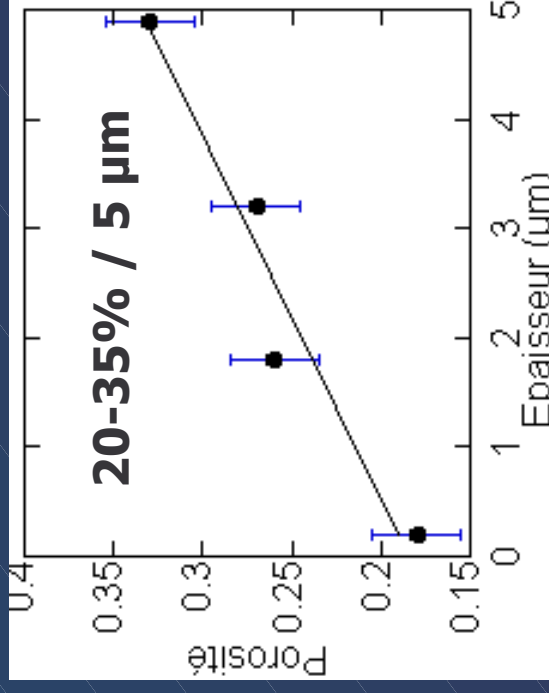
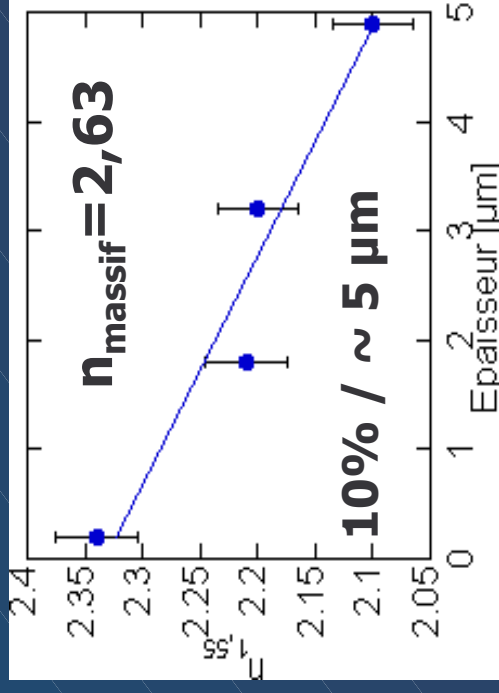
estimée grâce au modèle Kinoshita-Nishihori

$$n = n_v p + n_s (1 - p)$$

n_v : indice des espaces vides

n_s : indice du matériau

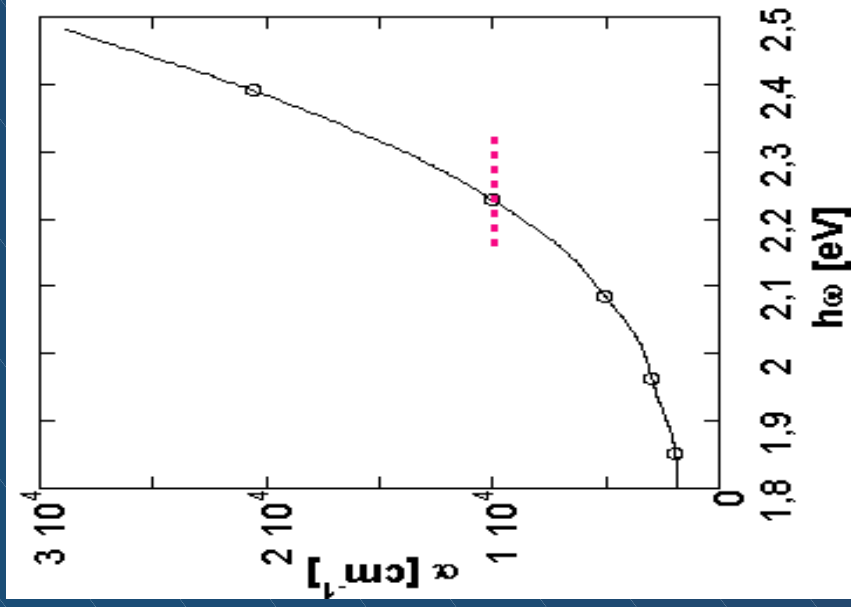
p : porosité



*10-30% dans les couches optiques par évaporation thermique

Caractéristiques optiques

Gap optique E_g , énergie Urbach E_e (désordre)
estimés à partir des spectres d'absorption

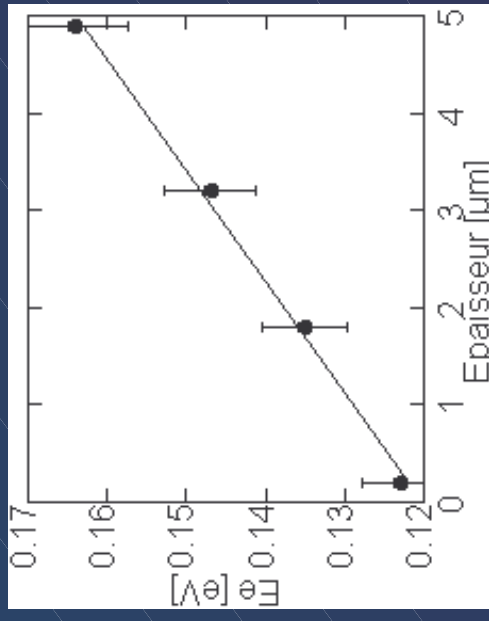
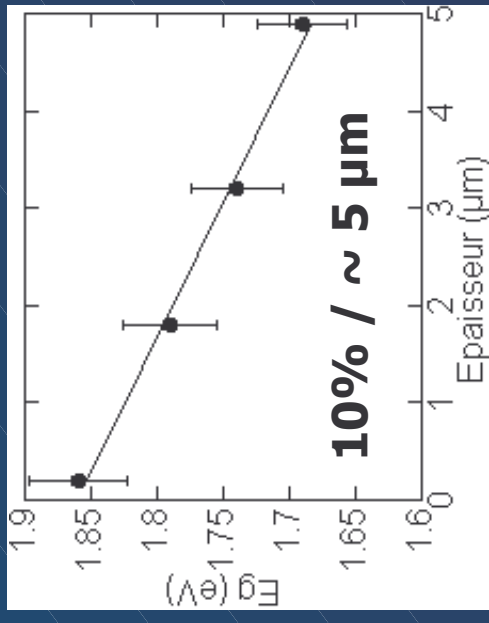


