

CHIARA MENEGHINI

**DISPOSITIFS PHOTONIQUES PLANS À BASE DE VERRES
CHALCOGÉNURES**

Thèse
présentée
à la Faculté des études supérieures
de l'Université Laval
pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

FÉVRIER 2000

© Chiara Meneghini, 2000



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-51264-9

Canada



Ce 17^e jour du mois de décembre 1999, les personnes soussignées, en leur qualité de membres du jury de la thèse de Chiara MENEHINI, ont assisté à la soutenance de cette thèse.

<u>NOMS</u>	<u>UNIVERSITÉ</u>	<u>SIGNATURE</u>
<u>Alain Villeneuve</u>	<u>Laval</u>	
<u>Réal Vallée</u>	<u>Laval</u>	
<u>Sophie Larochelle</u>	<u>Laval</u>	
<u>Alain Barthélémy</u>	<u>Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes Limoges, France</u>	

Pierre AMIOT

SIGNATURE DU PRÉSIDENT DE LA SOUTENANCE

Résumé court

Des dispositifs optiques à base des verres chalcogénures constituent l'élément central de cette thèse. Les méthodes de fabrication des guides d'ondes plans et canaux sont présentées. L'implantation ionique d'hélium a été utilisée pour produire des guides canaux dans l' As_2S_3 . L'implantation ionique a aussi été exploitée pour doper un guide d'onde plan avec des ions de néodyme. L'observation de la luminescence émise a démontré l'efficacité d'une telle méthode, qui peut être utilisée dans la réalisation des amplificateurs optiques intégrés.

La photosensibilité de l' As_2S_3 par illumination à des photons ayant une énergie inférieure à celle de la bande interdite a été démontrée. Le processus est dû à l'absorption à deux photons. L'observation de la photosensibilité par absorption à deux photons a permis la réalisation de l'auto-écriture d'un guide canal. Le processus a été étudié à l'aide d'un modèle simple, qui tient compte de la diffraction et de l'augmentation de l'indice de réfraction par effet d'absorption à deux photons.

Chiara Meneghini
Candidate

Prof. Alain Villeneuve
Directeur de recherche

Résumé long

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier certaines propriétés des verres chalcogénures, en particulier de l' As_2S_3 . L'attention est portée d'une part sur l'utilisation de ces matériaux comme milieux hôtes pour des terres rares, en vue des applications à l'amplification optique et d'autre part sur les propriétés de photosensibilité par absorption à deux photons, pour une expérience d'auto-écriture ainsi que pour d'autres applications éventuelles. Étant donné qu'il s'agit dans les deux cas de systèmes sous forme de guide, les méthodes de fabrication des guides plans et canaux sont illustrées. L'implantation ionique d'hélium est la technique qui a été développée dans ce travail pour la fabrication des guides canaux. La technique de photolithographie traditionnelle et celle qui exploite la photosensibilité sont brièvement décrites. L'efficacité de l'implantation ionique comme technique pour doper des guides d'ondes est étudiée, dans le but de développer un dispositif pour l'amplification à $1.3 \mu\text{m}$ à base de verre chalcogénure. L'observation de la luminescence émise par un guide dopé au néodyme démontre l'efficacité de la méthode.

Parallèlement, la photosensibilité de l' As_2S_3 par illumination avec des photons ayant une énergie inférieure à celle de la bande interdite a été analysée à l'aide de l'écriture de réseaux par interférence de deux faisceaux pulsés. La démonstration de la photosensibilité de l' As_2S_3 par absorption à deux photons dans une plage de longueurs d'onde pour laquelle la profondeur de pénétration est assez longue rend possible de nouvelles applications. L'auto-écriture d'un canal dans un guide plan est réalisée expérimentalement et le canal ainsi formé peut guider à une autre longueur d'onde. Pour améliorer la compréhension des nombreux mécanismes impliqués, un modèle est

développé, en tenant compte de la diffraction et de l'augmentation de l'indice de réfraction par effet de l'absorption à deux photons. L'accord qualitatif entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques nous a poussés à analyser les effets des autres paramètres, tels que la saturation de l'indice de réfraction, la non-linéarité et les pertes. Le modèle a donc permis d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de la photosensibilité des chalcogénures ainsi que proposer des nouvelles géométries expérimentales.

Chiara Meneghini
Candidate

Prof. Alain Villeneuve
Directeur de recherche

Abstract

Optical devices based on chalcogenide glasses is the central theme of this thesis. Methods for fabricating both planar and channel optical waveguides are presented. Helium ion implantation has been used to induce channel waveguides in As_2S_3 . Ion implantation has also been employed to dope a planar waveguide with neodymium ions. The observation of the emitted luminescence has demonstrated the efficiency of the technique, which can be used to realize integrated optical amplifiers.

The photosensitivity of As_2S_3 by exposure to light below the bandgap has been shown. The process is due to two-photon absorption. The observation of the photosensitivity by two-photon absorption enables the self-writing of a channel waveguide. The process has been studied with a simple model, which takes into account diffraction and the refraction index increase due to two-photon absorption.

Chiara Meneghini
Candidate

Prof. Alain Villeneuve
Directeur de recherche

Je dédie ces lignes et bien plus à mes parents et à mon âme sœur.

IO STIMO PIÙ IL TROVARE UN VERO BENCHÈ DI COSA LEGGERA CHE
IL DISPUTARE LUNGAMENTE DELLE MASSIME QUESTIONI SENZA
CONSEGUIR VERITÀ NISSUNA.

Galileo Galilei

*What is about nature that lets this happen, that it is possible
to guess from one part what the rest is going to do?*

*That is an unscientific question: I do not know how to answer
it, and therefore I am going to give an unscientific answer. I
think it is because nature has a simplicity and therefore a
great beauty.*

Richard P. Feynman

Avant-propos

Lors de la formulation des remerciements, à la fin de plusieurs mois de travail intensif de rédaction de la thèse, on réalise tout d'un coup qu'une phase très spéciale de notre vie s'achève définitivement. Bien que la conclusion d'un doctorat soit incontestablement un soulagement, il y a aussi une sorte de tristesse pour la fin d'une période, accompagnée de curiosité et d'enthousiasme pour le futur. Dans mon cas, ces années de doctorat ont contribué considérablement non seulement au développement de ma compréhension de la Physique et de l'activité de recherche, mais ils m'ont en même temps enrichie du point de vue humain. Les personnes que j'ai côtoyées ont contribué de différentes façons à mon évolution tant au niveau scientifique que personnel et c'est à toutes ces personnes que je désire m'adresser dans ces remerciements.

Tout d'abord, à toi, Alain, qui m'a accueillie dans ton laboratoire et assuré la direction scientifique de ce doctorat, j'adresse l'expression de ma plus profonde gratitude. J'ai beaucoup apprécié ton encadrement, tes conseils, ton attitude responsable, la confiance que tu m'as témoignée et la liberté que tu m'as toujours laissée pour conduire ce travail. Ton enthousiasme, ta compétence et ta disponibilité à toutes les heures (y compris les fins de semaines) sont tout à fait remarquables. Ta devise préférée de Mies van der Rohe, "*God is in the details*", restera dans ma mémoire avec tous les moments amicaux et conviviaux en dehors du travail (un gros merci aussi à Claudette pour nous avoir souvent accueillis, même à cinq minutes d'avis).

À Émile, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir toujours démontré l'importance de la rigueur, de la précision, de la ténacité et de l'indépendance

d'esprit dans la recherche. Son sens physique et sa façon d'aborder un problème ont été pour moi un précieux enseignement: *"Nothing so much resembles a new effect as a mistake"*. Merci aussi de m'avoir dévoilé certains secrets du Kevatron et de m'avoir initiée aux difficultés et satisfactions de la physique expérimentale.

La première partie du travail de cette thèse a été développée en collaboration avec Jean-Francois Viens, présentement au Center for Research in Communications, à Ottawa. J'ai beaucoup apprécié cette coopération et je n'oublierai jamais ta phrase historique : *"Pas de blabla... , nous on doit travailler!"*.

Je désire remercier celui qui à plusieurs reprises a rendu faisable l'impossible: notre infatigable technicien, le grand Marc, avec sa formidable compétence et sa constante bonne humeur. Il m'est très agréable de remercier tout le groupe des étudiants d'Alain, pour vos conseils, votre collaboration et votre sympathie. Merci, donc, à Nicolas, Patrick, Martin, Ali, Georges, Jacques et Karine. En particulier: à Nicolas pour sa constante disponibilité et amitié ainsi que son illustration pittoresque des solitons pendant une promenade à Victoria; à Patrick pour son aide, en particulier avec le laser, et à Martin pour m'avoir secourue en programmation et pour les longues et profondes discussions. Je remercie Karine Le Foulgoc pour sa collaboration, ainsi que pour avoir, en plusieurs occasions, corrigé mon français. Je suis reconnaissante envers toute l'équipe d'optique intégrée non linéaire ainsi qu'envers Kathleen Richardson (CREOL), pour nous avoir fourni les verres, pour ses explications et sa collaboration.

Desidero inoltre associare a questo lavoro la mia famiglia ed i miei amici, che, pur da lontano, mi sono stati vicini. Un profondo senso di riconoscenza va ai miei genitori, Renato e Rossella, per avermi dimostrato di essere tali quando più ne avevo bisogno. Un affettuoso ricordo ai miei fratelli, Stefano, Francesco e Marco, per contribuire a rendere la mia famiglia così fragorosa ed imprevedibilmente splendida. Grazie a Tiziana che in questa recente ma intensa amicizia mi è stata di grande sostegno e a tutti i miei amici vicentini, padovani, trevisani, bellunesi e mestrini, la cui lista è troppo lunga, per la loro amicizia, che la lontananza non ha diminuito.

Infine mi rivolgo alla mia anima sorella, che mi è stata costantemente vicino, aiutandomi e supportandomi come meglio non avrei potuto sperare. Grazie per aver letto e riletto tante delle mie pagine, per avermi incoraggiata, per aver ascoltato pazientemente i miei sfoghi e per essere sempre riuscito, alla fine, a farmi sorridere.

Table de matières

CHAPITRE 1: INTRODUCTION	1
1.1 APERÇU SUR LES VERRES CHALCOGÉNURES ET LEURS APPLICATIONS	2
1.2 MOTIVATIONS ET STRUCTURE DE LA THÈSE	4
1.3 RÉFÉRENCES DU CHAPITRE	7
CHAPITRE 2: VERRES CHALCOGÉNURES AS-S ET AS-S-SE	8
2.1 INTRODUCTION	8
2.2 STRUCTURE	10
2.2.1 <i>Vitrification</i>	11
2.3 PROPRIÉTÉS OPTIQUES	12
2.3.1 <i>Plage de transparence</i>	12
2.3.2 <i>Indice de réfraction linéaire</i>	17
2.3.3 <i>Indice de réfraction non-linéaire</i>	19
2.3.4 <i>Dispersion dans l'As₂S₃</i>	23
2.3.5 <i>L'amplification optique et les verres chalcogénures</i>	26
2.3.6 <i>Photosensibilité</i>	28
2.3.7 <i>Absorption à deux photons</i>	30
2.4 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'As ₂ S ₃	31
2.5 RÉSUMÉ DU CHAPITRE	32
2.6 RÉFÉRENCES DU CHAPITRE	32
CHAPITRE 3: GUIDES D'ONDES EN VERRES CHALCOGÉNURES.....	37
3.1 GUIDES D'ONDES PLANS	38
3.1.1 <i>Évaporation thermique des couches minces</i>	38
3.1.2 <i>Structure des verres chalcogénures en couche mince</i>	40
3.1.3 <i>Analyse en composition</i>	42

3.1.4	<i>Effets des recuits sur l'indice de réfraction.....</i>	44
3.2	GUIDES D'ONDES CANAUX.....	48
3.2.1	<i>Photolithographie.....</i>	49
3.2.2	<i>Implantation ionique d'hélium.....</i>	51
3.2.3	<i>Guides thermoinduits.....</i>	54
3.2.4	<i>Guides photoinduits.....</i>	55
3.2.5	<i>Comparaison des méthodes d'écriture de guides canaux.....</i>	57
3.3	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	58
3.4	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE.....	59
 CHAPITRE 4: L'AMPLIFICATION TOUT OPTIQUE.....		61
4.1	LES AMPLIFICATEURS À 1.3 μm EN VERRES CHALCOGÉNURES.....	62
4.2	LUMINESCENCE DU Nd DANS DES ÉCHANTILLONS MASSIFS:.....	64
4.2.1	<i>As₂S₃ dopé au néodyme.....</i>	64
4.2.2	<i>As₂₄S₁₄Se₁₈ dopé au néodyme.....</i>	70
4.2.3	<i>Évaporation des verres dopés: analyse XPS.....</i>	71
4.3	L'IMPLANTATION IONIQUE POUR DOPER DES GUIDES D'ONDES.....	74
4.3.1	<i>L'implantation ionique.....</i>	75
4.3.2	<i>Fabrication d'un guide d'ondes d'As₂S₃ dopé au néodyme par implantation ionique.....</i>	77
4.3.3	<i>Mesures de luminescence et efficacité de la pompe en guide.....</i>	80
4.4	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	84
4.5	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE.....	85
 CHAPITRE 5: PHOTOSENSIBILITÉ DES VERRES CHALCOGÉNURES.....		87
5.1.	APERÇU SUR LA PHOTOSENSIBILITÉ DE L'AS ₂ S ₃ PAR ABSORPTION À UN PHOTON.....	88
5.1.1.	<i>Effets photoinduits irréversibles.....</i>	88
5.1.2.	<i>Effets photoinduits réversibles.....</i>	90
5.1.3.	<i>Effets de l'illumination sur l'indice de réfraction.....</i>	93
5.2.	ÉTUDE DE LA PHOTOSENSIBILITÉ PAR ABSORPTION À DEUX PHOTONS DANS L'AS ₂ S ₃	95
5.2.1.	<i>Écriture des réseaux.....</i>	95
5.2.2.	<i>Modulation de surface des réseaux.....</i>	100
5.2.3.	<i>Variation photoinduite de l'indice de réfraction.....</i>	103
5.3.	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	105
5.4.	RÉFÉRENCE DU CHAPITRES.....	106
 CHAPITRE 6: AUTO-ÉCRITURE DES GUIDES CANAUX.....		108
6.1	FORMULATION CONCEPTUELLE DE L'EXPÉRIENCE.....	109
6.1.1	<i>Pourquoi l'As₂S₃ à 800 nm?.....</i>	111
6.2	EXPÉRIENCE D'AUTO-ÉCRITURE.....	111
6.2.1	<i>Guidage à 1.5 μm.....</i>	116
6.3	MODÈLE THÉORIQUE: DÉFINITION DU PROBLÈME.....	116
6.3.1	<i>Calculs numériques.....</i>	119
6.3.2	<i>Simulation des résultats expérimentaux.....</i>	120

6.4 ANALYSE QUALITATIVE DE L'ÉCRITURE..... 121
 6.4.1 Évolution des "œils" dans le cas d'absorption à un photon..... 124
 6.4.2 Évolution des "œils" dans le cas d'absorption à deux photons..... 126
 6.4.3 Forme du canal..... 129
 6.4.4 Régimes d'écriture..... 131
 6.5 EFFET DES AUTRES PARAMÈTRES..... 133
 6.5.1 La non-linéarité..... 133
 6.5.2 La saturation de l'indice de réfraction..... 133
 6.5.3 L'absorption linéaire et non-linéaire..... 136
 6.5.3.1. Effet de l'absorption linéaire..... 136
 6.5.1.2. Effet de l'absorption non-linéaire..... 138
 6.6 NOUVELLES GÉOMÉTRIES: DEUX FAISCEAUX..... 141
 6.7 RÉSUMÉ DU CHAPITRE..... 142
 6.8 RÉFÉRENCES DU CHAPITRE..... 143

CONCLUSIONS..... 144
 SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RÉSULTATS..... 144
 CONCLUSIONS..... 148
 SUGGESTIONS POUR DES TRAVAUX FUTURS 150

APPENDICE A..... 151

Liste des Figures

Chapitre 2:

FIGURE 2.1: Configuration structurelle des systèmes $As_{40}X_{60}$ ($X=S, Se$) stœchiométriques.....	10
FIGURE 2.2: Graphique du coefficient d'absorption en fonction du nombre d'onde, montrant l'absorption intrinsèque de l' As_2S_3	13
FIGURE 2.3: Courbe de la densité optique mesurée dans une fenêtre d' As_2S_3 de 2 mm d'épaisseur.....	14
FIGURE 2.4: Courbe de transmission pour différents verres.	16
FIGURE 2.5: Indice de réfraction de l' As_2S_3 , calculé.....	18
FIGURE 2.6: Indice non-linéaire n_2 calculé à partir du modèle développé par Sheik-Bahae et al.....	22
FIGURE 2.7: Courbe de dispersion calculée, comparée aux mesures de Asobe et de ce travail.....	25

Chapitre 3:

FIGURE 3.1: Structure de l'unité As_4S_4	40
FIGURE 3.2: Représentation schématique de polymérisation	41
FIGURE 3.3: Indice de réfraction du verre Corning 7059.....	45
FIGURE 3.4: Courbes de transmission obtenue pour la couche d' As_2S_3 de 2 μm d'épaisseur avant et après le recuit.....	45
FIGURE 3.5: Indice de réfraction de la couche d' As_2S_3 avant et après le recuit....	46
FIGURE 3.6: Variation de l'indice de réfraction de l' As_2S_3 due au recuit.....	47
FIGURE 3.7: Détail de la Figure 3.4 dans la région du seuil d'absorption.....	48
FIGURE 3.8: Représentation schématique du procédé de photolithographie, dans le cas d'une résine positive ou négative.....	49
FIGURE 3.9: Représentation schématique de la fabrication d'un guide enfouie par implantation ionique.	52

FIGURE 3.10: Profil de la surface à travers le canal implanté.....	53
--	----

Chapitre 4:

FIGURE 4.1: Spectre d'absorption de l'échantillon $(As_2S_3)_{99.9\%}; (Nd_2S_3)_{0.1\%}$	65
FIGURE 4.2: Niveaux du Nd^{3+}	66
FIGURE 4.3 : Montage expérimental pour la mesure de luminescence dans les échantillons massifs.....	66
FIGURE 4.4: Spectre d'émission de l'échantillon $(As_2S_3)_{99.9\%}; (Nd_2S_3)_{0.1\%}$, pompé à 818 nm.....	67
FIGURE 4.5: Puissances crêtes des trois pics de luminescence en fonction de la concentration de dopant.	68
FIGURE 4.6: Mécanisme de relaxation croisée.....	68
FIGURE 4.7: Puissances crêtes du pic à 1083 nm, pour les trois concentrations, en fonction de la puissance injectée.....	69
FIGURE 4.8: Spectres de photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison: a) verre avant l'évaporation; b) couche mince déposée.	72
FIGURE 4.9: Spectre de l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison pour le matériau résiduel dans le bateau d'évaporation	73
FIGURE 4.10: Schéma de la configuration d'un guide d'ondes dopé.....	74
FIGURE 4.11: Schéma de la fabrication des guides d'ondes implanté.....	78
FIGURE 4.12: Spectre RBS d'une couche d' As_2S_3 , de 1 μm d'épaisseur, déposée sur une gaufre de silicium oxydé, implantée avec 4×10^{14} ions/cm ² à 100 keV. Le pic correspondant au Nd est montré dans le médaillon.....	79
FIGURE 4.13: Schéma expérimental utilisé pour les mesures de luminescence.....	81
FIGURE 4.14: Intensité du pic de luminescence du Nd^{3+} à 1080 nm en fonction de la longueur d'onde de la pompe.....	82
FIGURE 4.15: Spectre de luminescence obtenu dans un guide d' As_2S_3 implanté avec du Nd en pompant à 818 nm.....	83

Chapitre 5:

FIGURE 5.1: Représentation schématique de la réaction photoinduite irréversible dans l' As_2S_3 , amorphe.....	89
FIGURE 5.2: Seuils d'absorption pour une couche d' As_2S_3 , amorphe fraîchement évaporée (a), après le recuit (b) et après l'exposition (c)	90
FIGURE 5.3: Liaison entre deux unités pyramidales AsS_3 , qui constituent la structure As_2S_3	91
FIGURE 5.4: Indice de réfraction en fonction de la concentration d'As d'une couche d' As_2S_3 , amorphe fraîchement évaporée (a), recuite (b) et illuminée (c). Les courbes (d) et (e) représentent le Δn irréversible et réversible...	93
FIGURE 5.5: Courbes de dispersion de l'indice de réfraction: (a) couche d' As_2S_3 , déposée; (b) après irradiation avec 10 mW pendant 60 secondes et (c) après irradiation avec 40 mW pendant 60 secondes.....	94

<i>FIGURE 5.6: Montage expérimental pour l'écriture de réseaux.....</i>	<i>96</i>
<i>FIGURE 5.7: Ratio entre l'ordre de diffraction un et zéro en fonction du temps..</i>	<i>97</i>
<i>FIGURE 5.8: Image d'un réseau écrit pendant 11 minutes sur une couche d'As₂S₃, de 2 μm d'épaisseur, par exposition à 780 nm.</i>	<i>99</i>
<i>FIGURE 5.9: Image tridimensionnelle du réseau illustré dans la Figure 5.8, obtenue avec un microscope à force atomique.....</i>	<i>101</i>
<i>FIGURE 5.10: Profil de la surface du réseau des images précédentes.....</i>	<i>102</i>

Chapitre 6:

<i>FIGURE 6.1: Représentation schématique de l'auto-écriture d'un canal.....</i>	<i>109</i>
<i>FIGURE 6.2: Montage expérimental utilisé pour l'expérience d'auto-écriture...112</i>	
<i>FIGURE 6.3: Image de la sortie du guide en fonction du temps d'exposition.....113</i>	
<i>FIGURE 6.4: Série de lignes de balayage du champ proche à la sortie du guide en fonction du temps d'exposition.....</i>	<i>114</i>
<i>FIGURE 6.5: Puissance moyenne mesurée à la sortie du guide pendant l'écriture du canal.....</i>	<i>115</i>
<i>FIGURE 6.6: Images du champ proche du faisceau à 1.55 μm à la sortie du guide avant l'écriture du canal et après l'écriture.....</i>	<i>116</i>
<i>FIGURE 6.7: Courbe de l'indice de réfraction photoinduit en fonction l'énergie déposée, par exposition à 514 nm.....</i>	<i>118</i>
<i>FIGURE 6.8: Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations du champ proche et de la puissance à la sortie du guide.....</i>	<i>120</i>
<i>FIGURE 6.9: Profils d'indice de réfraction le long de l'axe central de propagation, en fonction de z, à différents moments pendant l'évolution.....</i>	<i>121</i>
<i>FIGURE 6.10: Profils de l'intensité le long de l'axe central de propagation, en fonction de z, au début de l'exposition.</i>	<i>122</i>
<i>FIGURE 6.11: Profils d'indice de réfraction et de l'intensité le long de l'axe central de propagation, en fonction de z, à différents moments pendant l'évolution.....</i>	<i>123</i>
<i>FIGURE 6.12: Courbes de niveaux de l'intensité simulée, montrant l'"œil primaire" et profil d'indice correspondant.....</i>	<i>124</i>
<i>FIGURE 6.13: Résultats numériques des courbes de niveaux de l'intensité et profil d'indice correspondant. Apparition du deuxième œil.</i>	<i>125</i>
<i>FIGURE 6.14: Résultats numériques des courbes de niveaux de l'intensité et profil d'indice correspondant. Apparition du troisième œil.....</i>	<i>125</i>
<i>FIGURE 6.15: Position selon la direction de propagation des trois premiers maxima d'intensité (résultats numériques). Cas de l'absorption à un photon.....</i>	<i>126</i>
<i>FIGURE 6.16: Apparition du deuxième œil (a) et profile d'indice correspondant (b). Apparition du troisième œil (c) et profile d'indice correspondant (d). Cas de l'absorption à deux photons.....</i>	<i>127</i>
<i>FIGURE 6.17: Position selon la direction de propagation (z) des trois premiers maxima d'intensité (résultats numériques). Cas de l'absorption à deux photons.....</i>	<i>128</i>
<i>FIGURE 6.18: Résultats numériques de la puissance de sortie en fonction du numéro de la propagation.</i>	<i>129</i>
<i>FIGURE 6.19: Comparaison entre le profil du champ incident et celui à la sortie, guidé par le canal.....</i>	<i>130</i>

<i>FIGURE 6.20: Profil d'indice à deux moments pendant la formation du canal...</i>	<i>131</i>
<i>FIGURE 6.21: Puissance de sortie en fonction du temps d'exposition.....</i>	<i>132</i>
<i>FIGURE 6.22: Résultats numériques de la puissance de sortie pour deux valeurs de la puissance incidente.</i>	<i>132</i>
<i>FIGURE 6.23: Position le long de l'axe de propagation du premier maximum d'intensité en fonction du temps, dans le cas de dépendance linéaire de l'indice de réfraction avec l'énergie et en présence de la saturation.....</i>	<i>134</i>
<i>FIGURE 6.24: Valeur du maximum de l'indice de réfraction en fonction du temps d'exposition dans le cas sans saturation et avec saturation.....</i>	<i>135</i>
<i>FIGURE 6.25: Comparaison de la puissance de sortie dans le cas sans saturation et avec saturation de l'indice de réfraction.....</i>	<i>135</i>
<i>FIGURE 6.26: Résultats numériques des puissances à la sortie en fonction du temps d'exposition, dans le cas sans et avec une perte de 1 dB/cm.</i>	<i>137</i>
<i>FIGURE 6.27: Résultats numériques de la puissance à la sortie pendant la formation du canal, avec un coefficient d'absorption constant et un terme d'absorption qui dépend de l'énergie absorbée.....</i>	<i>138</i>
<i>FIGURE 6.28: Résultats numériques de la puissance à la sortie pendant la formation du canal. Le coefficient d'absorption à deux photons est considéré dépendant de l'énergie absorbée.....</i>	<i>140</i>
<i>FIGURE 6.29: Courbe expérimentale de la puissance à la sortie détectée pendant l'auto-écriture dans un guide de 6 mm de longueur.....</i>	<i>140</i>
<i>FIGURE 6.30: Résultats numériques obtenus avec deux faisceaux incidents.....</i>	<i>142</i>

Liste des Tableaux

Chapitre 2:

<i>TABLEAU 2.1: Coefficients K_i pour l'équation 2.5.....</i>	<i>17</i>
<i>TABLEAU 2.2: Résumé des valeurs de n_2 tirées de la littérature indiquée.....</i>	<i>21</i>
<i>TABLEAU 2.3: Indice de réfraction non-linéaire à 1.3 et 1.55 μm en fonction du ratio Se/S.....</i>	<i>22</i>
<i>TABLEAU 2.4: Indice de réfraction non-linéaire à et 1.6 μm en fonction du ratio Se/S.....</i>	<i>22</i>
<i>TABLEAU 2.5: Coefficients de dispersion de l'As_2S_3, mesurés par Asosbe.....</i>	<i>24</i>
<i>TABLEAU 2.6: Coefficient d'absorption à deux photons α_2 pour l'As_2S_3.....</i>	<i>31</i>
<i>TABLEAU 2.7: Propriétés physiques de l'As_2S_3.....</i>	<i>31</i>

Chapitre 3:

<i>TABLEAU 3.1: Résultats de l'analyse XPS obtenus après un décapage</i>	<i>43</i>
<i>TABLEAU 3.2: Valeurs de l'indice de réfraction du verre Corning 7059.....</i>	<i>44</i>
<i>TABLEAU 3.3: Paramètres des ajustements de la Figure 3.5.....</i>	<i>47</i>

Chapitre 4:

<i>TABLEAU 4.1: Comparaison des certaines propriétés optiques pour différents verres.....</i>	<i>63</i>
<i>TABLEAU 4.2: Concentration atomique (%) des éléments détectés par XPS.....</i>	<i>74</i>

Chapitre 6:

<i>TABLEAU 6.1: Paramètres d'entrée des simulations et expérimentaux.....</i>	<i>121</i>
---	------------

Chapitre 1:

Introduction

Au cours des trente dernières années, quatre développements majeurs ont révolutionné le domaine de l'optique traditionnelle: l'invention du laser, la fabrication des fibres optiques à faible perte, l'introduction des dispositifs optiques à semiconducteur et plus récemment les amplificateurs à fibre dopés à l'erbium. Le résultat de ces développements peut être synthétisé avec le terme *photonique*, qui a été créé, en analogie avec l'électronique, pour résumer l'action des photons dans la transmission et le traitement de l'information. Tout comme l'électronique se résume au contrôle du flux des charges électriques, la photonique a comme sujet le contrôle des photons. La croissance que connaît de plus en plus ce domaine constitue un autre élément en commun avec l'électronique, au point qu'il n'est pas démesuré de suggérer que la photonique jouera au XXI^e siècle le rôle joué par l'électronique au XX^e siècle. La vie de tous les jours en est déjà largement affectée, principalement par la rapidité du transfert de l'information. Jusqu'à récemment, virtuellement tous les systèmes de communication transmettaient l'information avec l'usage de câbles électriques ou sous forme d'ondes radio. Aujourd'hui un réseau de fibres optiques trans-océaniques connecte les différents continents, transférant des signaux à des grands débits.