Tauc

$$\alpha(\omega) = \beta \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}$$

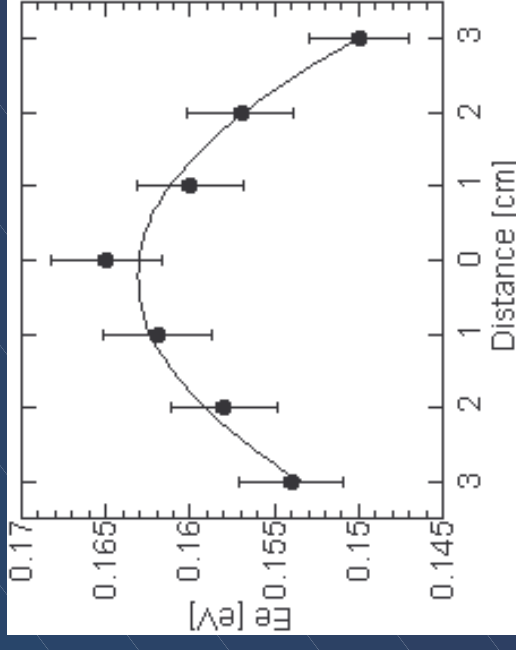
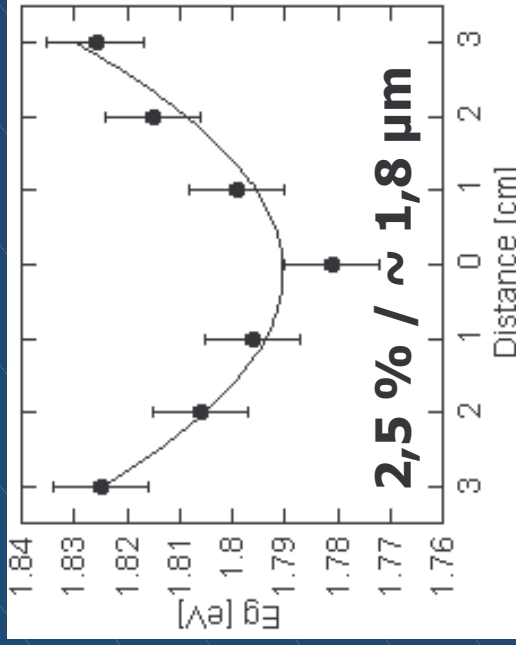
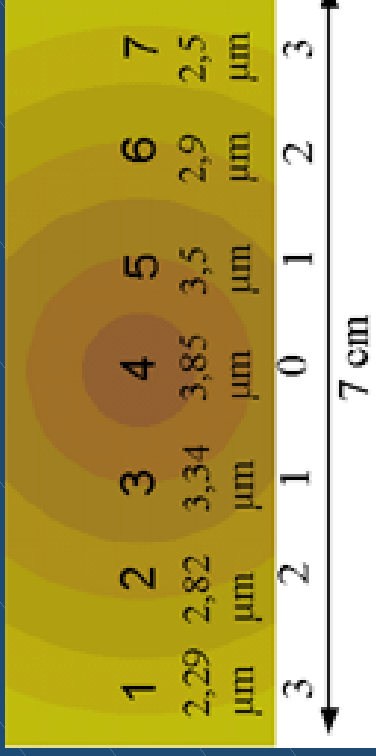
Urbach

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_e}\right)$$



Caractéristiques optiques

- Couche $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ en différents points



Conclusion

Obtention de couches reproductibles (<1% de fluctuation de la composition chimique) après rectification des cibles

Couches d'épaisseur variable (entre 0,05 et 5 microns) adhérentes, mais inhomogènes en épaisseur
- solution : substrat tournant

Structure colonnaire : dépendance propriétés (rugosité, E_g , n , E_e) morphologie des couches mise en évidence

par l'étude en différents points d'une même couche

e ↗ évolution morphologie ↗
regroupement de colonnes ↗

taille ↗
amas ↗

rugosité ↗

E_e ↗ E_g ↗

espaces vides ↗ n ↗

LES COUCHES MINCES DOPEES

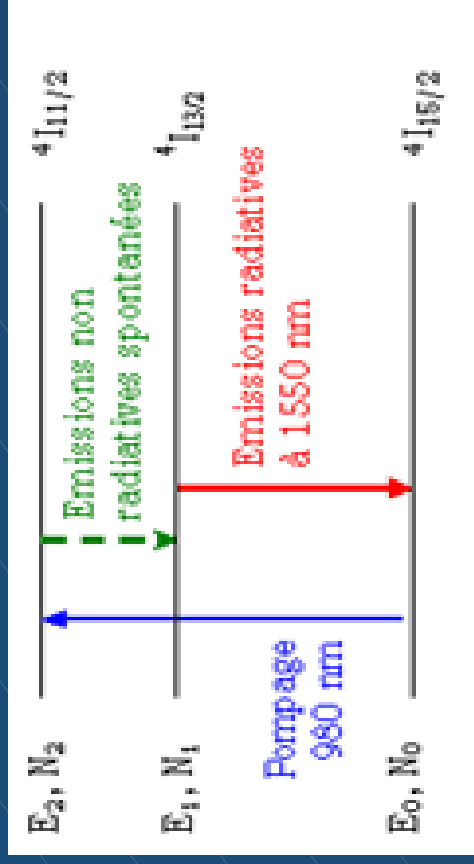
**Maîtrise de dépôts de
couches minces chalcogénures non dopées**

Amplification optique

Dopage par des ions de terres rares

Introduction

- Principe



Transitions

- » radiatives : émission
- » non radiatives : transfert de l'énergie à la matrice

- Etat de l'art

- » verres massifs
- » couches minces
 - » pulvérisation (Ramachandran)
 - » implantation ionique (Fick)
 - » ablation laser (Caricato)

Travail réalisé en étroite collaboration avec Adam Fuchs IMEP (thèse sous la direction de Jochen Fick)

- » durée de vie élevée :
- » amplification optique efficace
- » largeur bande d'émission :
- » amplification sur un large domaine

- **Choix des matériaux**



- **Choix de la technique de réalisation des cibles**

- **Cibles composites:**

- collage de plots d'erbium sur la surface de cibles commerciales (concentrations 2-22% en surface)
 - simplicité et rapidité
 - concentrations variables
 - non homogénéité de la distribution de l'Er



Cible commerciale
diamètre 5 cm

- **Cibles multi-éléments :**

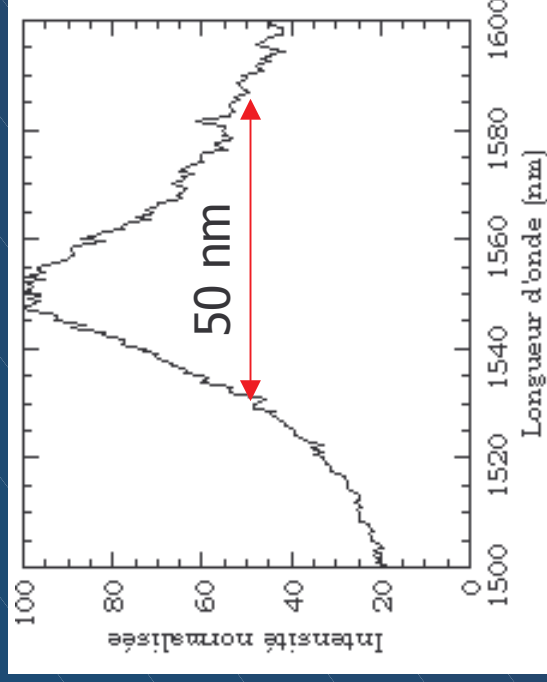
- fusion-trempe d'un mélange de poudres $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ (As_2S_3) + Er_2S_3
 - synthèses longues
 - homogénéité de la distribution de l'Er



Cibles synthétisées
après découpe et
polissage
diamètre 2,5 cm

Photoluminescence

- Photoluminescence mise en évidence dans toutes les couches minces (obtenues à partir des cibles composites ou multi-éléments) - > Er^{3+}
- Spectres caractéristiques des matrices vitreuses, allure comparable avec les spectres obtenus dans la littérature

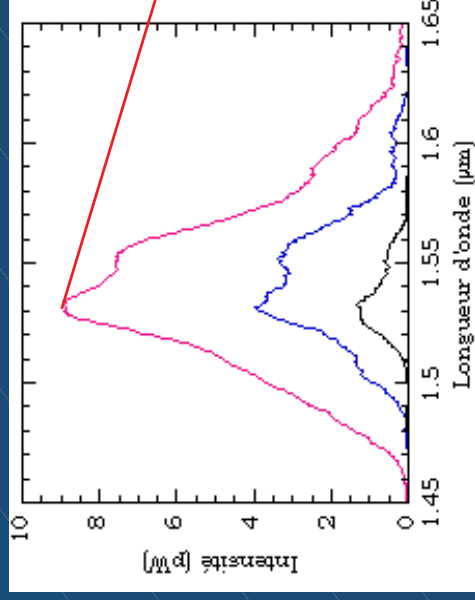


62 nm $90\text{GeO}_2\text{-TiO}_2\text{:Er}$ (couches)
45 nm $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Er}$ (couches)