Un tel développement demande de plus en plus d'efforts pour en améliorer les performances et la recherche dans le domaine progresse rapidement. Les investissements ainsi que les profits sont énormes.

Dans un tel contexte, nous allons introduire les verres chalcogénures, qui sont les matériaux utilisés dans ce travail. Les différentes propriétés sont résumées pour mettre en évidence les applications potentielles dans le domaine de la photonique. Dans le présent travail, les efforts sont concentrés à développer des aspects spécifiques, dont les motivations principales sont synthétisées par la suite. Des considérations de caractère plus général sur la thèse et le travail accompli complètent l'introduction.

1.1 Aperçu sur les verres chalcogénures et leurs applications

Les verres chalcogénures sont des matériaux ayant diverses propriétés très diverses, ce qui en fait un banc d'essai pour plusieurs investigations scientifiques.

Il y a plus d'un siècle, Sellack [Sellack 1870] mettait en évidence la bonne transmission du verre chalcogénure As_2S_3 dans l'infrarouge. Depuis ce moment, d'autres travaux ont étudié une telle propriété de ce verre [Frenichs 1953]. La transparence sur une large plage est donc la première propriété qui a attiré l'intérêt pour ces matériaux. En particulier, ils sont transparents jusque dans la bande de moyen infrarouge ($12 \mu m$ pour l' As_2S_3), ce qui en fait des bons candidats pour des applications dans les capteurs chimiques, le transport des faisceaux laser à haute puissance, la chirurgie et l'usinage par laser et les systèmes militaires de contre-mesure dans l'infrarouge. La stabilité de ces matériaux contre la cristallisation facilite la fabrication des fibres ainsi que des guides d'ondes. La transmission des signaux infrarouges est donc l'application la plus évidente des verres chalcogénures [Fick 1999; Mossadegh 1998].

Bien que des fibres optiques à faibles pertes soient disponibles, la transmission sur des longues distances exige l'amplification du signal périodiquement, tâche réalisée par les amplificateurs optiques. Les dispositifs dopés aux terres rares sont une solution, mais

ils requièrent des milieux hôtes dans lesquels les pertes par transitions non radiatives sont minimisées. La propriété principale recherchée pour de tels milieux est la faible énergie de phonons, caractéristique qui suggère les matériaux chalcogénures comme solution privilégiée par rapport à la silice et aux verres fluorés. La faible énergie de phonons des verres chalcogénures ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, 37 meV) associée à un indice de réfraction élevé (~ 2.43) favorit un rendement quantique élevé [Miniscalco 1993]. De plus, la faible énergie des phonons est aussi responsable de la grande transparence dans l'infrarouge.

Un des avantages potentiels de la photonique par rapport à l'électronique est la rapidité de commutation des signaux, qui peut être obtenue avec des commutateurs tout optiques, qui utilisent la non-linéarité optique pour moduler ou adresser les signaux. Les matériaux privilégiés sont ceux qui ont une non-linéarité optique non-résonante, liée à la partie réelle du terme de la susceptibilité électrique du troisième ordre, capables de fournir une réponse ultra-rapide. La non-linéarité des verres chalcogénures est environ deux ordres de grandeur supérieure à celle de la silice. Encore une fois, les matériaux chalcogénures s'avèrent des bons candidats pour des applications de commutation tout optique [Asobe 1993a].

Une autre propriété des verres chalcogénures qui n'a pas encore été mentionnée est la photosensibilité, c'est-à-dire le déplacement du seuil d'absorption et donc la variation de l'indice de réfraction par illumination avec un faisceau laser. Les implications de ce phénomène sont nombreuses et diverses: l'écriture de réseaux est probablement celle avec la plus grande importance en terme d'applications. Les réseaux de Bragg dans une fibre sont de plus en plus utilisés pour plusieurs applications, entre autres le filtrage en longueur d'onde, la compensation de la dispersion, la commutation optique et l'aplanissement du gain [Hill 1997]. D'autres application de la photosensibilité sont l'écriture de réseaux dans un matériau massif pour le stockage de l'information, l'écriture de guides canaux ou des jonctions et la fabrication de microlentilles.

Ce bref aperçu sur les différentes propriétés des verres chalcogénures justifie le grand intérêt qui entoure ces matériaux. Parallèlement aux applications éventuelles, ces matériaux sont intéressants du point de vue plus strictement scientifique, car ils offrent la possibilité de réaliser de nouvelles expériences et d'étudier la physique sous-jacente.

1.2 Motivations et structure de la thèse

La section précédente résume les applications potentielles des verres chalcogénures et l'ampleur du domaine est évidente. Par la suite, les motivations spécifiques de ce travail sont illustrées pour mettre en évidence l'origine des différents sujets développés ainsi que les liens entre eux.

La thèse débute avec une introduction sur les matériaux chalcogénures, pour mettre en évidence leurs nombreuses et diverses propriétés et donner un aperçu des possibles applications. Une telle introduction est le thème du deuxième chapitre. Étant donné l'ampleur du sujet, l'accent est mis sur les propriétés qui sont le plus reliées aux applications discutées, sans négliger des aspects plus généraux, qui permettent de comprendre l'intérêt qui entoure ces matériaux.

Ce travail tire son origine de l'intérêt à approfondir et développer l'étude des certaines propriétés des matériaux chalcogénures. En particulier, nous sommes intéressés à développer des systèmes en forme de guide d'ondes, qui permettent de réaliser des dispositifs optiques miniaturisés, exigeant le confinement du faisceau lumineux. Dans une telle perspective, les verres chalcogénures offrent l'avantage de fabriquer des guides d'onde de façon relativement simple, par évaporation thermique, sans devoir recourir, comme pour les semiconducteurs cristallins, à des techniques coûteuses telles que la croissance épitaxiale par faisceau moléculaire (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE). Les différentes méthodes pour fabriquer les guides d'ondes sont illustrées dans le troisième chapitre de façon sommaire, car elles constituent un moyen et non un objectif de la présente thèse. L'implantation ionique d'hélium a été utilisée pour la première fois dans ces matériaux pour réaliser des guides d'ondes canaux.

La nécessité de développer un amplificateur optique à 1.3 μm est la motivation à la base de cette étude des verres chalcogénures comme milieux hôtes pour des terres rares. La faible énergie de phonons est l'avantage principal de ces matériaux, qui cependant sont limités par une faible solubilité des terres rares. Pour dépasser cette limite nous proposons une structure de guide d'ondes en verre chalcogénure dopé par implantation ionique. La configuration de guide d'ondes permet en effet de combiner plusieurs caractéristiques dans un seul dispositif et l'implantation ionique permet de dépasser les limitations liées à la faible solubilité. Bien que le dopant à envisager pour l'amplification à 1.3 μm soit le praséodyme, dans le but d'évaluer l'efficacité de

l'implantation ionique nous avons d'abord étudié un dopant bien connu, ayant une luminescence intense: le néodyme. Une telle étude est présentée dans le quatrième chapitre. Il s'agit en effet de la première utilisation de l'implantation ionique comme technique pour introduire des terres rares dans les matériaux chalcogénures. La suite des travaux présentés serait donc l'implantation des terres rares (Pr, Er, etc.) directement dans des guides. Des problèmes techniques ont empêché, dans le cadre de ce travail de thèse, de poursuivre ces expériences, mais la faisabilité de la méthode a été démontrée. L'empêchement de poursuivre une telle recherche nous a conduit vers l'étude d'une autre propriété des verres chalcogénures: la photosensibilité.

La deuxième partie de la thèse tire son origine d'une démonstration de la possibilité d'induire l'auto-écriture d'un canal dans une couche mince de matériau photosensible. L'augmentation de l'indice de réfraction due à la photosensibilité crée un canal d'indice accru, où le faisceau est piégé. Les verres chalcogénures sont connus comme étant photosensibles par exposition à des photons ayant une énergie comparable à celle de la bande interdite. Cette propriété est connue depuis longtemps, bien que les processus physiques impliqués ne soient pas encore entièrement compris. L'exposition à des photons ayant une énergie proche de celle de la bande interdite induit la modification d'indice efficacement et rapidement, cependant, à cause de la forte absorption du matériau, la profondeur de pénétration est assez faible. Cet effet constitue une limitation pour réaliser l'expérience d'auto-écriture, qui requiert des distances de pénétration supérieures à la longueur du guide. Une telle nécessité a fourni l'élan pour étudier la photosensibilité de l' As_2S_3 à des énergies inférieures à celle de la bande interdite, propriété qui permettrait la réalisation de l'auto-écriture de canaux ainsi que d'autres applications. La méthode choisie, qui est décrite au cinquième chapitre, est l'écriture de réseaux, qui nous a permis d'établir que l' As_2S_3 subit un photonoircissement et donc une augmentation de l'indice de réfraction à la suite d'une photoexposition. L'observation de la photosensibilité de l' As_2S_3 à des grandes longueurs d'onde, dans une plage spectrale où la profondeur de pénétration est longue, a permis la réalisation de l'expérience d'auto-écriture.

L'expérience d'auto-écriture est intéressante pour la simplicité du principe de base : un faisceau écrit un canal en étant en même temps guidé par ce canal. L'expérience est réalisée et l'évolution du processus est suivie en analysant la puissance et l'image du champ proche à la sortie du guide. Bien que l'idée de base soit relativement simple, une analyse attentive du phénomène met en évidence le grand nombre de paramètres impliqués ainsi que la complexité des mécanismes physiques. Nous avons donc

développé un modèle théorique, pour améliorer notre compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux. Le phénomène est initialement caractérisé à l'aide d'un modèle simple, qui tient compte des paramètres essentiels pour décrire le processus. Le comportement qualitatif des résultats expérimentaux est bien reproduit par les simulations numériques basées sur le modèle. Un tel accord a mis en évidence la compatibilité des hypothèses considérées avec l'expérience. Par la suite, l'effet des différents paramètres sur le processus a été évalué, dans le but d'établir la contribution de chacun d'entre eux. Le modèle a permis, à l'aide des simulations numériques, d'améliorer la compréhension du phénomène ainsi que de faire des prévisions pour de nouvelles géométries expérimentales. L'expérience d'auto-écriture, ainsi que l'analyse théorique sont le sujet du sixième chapitre.

Tel que mis en évidence par la synthèse précédente, la thèse a un caractère principalement expérimental, cependant, les différents sujets sont abordés de façon progressive: ils sont d'abord situés dans leur contexte, pour mettre en évidence les paramètres impliqués et faire ressortir les mécanismes physiques essentiels et l'expérience est décrite ensuite. De plus, l'expérience d'auto-écriture a été étudiée à l'aide des simulations numériques, basées sur un modèle théorique. Cette approche, à la fois expérimentale et théorique, s'est avérée extrêmement importante et efficace pour acquérir une compréhension de la physique impliquée, sans perdre le contact avec la faisabilité d'une expérience et les problèmes liés à sa réalisation.

En ce qui concerne la structure de la thèse, chaque chapitre est doté d'un résumé ainsi que de références pertinentes au sujet développé. Des conclusions générales ainsi que des suggestions pour une éventuelle poursuite de la recherche concluent le corps du travail, tandis que les publications principales inhérentes sont incluses en annexe.

Cette thèse se situe dans le cadre d'un projet sur les verres chalcogénures, qui se développe grâce à l'effort commun de plusieurs personnes dans différentes institutions et pays. Les compétences sont diverses et les contributions complémentaires. La participation à une telle collaboration et la possibilité de tirer de la connaissance et l'expérience des autres a été pour moi une aide précieuse.

1.3 Références du chapitre

- [Asobe 1993a] M. Asobe, H. Kobayashi, and H. Itoh, "Laser-diode-driven ultrafast all-optical switching by using highly nonlinear chalcogenide glass fiber", *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 1056-1058, 1993.
- [Fick 1999] J. Fick, É. J. Knystautas, A. Villeneuve, and S. Roorda, "Luminescence from erbium ion implanted As_2S_3 planar waveguides", presented at CLEO'99, Baltimore, 1999, CWF54 .
- [Frenchs 1953] R. Frenchs, "New optical glasses with good transparency in the infrared", *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 43, pp. 1153-1157, 1953.
- [Hill 1997] K. O. Hill and G. Meltz, "Fiber Bragg grating technology: Fundamentals and Overview", *J. Lightwave Technol.*, vol. 15, pp. 1263-1276, 1997.
- [Miniscalco 1993] W. J. Miniscalco, "Optical and Electronics Properties of Rare Earths Ions in Glasses", in "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers", M. J. F. Digonnet, Ed. New York, Marcel Dekker Inc., 1993.
- [Mossadegh 1998] R. Mossadegh, J. S. Sanghera, D. Schaafsma, B. J. Cole, V. Q. Nguyen, R. E. Miklos, and I. D. Aggarwal, "Fabrication of single-mode chalcogenide optical fiber", *J. Lightwave technology*, vol. 16, pp. 214-217, 1998.
- [Sellack 1870] C. S. Sellack, "Diathermansie einer Reihe von Stoffen fur Warme Sehr Geringer Brechbarkeit", *Ann. Phys.*, vol. 139, pp. 182-187, 1870.

Chapitre 2:

Verres chalcogénures As-S et As-S-Se

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le lecteur aux matériaux chalcogénures, qui constituent l'objet d'étude de ce travail de thèse. L'ampleur du sujet oblige à faire un tri entre toutes les informations disponibles. L'accent est donc mis sur les propriétés qui sont le plus reliées aux applications discutées, sans négliger des aspects plus généraux, qui permettent de comprendre l'intérêt qui entoure ces matériaux. Les propriétés optiques et physiques de ces verres sont récapitulées et accompagnées de références pour un éventuel approfondissement.

2.1 Introduction

"Chalcogène" est un nom générique pour désigner les quatre premiers éléments, bivalents, de la sixième colonne du tableau périodique, c'est-à-dire: l'oxygène, le soufre,

le sélénium et le tellure. Cependant, avec le terme "chalcogénures" sont indiqués les matériaux à base de soufre, de sélénium et de tellure, l'oxygène étant exclu. Les oxydes constituent une catégorie à part, tant pour des raisons historiques que scientifiques [Zarzycki 1991a]. L'oxygène a un caractère essentiellement ionique dans les liaisons chimiques, tandis que les autres chalcogènes sont plutôt caractérisés par des liaisons de type covalent. En particulier, les oxydes sont généralement isolants (avec une bande interdite de ~ 10 eV dans le cas de la silice) alors que les chalcogénures sont semi-conducteurs, avec des bandes interdites qui varient entre 1 et 3 eV.

La dénomination des matériaux chalcogénures pour les systèmes contenant au moins un chalcogène (S, Se, Te), sans spécification pour les autres constituants, couvre plusieurs classes de chalcogénures. Les systèmes considérés dans ce travail (As_2S_3 et $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$) sont des sulfures appartenant à la classe des matériaux V-VI, où le chalcogène est lié à un élément du groupe cinq, comme le plomb, l'arsenic et l'antimoine.

Du point de vue de la structure, les systèmes considérés dans ce travail sont des matériaux amorphes (bien que l' As_2S_3 cristallin existe) et ils présentent une température de transition vitreuse. Ils sont donc des verres selon les définitions de Elliott [Elliott 1990] et Zarzycki [Zarzycki 1991b] (bien que la distinction entre matériau amorphe et verre soit toujours sujet à reformulation [Gupta 1996]).

Sur la base de ce qu'on a dit jusqu'à présent, les systèmes utilisés dans ce travail, As_2S_3 et $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$, font donc partie des "verres chalcogénures".

Le trisulfure d'arsenic a commencé à être produit commercialement dans les années '50 (voir <http://www.amorphousmaterials.com/As-S.htm>). Cependant, à cause de la nature explosive des réactions sulfures, le verre était préparé dans des systèmes ouverts, avec comme conséquence une faible reproductibilité et pureté du produit. Dans les années '90, Amorphous Materials est arrivé à produire l' As_2S_3 avec un nouveau procédé fermé, qui comporte plusieurs étapes et permet une très bonne reproductibilité entre les différentes séries (les variations de l'indice de réfraction d'une série à l'autre étant inférieures à ± 0.003). La facilité avec laquelle on peut se procurer de ce verre est la raison pour laquelle la grande partie de ce travail a été faite avec l' As_2S_3 . Cependant, l'adjonction d'un troisième élément peut améliorer certaines propriétés du verre. Dans le but de déterminer la composition du verre ayant les

propriétés les plus appropriées pour les applications envisagées, l'équipe de K. Richardson, qui collabore avec nous dans ce projet, a étudié en détails les systèmes ternaires As-S-Se. [Cerqua 1998].

2.2 Structure

La structure cristalline de l' $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ s'est avérée très proche de celle de l'orpiment minéral [Leadbetter 1974]. La structure fondamentale du cristal est constituée d'une unité pyramidale à base triangulaire AsX_3 ($X=\text{S}$ ou Se), dont le sommet est occupé par l'atome d'arsenic et les éléments chalogènes sont à la base. Ces unités sont connectées par des liaisons à nombre de coordination 2, que les atomes de soufre ou de sélénium créent entre eux. Dans le cas du cristal, ces unités pyramidales sont arrangées de façon ordonnée, pour former une structure à deux dimensions. Le matériau est donc constitué par des "couches", qui sont tenues ensemble par des interactions de Van der Waals [Zarzycki 1991a]. Ceci correspond à la configuration dite "stœchiométrique", où à chaque atome d'arsenic correspond une unité pyramidale, tel qu'illustré à la Figure 2.1.

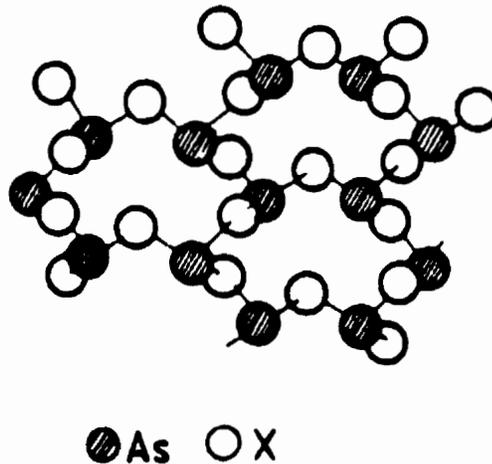


Figure 2.1: Configuration structurale des systèmes $\text{As}_{40}\text{X}_{60}$ ($X=\text{S}$, Se) stœchiométriques, ordonnés chimiquement [Zarzycki 1991a].

La structure du verre ressemble à celle du cristal, par la présence des unités pyramidales [Fujiwara 1981;Leadbetter 1974;Treacy 1983]. Ces dernières ne sont plus

arrangées de façon ordonnée comme dans le cristal, bien que la structure à "couches" soit toujours présente. Le procédé de préparation du verre et en particulier la rapidité de la trempe jouent un rôle fondamental pour déterminer le degré de déviation de la structure vitreuse par rapport à celle cristalline. Dans l' As_2S_3 les liaisons hétéropolaires As-S sont plus stables sur le plan énergétique que les liaisons homopolaires (As-As ou S-S). Cependant, un certain nombre de liens As-As et S-S sont présents, ce qui donne lieu à la déviation stœchiométrique. Un excès d'arsenic cause une augmentation de la séparation entre les couches, tandis qu'un excès de soufre donne lieu à la formation des anneaux S_8 . Lorsque du sélénium est ajouté au système au détriment du soufre, la structure locale est modifiée par la substitution du soufre par du sélénium dans le site pyramidal [Freitas 1983, Treacy 1983]. Quand le verre est déposé par évaporation, la structure de la couche mince est aussi dépendante du procédé de préparation, comme il sera discuté par la suite (chapitre 3).

2.2.1 Vitrification

De façon très générale, le phénomène fondamental à éviter dans le procédé de formation vitreuse est la cristallisation pendant la trempe. La viscosité est donc un paramètre à tenir en considération pour déterminer la propension d'un matériau à la formation vitreuse. Plus la viscosité d'une substance en fusion à une température donnée au-dessus du point de fusion est grande, plus la vitrification est facilitée. Lors du refroidissement, la viscosité augmente encore et l'arrangement cristallin est donc de plus en plus difficile.

L' As_2S_3 a une composition favorable à la vitrification, grâce à sa grande viscosité. La dépendance de la viscosité selon la composition relative d'arsenic et du soufre est interprétée de la façon suivante. L'adjonction d'arsenic à une structure de chalcogène pur augmente la viscosité, en donnant lieu à des croisements intermoléculaires ("Cross-linking"), dus aux atomes d'arsenic qui ont un nombre de coordination égal à 3. Le système As_xS_{1-x} avec $x=0.4$ correspond au maximum de viscosité. Pour des concentrations d'As plus importantes, la formation des espèces moléculaires discrètes (tel que l' As_4S_4) est favorisée. Ces unités, qui ont une forme presque sphérique, engendrent une diminution de la viscosité. La rapidité du processus de la trempe est une autre propriété qui force le matériau à acquérir une structure vitreuse. Une fois

que la matrice est solidifiée, sa stabilité envers la cristallisation dépend de la tendance à former des noyaux cristallins, qui peuvent croître dans le verre. L'As₂S₃ est remarquablement stable, plus encore que la silice, ce qui est un grand avantage pour la fabrication de longues fibres homogènes [Kanamon 1984].

2.3 Propriétés optiques

Certaines propriétés optiques font des verres chalcogénures des matériaux aux caractéristiques uniques. La transparence dans l'infrarouge, la faible énergie de phonons, la non-linéarité élevée et la photosensibilité suggèrent l'utilisation de ces matériaux pour différentes applications, telles que les systèmes de transmission [Kanamori 1984], les capteurs de température [dosSantos 1998] ou chimiques [Guessous 1998], les amplificateurs optiques [Ohishi 1994], les commutateurs optiques [Asobe 1992a], les réseaux [Asobe 1996b, Salimnia 1999], les guides d'ondes [Viens 1999], la microfabrication [Hisakuni 1995, Hou 1979] et autres.

2.3.1 Plage de transparence

Quand la radiation électromagnétique est incidente sur un matériau, différents mécanismes de pertes se manifestent [Savage 1982]. Une partie de la radiation est réfléchi à l'interface, à cause de la différence des indices de réfraction, une partie est transmise et une partie est absorbée par le solide. Les phénomènes responsables pour cette absorption peuvent être classés comme mécanismes intrinsèques et extrinsèques.

Les mécanismes d'absorption intrinsèque sont liés aux électrons et aux vibrations structurelles et ils définissent la région de transparence d'un matériau ainsi que le maximum de transparence accessible dans cette région.

L'autre catégorie comprend les mécanismes extrinsèques, qui sont associés aux impuretés et défauts et qui déterminent le pourcentage de transparence pratiquement accessible. Lorsque les mécanismes extrinsèques sont minimisés, l'absorption due aux pertes intrinsèques peut être exprimée comme: [Miyashita 1982]

$$\alpha_{intr} = \frac{A}{\lambda^4} + B_1 e^{\frac{B_2 - \lambda_B}{\lambda}} + D_1 e^{-\frac{D_2 - \lambda_D}{\lambda}} \quad (2.1)$$

où A , B_1 , B_2 , D_1 , D_2 , λ_B et λ_D sont des constantes et λ est la longueur d'onde. Le premier terme correspond à la diffusion de Rayleigh, tandis que le deuxième et le troisième sont l'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge respectivement. Selon une telle description, la plage d'absorption peut être divisée en trois régions: l'absorption dans l'ultraviolet, l'absorption dans l'infrarouge et la région de transparence entre les deux. La Figure 2.2 illustre les différentes régions.

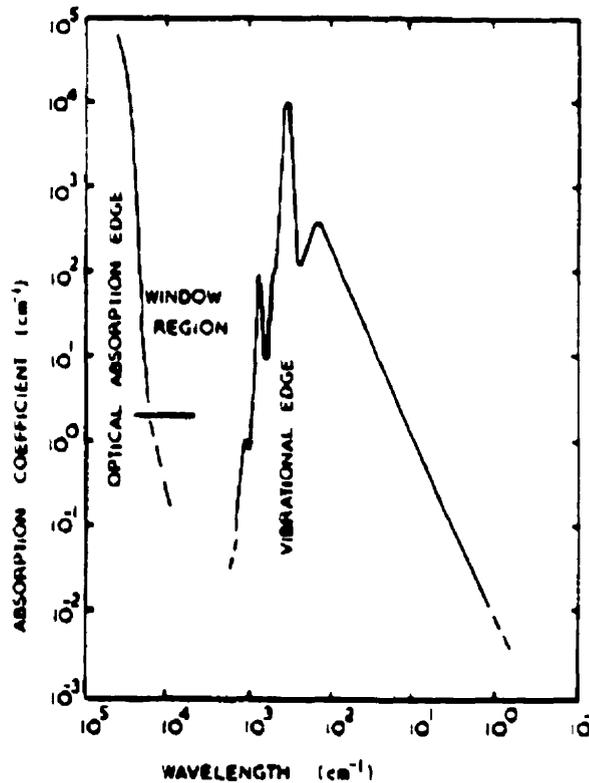


Figure 2.2: Graphique du coefficient d'absorption en fonction du nombre d'onde, montrant l'absorption intrinsèque de l' As_2S_3 . La figure a été tirée de Zarzycki [Zarzycki 1991a].

Pour être transparent dans l'infrarouge, un matériau doit être un isolant ou un semiconducteur et posséder une bande interdite. La bande interdite détermine la limite de transmission aux courtes longueurs d'onde, selon la relation:

$$\lambda_c = \frac{hc}{E_g} \quad (2.2)$$

où λ_c est la longueur d'onde de coupure, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et E_g la largeur de la bande interdite. La queue à basse fréquence de ce seuil d'absorption s'étend légèrement dans la région de transparence et elle est connue comme queue de Urbach [Wood 1972]. Le coefficient d'absorption α des matériaux chalogénures amorphes subit donc une variation abrupte autour des énergies proches de celle de la bande interdite ($\sim 1-3$ eV), en donnant lieu à un seuil dans l'absorption [Zarzycka 1991b]. À la Figure 2.3 est montrée la densité optique¹ que nous avons mesurée dans une fenêtre de 2 mm d'As₂S₃ jusqu'à une longueur d'onde de 800 nm.

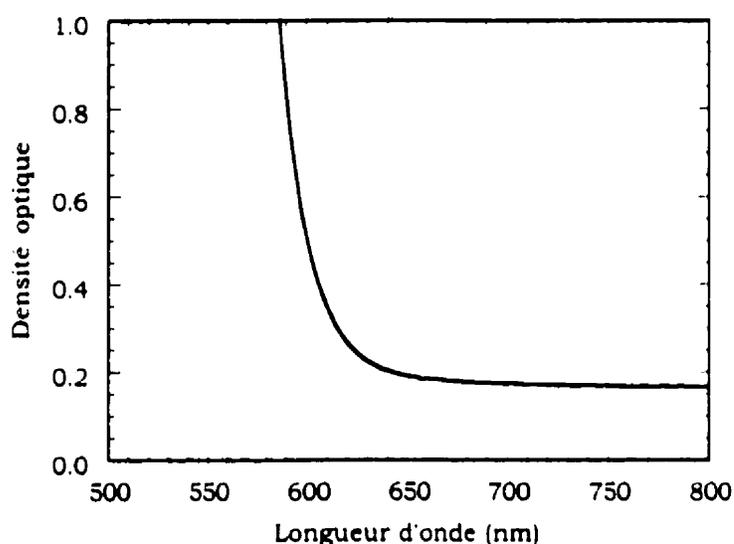


Figure 2.3: Courbe de la densité optique mesurée dans une fenêtre d'As₂S₃ de 2 mm d'épaisseur.

La limite de transparence aux grandes longueurs d'onde, représentée dans l'équation (2.1) par le troisième terme, est déterminée par l'absorption par le réseau, qui est due aux modes de vibration des atomes dans le solide. Ces modes de vibration sont appelés *phonons* et sont des ondes élastiques. La structure désordonnée d'un verre rend difficile un calcul soigné, mais une estimation peut être obtenue à partir de la fréquence de vibration V d'un oscillateur harmonique simple constitué de deux masses oscillantes reliées l'une à l'autre le long de la ligne qui les lie, selon [Kittel 1986]:

¹ La densité optique est définie comme $DO = \text{Log}_{10}(1/T)$, où T est la transmission.

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2.3)$$

où K est la constante de force élastique et M est la masse réduite du système, donnée par:

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.4)$$

De faibles liaisons dans le verre, ainsi que des grandes masses, donnent lieu à une absorption fondamentale à basse fréquence. Il s'ensuit que les verres avec du sélénium peuvent transmettre plus loin dans l'infrarouge que les verres à base de soufre. L'absorption multi-phononique a lieu quand un photon à haute énergie est couplé à un mode transversal optique du matériau. Ce mode transversal excite deux (ou plus) phonons de plus faible énergie, ayant des fréquences qui correspondent aux modes vibrationnels fondamentaux. L'absorption multi-phononique la plus probable est celle faisant intervenir un nombre minimal de phonons [Pohl 1974].

Un autre facteur qui régit les caractéristiques de transmission est la force Z/r^2 , où Z la charge ionique et r le rayon ionique [Kumta 1994]. Typiquement, des verres qui contiennent des gros anions et cations, ayant un grand rayon, avec des faibles forces ont une bonne transmission dans l'infrarouge.

Les processus d'absorption fondamentaux qui limitent la région de transparence pour les verres chalcogénures sont donc dus aux transitions électroniques à travers la bande interdite, du côté des courtes longueurs d'onde, et aux vibrations du réseau, du côté des grandes longueurs d'onde. Entre les deux s'étend la fenêtre de transparence. La large plage de transparence des verres chalcogénures (de 0.6 μm jusqu'à presque 12 μm) est probablement une des raisons qui ont poussé l'étude de ces matériaux, en vue de leur utilisation dans les systèmes de transmission optique à faible perte [Sanghera 1997; Sanghera 1996b].

Lorsque la transmission des verres chalcogénures est comparée avec celle des verres d'oxydes, les compositions As-S et As-Se s'avèrent capables de combiner une faible valeur d'absorption avec une large plage de transparence, tel qu'illustré à la Figure 2.4. La longueur d'onde de coupure des verres à base de soufre, sélénium et tellure est considérablement plus grande que pour les verres d'oxydes. Dans la région de transparence, l'absorption est inférieure à 10 cm^{-1} et elle décroît exponentiellement en

fonction de la longueur d'onde. Cependant, c'est dans cette région que la présence d'oxydes et d'autres impuretés peut causer de l'absorption indésirable [Sanghera 1996b].

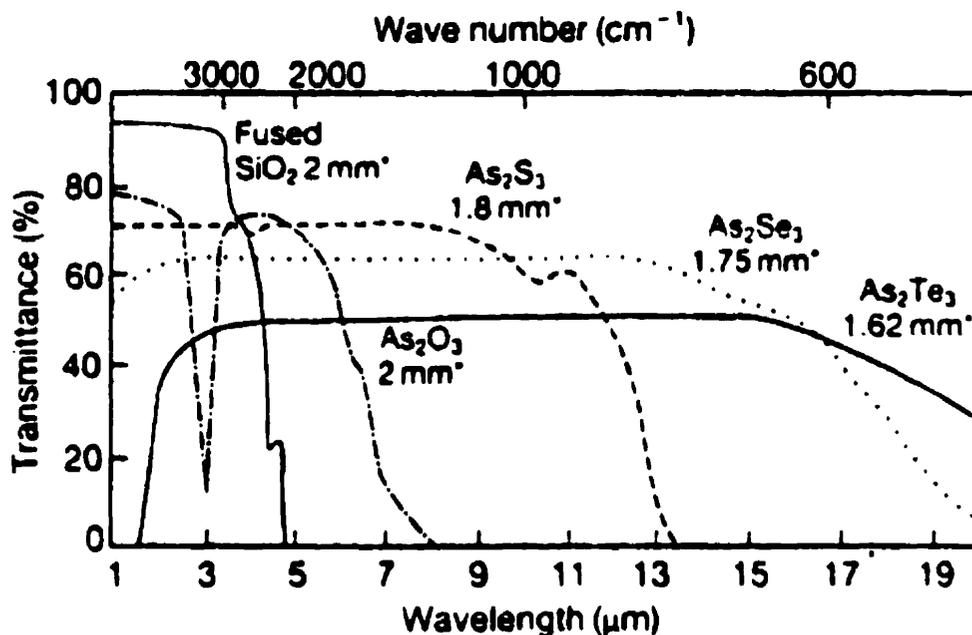


Figure 2.4: Courbe de transmission pour différents verres [Kumta 1994]. Les chiffres indiquent les épaisseur des fenêtres mesurées.

La fréquence fondamentale de phonon associée à la liaison entre l'arsenic et le soufre est située autour de $29.4 \mu\text{m}$ (340 cm^{-1}), ce qui donne une fréquence à 3 phonons d'environ $9.8 \mu\text{m}$ (1020 cm^{-1}). Dans cette même région des bandes de vibration dues au As-O, à 8.9 et $9.5 \mu\text{m}$ sont présentes. De plus, la combinaison des bandes ne peut pas être éliminée; par exemple la combinaison entre la vibration fondamentale As-O, centrée autour de $12.8 \mu\text{m}$, avec la vibration fondamentale du réseau centrée à $29.4 \mu\text{m}$, donne une bande autour de $8.9 \mu\text{m}$. (Pour une liste complète des bandes d'absorption dues aux impuretés dans les chalogénures, voir la référence [Devyatykh 1992]).

L'adjonction du sélénium aux verres sulfures a un double effet positif sur la courbe d'absorption. En premier lieu, elle déplace le seuil d'absorption multi-phononique vers les plus grandes longueurs d'ondes, phénomène explicable en considérant la plus grande masse du Se en comparaison avec le S ($\sim 147\%$), ce qui réduit la fréquence phononique fondamentale, tel que déjà observé. Le deuxième effet est la réduction de la bande d'absorption autour de $9\text{-}10 \mu\text{m}$, qui était associée à la présence du soufre dans le verre [Sanghera 1996a].

Les fibres à base de soufre ont une faible dépendance de la variation des pertes en fonction de la température, ce qui favorise des applications dans les systèmes militaires de contre-mesure dans l'infrarouge. Une telle propriété est favorisée par une large bande interdite et une faible absorption des porteurs libres. Les fibres à base de soufre s'avèrent donc plus avantageuses que celle à base de tellure [Nguyen 1999].

2.3.2 Indice de réfraction linéaire

Les verres chalcogénures sont caractérisés par une valeur élevée de l'indice de réfraction linéaire:

chalcogène	n
S	2.2-2.6
Se	2.4-2.8
Te	2.6-3.5

Pour le trisulfure d'arsenic l'équation de dispersion suivante a été calculée² [Wolfe 1978]:

$$n^2 - 1 = \sum_{i=1}^5 \frac{K_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (2.5)$$

où la longueur d'onde est exprimée en μm et les constantes K_i entre 560 et 12000 nm, à 25°C sont résumées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Coefficients K_i pour l'équation ((2.5) tirés de [Wolfe 1978].

i	λ_i^2 (μm)	K_i
1	0.0225	1.8983678
2	0.0625	1.9222979
3	0.1225	0.8765134
4	0.2025	0.1188704
5	750.0000	0.9569903

La courbe d'indice obtenue à partir de la relation de dispersion (2.5) est montrée à la Figure 2.5.

² La relation de dispersion est obtenue comme lissage à partir des mesures d'indice de réfraction entre 0.56 et 12 μm de longueur d'onde.

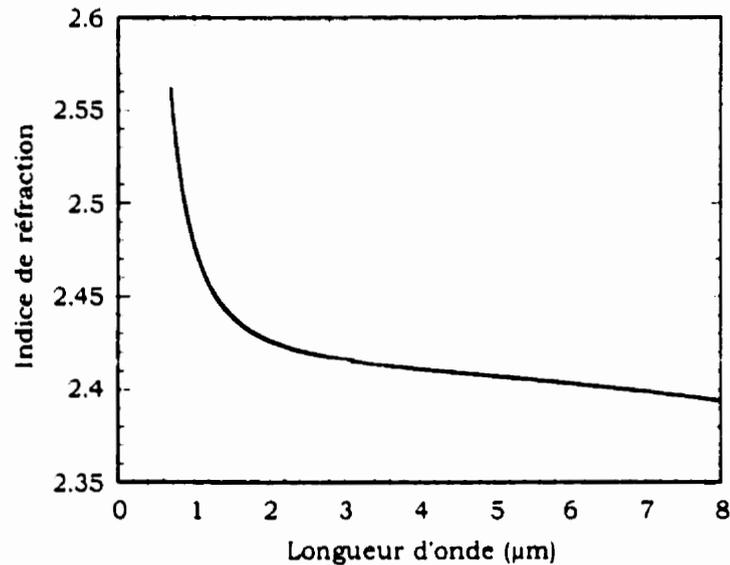


Figure 2.5: Indice de réfraction de l' As_2S_3 , calculé à partir de la relation (2.5).

Des petites variations du ratio 2:3 dans la composition As_2S_3 causent une variation de l'indice de réfraction, qui à 1300 nm, est déterminée par la relation empirique suivante [Devyatykh 1995]:

$$n(x) = 0.0134x + 1.9144 \quad (2.6)$$

où x indique la concentration d'arsenic dans le système As_xS_{100-x} (pour $39 < x < 40$).

Sanghera *et al.* [Sanghera 1996a] ont étudié la variation de l'indice de réfraction lorsque le sélénium est ajouté au système As-S. Dans la composition $As_{40}S_{(60-x)}Se_x$, x est varié entre 0.5 et 20 % et l'indice de réfraction à 5 μm augmente linéairement avec la concentration du Se, de ~2.35 pour $x=0$ à 2.53 pour $x=20$.

Le trisulfure d'arsenic possède une plus faible variation thermique de l'indice de réfraction que n'importe lequel autre matériau optique infrarouge en usage de nos jours. En particulier à 5 μm la dérivée de l'indice de réfraction par rapport à la température est négative, $dn/dT \sim -8.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ [Amorphous 1999], phénomène qui inhibe l'effet de lentille thermique et prévient donc la décomposition ("*breakdown*") thermique du matériau. La valeur de dn/dT à 2 μm est $1.8 \times 10^{-5} K^{-1}$ [Busse 1996]. Grâce à cette propriété, des lentilles ou des fenêtres faites avec l' As_2S_3 ne présentent pas de la distorsion optique lorsque exposées à la radiation infrarouge intense. L'adjonction du sélénium par contre augmente considérablement la dépendance thermique de l'indice

de réfraction: $dn/dT=223 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'As₂Se₃ à 5 μm [Sanghera 1996a]; il est donc souhaitable de limiter la concentration du sélénium dans les verres As-S-Se, pour des applications où l'effet de lentille thermique est indésirable.

La possibilité de contrôler l'indice de réfraction de façon précise, en faisant varier la concentration du soufre et/ou du sélénium, permet de combiner deux compositions ayant la différence d'indice de réfraction souhaitée, pour réaliser des systèmes coeur-gaine pour des fibres [Sanghera 1996b] ou des guides d'ondes [Viens 1999].

2.3.3 Indice de réfraction non-linéaire

Un faisceau de radiation lumineuse incident sur un matériau produit à l'intérieur du milieu une variation de la polarisabilité ce qui en modifie les propriétés optiques. Dans le cas d'une forte intensité, les termes non-linéaires de la réponse du système deviennent importants. Notamment, la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité de la radiation incidente devient non négligeable. La relation suivante est donc introduite:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.7)$$

où n_0 est le terme linéaire de l'indice de réfraction, donné par: $n_0 = \sqrt{1 + \text{Re} \chi^{(1)}}$, où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité électrique. I est l'intensité du faisceau incident, exprimé par:

$$I = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 |E|^2, \text{ où } E \text{ est le champ, } c \text{ la vitesse de la lumière et } \epsilon_0 \text{ la constante}$$

diélectrique. Selon les définitions données, le coefficient n_2 est donné par: $n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{n_0^2 \epsilon_0 c}$,

où $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité du troisième ordre. Quand il s'agit d'une onde guidée, l'indice de réfraction n_0 dans l'équation (2.8) est substitué par l'indice effectif n_{eff} . La mesure et l'étude du terme de l'indice de réfraction dépendant de l'intensité (n_2), ainsi que des effets induits, font partie des sujets du grand domaine de l'optique non-linéaire.

Les verres chalcogénures sont caractérisés par une valeur élevée de l'indice non-linéaire. Nasu *et al.* [Nasu 1989] ont mesuré la susceptibilité du troisième ordre de l'As₂S₃ grâce à deux méthodes, soit celle de la génération de la troisième harmonique (qui

donne une estimation de la partie réelle) et celle du mélange à quatre ondes (qui ne permet pas de distinguer entre les parties réelle et imaginaire). Ils ont obtenu respectivement 2.2×10^{-12} et 1.48×10^{-12} esu à $1.9 \mu\text{m}$ ($3.79 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ et $2.55 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}^3$ respectivement). La proximité entre les deux valeurs indique que la non-linéarité de l' As_2S_3 est principalement due à la polarisation du troisième ordre. Il s'agit donc d'une non-linéarité optique non-résonante, liée à la partie réelle du terme du troisième ordre de la susceptibilité. Les matériaux caractérisés par une non-linéarité non-résonante sont utilisés à des longueurs d'onde plus grandes que celle correspondant au seuil d'absorption électronique, de sorte que la réponse ultra-rapide est assurée [Asobe 1997]. L'inconvénient de la non-linéarité non-résonante est qu'elle est relativement petite de sorte que des structures de guides d'ondes sont généralement nécessaires pour maintenir une forte intensité sur une grande distance d'interaction.

Les mesures de n_2 pour l' As_2S_3 recueillies dans la littérature sont résumées au Tableau 2.2. Les valeurs de n_2 à 514 et 633 nm sont élevées probablement à cause d'un effet de lentille photoinduit dans le verre, tel qu'observé par Saliminia *et al.* par exposition à 514 nm [Saliminia 1997] et par Hisakuni et Tanaka par exposition à 633 nm [Hisakuni 1994]. Les valeurs obtenues avec les différentes techniques montrent la non-linéarité optique importante de ces verres. Sheik-Bahae *et al.* ont développé un modèle à deux bandes pour calculer le coefficient non-linéaire de Kerr (n_2) et l'absorption non-linéaire (α_2) à partir de l'énergie de la bande interdite et de l'indice de réfraction linéaire [Sheik-Bahae 1990b; Sheik-Bahae 1991]. Un tel modèle, appliqué au cas de l' As_2S_3 , ayant une bande interdite de 2.36 eV (~525 nm) et un indice de réfraction d'environ 2.43, donne pour n_2 la courbe illustrée dans la Figure 2.6. Pour fin de comparaison, les données expérimentales entre 1064 et 1600 nm sont représentées sur le même graphique. Étant donné l'effet positif de la présence du sélénium sur l'indice de réfraction linéaire mentionné dans la section précédente, les systèmes As-S-Se ont été étudiés aussi du point de vue du comportement optique non-linéaire.

³ La relation entre n_2 en esu et le $n_2 \text{ m}^2/\text{W}$ est la suivante [Sheik-Bahae 1990a]:

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn}{40\pi} n_2(\text{m}^2 / \text{W})$$

où c est la vitesse de la lumière en m/s, et n est l'indice de réfraction. Dans notre exemple la valeur de n (=2.428) est calculée à partir de la relation de dispersion (2.5) dans la section 2.3.2.

Tableau 2.2: Résumé des valeurs de n_2 tirées de la littérature indiquée.

λ (μm)	n_2 en $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$	Composition	Forme	Méthode ⁴	Référence
0.514	-1.6×10^{11}	As ₄₀ S ₆₀	couche mince	Z-scan	[Michelotu 1993]
0.633	7.6×10^9	As ₄₀ S ₆₀	massif	Z-scan	[Kwak 1999]
1.064	5.7	As ₄₀ S ₆₀	massif	Z-scan	[Rangel-Rojo 1994]
1.064	$2.5 \pm 7\%$	As ₄₀ S ₆₀	massif	Z-scan	[Smektala 1998]
1.319	1.7	As ₃₈ S ₆₂	fibre	SPM	[Asobe 1992b]
1.319	4.0	As ₃₈ S ₆₂	fibre	OKS	[Asobe 1993b] ⁵
1.55	0.4	As ₄₀ S ₆₀	massif	Z-scan	[Cerqua 1998]
1.55	0.8	As ₄₀ S ₆₀	guide canal	SPM	[Cerqua 1998]
1.55	2.0	As ₄₀ S ₆₀	fibre	OKS	[Asobe 1993a]
1.6	1.6	As ₄₀ S ₆₀	massif	Z-scan	[Cardinal 1999]
1.9	0.74^6	As ₄₀ S ₆₀	massif	THG	[Nasu 1989]
1.9	2.41^4	As ₄₀ S ₆₀	massif	THG	[Nasu 1994]
2.0	2.405^4	As ₄₀ S ₆₀	massif	THG	[Nasu 1990]

Nasu *et al.* [Nasu 1990] ont observé dans plusieurs verres chalogénures une augmentation monotone de la susceptibilité du troisième ordre avec la densité, en concluant que l'adjonction des ions lourds cause une augmentation de la non-linéarité optique. Récemment l'influence de la concentration du sélénium sur n_2 dans la composition As-S-Se a été étudiée en détails [Cardinal 1999; Cerqua 1998; Kanbara 1997] et l'introduction du sélénium est la clé pour obtenir des fortes non-linéarités. Les résultats principaux, obtenus sur des échantillons massifs par la technique de Z-scan, sont résumés dans les tableaux 2.3 et 2.4.

⁴ Les acronymes utilisés pour les méthodes ont la signification suivante: SPM: Self-Phase Modulation (automodulation de phase); OKS: Optical Kerr Shutter; THG: Third Harmonique Generation.

⁵ La différence entre les valeurs de n_2 mesurées à 1.319 μm est attribuée par l'auteur à l'augmentation des pertes de transmission induites par la haute puissance moyenne employée dans l'expérience d'automodulation de phase.

⁶ Les valeurs de n_2 sont calculées à partir de $\chi^{(3)}$, en utilisant les relations qui les relient [Asobe 1992a] et qui peuvent être résumées comme suit:

$$n_2 (\text{cm}^2/\text{W}) = \frac{\pi}{cn^2 \epsilon_0 6 \times 10^4} \chi^{(3)} (\text{esu}).$$

pour l'indice de réfraction n la valeur donnée dans les tableaux a été prise de [Wolfe 1978].

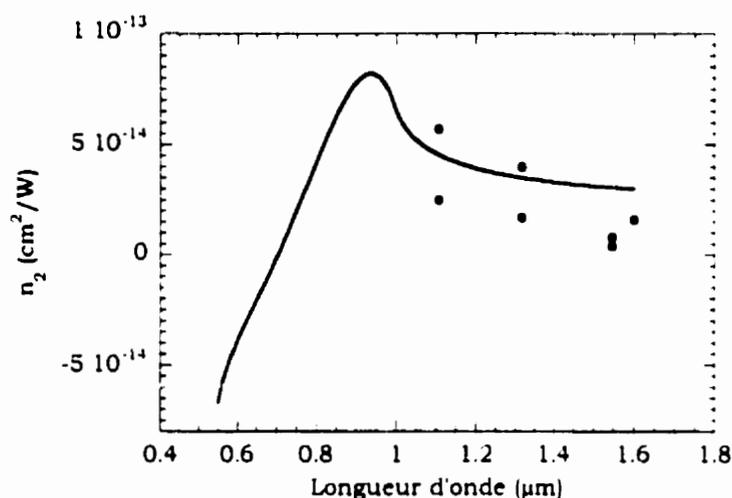


Figure 2.6: Indice non-linéaire n_2 calculé à partir du modèle développé par Sheik-Bahae et al. [Sheik-Bahae 1990b; Sheik-Bahae 1991], en considérant $\lambda_0=525$ nm et $n=2.43$. Les points représentent les données expérimentales du Tableau 2.2 entre 1064 et 1600 nm.

Tableau 2.3: Indice de réfraction non-linéaire à 1.3 et 1.55 μm en fonction du ratio Se/S, mesuré par la technique de Z-scan [Cerqua 1998].

	Composition	n_2 à 1.3 μm ($10^{-14}\text{cm}^2/\text{W}$)	n_2 à 1.55 μm ($10^{-14}\text{cm}^2/\text{W}$)	Se/S
1	As ₄₀ S ₆₀	-	0.4	0.000
2	As ₄₀ S ₄₀ Se ₂₀	-	0.8	0.500
3	As ₂₄ S ₃₈ Se ₃₈	1.5	1.75	1.000
4	As ₁₈ S ₇₁ Se ₁₁	-	0.3	0.155
5	As ₃₇ S ₅₆ Se ₇	-	0.3	0.125

Tableau 2.4: Indice de réfraction non-linéaire à 1.6 μm en fonction du ratio Se/S, mesuré par la technique du Z-scan [Cardinal 1999].

	composition	n_2 à 1.6 μm ($10^{-14}\text{cm}^2/\text{W}$)	Se/S
1	As ₂ S ₃	1.606	0
2	As ₄₀ S ₁₅ Se ₄₅	1.694	3
3	As ₄₀ S ₃₀ Se ₃₀	2.31	1
4	As ₄₀ S ₄₅ Se ₁₅	4.18	0.33
5	As ₂₄ S ₃₈ Se ₃₈	8.932	1
6	As ₄₀ Se ₆₀	6.49	∞

L'accroissement de la non-linéarité optique avec la concentration de Se ne peut pas être attribué entièrement à l'augmentation de l'indice linéaire. En effet, cette valeur est plus importante que celle anticipée à partir de la règle de Miller [Nasu 1994], valide généralement pour le visible, ou le proche IR et loin des résonances:

$$Re \chi^{(3)} = \left[\frac{(n^2 - 1)}{4\pi} \right]^2 \times 10^{-10} (esu) \quad (2.9)$$

L'interprétation donnée par Nasu *et al.* [Nasu 1989] suggère l'importance du rôle de l'anion dans la polarisabilité de type non-résonant. En particulier, la différence de covalence dans la liaison anion-cation semblerait avoir un effet positif sur la polarisabilité non-linéaire de troisième ordre.