**Amplification sur une large
bande spectrale**

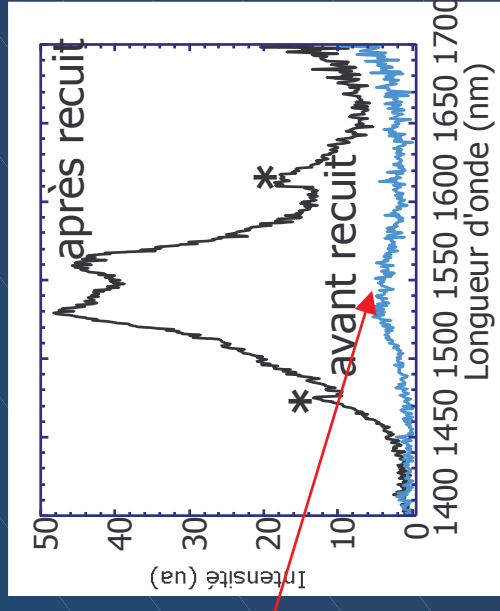
- **Cibles composites**



Intensité de la PL faible et non homogène

Cibles multi-éléments

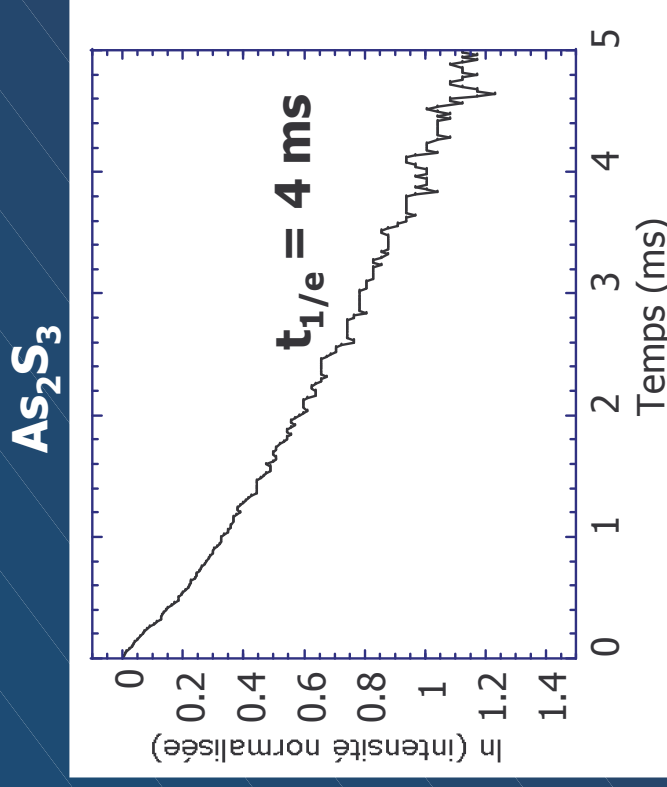
Intensité homogène de la PL sur toute la couche



Un recuit post-dépôt homogénéise les couches et améliore la PL

(*) Pics dus à l'appareillage

Estimée par des mesures du déclin de la photoluminescence



2,3 ms : 90GeO₂-10TiO₂:Er[1]

2 ms : SiO₂:Er[2]

2,3 ms : As₂S₃:Er[3]

1-Martucci, A. *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 322, 2003, p. 295

2-Lu, F. *et al.* Thin Solid Films, 425,2003, p.171

3-Fick, J. *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 272, 2000, p. 200

Conclusion

↑
Dépôt de couches minces $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ et As_2S_3 dopées par des ions erbium à partir de deux types de cibles (composites et multi-éléments)

↑
Photoluminescence obtenue dans toutes les couches minces
-> erbium sous sa forme active Er^{3+}

↑
Répartition non homogène de l'erbium dans les couches obtenues à partir des cibles composites -> PL non homogène
Problème résolu en recuisant les couches après dépôt

↑
Premières valeurs des temps de vie de la PL encourageantes

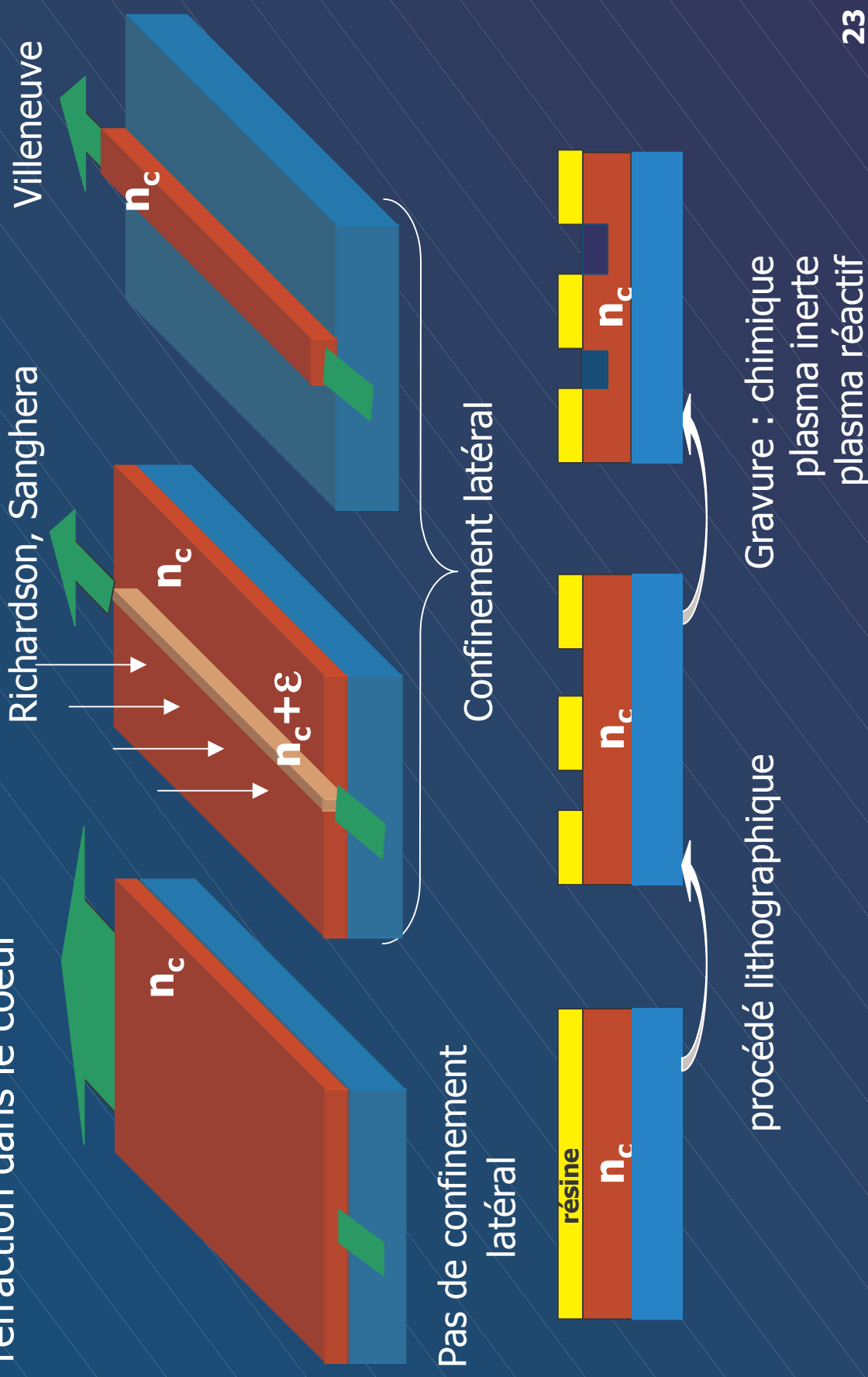
GUIDES D 'ONDE

**Maîtrise dépôts de de
couches minces chalcogénures**

**Réalisation et caractérisation de
guides d 'onde chalcogénures**

Introduction

Guides d'onde : milieux matériels permettant un confinement de la lumière : confinement par la présence d'un maximum d'indice de réfraction dans le coeur