La composition $As_{24}S_{38}Se_{38}$ présente la valeur d'indice de réfraction non-linéaire la plus importante et cette augmentation n'est pas accompagnée par un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption. La grande valeur de n_2 pour le verre $As_{24}S_{38}Se_{38}$ est attribuée à la présence des liaisons fortement covalentes Se-Se, tel que déjà suggéré par Haito *et al.* [Haito 1993], qui donne ultérieurement une confirmation que la présence des fortes liaisons covalentes augmente la non-linéarité. Le système $As_{24}S_{38}Se_{38}$ est donc un matériau convenable soit pour des applications qui exploitent la non-linéarité du verre soit comme couche guidante en combinaison avec l' As_2S_3 , qui a une valeur d'indice de réfraction plus faible.

Les verres chalcogénures s'avèrent donc des matériaux souhaitables pour des applications dans la commutation toute-optique [Asobe 1992a] ou pour le démultiplexage tout-optique [Uchiyama 1996].

2.3.4 Dispersion dans l' As_2S_3

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec les électrons liés d'un matériau diélectrique, la réponse du milieu dépend en général de la fréquence optique, en conséquence l'indice de réfraction dépend de la fréquence. Cette propriété est nommée dispersion chromatique. La dispersion de la vitesse de groupe est un des paramètres à considérer lorsque des signaux ultra-courts se propagent, puisqu'elle peut causer un élargissement ou un rétrécissement temporel de l'impulsion, ainsi que des effets de séparation ("*walk off*") entre les impulsions de la pompe et du signal. Lorsque des signaux se propagent dans une fibre ils sont affectés par la dispersion de la vitesse de groupe, qui est induite par la dispersion du matériau, la dispersion du guide d'onde et la dispersion du profil d'indice. L'effet de cette dernière composante est généralement

faible, tandis que l'effet de la dispersion du guide est de déplacer le zéro de dispersion à des longueurs d'onde plus grandes. Même si il faut tenir compte des différentes composantes, la dispersion du matériau est dominante. L'As₂S₃ a une dispersion de zéro environ à 5 μm [Asobe 1997]. Dans la région des longueurs d'onde des télécommunications (1.3 et 1.55 μm), il présente donc une forte dispersion normale de la vitesse de groupe beaucoup plus grande que la silice, tel que résumé dans Tableau 2.5. En général, une des solutions proposées pour compenser la dispersion de la vitesse de groupe est la fabrication des réseaux de Bragg à pas variable (*chirped Bragg grating*) dans les fibres [Hill 1994]. Dans ce type de réseau, la phase du coefficient de réflexion, qui dépend de la phase de la perturbation d'indice, est une fonction linéaire de la position, ce qui fait que des longueurs d'onde différentes sont réfléchies à des positions différentes dans le réseau [Erdogan 1997]. Des pics de réflectivités supérieures au 90 % à 1.55 μm, ayant une largeur à mi-hauteur de 0.96 nm, ont été obtenus avec un réseau de ~10 mm de longueur écrit dans une fibre d'As₂S₃ [Asobe 1996b].

Tableau 2.5: Coefficients de dispersion de l'As₂S₃ mesurés par Asobe [Asobe 1993a]

D (ps km ⁻¹ nm ⁻¹)	β_2 (ps ² m ⁻¹)	λ (μm)	Échantillon
660	0.227	1.32	massif
410	0.14	1.55	massif

La dispersion à des longueurs d'ondes inférieures à 1 μm n'a pas été mesurée et, comme on verra par la suite, nous sommes intéressés à faire propager des impulsions courtes à 800 nm de longueur d'onde, dans des guides de As₂S₃. Nous avons donc mesuré la dispersion de l'As₂S₃ dans deux fenêtres de 2 mm d'épaisseur chacune, positionnées l'une après l'autre, en comparant la largeur de l'autocorrélation des impulsions avant et après les échantillons. Les impulsions présentent une forme gaussienne en amplitude⁸, dont la largeur à demi-hauteur est reliée au paramètre T_0 selon la relation suivante [Agrawal 1989]:

$$T_{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2} T_0 \cong 1,665 T_0 \quad (2.10)$$

En mesurant la largeur de l'impulsion avant et après le 4 mm d'As₂S₃ il est possible, en utilisant l'équation (2.10), de calculer T_0 . Ce dernier est relié au β_2 selon:

⁷ Pour la silice fondue à 1.3 μm $\beta_2 \cong -0.005 \text{ps}^2 \text{m}^{-1}$ et à 1.55 μm $\beta_2 \cong -0.025 \text{ps}^2 \text{m}^{-1}$ [Agrawal 1989].

⁸ La forme du champ est: $U(0, T) = \exp\left[-\frac{T^2}{2T_0^2}\right]$.

$$\beta_2 = \frac{T_0^2}{z} \sqrt{\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^2 - 1} \quad (2.11)$$

où z est la distance parcourue dans le matériau et T_1 correspond au paramètre T_0 pour l'impulsion après avoir traversé les deux fenêtres ($z=4$ mm). L'expérience consiste à comparer des largeurs de l'impulsion avant (T_0) et après (T_1) les fenêtres d'As₂S₃, pour en déduire l'élargissement induit et donc la dispersion du matériau. À cette fin, un laser Ti:saphir est utilisé, produisant des impulsions d'une durée d'une centaine de femtosecondes, centrées à une longueur d'onde de 795 nm, à un taux de répétition de 82 MHz. La puissance moyenne est ~21 mW, tandis que la dimension mesurée du faisceau est ~4.7 mm². Les spectres d'autocorrelation des impulsions avant et après les deux fenêtres sont comparés. En utilisant la relation (2.11), la valeur de β_2 obtenue est 1.46 ± 0.02 ps²/m. Le coefficient de dispersion est calculé à son tour avec:

$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \equiv -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (2.12)$$

La longueur d'onde centrale est 795 nm, ce qui donne pour D environ -4360 ± 60 ps/km nm.

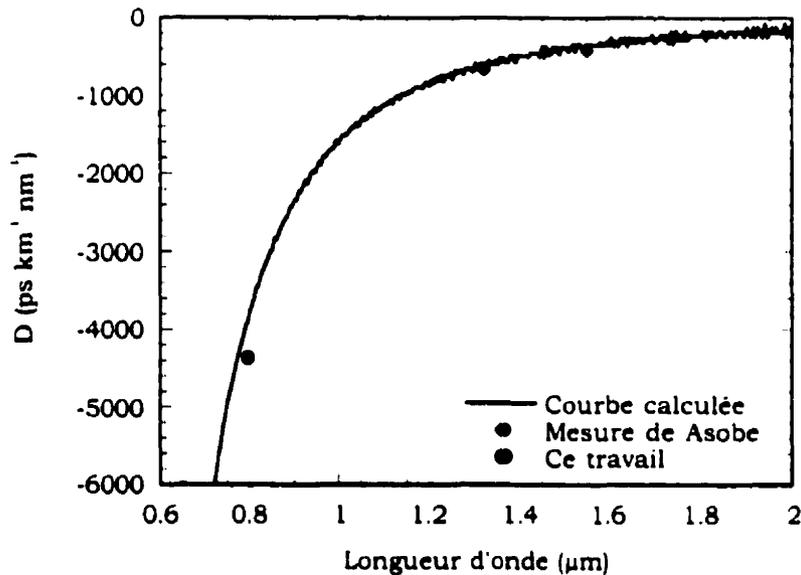


Figure 2.7: Courbe de dispersion calculée à l'aide de la relation de Sellmeier (2.5) (ligne continue), comparée aux mesures de Asobe (●) et de ce travail (●).

L'équation de dispersion (2.5) permet de calculer le paramètre D , en fonction de la longueur d'onde et de le comparer avec les données expérimentales. Pour évaluer un tel

accord, nous traçons à la Figure 2.7 la courbe de D calculée en appliquant la relation (2.12) à la relation (2.5) ainsi que les mesures faites par nous et par Asobe [Asobe 1997]. L'accord des données expérimentales avec la courbe de D calculée à partir de la relation de dispersion est très bon.

2.3.5 L'amplification optique et les verres chalcogénures

Les terres rares ont des caractéristiques qui les distinguent des autres ions optiquement actifs: ils absorbent et émettent des raies spectrales relativement étroites, leurs longueurs d'onde d'émission et d'absorption sont relativement insensibles au matériau hôte, les intensités de ces transitions sont faibles, les temps de vie de leurs niveaux métastables sont longs et les rendements quantiques tendent à être grands [Miniscalco 1993]. Ces propriétés découlent de la nature des états impliqués dans ces processus et elles conduisent à d'excellentes performances des ions des terres rares pour plusieurs applications. La configuration électronique des ions des terres rares trivalents est $[Xe]4f^{N-1}5s^25p^66s^0$. Les transitions optiques d'intérêt ont lieu entre les états $4f$. Ces électrons sont protégés par les couches électroniques $5s$ et $5p$, ce qui explique le fait que les transitions optiques ne sont pas particulièrement dépendantes du milieu hôte [Clare 1994]. Une exigence fondamentale des dispositifs fournissant du gain, tels que les lasers et les amplificateurs, est d'avoir des faibles pertes par diffusion, ce qui fait des verres et des mono-cristaux les milieux hôtes favoris. Cependant, bien que les cristaux soient préférés pour certaines applications à cause de leur meilleure conductibilité thermique et leurs grandes sections efficaces, les avantages des verres sont encore plus importants. Les verres sont faciles à fabriquer dans les formes voulues. Les spectres d'absorption et d'émission des terres rares dans les verres sont plus larges que dans des cristaux, ainsi facilitant le couplage à l'énergie de la pompe et permettant la syntonisation à une longueur d'onde spécifique respectivement. Après la découverte par E. Snitzer en 1961 [Snitzer 1961] de l'action laser du néodyme dans le verre, l'utilisation des verres comme milieux pour des lasers à hautes énergies et hautes puissances s'est développée rapidement [Desurville 1994].

Les effets du temps de vie de l'état excité sur les propriétés d'amplification sont aussi d'une importance fondamentale. Le temps de vie est fortement dépendant de la probabilité relative, de la désexcitation radiative ou non radiative. Les processus non

radiatifs sont associés à la création de phonons. Il en résulte que la probabilité de désexcitation non-radiative dépend de la matrice et de la proximité entre la fréquence des phonons et la fréquence de la transition considérée. Si A_{ij}^{NR} est le taux de désexcitation par phonons entre les états i et j et si A_{ij}^R est le taux de désexcitation radiative, le rendement quantique de radiation η_{ij} d'une transition laser entre les états i et j est donnée par:

$$\eta_{ij} = \frac{A_{ij}^R}{\sum_j (A_{ij}^R + A_{ij}^{NR})} \quad (2.13)$$

En particulier, pour des transitions dont l'énergie est beaucoup plus grande que l'énergie des phonons impliqués, le taux de désexcitation non-radiative est donné par:

$$A_{ij}^{NR}(T, p) = C\varepsilon^p [n(T) + 1]^p \quad (2.14)$$

où C est une constante qui dépend du milieu, ε est une constante phénoménologique du couplage ion-phonon beaucoup plus petite que 1, p est le nombre des phonons requis pour combler la différence d'énergie et $n(T)$ le nombre d'occupation de Bose-Einstein pour le mode phononique d'énergie $\hbar\Omega$:

$$n(T) = \frac{1}{\exp(\hbar\Omega / kT) - 1} \quad (2.15)$$

Le rendement quantique de radiation (relation (2.13)) est maximisé en réduisant les pertes par excitation à plusieurs phonons. L'intérêt est donc de minimiser la probabilité de transition non-radiative (relation (2.14)), en cherchant le matériau le plus approprié. La probabilité de transition non-radiative décroît lorsque le nombre p de phonons requis augmente [Pohl 1974]. Pour améliorer le rendement quantique il faut donc utiliser un milieu hôte dans lequel la plus haute énergie de phonons est assez faible. De cette façon, la probabilité de désexcitation par phonons est faible et les pertes non-radiatives sont réduites. Les verres chalcogénures, avec une énergie de phonon d'environ 300 cm^{-1} (-0.043eV) [Feltz 1967], sont des matrices qui permettent des probabilités de transition radiative plus élevées que d'autres verres. De plus, le paramètre dépendant du matériau, C , varie considérablement d'un verre à un autre. Les verres sulfures sont les plus favorisés, avec $C=10^6$, tandis que pour les fluorozirconates, tellurates, germanates, C varie entre 1.59 et 3.4×10^{10} , et entre 1.4 et 4.4×10^{12} pour les silicates, borates et phosphates [Miruscalco 1993].

Nous avons vu que les verres chalcogénures sont caractérisés par un indice de réfraction élevé (section 2.3.2). Les ions terres rares dans les chalcogénures sont entourés par un fort champ électrique local, qui est relié à leur grand indice de réfraction ($n > 2$). Ce fort champ électrique local augmente le taux de transition radiative et donc la section efficace d'émission stimulée. L'indice de réfraction élevé des verres chalcogénures est une autre raison qui favorise ces verres comme milieux pour l'amplification optique [France 1991].

Les avantages des verres chalcogénures comme milieux hôtes pour des terres rares constituent l'élan pour approfondir la faisabilité des systèmes des guides d'ondes en verres chalcogénures, dopés aux terres rares. La faible solubilité des terres rares dans les verres chalcogénures est au contraire une limitation. En particulier, il y a un grand intérêt à développer un système efficace pour l'amplification à $1.3 \mu\text{m}$. Dans ce but, nous avons proposé une configuration de guide d'ondes dopé par implantation ionique, qui n'est pas limitée par les règles de solubilité. L'étude d'une telle stratégie est abordée dans le quatrième chapitre.

2.3.6 Photosensibilité

La photosensibilité est l'altération de certaines propriétés d'un matériau par illumination. Dans les matériaux chalcogénures amorphes, une grande variété de modifications peut être induite par absorption de photons ayant des énergies comparables à celle de la bande interdite. Des tels changements peuvent être structuraux [Fritzsche 1995] (comme des variations de la densité), mécaniques ou chimiques [Pfeiffer 1991] [Mikla 1996b] (par exemple, la photo-dissolution métallique ou des variations des propriétés de gravure) et, en conséquence, optiques [Tanaka 1995b] [Tanaka 1996] (photo-noircissement, anisotropie photoinduite). L'utilisation de la photosensibilité s'est avérée très intéressante pour plusieurs applications optiques, telles que les mémoires optiques [Labeyrie 1998], les éléments de diffraction, les guides d'onde [Hirao 1998; Turyanitsa 1990; Viens 1999], les microlentilles [Eisemberg 1996; Hisakuni 1995] et les filtres de Bragg à bande étroite [Asobe 1996b; Salimnia 1999; Shiramine 1994; Tanaka 1995a]. La fabrication des réseaux de Bragg à pas variable dans une fibre a des applications potentielles pour la compensation de la dispersion aux longueurs d'onde des télécommunications [Asobe 1996b; Tanaka 1995a]. Le trisulfure d'arsenic a une bande interdite de 2.4 eV et il s'est avéré photosensible par exposition à la radiation lumineuse

pour des énergies allant de l'ultraviolet sous vide (46 eV) [Hayashi 1996] au proche infrarouge (1.16 eV) [Belykh 1997b] et jusqu'à l'infrarouge (0.11 eV) [Andriesh 1989].

Dans le présent travail, on couvrira principalement les modifications des propriétés optiques induites par la photoexposition, en particulier le déplacement du seuil d'absorption et la conséquence variation de l'indice de réfraction. Le déplacement du seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes est nommé photo-noircissement ("*Photodarkening*"), tandis que l'effet contraire est le photo-blanchissement ("*Photobleaching*"). Dans les chalogénures à base d'arsenic, matériaux qui sont l'objet de ce travail, le photonoirissement s'est avéré dépendant du type d'atome chalogène. Le déplacement du seuil d'absorption est plus important en présence de soufre et décroît au fur et à mesure que le soufre est remplacé par le sélénium ou, encore plus, par le tellure. La raison d'un tel comportement n'est pas entièrement comprise; une interprétation fait appel à la réduction de la flexibilité de la structure dans la série S→Se→Te. En passant de l'As₂S₃ vers l'As₂Te₃ la structure covalente, comprenant des interactions Van der Waals, est remplacé par un système ayant un caractère plus métallique, moins sensible aux effets de la photo-expansion.

La plus grande partie des travaux sur la photosensibilité de l'As₂S₃ utilisent une radiation lumineuse à des longueurs d'onde proches de la bande interdite (~ 500nm), où l'effet est très rapide et prononcé. Cependant l'As₂S₃ s'avère photosensible aussi par exposition à des longueurs d'onde plus grandes, telles 780 nm [Meneghini 1998b], 850 nm [Cardinal 1998] 1064 et 1318 nm [Belykh 1997b], où la profondeur de pénétration lumineuse atteint quelques centimètres. Dans cette région spectrale, l'interprétation la plus plausible prend en considération l'absorption à deux photons, bien qu'une caractérisation décisive de la dépendance de ce processus en fonction du carré de l'intensité n'a pas encore été produite. Cet argument ainsi que l'étude de la photosensibilité de l'As₂S₃ par illumination au-dessous de la bande interdite, sont le sujet du cinquième chapitre.

La possibilité de photoinduire une modification de l'indice de réfraction en profondeur ouvre des possibilités extraordinaires pour différentes applications:

- l'écriture des réseaux de Bragg dans le coeur d'une fibre, pour produire des réflecteurs sélectifs en longueur d'onde;
- l'écriture de réseaux à l'intérieur d'un matériau massif, pour le stockage de l'information;
- l'auto-écriture d'un guide d'ondes canal.

Cette dernière application exploite l'auto-focalisation d'un faisceau très intense, pendant sa propagation dans un guide d'ondes plan. Un faisceau gaussien dans un

guide plan cause une augmentation de l'indice de réfraction permanent, grâce au photonoircissement, là où son intensité est le plus important, c'est à dire le long de l'axe de propagation. Une telle augmentation de l'indice de réfraction s'oppose à la diffraction, le faisceau est piégé le long de l'axe et un canal se forme. La réalisation de cette expérience, ainsi que sa modélisation, font l'objet du sixième chapitre.

2.3.7 Absorption à deux photons

En présence d'illumination par un faisceau à haute intensité, l'absorption, de façon analogue à l'indice dans la section 2.3.3, dépend de l'intensité, selon:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (2.16)$$

où α_0 est le coefficient d'absorption linéaire et I est l'intensité du faisceau incident. La valeur élevée de l'indice de réfraction non-linéaire suggère l'utilisation des verres chalcogénures pour des applications dans la commutation tout optique. Cependant, le coefficient d'absorption à deux photons α_2 est un paramètre à considérer dans le jugement sur l'aptitude d'un matériau pour des application de ce genre. Un critère pour établir si un matériau est approprié pour des application, telles qu'un commutateur tout-optique ou un coupleur directionnel, est l'évaluation du facteur de mérite [Mizrahi 1989]:

$$T = \frac{\alpha_2 \lambda}{n_2} < 1 \quad (2.17)$$

Pour cette région il est important de connaître le valeur de l'absorption à deux photons et une synthèse des données présentes dans la littérature est illustrée au Tableau 2.6, avec le facteur de mérite T , qui s'avère toujours inférieur à 1. L' As_2S_3 est donc un matériau souhaitable pour des applications de commutation tout-optique [Asobe 1992a;Asobe 1993a].

Tableau 2.6: Valeurs du coefficient d'absorption à deux photons α_2 pour l'As₂S₃ tirées de la littérature. Le facteur de mérite T a été calculé en utilisant la valeur de n_2 indiquée.

Longueur d'onde (μm)	Absorption à 2 photons (m/W) ⁹	Méthode ¹⁰	n_2 $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$	T	Référence
0.633	1.6×10^{-2}	Z-scan	-		[Kwak 1999]
0.696	1.4×10^{-9}	estimé	-		[Chumash 1996]
1.064	0.26×10^{-11}	Z-scan	5.7	0.48	[Rangel-Rojo 1994]
1.300	$< 4.0 \times 10^{-15}$	OKS	1.7	0.003	[Asobe 1997]
1.550	3×10^{-13}	Z-scan	0.8	0.58	[Cerqua 1998]
1.550	6.3×10^{-15}	TPA	2	0.005	[Asobe 1997]

2.4 Propriétés physiques de l'As₂S₃

Certaines propriétés physiques de l'As₂S₃ sont résumées au Tableau 2.7.

Tableau 2.7: Propriétés physiques de l'As₂S₃

Paramètre	Valeur	Réf. ¹¹
Expansion thermique	$21.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	a
Dureté (Knoop)	109	a
Module de rupture	$1.65 \times 10^7 \text{ Pa}$	a
Module de Young	$1.58 \times 10^{10} \text{ Pa}$	a
Module de Shear	$6.34 \times 10^{10} \text{ Pa}$	a
Conductivité thermique	$4 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm sec K})$	a
Chaleur spécifique	$0.109 \text{ cal}/(\text{gm K})$	a
Température maximale d'utilisation	150 °C	a
Temp. de transition vitreuse (T_g)	180 °C	a
Température de recuit habituelle	170 °C	a
Température d'ébullition	707 °C	b
Réaction avec l'eau	Génère gaz H ₂ S et As ₂ O ₃	b
Solubilité dans l'eau	Très faible	b
Conductivité électrique en courant continue (dc)	$10^{-17} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	c

⁹ $10^{-11} \text{ m}/\text{W} = 1 \text{ cm}/\text{GW}$.

¹⁰ Les acronymes utilisés pour les méthodes ont la signification suivante: OKS: Optical Kerr Shutter; TPA: Three Photon Absorption.

¹¹ a: [Amorphous 1999]; b: [Cerac 1995]; c: [Zarzycki 1991a].

2.5 Résumé du chapitre

Le présent chapitre constitue une introduction aux verres chalcogénures, qui sont les milieux utilisés tout au long de ce travail de thèse. Leurs propriétés optiques fondamentales, telles que la plage de transparence, les indices de réfraction linéaire et non-linéaire et la dispersion, ont été discutées. Notamment, une brève synthèse des données existantes sur l'indice non-linéaire, la dispersion et l'absorption à deux photons a été présentée. Le coefficient de dispersion a été mesuré à 800 nm et il est en accord avec la courbe de dispersion calculée. D'autres caractéristiques des verres chalcogénures sont la faible énergie des phonons et la photosensibilité. L'importance de ces propriétés a été illustrée en fonction des applications dans l'amplification optique et l'écriture des guides et réseaux. Cette synthèse des propriétés des verres chalcogénures est bien loin d'être exhaustive, à cause de l'ampleur du sujet. L'objectif était de mettre en évidence les éléments les plus pertinents à ce contexte et de fournir des références pour un éventuel approfondissement.

2.6 Références du chapitre

- [Agrawal 1989] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*, New York, Academic Press, 1989.
- [Amorphous 1999] Amorphous Materials Inc., "Arsenic trisulfide data sheet" <http://www.amorphousmaterials.com/As-S.htm>, 1999.
- [Andriesh 1989] A. M. Andriesh, M. Bertolotti, E. Fazio, A. Ferrari, A. A. Popesku, and C. Sibilina, "Modifikacija planarnikh volnovodov iz sterloobraznoho silfida mishiaka izlucheniem CO₂-lazera (in russian) (Modification of glassy arsenic sulfide planar waveguides with CO₂ laser radiation)", *Izvestia Akademii Nauk*, vol. 53, pp. 1626-1631, 1989.
- [Asobe 1997] M. Asobe, "Nonlinear optical properties of chalcogenide glass fiber and their application to all-optical switching", *Opt. Fiber Technol.*, vol. 3, pp. 142-147, 1997.
- [Asobe 1992a] M. Asobe, T. Kanamori, and K. Kubodera, "Ultrafast all-optical switching using highly nonlinear chalcogenide glass fiber", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 4, pp. 362-365, 1992.
- [Asobe 1993b] M. Asobe, T. Kanamori, and K. Kubodera, "Application of highly nonlinear chalcogenide glass fibers in ultrafast all-optical switches", *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, pp. 2325-2332, 1993.

- [Asobe 1993a] M. Asobe, H. Kobayashi, and H. Itoh, "Laser-diode-driven ultrafast all-optical switching by using highly nonlinear chalcogenide glass fiber", *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 1056-1058, 1993.
- [Asobe 1996b] M. Asobe, T. Ohara, I. Yokohama, and T. Kaino, "Fabrication of Bragg gratings in chalcogenide glass fibre using the transverse holographic method", *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 1611-1613, 1996.
- [Asobe 1992b] M. Asobe, K. Suzuki, T. Kanamori, and K. Kubodera, "Non-linear refractive index measurement in chalcogenide-glass fibers by self-phase-modulation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 1153-1154, 1992.
- [Belykh 1997b] A. V. Belykh, O. M. Efimov, L. B. Glebov, Y. A. Matveev, A. M. Mekyukov, and K. Richardson, "Photo-structural transformation of chalcogenide glasses under non-linear absorption of laser radiation", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 213&214, pp. 330-335, 1997.
- [Busse 1996] L. E. Busse, J. A. Moon, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Chalcogenide fibers deliver high IR power", *Laser Focus World*, vol. 32, pp. 143-150, 1996.
- [Cardinal 1998] T. Cardinal, O. M. Efimov, L. B. Glebov, K. C. Richardson, and E. V. Stryland, "Waveguide writing in chalcogenide glasses by train of femtosecond laser pulses", presented at CLEO98, San Francisco (CA), 1998, CThL2.
- [Cardinal 1999] T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, G. I. Stegeman, A. Schulte, R. Beathy, K. L. Foulgoc, C. Meneghini, J. F. Viens, and A. Villeneuve, "Nonlinear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se", *J. Non-Cryst. Sol.*, accepted, 1999.
- [Cerac 1995] Cerac Inc., "Material safety data sheet". P.O. Box 1179, Milwaukee, WI 53201, 1995.
- [Cerqua 1998] K. A. Cerqua-Richardson, J. M. McKinley, B. Lawrence, S. Joshi, and A. Villeneuve, "Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form", *Opt. Mater.*, vol. 15, pp. 155-159, 1998.
- [Chumash 1996] V. Chumash, I. Cojocar, E. Fazio, F. Michelotti, and M. Bertolotti, "Nonlinear propagation of strong laser pulses in chalcogenide glass films", in *Progress in Optics*, vol. XXXVI, E. Wolf Ed., Elsevier Science B.V., pp. 1-47, 1996.
- [Clare 1994] A. G. Clare, "Rare earths in glasses for laser application", in *Rare elements in glasses, Key Engineering Materials*, J. E. Shelby Ed., pp. 161-180, 1994.
- [Desurvire 1994] E. Desurvire, *Erbium-doped fiber amplifiers*, New York, John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [Devyatykh 1992] G. C. Devyatykh, M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, E. M. Dianov, and V. G. Plotnichenko, "Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibres", *Int. J. Optoelect.*, vol. 7, pp. 237-254, 1992.
- [Devyatykh 1995] G. C. Devyatykh, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, I. V. Skripachev, G. E. Snopatin, and M. F. Churbanov, "Single-mode fibre waveguide made of As-S chalcogenide glasses", *Quantum Electron.*, vol. 25, pp. 270-271, 1995.
- [dosSantos 1998] P. V. dosSantos, M. T. deAraujo, A. S. GouveiaNeto, J. A. M. Neto, and A. S. B. Sombra, "Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 578 - 580, 1998.
- [Eisemberg 1996] N. P. Eisemberg, M. Manevich, M. Klebanov, V. Lyubin, and S. Shtutina, "Fabrication and testing of microlens array for the IR based on chalcogenide glassy resists", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 198-200, pp. 766-768, 1996.
- [Elliott 1990] S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, London, Longman, 1990.
- [Erdogan 1997] T. Erdogan, "Fiber grating spectra", *J. Lightwave Technol.*, vol. 15, pp. 1277-1294, 1997.

- [Felty 1967] E. J. Felty, G. Lucovsky, and M. B. Myers, "Optical properties of the mixed amorphous system $As_2S_xSe_{3-x}$ ", *Sol. State Comm.*, vol. 5, pp. 555-558, 1967.
- [France 1991] P. W. France, *Optical Fibre Lasers and Amplifiers*, 1st ed, Boca Raton, FL, USA, CRC Press Inc., 1991.
- [Freitas 1983] J. A. Freitas, U. Strom, and D. J. Treacy, "Raman scattering of the mixed chalcogenide glass system $As_2S_xSe_{3-x}$ ", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 59&60, pp. 875-878, 1983.
- [Fritzsche 1995] H. Fritzsche, "Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light", *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 15854-15861, 1995.
- [Fujiwara 1981] T. Fujiwara, S. Itoh, and M. Okazaki, "Structural model of amorphous As_2S_3 ", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 45, pp. 371-378, 1981.
- [Guessous 1998] A. Guessous, J. Sarradin, P. Papet, K. Elkacemi, S. Belcadi, A. Pradel, and M. Ribes, "Chemical microsensors based on chalcogenide glasses for the detection of cadmium ions in solution", *Sensors & Actuators B-Chem.*, vol. 53, pp. 13-18, 1998.
- [Gupta 1996] P. K. Gupta, "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 195, pp. 158-164, 1996.
- [Haito 1993] E. Haito, P. J. S. Ewen, and A. E. Owen, "Linear and nonlinear optical properties of chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 164-166, pp. 901-904, 1993.
- [Hayashi 1996] K. Hayashi, D. Kato, and K. Shimakawa, "Photoinduced effects in amorphous chalcogenide films by vacuum ultra-violet light", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 198-200, pp. 696-699, 1996.
- [Hill 1994] K. O. Hill, S. Thériault, B. Malo, F. Bilodeau, T. Kitagawa, D. C. Johnson, J. Albert, K. Takiguchi, T. Kataoka, and K. Hagimoto, "Chirped in-fiber Bragg grating dispersion compensators: linearization of the dispersion characteristic and demonstration of dispersion compensation in a 100 km, 10 Gbit/s optical fiber link", *Electron. Lett.*, vol. 30, pp. 1755-1756, 1994.
- [Hirao 1998] K. Hirao and K. Miura, "Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 239, pp. 91-95, 1998.
- [Hisakuni 1994] H. Hisakuni and K. Tanaka, "Giant photoexpansion in As_2S_3 glass", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 2925-2927, 1994.
- [Hisakuni 1995] H. Hisakuni and K. Tanaka, "Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses", *Opt. Lett.*, vol. 20, pp. 958-960, 1995.
- [Hou 1979] T. W. Hou and M. S. Chang, "Holographic evaluation of resolution in amorphous chalcogenide inorganic photoresist", *Appl. Opt.*, vol. 18, pp. 1753-1756, 1979.
- [Kanamori 1984] T. Kanamori, Y. Terunuma, S. Takahashi, and T. Miyashita, "Chalcogenide glass fibers for mid-infrared transmission", *J. Lightwave Technol.*, vol. 2, pp. 607-612, 1984.
- [Kanbara 1997] H. Kanbara, S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Nasu, and K. Hirao, "Third-order nonlinear properties of chalcogenide glasses", *Appl Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 925-927, 1997.
- [Kittel 1986] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, New York, John Wiley & Sons Inc., 1986.
- [Kumta 1994] P. N. Kumta and S. H. Risbud, "Review, Rare-earth chalcogenides _ an emerging class of optical materials", *J. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 1135-1158, 1994.
- [Kwak 1999] C. H. Kwak, Y. L. Lee, and S. G. Kim, "Analysis of asymmetric Z-scan measurement for large optical nonlinearities in an amorphous As_2S_3 thin film", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 16, pp. 600-604, 1999.

- [Labeyrie 1998] A. Labeyrie, J. P. Huignard, and B. Loiseaux, "Optical data storage in microfibers", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 301-303, 1998.
- [Leadbetter 1974] A. J. Leadbetter and A. J. Apling, "Diffraction studies of glass structure", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 15, pp. 250-268, 1974.
- [Meneghini 1998b] C. Meneghini and A. Villeneuve, "As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 2946 - 2950, 1998.
- [Michelotti 1993] F. Michelotti, E. Fazio, F. Senesi, M. Bertolotti, V. Chumash, and A. Andriesh, "Nonlinearity and photostructural changes in glassy As₂S₃ thin films", *Opt. Commun.*, vol. 101, pp. 74-78, 1993.
- [Mikla 1996b] V. Mikla, V. Fedeleš, V. Stefanovich, and V. Slivka, "Influence of preparation condition on photo- and thermo-structural changes of As₂S₃ films", *Mat. Sci. Eng.*, vol. B38, pp. 122-126, 1996.
- [Miniscalco 1993] W. J. Miniscalco, "Optical and Electronics Properties of Rare Earths Ions in Glasses", in "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers", M. J. F. Digonnet, Ed. New York, Marcel Dekker Inc., 1993.
- [Miyashita 1982] T. Miyashita and T. Manabe, "Infrared optical fibers", *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-18, pp. 1432-150, 1982.
- [Mizrahi 1989] V. Mizrahi, K. W. DeLong, and G. I. Stegeman, "Two-photon absorption as a limitation to all-optical switching", *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 1140-1142, 1989.
- [Nasu 1989] H. Nasu, Y. Ibara, and K. Kubodera, "Optical third-harmonic generation from some high-index glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 110, pp. 229-234, 1989.
- [Nasu 1990] H. Nasu, K. Kubodera, M. Kobayashi, M. Nakamura, and K. Kamiya, "Third-harmonic generation from some chalcogenide glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 7, pp. 1794-1796, 1990.
- [Nasu 1994] H. Nasu, J. Matsuoka, and K. Kamiya, "Second- and third-order optical nonlinearity of homogeneous glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 178, pp. 23-30, 1994.
- [Nguyen 1999] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, F. H. Kung, I. D. Aggarwal, and I. K. Lioyd, "Effect of temperature on the absorption loss of chalcogenide glass fibers", *Appl. Opt.*, vol. 38, pp. 3206-3213, 1999.
- [Ohishi 1994] Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, and S. Sudo, "Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulphide fiber for 1.3 μm fiber amplifiers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 13-15, 1994.
- [Pfeiffer 1991] G. Pfeiffer, M. A. Paesler, and S. C. Agarwal, "Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 130, pp. 111-143, 1991.
- [Pohl 1974] D. W. Pohl and P. F. Meier, "Multiphonon Absorption in NaF", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 32, pp. 58-61, 1974.
- [Rangel-Rojo 1994] R. Rangel-Rojo, T. Kosa, E. Hajto, P. J. S. Ewen, A. E. Owen, A. K. Kar, and B. S. Wherrett, "Near-infrared optical nonlinearities in amorphous chalcogenides", *Opt. Commun.*, vol. 109, pp. 145-150, 1994.
- [Saliminia 1997] A. Saliminia, T. V. Galstyan, A. Villeneuve, and K. Richardson, "Z-scan study of thin chalcogenide As₂S₃ glass films and holographic fabrication of microlens network", presented at BGPP, Williamsburg, 1997, BMG4 .
- [Saliminia 1999] A. Saliminia, A. Villeneuve, T. V. Galstyan, S. La Rochelle, and K. Richardson, "First- and second-order Bragg gratings in single-mode planar waveguides of chalcogenide glasses", *J. Lightwave Technol.*, vol. 17, pp. 837-842, 1999.
- [Sanghera 1997] J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, "Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213&214, pp. 63-67, 1997.

- [Sanghera 1996a] J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, and I. D. Aggarwal, "Properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ glasses for IR fiber optics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, pp. 1324-1328, 1996.
- [Sanghera 1996b] J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, P. C. Pureza, R. E. Miklos, F. H. Kung, and I. D. Aggarwal, "Fabrication of long lengths of low-loss IR transmitting $As_{40}S_{(60-x)}Se_x$ glass fibers", *J. Lightwave Technol.*, vol. 14, pp. 743-748, 1996.
- [Savage 1982] J. A. Savage, "Optical properties of chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 47, pp. 101-106, 1982.
- [Sheik-Bahae 1990b] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland, "Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 96-99, 1990.
- [Sheik-Bahae 1991] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland, "Dispersion on bound electronic nonlinear refraction in solids", *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 27, pp. 1296-1309, 1991.
- [Sheik-Bahae 1990a] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan, and E. W. V. Stryland, "Sensitive Measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, pp. 760-769, 1990.
- [Shiramine 1994] K. Shiramine, H. Hisakuni, and K. Tanaka, "Photoinduced Bragg reflector in As_2S_3 glass", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, pp. 1771-1773, 1994.
- [Smektala 1998] F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthélémy, and C. D. Angelis, "Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, pp. 139-142, 1998.
- [Snitzer 1961] E. Snitzer, "Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 444-446, 1961.
- [Tanaka 1996] K. Tanaka and H. Hisakuni, "Photoinduced phenomena in As_2S_3 glass under sub-bandgap excitation", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 198-200, pp. 714-718, 1996.
- [Tanaka 1995b] K. Tanaka, M. Notani, and H. Hisakuni, "Optical anisotropy in As_2S_3 glass induced with sub-bandgap illumination", *Solid State Comm.*, vol. 95, pp. 461-464, 1995.
- [Tanaka 1995a] K. Tanaka, N. Toyosawa, and H. Hisakuni, "Photoinduced Bragg gratings in As_2S_3 optical fibers", *Opt. Lett.*, vol. 20, pp. 1976-1978, 1995.
- [Treacy 1983] D. J. Treacy, S. G. Greenbaum, U. Strom, and P. C. Taylor, "Structure and bonding in the mixed chalcogénide system $As_2S_xSe_{3-x}$ ", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 56&60, pp. 847-850, 1983.
- [Turyanitsa 1990] I. I. Turyanitsa, M. I. Mar'yan, and V. V. Khiminets, "Planar waveguides formed by the action of light on layers of arsenic chalcogenides", *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 35, pp. 246-248, 1990.
- [Uchiyama 1996] K. Uchiyama, T. Morioka, K. Saruwatari, M. Asobe, and T. Ohara, "Error-free all-optical demultiplexing using a chalcogenide glass fibre based nonlinear optical loop mirror", *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 1601-1602., 1996.
- [Viens 1999] J.-F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. Galstian, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, K. A. Richardson, and T. Cardinal, "Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in arsenic (S,Se)-based chalcogenide glasses", *J. Lightwave Technol.*, vol. 17, 1 July, 1999.
- [Wolfe 1978] W. L. Wolfe and G. J. Zissis, *The Infrared Handbook*, Washington, DC, 1978.
- [Wood 1972] D. L. Wood and J. Tauc, "Weak absorption tails in amorphous semiconductors", *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 3144-3151, 1972.
- [Zarzycki 1991a] J. Zarzycki, "Chalcogenide glasses", in *Glasses and amorphous materials*, vol. 9, *Materials science and technology*, pp. 380-453, 1991.
- [Zarzycki 1991b] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge, Cambridge University Press, 1991.

Chapitre 3:

Guides d'ondes en verres chalcogénures

La dimension même des architectures rencontrées en optique intégrée requiert un matériau qui puisse se préparer en structure microscopique. La possibilité de fabriquer des couches minces en verre chalcogénure est un atout essentiel pour l'utilisation de ce matériau en optique guidée. Ce chapitre aborde la méthode de fabrication des couches minces, qui a été utilisée tout au long de cette thèse. Les effets des recuits thermiques sont aussi discutés.

Les guides d'ondes plans ne permettent pas de réaliser des composants de grand intérêt pour des applications, puisque, dans de tels systèmes, un faisceau est confiné verticalement, mais il diffracte latéralement. Pour réaliser des fonctions optiques intéressantes, il est nécessaire, en plus, de confiner le signal lumineux dans les deux dimensions transverses, ce qui requiert un guide d'ondes canal. Un tel système est réalisable avec plusieurs méthodes, telles la photolithographie conventionnelle, la modification de l'indice de réfraction par implantation ionique et, dans les matériaux photosensibles, les guides canaux induits par l'illumination avec un faisceau laser. Bien que le procédé photolithographique soit celui employé à grande échelle, dans la

fabrication industrielle, les autres méthodes présentent des avantages et offrent aussi l'occasion d'approfondir certaines propriétés des matériaux.

3.1 Guides d'ondes plans

Un des avantages des systèmes vitreux par rapport aux matériaux cristallins est la facilité d'en faire des couches minces, élément essentiel à la fabrication des guides d'ondes. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir une couche de quelques micromètres de verre chalcogénure sur un substrat quelconque: la pulvérisation cathodique ("*sputtering*"), la déposition chimique en état de vapeur ("*Chemical Vapor Déposition*", *CVD*), l'électro-déposition [Yesugade 1995], l'évaporation ultra-rapide ("*flash évaporation*") et l'évaporation thermique [Zarzycki 1991a], qui est la technique utilisée dans ce travail. Il s'agit d'une technique de déposition de vapeur très simple, où la vapeur est obtenue par chauffage résistif sous vide ($\sim 10^{-7}$ à 10^{-8} Torr) du matériau à évaporer. Le verre fondu ("*melt*") se vaporise et se condense ensuite sur un substrat, donnant lieu à une couche mince amorphe. Il est donc possible d'obtenir, par évaporation thermique, des couches minces de façon relativement simple. Si la couche mince est déposée sur un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui de la couche, un tel système peut constituer un guide d'ondes plan. La propagation des ondes lumineuses dans ces systèmes est décrite dans plusieurs références [Lee 1986, Marcuse 1991].

3.1.1 Évaporation thermique des couches minces

Les verres chalcogénures sont des matériaux qui se prêtent très bien à la méthode de l'évaporation thermique, grâce à leurs basses températures d'évaporation. Cette technique est celle utilisée dans ce travail de thèse pour fabriquer des couches minces. Le procédé a lieu dans une cloche à vide, à des pressions de base de 2×10^{-7} Torr. À l'intérieur de la cloche est présent un récipient résistif, appelé bateau, contenant le

matériau à évaporer. Le récipient est porté à haute température par un courant électrique de plusieurs ampères; le verre qui se trouve à l'intérieur fond, s'évapore et les vapeurs se condensent sur le substrat installé dans l'enceinte. Le matériau ainsi déposé subit un refroidissement rapide au contact du substrat, ce qui s'apparente à une trempe rapide, privilégiant ainsi la formation de couches minces de structure amorphe. La déposition d'une couche mince par évaporation thermique suit trois étapes principales:

- évaporation du matériau
- transport de la vapeur au substrat
- condensation des vapeurs sur le substrat.

La première étape fait intervenir la fragmentation thermique du matériau en donnant lieu à la phase vapeur, contenant différentes espèces moléculaires. Le déplacement libre de ces espèces de la source d'évaporation au substrat a lieu dans une enceinte sous vide. Cependant, il y a plusieurs inconvénients qui peuvent survenir lors de la fabrication des couches minces par cette technique. L'un d'entre eux est l'évaporation différentielle, où les divers éléments présents dans le matériau multi-composants s'évaporent à des vitesses différentes, à cause des différentes températures d'évaporation et pressions de vapeur. Le résultat est que la composition de la couche évaporée peut différer considérablement de celle du matériau de départ, ainsi que à travers l'épaisseur déposée. Une solution est l'évaporation ultra-rapide, où à l'aide d'un filament très chaud le matériau est volatilisé de façon instantanée, procédé qui minimise l'évaporation différentielle.

L'évaporation des couches minces, ainsi que la fabrication des guides canaux par lithographie sont effectuées dans une salle blanche d'environnement de classe 1000 (le chiffre correspond au nombre de particules ayant dimension de $0.5 \mu\text{m}$ et plus par pied cube¹). Le système à vide utilisé est doté d'une pompe mécanique, d'une pompe à diffusion de vapeur d'huile (Key Vacuum Inc.) et d'un piège à azote liquide. Le vide atteint est environ de 2×10^{-7} Torr, qui requiert typiquement 2 heures de pompage. Le matériau à évaporer est constitué de morceaux de verre concassés, qui sont introduits dans le bateau. Les substrats sont montés sur des supports, qui ne sont pas dotés d'un dispositif thermoélectrique pour ajuster la température des substrats lors de l'évaporation. Typiquement trois substrats de 3 pouces (7.62 cm) de diamètre peuvent être en même temps accommodés dans le système. Dans le but d'améliorer l'homogénéité de l'épaisseur des couches, chaque support tourne autour de lui-même et les trois

¹ $1 \text{ pi}^3 = 2.83 \times 10^4 \text{ cm}^3$.

supports sont en rotation autour de l'axe d'évaporation. Cette technique permet d'obtenir des épaisseurs de couche très homogènes. La différence d'épaisseur maximale détectée sur une monocouche est de $0.05 \mu\text{m}$ et $0.20 \mu\text{m}$ pour une multicouche (typiquement de 3 couches) [Le Foulgoc 1999]. Avant d'introduire les substrats dans la cloche il sont soigneusement nettoyés, pour éliminer toute trace de saleté ou de contaminants, qui pourrai réduire l'adhérence de la couche au substrat. Tous les détails de la préparation des substrats ainsi que de la procédure d'évaporation sont décrits dans l'appendice A du mémoire de Jean François Viens [Viens 1997b].

3.1.2 Structure des verres chalcogénures en couche mince

La structure d'une couche mince dépend de la méthode de préparation [Daniel 1980; Mikla 1996b]. Généralement, la structure d'une couche mince fraîchement déposée est très différente de celle d'une couche bien recuite ou d'un verre massif et subit des modifications irréversibles suite à un recuit [Apling 1977]. Des analyses Raman dans une couche fraîchement déposée mettent en évidence la présence des unités pyramidales AsS_3 , en addition à des unités moléculaires As_4S_4 et à des espèces moléculaires S_2 et S_n [Daniel 1980; Leadbetter 1977; Mikla 1996a]. Ces unités comprennent des liaisons homopolaires As-As et S-S, tel qu'observé par les analyses de "Extended X-ray Absorption Fine Structure" (EXAFS) [Nemanich 1978].

A été observé [Zarzycki 1991a] que le lien As-As dans la couche déposée est anormalement long ($\sim 2.6 \text{ \AA}$ au lieu de la distance usuelle de 2.5 \AA). La vapeur d' As_2S_3 contient une

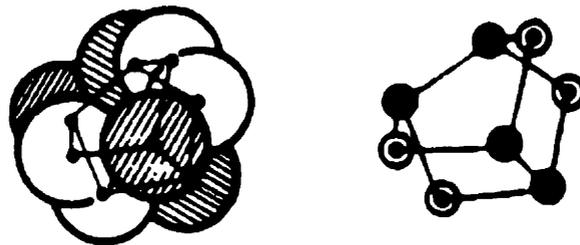


Figure 3.1: Structure de l'unité As_4S_4 , mettant en évidence la forme presque sphérique [Zarzycki 1991a]. (Les atomes gris sont l'As et les blancs le S).

fraction significative des molécules As_4S_4 (où la distance entre les atomes d'arsenic est

de $\sim 2.6 \text{ \AA}$), qui ont une forme presque sphérique, tel que illustré à la Figure 3.1 et sont thermiquement très stables. La couche contient en conséquence une fraction de chacune de ces espèces [Apling 1977]. La plupart des liaisons homopolaires (As-As et S-S) sont largement éliminées par le recuit². Le spectre Raman de la couche recuite est très similaire à celui du verre massif, exception faite d'une faible présence de liens As-As et S-S, dus aux unités As_4S_4 [Freitas 1983; Solin 1976] mentionnées. Un recuit successif de la couche évaporée rétablit la dominance des structures As_2S_3 , bien que les molécules As_4S_4 ne soient pas entièrement éliminées. Pendant le recuit, la mobilité des atomes est augmentée, les liens sont cassés et tournés et il y a une polymérisation de la structure. Cet effet est manifesté par un élargissement de la fréquence de vibration du mode S-As-S, typique d'un verre massif. La polymérisation de la structure est illustrée à la Figure 3.2.

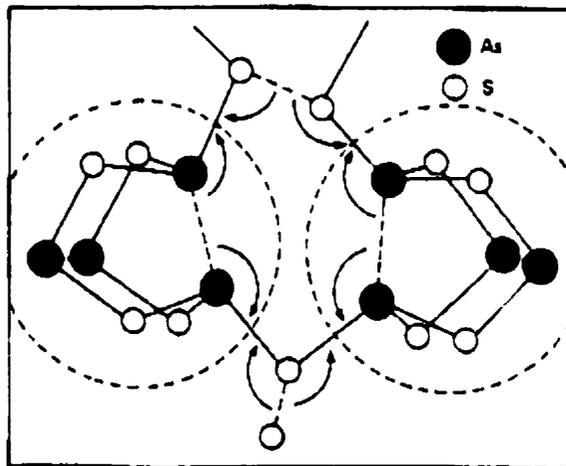


Figure 3.2: Représentation schématique du mécanisme selon lequel les molécules As_4S_4 et les unités moléculaires de soufre polymérisent pour former un réseau continu As_2S_3 . [Nemanich 1978].

Deux molécules d' As_4S_4 , en proximité d'une molécule S_2 , polymérisent comme indiqué par les flèches. Un atome de S est incorporé dans chaque molécule As_4S_4 et, de cette façon, un réseau d' As_2S_3 se forme. Des telles études ont été faites sur des couches minces déposées à une vitesse d'environ 2 nm/s. La déviation structurale d'une couche fraîchement évaporée en comparaison au verre massif est proportionnelle à la vitesse d'évaporation. La composition chimique de la couche déposée (à une vitesse de 1000 nm/min) apparaît déficiente en soufre d'environ 2% [Nemanich 1978]. La perte de soufre est aussi proportionnelle à la vitesse d'évaporation. Une des raisons pour cet enrichissement d'arsenic peut être la fragmentation des unités $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_2 + \text{S}$

² Le traitement thermique est à 180°C pendant 1 à 2 heures.

pendant la déposition. Les vapeurs de soufre, très volatiles, ont tendance à être aspirées de façon préférentielle par les pompes. Cet inconvénient peut être facilement compensé en utilisant une matrice plus riche en soufre [Mikla 1996b]. Une grande vitesse d'évaporation (~ 1000 nm/s) semble induire la formation des micro-cristallites et les recuits peuvent augmenter le processus de cristallisation, en donnant lieu à une couche poly-cristalline.

La croissance en forme colonnaire est un phénomène typique dans les couches minces de chalcogénures obtenues par déposition de la vapeur [Dirks 1977] et une telle structure contribue à modifier les propriétés de la couche, par rapport au verre massif. En particulier, si la couche est déposée obliquement, ces modifications sont plus marquées, à cause de l'inclinaison des colonnes et de l'apparition des espaces vides [Zarzycki 1991a]. Cet effet est prévalent dans les chalcogénures à base de germanium [Singh 1979], mais il a été observé aussi dans les chalcogénures à base d'arsenic. L'augmentation des espaces vides en fonction de l'angle d'incidence de la vapeur réduit la densité et en conséquence la microdureté et l'indice de réfraction, comme il a été observé par Starbova *et al.* [Starbova 1997].

3.1.3 Analyse en composition

L'évaporation s'est avérée une méthode simple et efficace pour obtenir des couches minces en verre chalcogénure, et donc des guides d'ondes plans, tandis que les traitements thermiques permettent de réduire les pertes de propagation. Étant donné que ces deux méthodes combinées seront utilisées systématiquement pour fabriquer des guides d'ondes dans ce travail, il est essentiel d'étudier leurs effets sur la composition du verre. La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X ("*X ray Photoelectron Spectroscopy*", XPS) [Feldman 1986] a été utilisée pour analyser la compositions de:

1. le verre As_2S_3 avant le dépôt;
2. la couche mince déposée³;
3. la couche mince déposée et recuite (pendant 2 heures à 140°C).

³ Les condition d'évaporation étaient: vitesse 20 ± 15 Å/s, pression pendant le dépôt $< 9 \times 10^{-7}$ Torr.

Le but de l'analyse est de vérifier comment le procédé d'évaporation et le recuit modifient la composition de la couche, par rapport à celle du verre massif. La spectroscopie XPS consiste à irradier sous vide l'échantillon avec des rayons X (les sources typiques sont les raies K_{α} provenant de l'Al ou du Mg, ayant comme énergies 1.48 et 1.25 keV respectivement) et à détecter la distribution en énergie des électrons émis. L'information obtenue dérive des premières couches atomiques, $\sim 10\text{-}20$ Å qui est la profondeur d'échappement ("escape depth"). En reconnaissant dans un tel spectre les pics caractéristiques, il est possible de déterminer les éléments présents ainsi que leurs concentrations relatives. L'analyse faite directement sur la surface met en évidence la présence des contaminants (comme le carbone et l'oxygène), qui modifient le ratio entre les concentrations d'arsenic et soufre. Le problème peut être éliminé en faisant un décapage de la surface, en irradiant la cible avec un faisceau d'Ar⁺, à une énergie de 5 keV et 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de densité de courant, pendant 30 minutes. Durant le décapage, le vide est 1.5×10^{-6} Torr tandis que, durant la mesure, il est de 1.5×10^{-10} Torr. La profondeur du creux, mesuré par la suite avec un profilomètre SloanDektak II, est ~ 850 nm. L'analyse en profondeur donne une évaluation de la composition, de façon indépendante des éventuelles contaminations de surface. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.1:

Tableau 3.1: Résultats de l'analyse XPS obtenus après un décapage (profondeur ~ 850 nm). Les quantités sont des concentrations atomiques en pourcent.