Gravure chimique

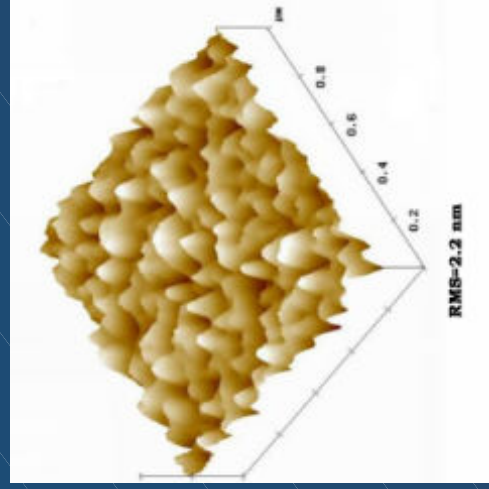
Immersion dans des solutions basiques

$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \\ \text{Na}_2\text{S} + \text{TMAH} \\ \text{MF319} \end{array} \right\}$

 Solutions diluées (50 nm/min) :
 contrôle des profondeurs de gravure

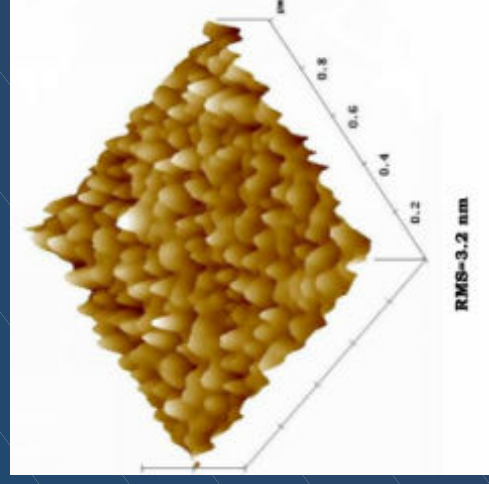
Après gravure
de 250 nm

Avant gravure

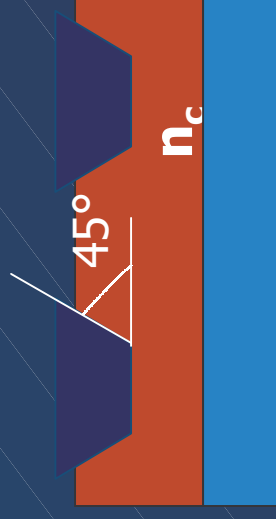


Rugosité : 2,2 nm

Rugosité quasi constante quelle que soit la profondeur de gravure



Rugosité : 3,2 nm

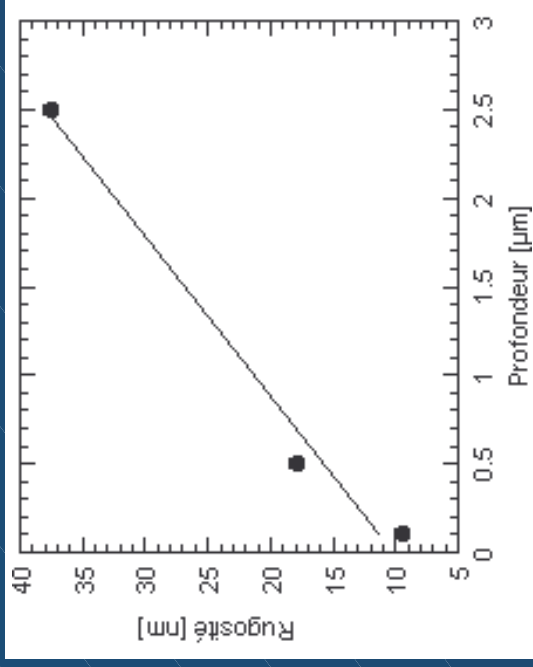


- Rapide, facile à mettre en œuvre
- isotrope
- > angle de 45°
- perte de résolution pour des profondeurs élevées

Gravure physique

- **Plasma argon**

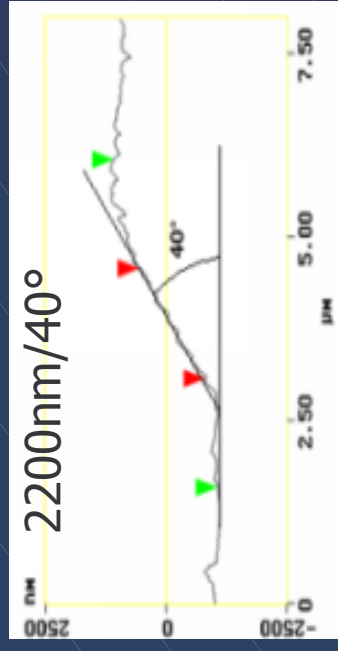
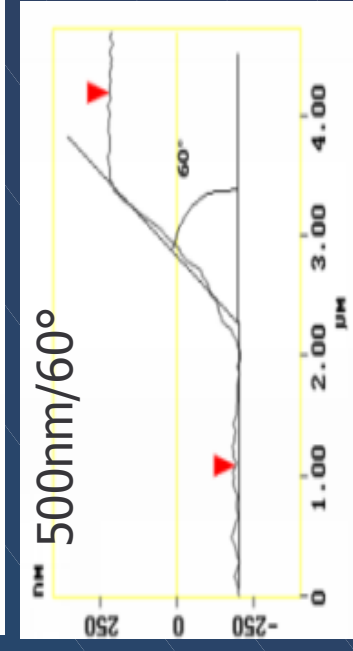
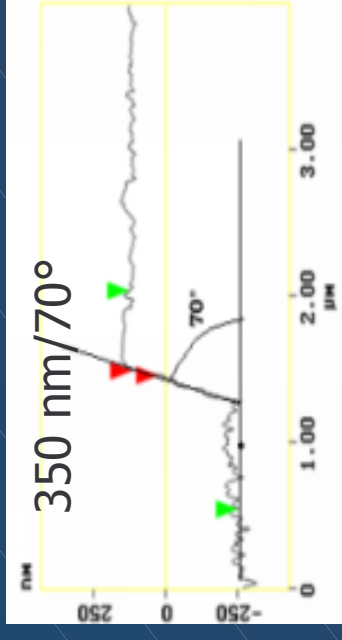
5×10^{-2} mbar / 10 W \Rightarrow 10 nm/min.