	As	S
Verre massif	36 \pm 0.3	64 \pm 0.3
Couche déposée	39.9 \pm 0.3	60 \pm 0.3
Couche déposée et recuite	40.2 \pm 0.3	59.8 \pm 0.3

Tel que le montre l'analyse, l'évaporation cause une perte de soufre d'environ 6%. Un tel effet n'est pas surprenant, tel qu'il a été mentionné à la section 3.1.2. Cependant, la perte de soufre observée est plus importante par rapport à celle typiquement détectée. L'explication peut être dans la vitesse d'évaporation, dont le contrôle est critique dans le système d'évaporation utilisé. Le récipient résistif, contenant les morceaux de verre, est traversé d'un courant qui réchauffe le verre, en induisant son évaporation. Le temps et le courant requis pour faire évaporer le verre dépendent de la quantité de verre, ainsi que de la dimension des morceaux. Le courant est contrôlé manuellement et le retard entre une variation de courant et son effet sur la vitesse d'évaporation empêche le maintien d'une vitesse constante pendant toute l'évaporation. Des augmentations rapides de la vitesse d'évaporation se produisent et elles peuvent être la cause de la perte importante de soufre. Dans le cas présent, le verre de départ avait une concentration en soufre supérieure au 2:3 stœchiométrique. La perte du soufre de 4%

fait en sorte que la couche s'approche d'un ratio entre l'arsenic et le soufre de 2:3. En ce qui concerne les effets du recuit, la différence entre la composition de la couche avant et après le recuit est dans l'incertitude de la mesure. L'évaporation induit donc une perte de soufre, tandis que le recuit ne change pas la composition de façon appréciable avec cette technique d'analyse.

3.1.4 Effets des recuits sur l'indice de réfraction

Bien que le recuit ne semble pas avoir un effet évident sur la composition, la structure et donc l'indice de réfraction pourraient en être affectés. Nous avons étudié la transmission d'une couche mince d'As₂S₃ avant et après le recuit à 160°C pendant 2 heures. La méthode utilisée permet de calculer l'indice de réfraction d'une couche mince, à partir des minima dans la courbe de transmission, en connaissant l'indice du substrat. Lorsque l'épaisseur de la couche est inférieure à la longueur de cohérence de la source, les réflexions multiples aux interfaces interféreront. Dans notre cas, la couche de 2 µm d'épaisseur, est évaporée sur une lame de verre Corning 7059, dont l'indice de réfraction est connu dans le visible:

Tableau 3.2: Valeurs de l'indice de réfraction du verre 7059, fournis par Corning.

λ (nm)	n
480.00	1.5391
546.10	1.5347
589.30	1.5326
643.80	1.5305

Nous sommes intéressés à étudier l'indice de réfraction sur une plage spectrale plus large, donc la courbe d'indice du verre Corning 7059 est calculée, à partir des données du Tableau 3.2, avec un ajustement fait avec une fonction de la fonction de Sellmeier. Les données du Tableau 3.2 ainsi que l'ajustement sont illustrés à la Figure 3.3. L'équation obtenue est:

$$n = \sqrt{1 + \frac{1.3109\lambda^2}{\lambda^2 - 98.773}} \quad (3.1)$$

Les courbes de transmission de la couche mince avant et après le recuit sont illustrées à la Figure 3.4.

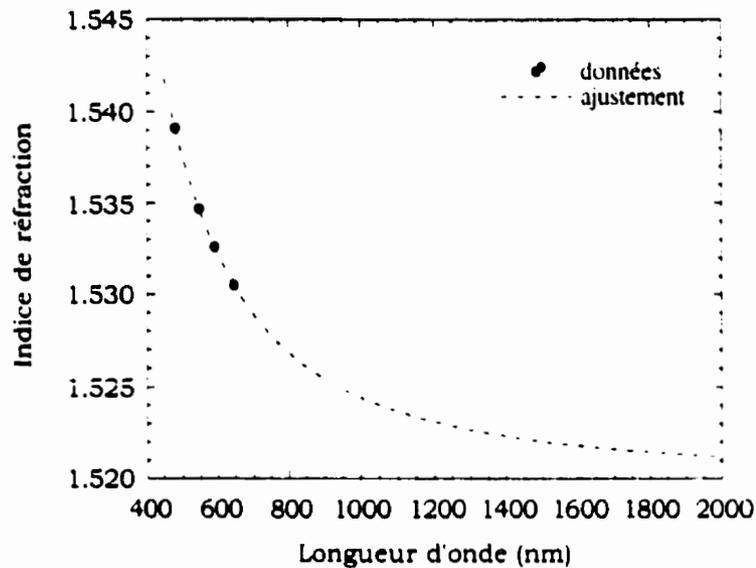


Figure 3.3: Indice de réfraction du verre Corning 7059: les points sont les valeurs données par Corning, tandis que la ligne pointillée est l'ajustement obtenu avec la fonction illustrée à l'équation (3.1).

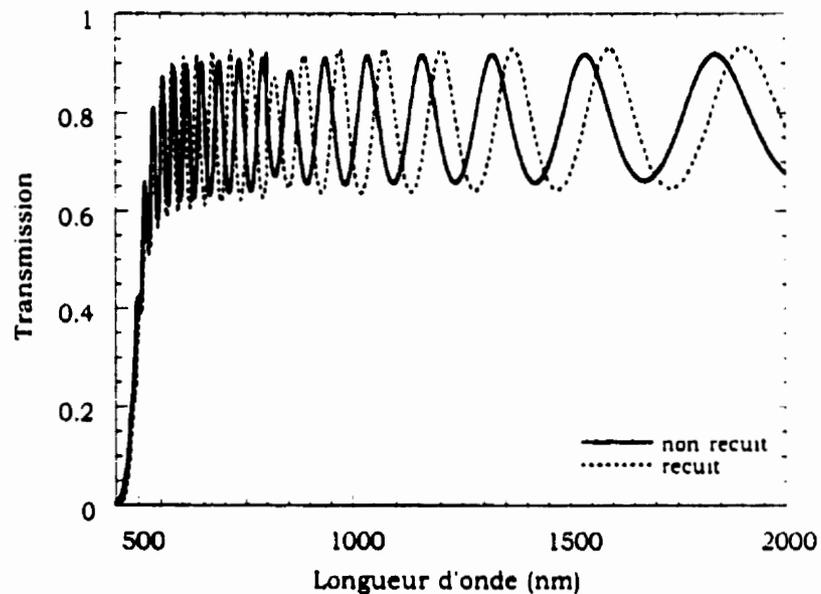


Figure 3.4: Courbes de transmission obtenue pour la couche d' As_2S_3 de $2 \mu m$ d'épaisseur, déposée sur une lame de verre Corning 7059, avant (ligne continue) et après (ligne pointillée) le recuit.

Les courbes de transmission données à la Figure 3.4 montrent les oscillations dues à l'interférence dans la couche mince. À partir des coefficients de réflexion, l'indice de réfraction de la couche mince est calculé [Gonzalez-Leal 1998], en utilisant les minima de transmission, selon [Andrieah 1991; Ramachandran 1999]:

$$n = \sqrt{M + \sqrt{M^2 - n_s^2}} \quad (3.2)$$

où:

$$M = \frac{2n_s}{T_m} - \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (3.3)$$

où T_m sont les valeurs des minima⁴ de transmission et n_s l'indice de réfraction du substrat, montré dans la Figure 3.3. Les relations (3.2) et (3.3) donnent comme résultats les points illustrés à la Figure 3.5.

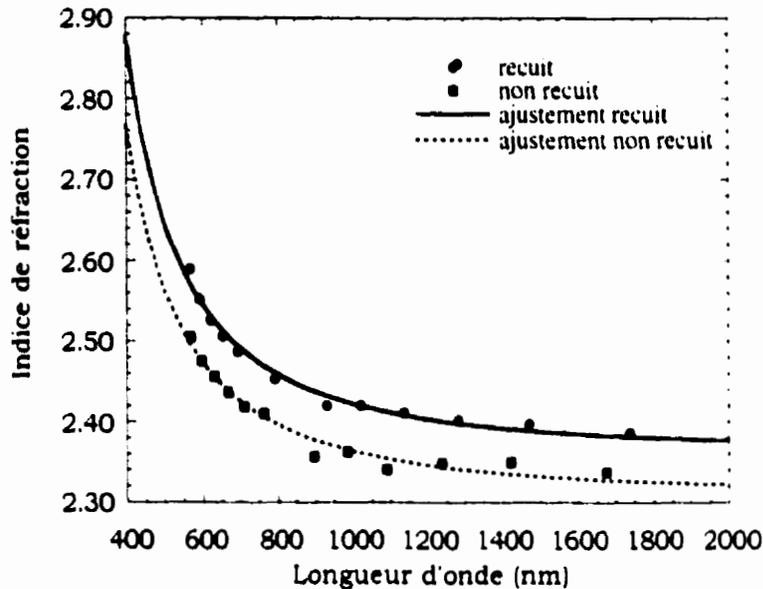


Figure 3.5: Indice de réfraction de la couche d'As₂S₃ avant (■) et après (●) le recuit, calculé avec les relations (3.2) et (3.3) et l'indice du substrat illustré à la Figure 3.3. Les courbes sont les ajustements.

Les ajustements des données sont obtenus en considérant la fonction:

$$n = \sqrt{1 + \frac{c_1 \lambda^2}{\lambda^2 - c_2}} \quad (3.4)$$

où les valeurs des paramètres c_1 et c_2 sont résumées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3: Paramètres des ajustements de la Figure 3.5.

	Non recuit	Recuit
c_1	4.5789	4.3293
c_2	243.6	236.4

⁴ La position des minima versus la longueur d'onde est indépendante des pertes [Deri 1991].

Les ajustements des données sont aussi représentés à la Figure 3.5. Le recuit s'avère induire une augmentation de l'indice de réfraction, dans la plage spectrale étudiée. La dérivation de l'indice de réfraction du substrat, le verre Corning 7059, dans le proche infrarouge à partir des valeurs dans le visible introduit nécessairement une incertitude sur cette valeur. En conséquence, les valeurs absolues qui ont été dérivées pour l'indice de réfraction de l' As_2S_3 sont aussi affectées par cette incertitude. Cependant, nous sommes intéressés aux modifications induites par le recuit, donc à la différence entre les deux courbes, qui est indépendante de l'incertitude dans l'indice du substrat. La différence entre les ajustements correspondants à la couche avant et après le recuit, illustrée à la Figure 3.6, donne la variation d'indice due au recuit.

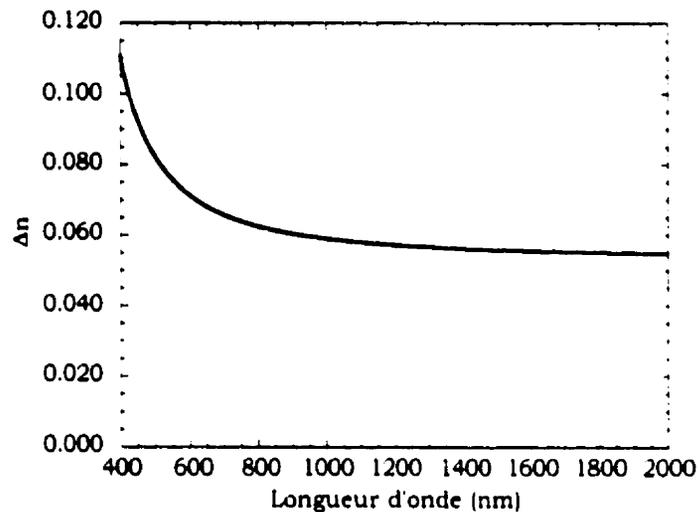


Figure 3.6: Variation de l'indice de réfraction de l' As_2S_3 due au recuit, obtenue comme différence entre les ajustement de la Figure 3.5.

Le recuit cause une augmentation de l'indice de réfraction de ~ 0.07 à 600 nm et d'environ 0.055 à 1800 nm. L'origine d'une telle augmentation peut être expliquée encore dans les courbes de transmission (Figure 3.4). Un examen du seuil d'absorption des deux courbes, montré à la Figure 3.7, met en évidence le fait qu'après le recuit le seuil d'absorption est déplacé vers de plus grandes longueurs d'onde, ou de plus faibles énergies. Un tel déplacement a déjà été observé pour l' As_2S_3 [Tanaka 1980; Yang 1987] et correspond à une augmentation de l'indice de réfraction. Le Δn dans l' As_2S_3 dû au recuit mesuré par Tanaka à 633 nm est ~ 0.1 [Tanaka 1979]. La polymérisation qui se produit avec le recuit favorise une délocalisation des électrons, qui peuvent donc absorber des énergies plus faibles, en déplaçant le seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus longues.

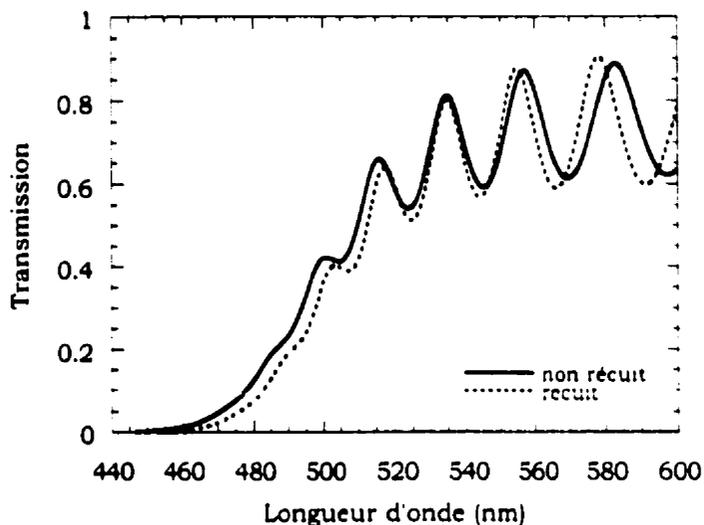


Figure 3.7: Détail de la Figure 3.4 dans la région du seuil d'absorption.

3.2 Guides d'ondes canaux

Nous avons vu comment l'évaporation thermique des couches minces permet, de façon relativement simple, de fabriquer des couches minces en verre chalcogénures et donc des guides d'ondes plans. Dans ces systèmes, les rayons lumineux sont confinés dans la direction verticale, par la présence d'un substrat au dessous et d'un milieu, ou de l'air, au dessus, qui ont un indice de réfraction inférieur à celui de la couche. Cependant un guide plan ne fournit aucun confinement dans la direction horizontale transverse, puisque l'indice de réfraction est homogène dans le plan. Pour avoir un confinement lumineux dans les deux directions transverses (verticale et horizontale) il est nécessaire de briser l'uniformité d'indice dans la direction horizontale transverse. Le résultat est un guide d'ondes canal, qui peut être fabriqué avec différentes méthodes. La technique standard est la photolithographie, qui sera discutée par la suite, et qui permet d'obtenir des géométries différentes, selon l'application envisagée. Après une brève discussion sur le procédé lithographique, employé couramment dans notre laboratoire, d'autres méthodes moins conventionnelles pour réaliser des guides canaux seront illustrées. En particulier on abordera: l'implantation ionique d'hélium, qui a été utilisée, pour la première fois dans le cadre de cette thèse, pour réaliser des guides

canaux dans le verres chalcogénures, et l'exposition laser, aussi employé dans notre groupe . L'écriture des guides canaux par irradiation au laser CO₂, que nous n'avons pas expérimentée, est brièvement illustrée.

3.2.1 Photolithographie

Le nom "photolithographie" est composé de trois racines grecques: *φωτος* (lumière) *λιθος* (pierre) et *γραφω* (écrire), la signification littérale est donc: "écrire sur de la pierre avec de la lumière". La photolithographie optique est un procédé de fabrication largement répandu en optique et en micro-électronique.

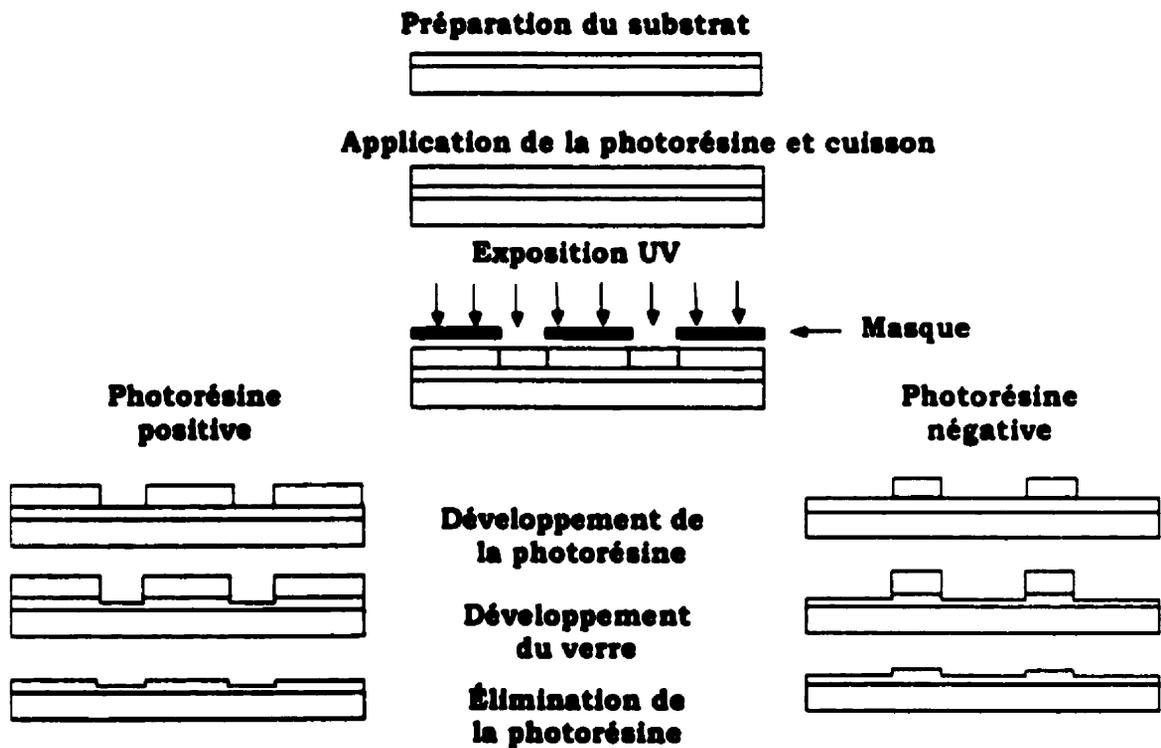


Figure 3.8: Représentation schématique du procédé de photolithographie, dans le cas d'une résine positive ou négative.

Cette méthode fait usage d'un polymère photosensible (photorésine) qui est appliqué sur le substrat, afin de transférer l'image d'un masque et de greffer un relief 3-D sur le substrat par attaque chimique. Chacune des étapes comporte ses spécifications et ses paramètres d'usage afin que le procédé de fabrication rencontre les exigences

souhaitées du point de vue de l'architecture microscopique, et qu'il adopte un caractère reproductible. Les étapes du procédé sont résumées à la Figure 3.8. Nous présentons une très brève description de la méthode standard. Pour obtenir plus détails de la procédure, ainsi que les fiches des produits utilisés, il est suggéré de consulter l'annexe B du mémoire de Jean François Viens [Viens 1997b] et le document PDF, "Microfabrication en Salle Blanche" [Le Foulgoc 1999b].

1. La première étape est la préparation du substrat, qui vise à assurer une adhésion adéquate de la photorésine au substrat. Dans notre cas le substrat est la couche de chalcogénure déposée, qui doit être exempte de saletés.
2. La photorésine est déposée par la méthode de centrifugation. Typiquement, pour un guide de chalcogénure monocouche, la vitesse de rotation employée est 3500 rpm pendant 60 secondes, qui donne une couche de $-1.16 \mu\text{m}$. La couche de résine est ensuite cuite au four pour évaporer ses solvants, à 80°C pendant 20 minutes.
3. L'étape suivante est l'application du masque, procédé réalisé à l'aide d'un aligneur de masque, qui comprend une lampe UV pour l'exposition (à 320 nm, pendant 30 secondes, à une puissance de $10.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Durant l'illumination, la radiation incidente effectue un changement chimique dans la résine, qui aura une solubilité différente entre les régions exposées et non exposées.
4. Le développement de la résine est fait avec une base. Il y a trois méthodes de développement: par trempage, par vaporisation et par centrifugation. C'est cette dernière méthode qui a donné les meilleurs résultats pour nos échantillons. Il existe deux types de résines photosensibles. La résine positive permet de reproduire le motif du masque. L'illumination UV induit une fragmentation des chaînes polymériques et favorise la solubilité du polymère aux développeurs hydroxydes. Dans le cas de la résine négative c'est le négatif du motif du masque qui est reproduit, car c'est la région non exposée qui sera dissoute par le développeur. Le masque doit donc être choisi en conséquence, selon le dessin voulu. La résine positive permet d'obtenir une très bonne résolution latérale ($<1 \mu\text{m}$), qui est par contre de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ pour la résine négative.
5. Le chalcogénure peut être attaqué chimiquement par les solutions hydroxydes, propriété qui nous permet d'utiliser un seul développeur pour dissoudre à la fois la photorésine et le verre. Le temps de développement total dépend du taux de dissolution de la photorésine, lié aux conditions de déposition et de cuisson, et dépend aussi du verre, ainsi que du temps mort qui s'établit à l'interface résine-verre.
6. La dernière étape est l'élimination de la photorésine, qui est faite avec de l'acétone pour la résine positive. L'échantillon est plongé dans deux bains contenant le

solvant pendant environ 15 secondes chaque: le premier élimine la majeure partie de la résine et le deuxième permet son élimination complète.

3.2.2 Implantation ionique d'hélium

Dans le contexte de la fabrication des guides d'ondes, nous avons testé l'implantation ionique comme méthode pour modifier l'indice de réfraction et donc induire un canal guidant [Meneghini 1998]. L'implantation ionique est une technique largement utilisée pour modifier les propriétés chimiques, physiques et optiques des couches superficielles des matériaux. Plusieurs groupes ont étudié les effets optiques de l'implantation d'une variété des ions dans les verres [Townsend 1994]. Une brève description de l'implantation ionique est donnée dans le quatrième chapitre, en relation avec l'utilisation de cette technique comme méthode pour introduire les terres rares dans les verres chalcogénures. Étant donné le grand nombre d'applications de l'implantation ionique dans tous les types des matériaux (des métaux, des semiconducteurs, des isolants et des polymères), cette technique et les effets connexes ont été largement étudiés et plusieurs références sont disponibles sur le sujet [Favennec 1993;Knystautas 1998;Loh 1988;Townsend 1994].

Dans le cas présent, l'implantation ionique est employée comme méthode pour modifier les propriétés optiques, notamment l'indice de réfraction des verres chalcogénures. À notre connaissance, présentement il n'y a pas d'études sur l'implantation ionique dans les matériaux chalcogénures, donc il n'y a pas de données à propos de l'amplitude et du signe de la variation de l'indice de réfraction qui peut être induite par chaque ion. L'objectif de fabriquer des guides d'ondes par le seul effet de l'implantation ionique demande une profondeur de pénétration ionique importante dans la couche mince. Une telle exigence nous a amenés à choisir un élément à faible masse, comme l'hélium. À priori, le changement d'indice induit par une implantation d'hélium pourrait être soit positif soit négatif. Selon le matériau cible, les deux effets ont été observés [Townsend 1994], donc la méthode de fabrication des guides d'ondes canaux doit être adaptée au cas spécifique. Le masque utilisé doit cacher le canal, si le Δn induit est négatif, ou doit le laisser découvert dans le cas contraire. Une fois que le signe du changement d'indice est déterminé, le type de masque est choisi en conséquence. En ce qui concerne le profil en profondeur, le changement d'indice se produit là où se situent les ions

implantés. Pour des énergies par nucléon élevées, les ions pénètrent dans la cible en profondeur et la couche superficielle reste non dopée. Le maximum de la distribution du dommage sera donc plus proche de la surface que celui de la distribution des ions, à cause du fait que la déposition maximale d'énergie se situe à une position différente de celle où les ions s'arrêtent. Les défauts induits par l'implantation peuvent généralement être éliminés par un recuit. Si le changement d'indice produit par l'implantation est négatif, le guidage a lieu dans la couche superficielle non dopée (et on parle dans ce cas d'un guide à "barrière", car la région implantée constitue la barrière à faible indice), autrement le guidage se produit dans la région où les ions sont accumulés et il s'agit d'un guide enfoncé.

Nous avons implanté des ions d'hélium, à 113 keV d'énergie, à une dose de 2×10^{16} ions/cm² et une densité de courant moyenne de 1 μ A/cm².

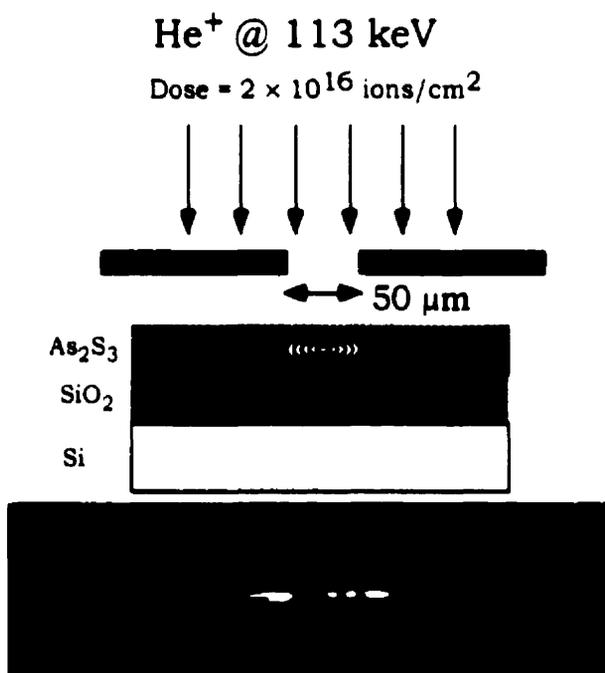


Figure 3.9: Représentation schématique de la fabrication d'un guide enfoui par implantation ionique. Dans la partie inférieure il y a l'image, prise par une caméra infrarouge, de la sortie du guide. Les deux parties ne sont pas à l'échelle.