Profondeur de gravure

rugosité

- Rapide, anisotrope
 - Manque de sélectivité
 \Rightarrow perte de résolution (masque gravé)



Profondeur de gravure

angle

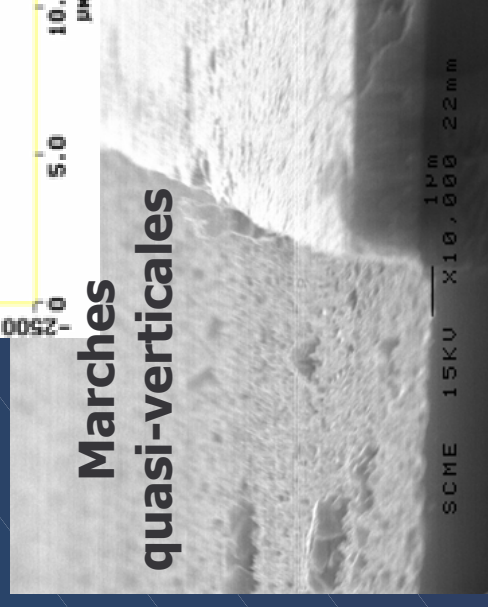
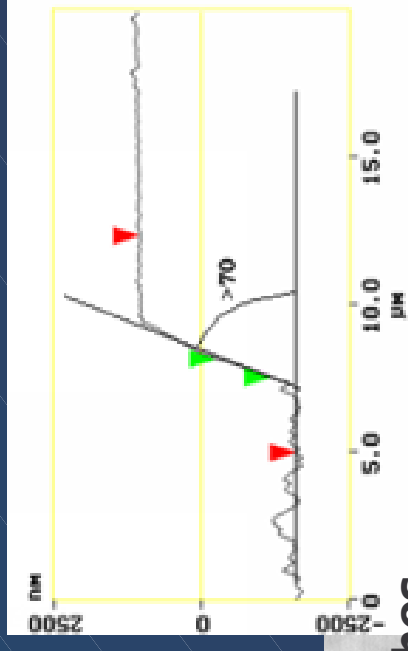
Gravure physique

• Plasma réactif	Gaz	Débit	Vit de gravure
	Ar/H ₂	40/30	7 nm/min
	Ar/H ₂	20/53,8	7 nm/min
	Ar/ CF ₄	10/25,7	7 nm/min
	CF ₄	25,7	14 nm/min
	CF ₄ /O ₂	25,7/2	200 nm/min

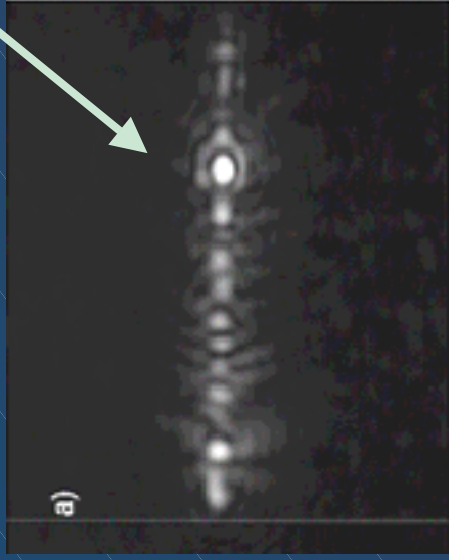
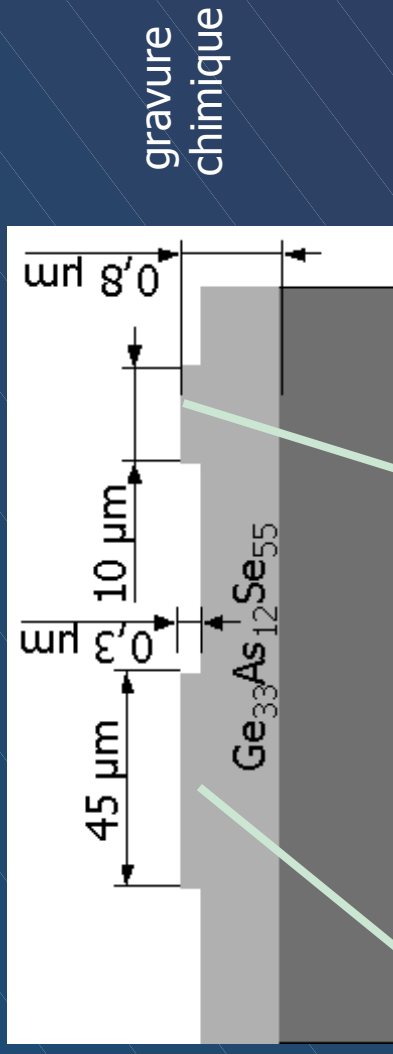
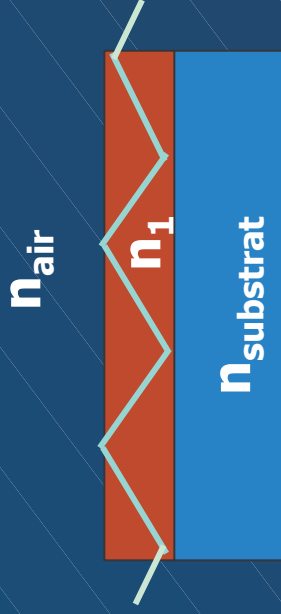
• Plasma CF₄/O₂

=> angle >70° /2,4 µm profondeur
rugosité=56 nm

- Bonne sélectivité
- => bonne résolution
- Difficile à mettre en œuvre



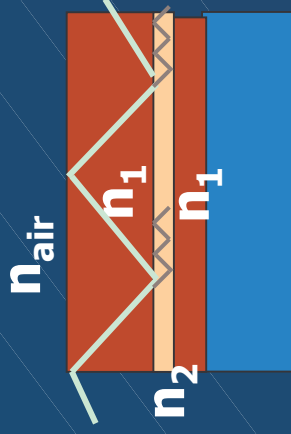
- Structures mono-couche, gravées
(collaboration avec Adam Fuchs-IMEP)



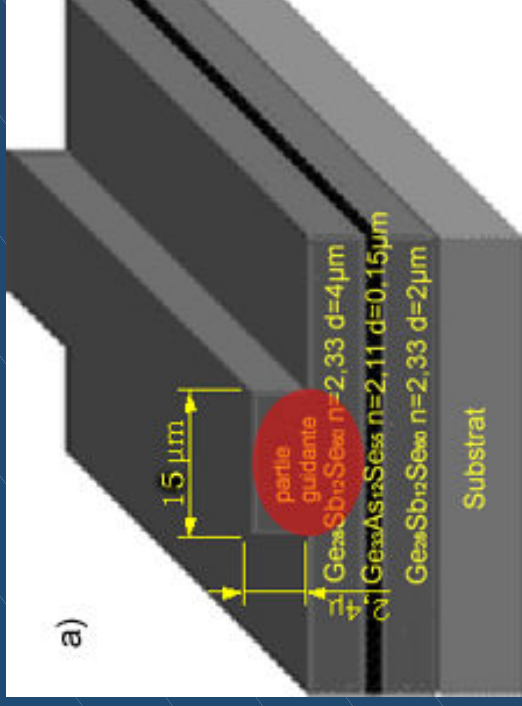
Confinement bidimensionnel

Guides ARROW

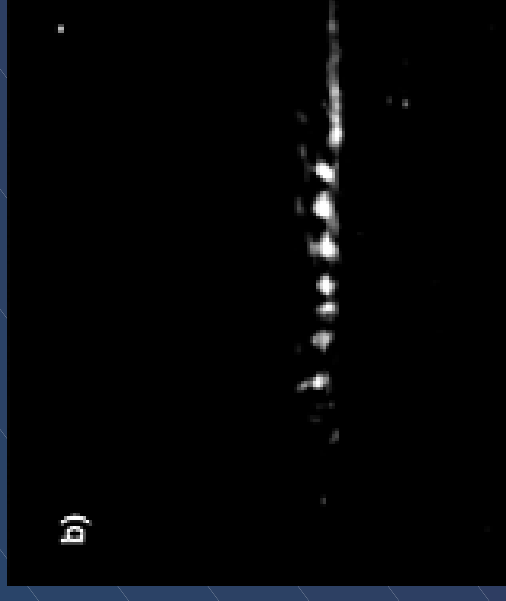
Collaboration avec CNM



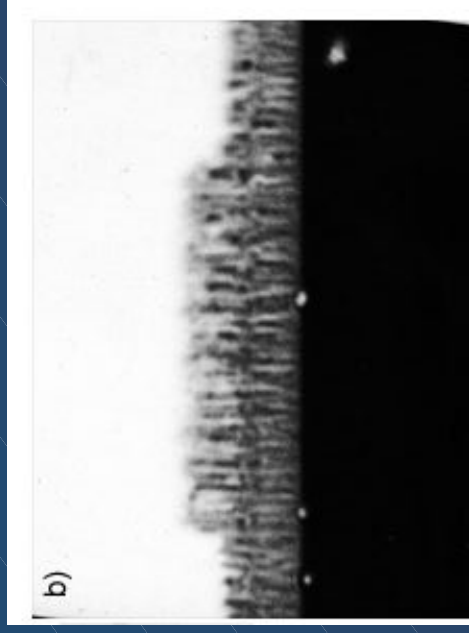
$$n_1 > n_2, n_{\text{air}}$$



gravure
CF₄/O₂



b)



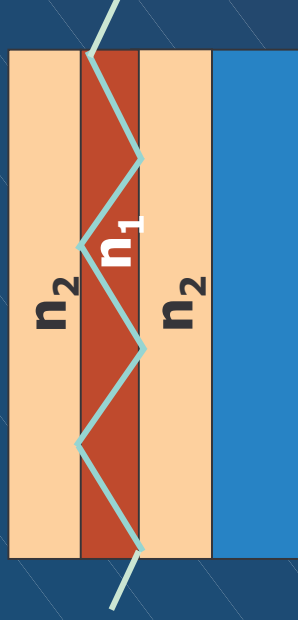
b)