La cible est constituée d'une couche d'As₂S₃ de 2 μm d'épaisseur, évaporée thermiquement sur une gaufre de silicium oxydée, selon les conditions standard décrites précédemment. La profondeur de pénétration de l'hélium dans les conditions sus-mentionnées dans l'As₂S₃, calculée par un programme de simulation dynamique, TRIM95 (TRansport of Ions in Matter, [Ziegler 1985], qui sera brièvement décrit dans le

quatrième chapitre), est de 671 nm, tandis que la demi-largeur à mi-hauteur est 332 nm. Un masque métallique, avec une fente de 50 μm de largeur, est positionné devant l'échantillon, dans le but de définir un guide canal. La fente dans le masque est faite mécaniquement, ce qui empêche d'atteindre une largeur plus mince. Le guide canal obtenu sera donc multimode. Celle-ci est une première expérience pour étudier les effets de l'implantation d'hélium sur l'indice de réfraction de l' As_2S_3 . Dans le cas d'un résultat positif, elle pourrait être améliorée et éventuellement utilisée de façon systématique. La Figure 3.9 illustre schématiquement la procédure pour obtenir un guide d'ondes canal par implantation des ions d'hélium. Le masque métallique est interposé entre le faisceau incident et l'échantillon. Pour vérifier l'effet de l'implantation d'hélium sur l'indice de réfraction, un faisceau laser à 1300 nm est couplé dans le guide. L'image du champ à la sortie est montrée dans la partie inférieure de la Figure 3.9. La figure montre le confinement de la lumière dans la région implantée, qui implique, en vertu de la réflexion totale interne, que l'indice effectif a été augmenté, à cause de l'implantation d'hélium. Les discontinuités dans la trace à la sortie sont dues à la présence de défauts le long de la facette de sortie.

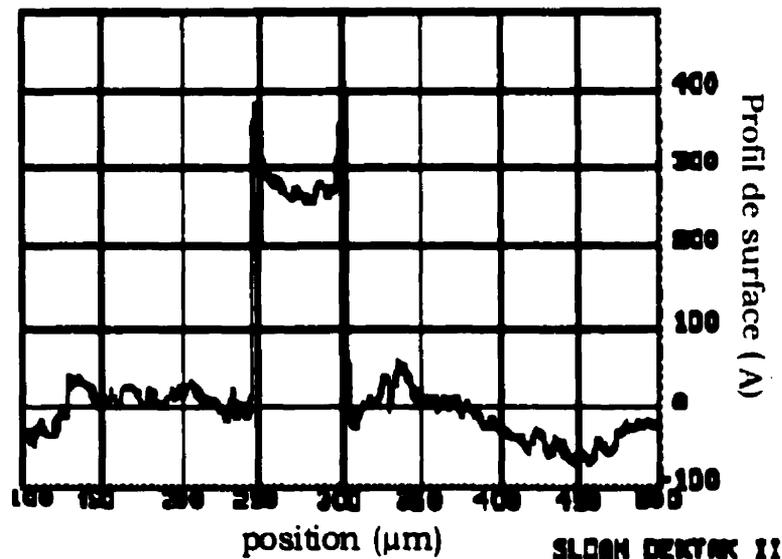


Figure 3.10: Profil de la surface à travers le canal implanté. Une expansion du verre d'environ 30 nm est visible.

La faible intensité des pertes par diffusion au dessus du canal enfoncé n'ont pas permis d'obtenir une mesure des pertes de propagation. Le confinement se produit soit en polarisation TE soit en TM. Le guidage dans le canal implanté avec hélium est un phénomène relativement inattendu: dans la plupart des verres l'hélium cause une diminution de l'indice de réfraction [Townsend 1994]. Après l'implantation, la surface de la

couche mince a été sondée avec le profilomètre Sloan Dektak II. Une expansion verticale du verre de 30 nm est clairement visible dans la région du canal implanté, tel qu'illustré dans la Figure 3.10. En considérant que le dommage dû à l'implantation s'étale sur ~900 nm dans le matériau, l'expansion du volume correspondrait à ~3 %. Cette valeur est obtenue en supposant que l'expansion est homogène sur toute l'épaisseur, ce qui n'est probablement pas le cas. De toute façon, une expansion de cet ordre de grandeur est comparable à celle produite par une illumination avec une irradiation d'énergie proche de la bande interdite, sur une couche de la même épaisseur [Galstvan 1997]. L'expansion correspond à une diminution de densité, généralement associée à une diminution d'indice. Cependant le guidage est déterminé par l'indice effectif, qui est proportionnel à l'indice de réfraction et à l'épaisseur du canal. Le fait que le faisceau est confiné dans le canal implanté implique que l'indice effectif dans la région implantée est positif. L'augmentation de l'épaisseur contribue à incrémenter l'indice effectif, mais elle est trop faible pour être la seule contribution. Cette observation suggère que la présence hélium doit induire une augmentation de l'indice de réfraction et donc de l'indice effectif. Une mesure précise de la variation de l'indice de réfraction, possiblement en fonction de la profondeur, serait nécessaire pour bien comprendre le phénomène.

3.2.3 Guides thermoinduits

Une collaboration russo-italienne [Andriesh 1989] a utilisé un laser CO₂ pour écrire des guides canaux, par la méthode du chauffage locale induit par radiation laser ("*laser annealing*") sur des couches d'As₂S₃ et As₂S₅, ayant des épaisseurs entre 1 et 2 µm. Le faisceau avait une puissance, en régime continu, entre 50 et 300 mW et est focalisé sur une tache de 100 µm de diamètre. Les échantillons sont déplacés, à l'aide d'un système de translation, dans une direction perpendiculaire au faisceau, à des vitesses allant de 0.75 à 4.0 mm/sec. Dans le cas de l'As₂S₃, le canal illuminé présente une épaisseur réduite d'environ 1%. Le changement d'indice de réfraction calculé à partir des modifications d'épaisseur mesurées est d'environ 1.5%. Les canaux illuminés guident un faisceau à 633 nm. L'hypothèse suggérée pour expliquer le phénomène observé est que le chauffage par laser modifie le ratio entre les unités As₄S₄ et As₂S₃, présentes dans la couche déposée, en induisant un incrément dans l'indice de réfraction. Par contre, dans le verre As₂S₅ le phénomène opposé se produit: l'épaisseur du canal

illuminé est augmentée de 20% et l'indice de réfraction est réduit. Dans ce cas, le chauffage par laser induit probablement une dissociation des unités As_2S_3 .

3.2.4 Guides photoinduits

Nous avons exploité la photosensibilité de l' As_2S_3 pour écrire un canal dans un guide d'onde plan. Plusieurs méthodes ont été développées, en utilisant différents lasers et longueurs d'onde. L'exposition d'un canal dans une couche mince provoque une augmentation de l'indice de réfraction dans la région illuminée, ce qui donne lieu à un guide d'ondes canal. Idéalement, pour limiter l'exposition dans un seul canal, il est nécessaire d'utiliser un masque d'amplitude avec une fente correspondante au canal à exposer. En particulier, pour obtenir un guide d'ondes canal de largeur typique, il est nécessaire d'employer une fente ayant une largeur entre 1 et 10 μm . Par défaut d'un tel masque, une méthode alternative a été employée par Viens [Viens 1997b], qui utilise un montage optique capable de projeter sur la couche mince un faisceau laser, dont le profil spatial est fortement étiré. L'étirement vise à photoinduire une ligne très mince, d'une largeur de quelques micromètres, sur la couche mince d' As_2S_3 de 1.6 μm d'épaisseur. Cet étirement est réalisé par un télescope cylindrique. Typiquement, le faisceau obtenu est de 30 mm dans une direction et $\sim 25 \mu\text{m}$ dans l'autre. La longueur d'onde d'illumination est 514 nm, provenant d'un laser argon, et la puissance varie entre 1 et 100 mW. La méthode est efficace pour fabriquer des guides d'ondes canaux, dont les pertes de propagation à 1000 nm sont de 0.85 dB/cm. L'expérience a aussi été réalisée sur une structure multicouche à double cœur. Les deux couches guidantes, de 2 μm d'épaisseur, sont constituées du verre $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$, dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de l' As_2S_3 , qui constitue la couche supérieure (2 μm), inférieure (2 μm) et intermédiaire (3 μm). Pour une telle structure, une exposition de 60 secondes à 3 mW ($\sim 500 \text{ mJ}/\text{mm}^2$) s'est révélée une dose convenable. La présence des deux couches guidantes donne lieu à un couplage entre elles. Il s'agit donc d'un coupleur vertical, dont la longueur de battement a été mesurée à 800, 1300 et 1550 nm. Une telle mesure a permis d'extraire la différence d'indice de réfraction entre le cœur d' $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ et la gaine d' As_2S_3 , qui est d'environ 0.005, 0.025 et 0.040 aux trois longueurs d'onde analysées [Viens 1999].

Un masque ayant des lignes de 2 μm de largeur a été employé dans un verre chalcogénure, de composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$ pour écrire des canaux à largeur variable

de façon monotone, dans le but de couvrir la largeur du mode se propageant [Ramachandran 1999]. Les couches minces sont obtenues par pulvérisation cathodique ("*sputtering*") et elles subissent par la suite un recuit thermique rapide ("*Rapid Thermal Annealing*", RTA). La source est la raie à 488 nm d'un laser argon, qui est filtré avec un filtre à intensité linéairement variable, pour obtenir un profil d'intensité variable de façon monotone le long du canal, pour réaliser un "*taper*". Les pertes de propagation à 1566 nm sont inférieures à 0.3 dB/cm. La faible valeur des pertes est probablement due à la méthode de recuit: le recuit thermique rapide, qui fournit une crête de chaleur, capable d'éliminer les contraintes, sans induire des craquelures souvent générées par la différence entre les coefficients d'expansion thermique de la couche et du substrat [Andriesh 1989].

D'autres expériences ont été faites à des longueurs d'onde plus grandes. Hirao et Miura [Hirao 1998] ont utilisé un faisceau pulsé, avec une durée d'impulsion de 120 fs, à 810 nm, focalisé sur des plaques des différents verres, dont un verre chalcogénure, de composition non spécifiée. Dans leur expérience, l'échantillon est déplacé latéralement, sans une direction parallèle ou perpendiculaire au faisceau incident, en créant des lignes à l'intérieur de la plaque. La puissance moyenne est de 975 mW et l'intensité crête 10^{14} W/cm². Ils ont observé que le diamètre du cœur guidant augmente avec la puissance moyenne, tandis que la variation de l'indice de réfraction augmente proportionnellement à la puissance crête. L'augmentation de l'indice de réfraction est interprétée en termes de densification locale dans le verre.

La méthode qui consiste à déplacer une plaque d'As₂S₃ parallèlement au faisceau a été employée aussi par Cardinal *et al.* [Cardinal 1998]. La source est un laser Ti:saphir à 850 nm, en auto-synchronisation modale, produisant des impulsions de 100 fs de durée, à un taux de répétition de 80 MHz; la puissance moyenne est de 320 mW (4 nJ par impulsion). Le faisceau est focalisé dans la plaque, qui est déplacée parallèlement, de façon à créer un canal ayant un diamètre d'environ 32 μm et 15 mm de longueur. Un faisceau à 633 nm est guidé par le canal, qui disparaît après 2 heures à une température de 25°C inférieure à la température de transition vitreuse. La variation d'indice photoinduite a été évaluée $\sim 10^{-3}$.

Une autre et plus exotique méthode pour photoinduire des guides canaux est l'auto-écriture, qui sera décrite dans le sixième chapitre. L'idée de base est que, grâce à la photosensibilité, un faisceau peut écrire un canal, dans lequel il est en même temps guidé. Le processus est auto-consistant, jusqu'à ce que tout le canal soit formé. Les

implications expérimentales et théoriques de cette méthode seront discutées dans le sixième chapitre.

En général dans le cas des guides d'ondes photoinduits, quelle que soit la méthode utilisée, les avantages sont nombreux. L'écriture par laser possède l'avantage d'être facile, flexible et en une seule étape, l'exposition, en comparaison aux étapes multiples nécessaires dans la lithographie conventionnelle. La possibilité d'utiliser un masque permet de réaliser des géométries spécifiques, comme des coupleurs. De plus, le fait que la variation de l'indice de réfraction entre le cœur guidant et la gaine n'est pas abrupte, permet d'obtenir des guides avec de faibles pertes de propagation.

3.2.5 Comparaison des méthodes d'écriture des guides canaux

La technique d'écriture des guides canaux dans les verres chalcogénures par implantation ionique d'hélium a été démontrée pour la première fois dans le cadre de ce travail de thèse. Contrairement, la photolithographie et l'irradiation laser en exploitant la photosensibilité sont des méthodes connues, que nous avons employées à plusieurs reprises, dépendamment des exigences spécifiques. L'irradiation laser a permis d'obtenir des pertes à $1\ \mu\text{m}$ de $\sim 0.85\ \text{dB/cm}$, dans le cas de la photolithographie elles étaient de $\sim 1.5\ \text{dB/cm}$, tandis que nous ne sommes pas arrivés à les mesurer dans le cas de l'implantation d'hélium (car la trace de la lumière diffusée était trop faible). Les faibles pertes obtenues dans les guides photoinduits sont probablement dues au fait que le saut d'indice entre le guide et la gaine n'est pas abrupte. Un autre avantage de l'irradiation laser est qu'elle est une méthode simple, rapide, et dans une seule étape. Cependant la photolithographie est présentement mieux maîtrisée et elle permet de réaliser des structures complexes avec une plus grande précision. L'avantage principal de l'implantation ionique est qu'elle permet d'écrire des guides à des profondeurs différentes en faisant varier l'énergie des ions implantés. À l'aide d'un masque elle permet d'obtenir des structures spécifiques, bien qu'une caractérisation complète des pertes soit nécessaire avant d'établir l'utilité de cette technique.

3.3 Résumé du chapitre

La structure des couches en verre chalcogénure, déposées par évaporation thermique, a été discutée, en comparaison avec celle d'un verre massif. Des analyses en composition sur la couche fraîchement évaporée ont mis en évidence la perte de soufre pendant l'évaporation. Le recuit a été utilisé typiquement pour favoriser la relaxation de la structure, qui devient semblable à celle d'un verre massif. La polymérisation induite par le recuit augmente la délocalisation des électrons, qui peuvent absorber des énergies plus faibles, en déplaçant le seuil d'absorption vers des plus grandes longueurs d'onde. Un tel effet a été appelé "noircissement" et il se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction, qui a été observée expérimentalement.

Différentes méthodes pour fabriquer des guides d'ondes canaux ont été illustrées par la suite. La brève description de la photolithographie conventionnelle est suivie par celle sur l'implantation ionique, qui a permis la réalisation d'un canal dans un guide d' As_2S_3 . Les ions implantés sont d'hélium, qui induisent une augmentation de l'indice effectif dans la région implantée, étant donné qu'un faisceau à 1300 nm est confiné dans ce canal. La photosensibilité de l' As_2S_3 peut être exploitée pour écrire des guides canaux. Plusieurs méthodes ont été utilisées, soit par exposition à une longueur d'onde proche de la bande interdite, soit, plus récemment, à des longueurs d'onde plus grandes. Dans tous les cas, le procédé est relativement simple, ne comprenant qu'une seule étape. De plus, dans les canaux photoinduits, la variation de l'indice de réfraction entre le cœur guidant et la gaine n'est pas abrupte, ce qui limite les pertes par propagation. Dans le cadre de ce sujet, une autre méthode d'écriture des canaux sera illustrée dans le sixième chapitre.

3.4 Références du chapitre

- [Andriesh 1991] A. M. Andriesh, M. Bertolotti, V. Chumach, E. Fazio, A. Ferrari, G. Liakhou, and C. Sibilìa, "Nonlinear optical properties of chalcogenide As-S, As-Se glasses", presented at Glasses for Optoelectronics II, The Hague (The Netherlands), 1991.
- [Andriesh 1989] A. M. Andriesh, M. Bertolotti, E. Fazio, A. Ferrari, A. A. Popesku, and C. Sibilìa, "Modifikacija planarnikh volnovodov iz sterloobraznoho silfida mishiaka izlucheniem CO₂-lazera (in russian) (Modification of glassy arsenic sulfide planar waveguides with CO₂ laser radiation)", *Izvestia Akademii Nauk*, vol. 53, pp. 1626-1631, 1989.
- [Apling 1977] A. J. Apling, A. J. Leadbetter, and A. C. Wright, "A comparison of the structures of vapour-deposited and bulk arsenic sulphide glasses", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 23, pp. 369-384, 1977.
- [Cardinal 1998] T. Cardinal, O. M. Efimov, L. B. Glebov, K. C. Richardson, and E. V. Stryland, "Waveguide writing in chalcogenide glasses by train of femtosecond laser pulses", presented at CLEO98, San Francisco (CA), 1998, CThL2 .
- [Daniel 1980] M. F. Daniel and A. J. Leadbetter, "The structure of vapour-deposited arsenic sulphides prepared using a cooled (78 K) substrate", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 41, pp. 127-141, 1980.
- [Deri 1991] R. J. Deri, E. Kapon, "Low-loss III-V semiconductors optical waveguides", *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 27, pp. 626-640, 1991.
- [Dirks 1977] A. G. Dirks and H. J. Leamy, "Columnar microstructure in vapor-deposited thin films", *Thin solid films*, vol. 47, pp. 219-233, 1977.
- [Favennec 1993] P. N. Favennec, *L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique*, Paris, 1993.
- [Feldman 1986] L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, New York, Elsevier Science, 1986.
- [Freitas 1983] J. A. Freitas, U. Strom, and D. J. Treacy, "Raman scattering of the mixed chalcogenide glass system As₂S_xSe_{3-x}", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 59&60, pp. 875-878, 1983.
- [Galstyan 1997] T. V. Galstyan, J.-F. Viens, A. Villeneuve, K. Richardson, and M. A. Duguay, "Photoinduced self-developing relief gratings in thin film chalcogenide As₂S₃ glasses", *J. Lightwave Technol.*, vol. 15, pp. 1343-1347, 1997.
- [Gonzalez-Leal 1998] J. M. Gonzalez-Leal, E. Marquez, A. M. Bernal-Olivia, J. J. Ruiz-Pérez, and R. Jiménez-Garay, "Derivation of the optical constant of thermally-evaporated uniform films of binary chalcogenide glasses using only their reflection spectra", *Thin Solid Films*, vol. 317, pp. 223-227, 1998.
- [Hirao 1998] K. Hirao and K. Miura, "Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 239, pp. 91-95, 1998.
- [Knystautas 1998] E. J. Knystautas, "Materials modification by ion irradiation", , Ed. by E. J. Knystautas, 1998, SPIE, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers
- [Le Foulgoc 1999] K. Le Foulgoc, "Communication privée", 1999.
- [Le Foulgoc 1999b] K. Le Foulgoc, "Microfabrication en salle blanche", <http://www.copl.ulaval.ca/av/enseignement.html>, 1999.
- [Leadbetter 1977] A. J. Leadbetter, M. F. Daniel, and A. C. Wright, "A comparison of the structures of vapour-deposited and bulk arsenic silfide glasses", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 23, pp. 369-384, 1977.
- [Lee 1986] D. L. Lee, *Electromagnetic principles of integrate optics*, New York, John Wiley & Sons Inc., 1986.

- [Loh 1988] I. H. Loh, R. W. Olivier, and P. Sioshansi, "Conducting polymers by ion implantation", *Nucl. Instr. Method B*, vol. 34, pp. 337-346, 1988.
- [Marcuse 1991] D. Marcuse, *Theory of dielectric optical waveguides*, San Diego, Academic Press, Inc., 1991.
- [Meneghini 1998] C. Meneghini, K. L. Foulgoc, É. J. Knystautas, A. Villeneuve, T. Cardinal, and K. Richardson, "Ion implantation: an efficient method for doping or fabricating channel chalcogenide glass waveguides", presented at Material Modification by Ion Irradiation, Québec, Canada, 1998, 146-153.
- [Mikla 1996a] V. I. Mikla, "Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous arsenic chalcogenides", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, pp. 429-448, 1996.
- [Mikla 1996b] V. Mikla, V. Fedeleš, V. Stefanovich, and V. Slivka, "Influence of preparation condition on photo- and thermo-structural changes of As_2S_3 films", *Mat. Sci. Eng.*, vol. B38, pp. 122-126, 1996.
- [Nemanich 1978] R. J. Nemanich, G. H. N. Connell, T. M. Hayes, and R. A. Street, "Thermally induced effects in evaporated chalcogenide films. I. Structure", *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 6900-6914, 1978.
- [Ramachandran 1999] S. Ramachandran and S. G. Bishop, "Low loss photoinduced waveguides in rapid thermally annealed films of chalcogenide glasses", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 13-5, 1999.
- [Singh 1979] B. Singh, S. Rajagopalan, and K. L. Chopra, "Photoinduces chemical changes in obliquely deposited amorphous Se-Ge films", *J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 1768-1771, 1979.
- [Solin 1976] S. A. Solin and G. N. Papatheodorou, "Irreversible thermostructural transformation in amorphous As_2S_3 films: a light-scattering study", *Phys. Rev. B*, vol. 15, pp. 2884-1889, 1976.
- [Starbova 1997] K. Starbova, J. Dikova, and N. Starbov, "Structure related properties of obliquely deposited amorphous a- As_2S_3 thin film", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 210, pp. 261-266, 1997.
- [Tanaka 1979] K. Tanaka and Y. Ohtsuka, "Composition dependence of photo-induced refractive index changes in amorphous As-S films", *Thin solid films*, vol. 57, pp. 59-64, 1979.
- [Tanaka 1980] K. Tanaka, "Reversible photostructural change: mechanisms, properties and applications", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 35&36, pp. 1023-1034, 1980.
- [Townsend 1994] P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, *Optical effects of ion implantation*, Cambridge Univ. Press, 1994.
- [Viens 1999] J.-F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. Galstian, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, K. A. Richardson, and T. Cardinal, "Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in arsenic (S,Se)-based chalcogenide glasses", *J. Lightwave Technol.*, vol. 17, 1 July, 1999.
- [Viens 1997b] J. F. Viens, *Optique intégrée en verres infrarouges chalcogénures*, 1997, Faculté de Science et Génie, Université Laval, Québec, pages 179.
- [Yang 1987] C. Y. Yang, M. A. Paesler, and D. E. Sayers, "Measurement of local structural configurations associated with reversible photostructural changes in arsenic trisulfide films", *Phys. Rev. B*, vol. 36, pp. 9160-9167, 1987.
- [Yesugade 1995] N. S. Yesugade, C. D. Lokhande, and C. H. Bhosale, "Structural and optical properties of electrodeposited Bi_2S_3 , Sb_2S_3 and As_2S_3 thin films", *Thin solid films*, vol. 263, pp. 145-149, 1995.
- [Zarzycki 1991a] J. Zarzycki, "Chalcogenide glasses", in *Glasses and amorphous materials*, vol. 9, *Materials science and technology*, pp. 380-453, 1991.
- [Ziegler 1985] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping range of ions in solids*, Pergamon, N.Y., 1985.

Chapitre 4:

L'amplification tout optique

L'origine de l'amplification optique remonte à la découverte de l'émission stimulée. Même si l'amplification optique dans les systèmes laser a été utilisée pendant des années, ce n'est que récemment que les amplificateurs optiques ont trouvé une large application en dehors de leur utilisation dans les systèmes laser. Cela remonte à la première démonstration d'amplificateur à fibre dopé à l'erbium (EDFA, *Erbium Doped Fiber Amplifier*) à haut gain et faible bruit, à la fin des années '80. Dans cette perspective, il n'est pas exagéré de dire que ces systèmes ont révolutionné le monde des télécommunications à fibres optiques. L'EDFA fournit l'amplification optique à un signal à une longueur d'onde près de $1.55 \mu\text{m}$ et des gains supérieurs à 50 dB ainsi que des puissances de sortie de 25 dBm ont été obtenues en différentes configurations. Parallèlement à l'évolution de l'EDFA à $1.55 \mu\text{m}$ (qui est la longueur d'onde des plus faibles pertes intrinsèques dans la silice), s'est développée l'exigence d'un amplificateur opérant à $1.3 \mu\text{m}$, qui est la longueur d'onde de dispersion nulle pour la silice. Il y a présentement trois différentes solutions envisagées: les amplificateurs optiques à semi-conducteurs, les amplificateurs Raman et les amplificateurs à fibres dopées au praséodyme. Dans les amplificateurs optiques à semi-conducteurs, le gain dépend de la polarisation, tandis que les amplificateurs Raman ont la plus faible efficacité d'amplification parmi les trois. Les amplificateurs à fibre dopés au Pr sont donc les candidats les plus prometteurs, grâce à leur gain

important [Ohishi 1991], à leur large bande d'amplification et à leur grande puissance de sortie à la saturation .

4.1 Les amplificateurs à 1.3 μm en verres chalcogénures

La première démonstration de l'amplification à 1.3 μm , avec un amplificateur à fibres à base de fluorure de zirconium (*zirconium fluoride*, ZBLAN) dopées au Pr^{3+} remonte à 1991 [Ohishi 1991]. À partir de ce moment, un des principaux défis a été d'augmenter le gain à 1.3 μm . Dans le praséodyme, la proximité entre le niveau supérieur de la transition laser $^1\text{G}_4$ et le niveau inférieur $^3\text{F}_4$, favorise les pertes par excitation de phonons. Un tel phénomène réduit le coefficient de gain car il réduit la population du niveau supérieur. Pour pallier à cet inconvénient, il est nécessaire d'utiliser un milieu dans lequel la plus haute énergie de phonon est faible, étant donné que la probabilité de relaxation multi-phononique est inversement proportionnelle au nombre de phonons requis. C'est la raison pour laquelle la première génération des amplificateurs dopés au praséodyme a utilisé les verres fluorés. Une configuration à double passage a permis d'obtenir un coefficient de gain de 0.65 dB/mW à 1.31 μm , en utilisant un amplificateur à fibre à base de verre ZBLAN dopé au Pr^{3+} . Cependant l'efficacité quantique radiative dans le ZBLAN est de l'ordre de 3-4% [Machewirth 1997]. Une option possible pour améliorer la performance des amplificateurs dopés au Pr^{3+} est d'utiliser des milieux hôtes ayant une faible énergie de phonons, afin de réduire le "quenching" multiphononique de l'émission à 1.3 μm . Les verres oxydes à base de tellure [Wang 1994b] ont été identifiés comme des milieux hôtes potentiels à faible énergie de phonon, qui peuvent aussi être faits en fibre [Wang 1994a], mais leur efficacité quantique radiative à 1.3 μm est seulement de 4%. Certains composés halogénures (contenant un élément parmi F, Cl, Br, I et As) ont été formulés expressément pour réduire les relaxations non radiatives de l'état $^1\text{G}_4$ du Pr^{3+} , mais ils sont encore limités en termes d'efficacité quantique. Dans certains verres sulfures par contre, l'efficacité quantique du niveau $^1\text{G}_4$ a été reportée jusqu'à 70% [Wei 1995], ce qui peut permettre une augmentation importante du gain. Le Tableau 4.1 résume certaines propriétés des différents verres. Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont proportionnelles à l'indice de réfraction, selon $(n^2+2)^2/n$. On peut voir que les verres chalcogénures s'avèrent extrêmement intéressants: la combinaison

d'une faible énergie de phonon et d'une grande valeur de l'indice de réfraction suggère la possibilité d'atteindre de grandes efficacités quantiques radiatives. La grande valeur de l'indice de réfraction non linéaire est aussi une propriété désirable dans l'éventualité où il serait souhaitable de combiner des propriétés d'amplification avec des propriétés non linéaires.