Microscopie optique

Confinement bidimensionnel

Mesure de pertes optiques

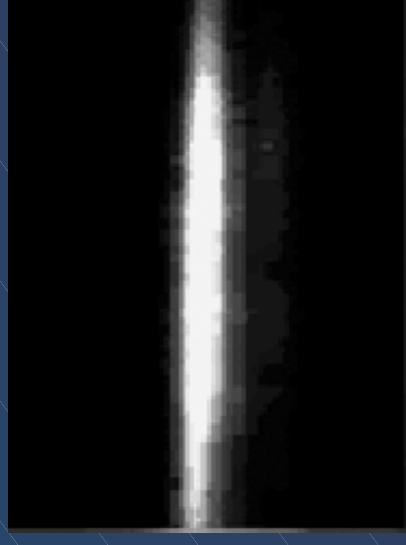
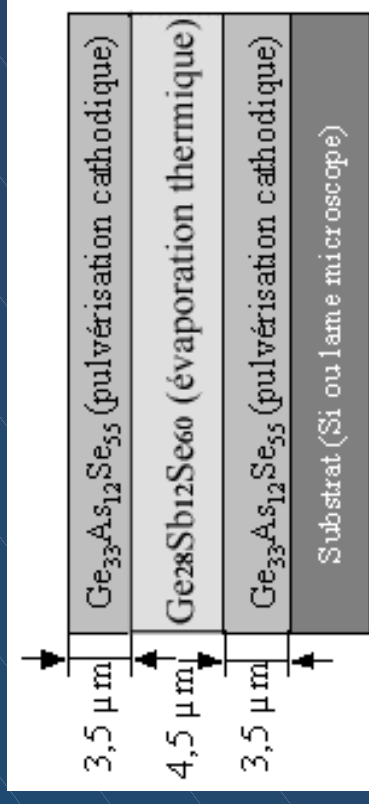
- Structures 3 couches, non gravées



$$n_1 > n_2$$

Pertes optiques

» injection (clivage)



Pertes totales : 6 dB/cm

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Objectif final : la réalisation de guides d'onde miniaturisés en verres chalcogénures pour des applications dans le domaine infrarouge

- Deux types de structures guidantes réalisées par empilement et gravure des couches minces

Guide TIR:

- monomode
- pertes totales encourageantes

Guide ARROW:

- 1^{er} guide ARROW chalcogénure
- multimode

**_Faisabilité démontrée
Optimisation à effectuer**

Obtention de couches plus denses :

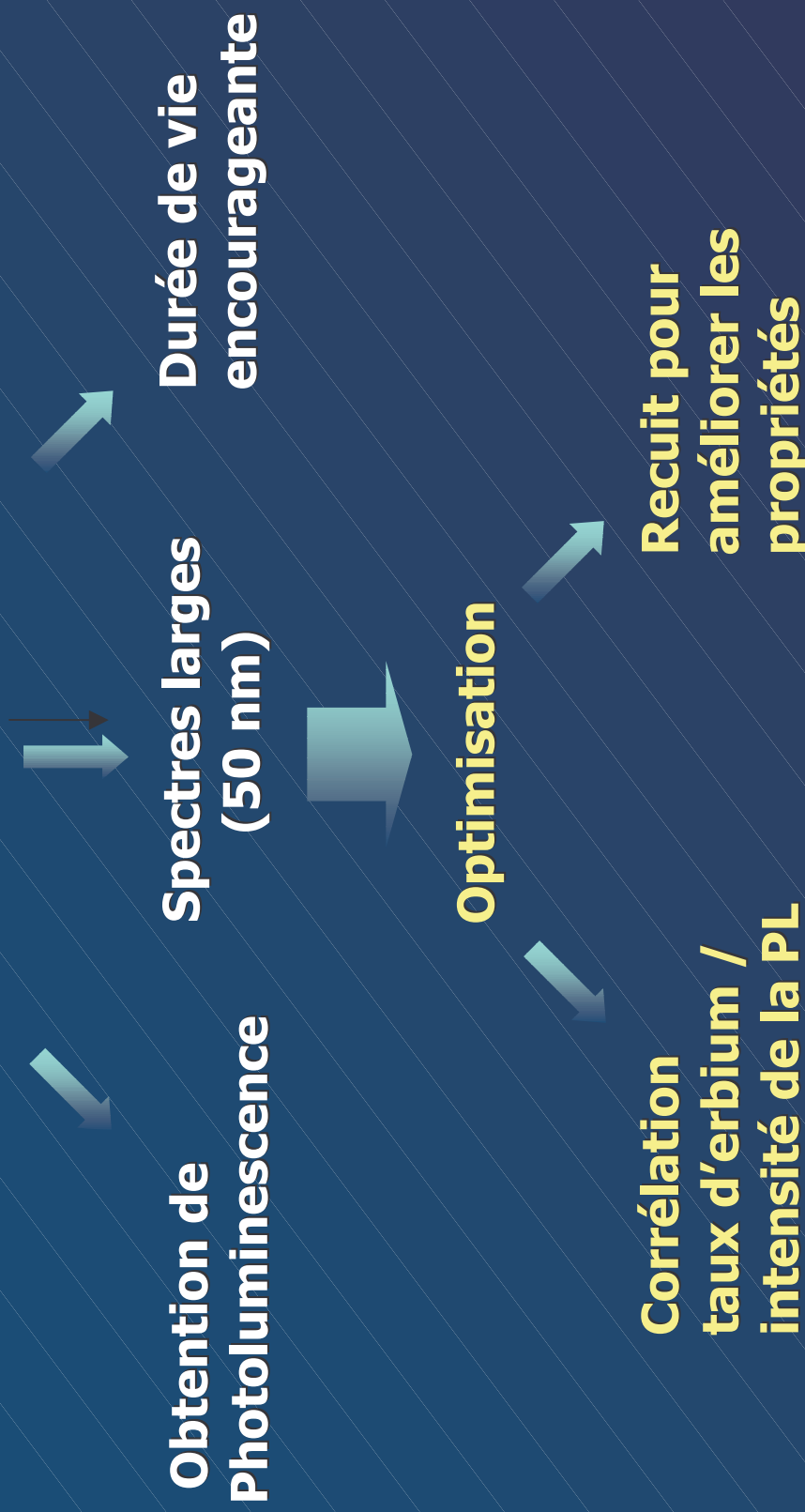
- Porte-substrat chauffant
- Recuit
- Technique de dépôt plus énergétique

Amélioration des faces d'entrée :

- Meilleur clivage
- Polissage
- Substrat chalcogénure

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

- Dopage des couches minces $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}/\text{As}_2\text{S}_3$ par des ions erbium pour l'amplification optique



- Réalisation de guides par photoinscription