Tableau 4.1: Comparaison des certaines propriétés optiques pour différents verres tirée de [Wang 1994b].

	Silicates	Fluorures	Chalcogénures
Indice de réfraction, n	1.46	1.5	2.83
Indice de réfraction non linéaire, n_2 (m^2/W)	10^{-20}	10^{-21}	8.9×10^{-18}
Plage de transparence (μm)	0.2-2.5	0.2-7.0	0.8-16
Énergie de phonon (cm^{-1})	1000	500	300
Type de lien chimique	ionique-covalent	ionique	covalent
Solubilité des terres rares	faible	moyenne	faible

L'énergie de phonon de l' As_2S_3 et l' As_2Se_3 sont 300 et 217 cm^{-1} respectivement [Feltz 1967]. En ce qui concerne la solubilité des terres rares dans les verres chalcogénures par contre, il y a des limitations auxquelles nous allons par la suite proposer une solution. Plusieurs références donnent comme concentrations maximales des terres rares dans les verres chalcogénures à base d'arsenic et de germanium entre 0.01 et 0.1 % atomique [Wang 1994c; Wei 1994]. La tendance à cristalliser des verres ayant une plus grande concentration de terres rares empêche la réalisation d'un milieu transparent et homogène. Deux explications ont été formulées pour interpréter ce fait [Belykh 1997a]. L'une soutient que les éléments terres rares dans des matrices chalcogénures créent autour d'eux des composés chalcogénures de terres rares liés ioniquement. De tels groupes ioniques ne peuvent pas supporter les liaisons covalentes de la matrice de verre. La deuxième interprétation est fondée sur la grande différence entre les températures de fusion des chalcogénures contenant des terres rares et les verres chalcogénures non dopés. Il est possible que les groupes chalcogénure-terre rare précipitent dans une phase cristalline à haute température, quand la matrice vitreuse a une viscosité très faible. L'implantation ionique, comme on le verra par la suite, est une technique possible pour résoudre ce problème.

Une autre limitation des verres chalcogénures en général peut être la stabilité thermique. Par contre les systèmes As-S, en plus d'avoir une haute transparence dans le proche infrarouge, sont stables thermiquement et ont permis la fabrication de fibres à pertes réduites (0.098 et 0.65 dB/m à 1 et 6 μm respectivement) [Sanghera 1996b].

Ohishi *et al.* [Ohishi 1994] ont rapporté la fabrication d'un amplificateur à fibre en sulfure d'arsenic dopé au Pr^{3+} , mais les pertes d'atténuation étaient trop importantes pour avoir du gain. Kirchkhof *et al.* [Kirchkhof 1996] ont par la suite réalisé une fibre en sulfure d'arsenic dopé au Pr^{3+} avec des pertes d'atténuation suffisamment faibles pour les applications voulues. Ils ont aussi amélioré la solubilité du praséodyme, grâce à des codopants qui causent aussi un déplacement des pics de luminescence à des longueurs d'onde plus courtes. Le temps de vie de la luminescence est plus long et les sections efficaces d'absorption et d'émission s'avèrent plus grandes que pour le Pr dans les verres fluorés.

Sur la base des observations faites nous proposons une configuration de guide d'ondes en sulfure d'arsenic dopé au praséodyme par implantation ionique. Le guide d'ondes en effet permet de combiner plusieurs caractéristiques dans un seul dispositif et l'implantation ionique peut surmonter les limitations liées à la faible solubilité. Pour évaluer l'efficacité de cette technique nous allons d'abord étudier un dopant bien connu, dont les propriétés de luminescence sont faciles à mesurer: le néodyme.

4.2 Luminescence du Nd dans des échantillons massifs:

4.2.1 As_2S_3 dopé au néodyme

L'étude de l' As_2S_3 comme milieu pour l'amplification a été abordée en considérant un dopant bien connu, avec une grande efficacité de luminescence: le néodyme. La raison principale pour ceci est que nous envisageons d'utiliser par la suite l'implantation ionique pour introduire les dopants directement dans la matrice vitreuse. Puisque nous ne connaissons pas l'efficacité de cette technique pour doper les verres chalcogénures et obtenir un système ayant du gain, le choix d'aborder l'étude avec un dopant ayant une émission lumineuse facile à détecter s'impose.

Pour étudier la relation entre l'intensité d'émission et la concentration du dopant, des échantillons d' As_2S_3 massifs dopés au Nd à différentes concentrations ont été analysés. La synthèse des verres est effectuée au Center for Research and Education

in Optics and Lasers, à University of Central Florida, par l'équipe de la Prof. Kathleen Richardson. Le dopage est effectué par l'incorporation des produits de base dans une ampoule scellée sous vide (dans ce cas-ci As-S et du Nd_2S_3). Le mélange est porté à la température de fusion puis trempé dans l'air. Le verre ainsi préparé devient uniformément dopé et la dévitrification est observée pour des concentrations molaires de dopant plus hautes de celle que nous envisageons ($> 3\%$).

Les tiges de verre dopé sont coupées en disques de quelques mm d'épaisseur et les faces sont successivement polies¹.

Les différents composés préparés, exprimés en concentration molaire %, sont:



avec $x=0.1, 0.3$ et 1 .

En premier lieu le spectre d'absorption a été mesuré, pour mettre en évidence les pics d'absorption et définir les longueurs d'ondes de pompe à utiliser. La Figure 4.1 montre la densité optique² pour la composition $x=0.3$, mesuré dans une pastille de 2 mm d'épaisseur, avec un Spectrophotomètre UV-VIS-NIR à deux faisceaux Cary 5E.

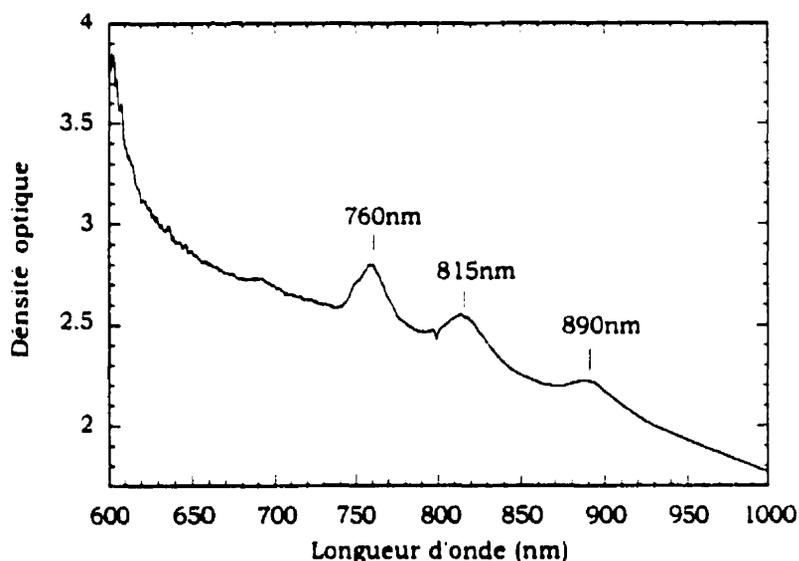


Figure 4.1: Spectre d'absorption de l'échantillon $(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.7}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.3}$.

En ordonnée, la densité optique par rapport à l'air est présentée en fonction de la longueur d'onde, entre 600 et 1000 nm. Les trois pics d'absorption, centrés respectivement à 760, 815 et 890 nm, correspondent aux transitions entre le niveau

¹ La procédure du polissage est particulièrement délicate, vu la faible dureté de ces verres. Le polissage est finalisé avec une suspension de oxyde de cérium $1\ \mu\text{m}$ (Struers).

² $\text{DO} = \text{Log}_{10}(1/T)$, où T est le rapport entre l'intensité transmise et celle incidente.

fondamental ($^4I_{9/2}$) et les niveaux excités $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ et $^4F_{7/2}$ respectivement (Figure 4.2) [France 1991]. Une vérification des trois pics a été faite et l'absorption à 818 nm s'avère être la plus efficace pour l'émission lumineuse. Le petit saut à 800 nm est dû au changement de la lampe et du réseau dans le spectrophotomètre et ne peut pas être éliminé.

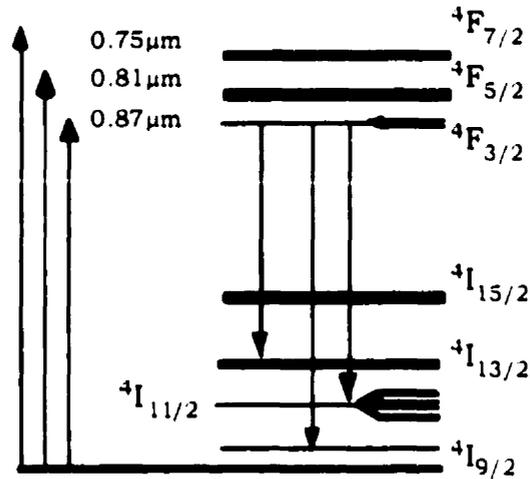


Figure 4.2: Niveaux du Nd^{3+} .

Le montage expérimental, très simple, pour les mesures de luminescence est illustré à la Figure 4.3.

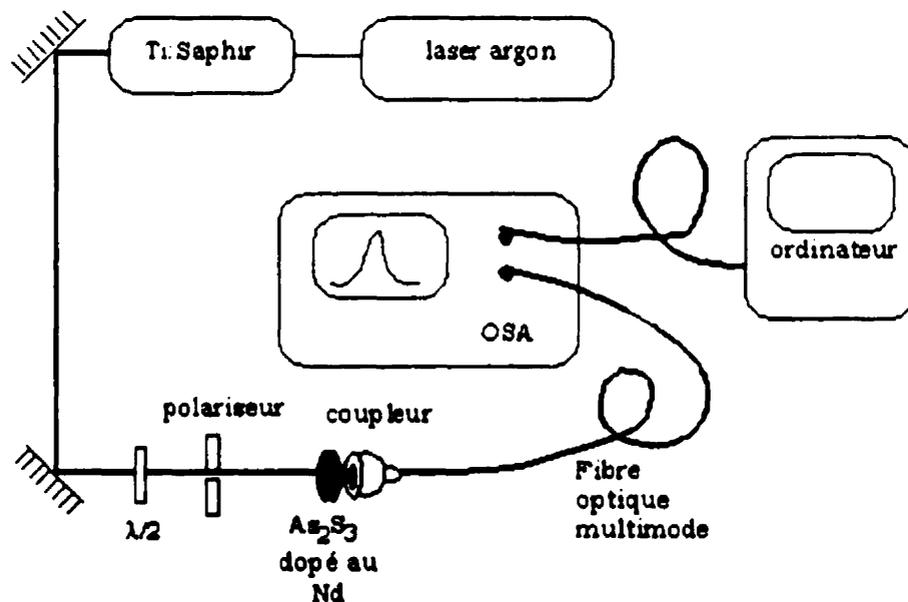


Figure 4.3 : Montage expérimental pour la mesure de luminescence dans les échantillons massifs. Une lame demi-onde et un polariseur permettent de contrôler la puissance incidente. Le faisceau à la sortie est examiné avec un analyseur de spectre optique (OSA).

Un laser Ti:Saphir, opérant autour de 800 nm de longueur d'onde et à des puissances variant entre 50 et 250 mW CW, est utilisé à cette fin. Un coupleur situé après l'échantillon collecte la lumière sortante dans une fibre multimode, pour l'envoyer dans un analyseur de spectre optique ("Optical Spectrum Analyser", OSA). Avec ce montage il est possible de détecter un signal 60 dB plus faible que la pompe. Le spectre d'émission de l'échantillon $(As_2S_3)_{99.9\%} (Nd_2S_3)_{0.1\%}$, pompé à 818 nm est montré à la Figure 4.4. On peut observer trois pic d'émission, centrés respectivement à 900, 1083 et 1380 nm, qui correspondent aux transitions entre le niveau excité $^4F_{3/2}$ et les niveaux $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$.

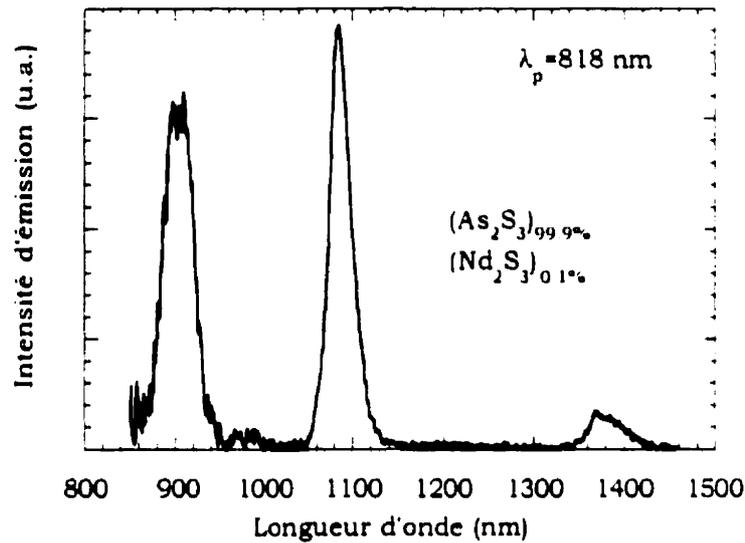


Figure 4.4: Spectre d'émission de l'échantillon $(As_2S_3)_{99.9\%} (Nd_2S_3)_{0.1\%}$ pompé à 818 nm.

Les positions des pics correspondent à celles déjà observées dans la littérature pour le néodyme dans l' As_2S_3 [Heo 1995]. Les pics sont par contre déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde lorsque comparés à ceux du néodyme dans les verres oxydes et fluorés. En particulier, le troisième pic se situe autour de 1380 nm et il ne recouvre qu'à peine la fenêtre des télécommunications (1.31 μm). Cette transition souffre aussi d'absorption de l'état excité. Ces effets, unis à la basse intensité de ce pic d'émission, sont les raisons principales pour lesquelles les systèmes Nd: As_2S_3 ne sont pas exploitables pour l'amplification à 1.3 μm , mais il est cependant un candidat prometteur pour d'autres applications de gain optique, tels les lasers infrarouges. Les spectres de luminescence observés pour les trois concentrations ont la même forme, tandis que l'intensité des pics s'avère dépendre de la concentration du dopant. À la Figure 4.5, les valeurs de la puissance crête (pour une puissance de pompe constante) des trois pics d'émission en fonction de la concentration du néodyme sont

représentées. Les intensités d'émission décroissent linéairement lorsque la concentration massique du Nd_2S_3 est augmentée de 0.1 à 1 %. Pour le néodyme le mécanisme principal de désexcitation lié au "quenching" est la relaxation croisée ("cross relaxation")(Figure 4.6) [Miniscalco 1993]. Un tel processus dans le cas du néodyme consiste en le dépeuplement du niveau supérieur de la transition laser d'un ion excité par absorption d'un autre ion voisin au niveau fondamental.

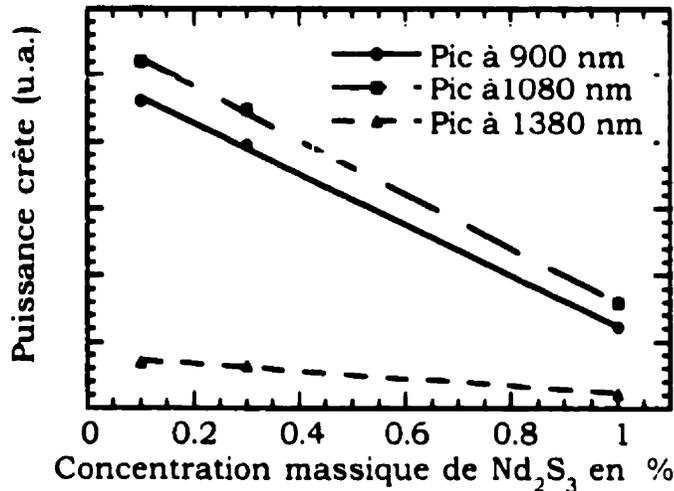


Figure 4.5: Puissances crêtes des trois pics de luminescence en fonction de la concentration de dopant. Les points sont les mesures tandis que les lignes droites sont des ajustements linéaires ($1\% \text{Nd}_2\text{S}_3 = 1.68 \times 10^{20} \text{Nd/cm}^3$).

Les deux ions se désexcitent rapidement et ils atteignent l'état fondamental par relaxation multi-phononique. Le résultat net est donc la conversion de l'excitation originale en chaleur. La probabilité de relaxation croisée dépend donc de la séparation entre les ions.

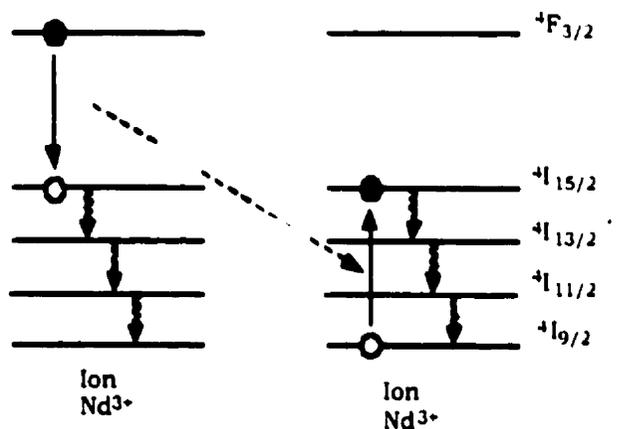


Figure 4.6: Mécanisme de relaxation croisée.

La décroissance de la luminescence est le résultat d'un effet sur un grand nombre des ions, chacun ayant une distance différente avec les ions Nd^{3+} voisins. En accord avec cette observation, le processus de "quenching" se manifeste comme une décroissance non-exponentielle en fonction du temps de vie [Belykh 1997a;Viana 1997;Wyatt 1989] qui est indépendante de la puissance de la pompe, étant donné que le quenching nécessite un seul ion dans l'état excité. Cet effet est probablement la cause de la décroissance linéaire observée des pics de luminescence en fonction de la concentration des dopants (Figure 4.5) en accord avec les résultats de Belykh [Belykh 1997a] pour la dépendance du temps de vie selon la concentration du Nd dans les chalcogénures. Le maximum de luminescence a lieu pour des valeur de $x \leq 0.1$ qui est donc la concentration à envisager pour de prochaines études. Cependant, si on enregistre les valeurs des mêmes puissances crêtes pour les trois concentrations en augmentant la puissance de la pompe, on n'observe pas le même comportement pour les trois niveaux de dopage. À la Figure 4.7 on montre la dépendance de la puissance crête du pic à 1083 nm en fonction de celle de la pompe: si les deux verres à plus faible concentration du néodyme ont un comportement linéaire, le verre $(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.9}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{1.0}$, montre une tendance à la saturation. Le même comportement est présent pour les deux autres pics.

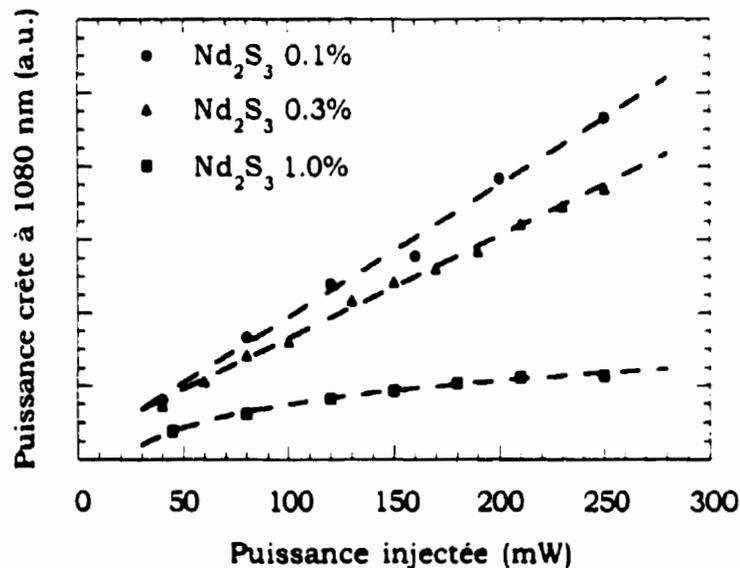


Figure 4.7: Puissances crêtes du pic à 1083 nm, pour les trois concentrations, en fonction de la puissance injectée.

Dans la relaxation croisée seulement un ion dans l'état excité est requis, donc ce phénomène est quasiment indépendant de la puissance de la pompe. On ne peut pas faire appel à la relaxation croisée pour expliquer l'effet de saturation en fonction de la

puissance de pompe, ce qu'on observe pour l'échantillon à plus grande concentration des dopants. L'explication de ceci est plus probablement liée à la température. Comme déjà introduit dans le chapitre 2, la probabilité de transition non-radiative par excitation de phonons A_{ij}^{NR} entre les niveaux i et j augmente avec la température, selon [Desurvire 1994]:

$$A_{ij}^{NR}(T) = A_{ij}^{NR}(0) [n(T) + 1]^p \quad (4.1)$$

où $n(T) = 1 / [\exp(\hbar\omega / kT) - 1]$ est le nombre d'occupation de Bose-Einstein et $p = \Delta E / \hbar\omega$ est le nombre des phonons requis pour combler le saut d'énergie ΔE entre les deux niveaux. La fonction de Bose-Einstein a une forme hyperbolique en fonction de l'énergie des phonons $\hbar\omega$ et sa valeur augmente avec la température. Le temps de

vie de la transition observable est $\tau_i^{obs} = \left[\sum_j (A_{ij}^R + A_{ij}^{NR}) \right]^{-1}$ où A_{ij}^R est la probabilité de

transition radiative. L'échantillon contenant les dopants avec la plus grande concentration absorbe le plus et subit donc une augmentation de température plus importante que les autres. La probabilité de transition non-radiative donc augmente et le temps de vie de la transition est raccourci, ce qui réduit l'intensité d'émission. D'autres mécanismes qui pourraient survenir sont: l'effet de lentille thermique et le rapprochement de l'intensité de saturation. Cependant, une évaluation quantitative de ces effets dans notre cas spécifique nous a permis d'établir qu'ils sont négligeables.

Une mesure du temps de vie des transitions serait très souhaitable, mais la géométrie des échantillons en forme massive la rend plutôt difficile: la luminescence émise n'est pas collimée et en conséquence l'intensité que l'on peut collecter n'est pas suffisante. Nous prévoyons donc réaliser cette mesure une fois que des guides canaux dopés seront disponibles.

4.2.2 $As_{24}S_{38}Se_{38}$ dopé au néodyme

En suivant la même procédure déjà décrite, l'équipe de Prof. Kathleen Richardson nous a préparé d'autres échantillons à base de $As_{24}S_{38}Se_{38}$ dopés au néodyme. Leurs compositions, exprimées en pourcentage de poids, sont: $(As_{24}S_{38}Se_{38})_{100-x\%} (Nd_2S_3)_{x\%}$, avec $x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1 . Les échantillons sont analysés optiquement avec le montage expérimental illustré à la Figure 4.3, qui permet de détecter un signal jusqu'à

60dB plus faible que la pompe. Nous ne détectons pas un signal de luminescence, pour aucune des compositions citées. Ce résultat négatif suggère plusieurs explications:

- la solubilité des ions Nd^{3+} dans la matrice d' $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ est trop faible et le dopant a tendance à former des agrégats, ce qui inhiberait la luminescence;
- la présence du sélénium modifie l'environnement chimique autour du néodyme, qui possiblement n'est plus dans l'état $3+$.

Ces hypothèses devraient cependant être vérifiées, par exemple avec une mesure de "Extended X-ray Absorption Fine Structure" (EXAFS), qui donnerait des informations au sujet des liaisons chimiques. Cette technique requiert un faisceau intense de photons mono-énergétiques à énergie variable, c'est à dire une radiation Synchrotron et pour l'instant nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser une telle expérience. La question est donc encore ouverte.

4.2.3 Évaporation des verres dopés: analyse XPS

L'importance de réaliser un système fournissant du gain optique dépend aussi de la possibilité de développer un tel système sous forme intégrée. La technique pour obtenir des couches minces en verre chalcogénure et éventuellement des guides d'ondes plans ou canaux a déjà été illustrée (chapitre 3). Il est donc fondamental d'évaluer la possibilité d'évaporer les verres chalcogénures dopés décrits précédemment. Le succès d'une telle procédure devrait aussi nous permettre de mesurer le temps de vie.

Des guides d'ondes canaux sont préparés en utilisant les verres dopés aux trois concentrations du néodyme, selon la méthode standard de l'évaporation thermique de la couche mince sur un substrat de silicium oxydé suivie par la photolithographie pour graver les canaux. Les essais pour détecter la luminescence émise, en utilisant un montage expérimental similaire à celui à la Figure 4.3, se sont tous avérés négatifs. La question à se poser à ce moment est de savoir si le néodyme est encore présent dans le verre après l'évaporation et, si c'est le cas, dans quelle forme. Pour répondre à cette question, nous avons analysé par la technique de spectroscopie de photoélectrons par rayons X ("*X-rays Photoelectrons Spectroscopy*", XPS) [Meneghini 1998c]:

- le verre dopé $((\text{As}_2\text{S}_3)_{99-x}, (\text{Nd}_2\text{S}_3)_{1-x})$,
- la couche mince déposée (1.6 μm d'épaisseur)³;

³ Les condition d'évaporation étaient: vitesse <20 Å/s, pression pendant le dépôt < 9×10^{-7} Torr.

- le résidu du matériau dans le creuset après l'évaporation.

Le pic principal caractéristique du néodyme est le Nd $3d_{5/2}$, situé à une énergie de liaison d'environ 980 eV sous irradiation de la raie Mg K_{α} (1.25 keV) et 981 eV avec la raie Al K_{α} (1.48 keV) [Moulder 1992]. Utilisant comme source la raie K_{α} du Mg le carbone (présent comme contaminant à la surface dès qu'un échantillon est en contact avec l'air) donne lieu à un pic Auger à 990 eV, qui cache le pic recherché du Nd. D'autre part, si la source choisie est la raie K_{α} de l'Al, un pic Auger de l'oxygène (aussi présent sur la surface comme contaminant) à 978 eV empêche encore une fois de plus de détecter la présence du néodyme.

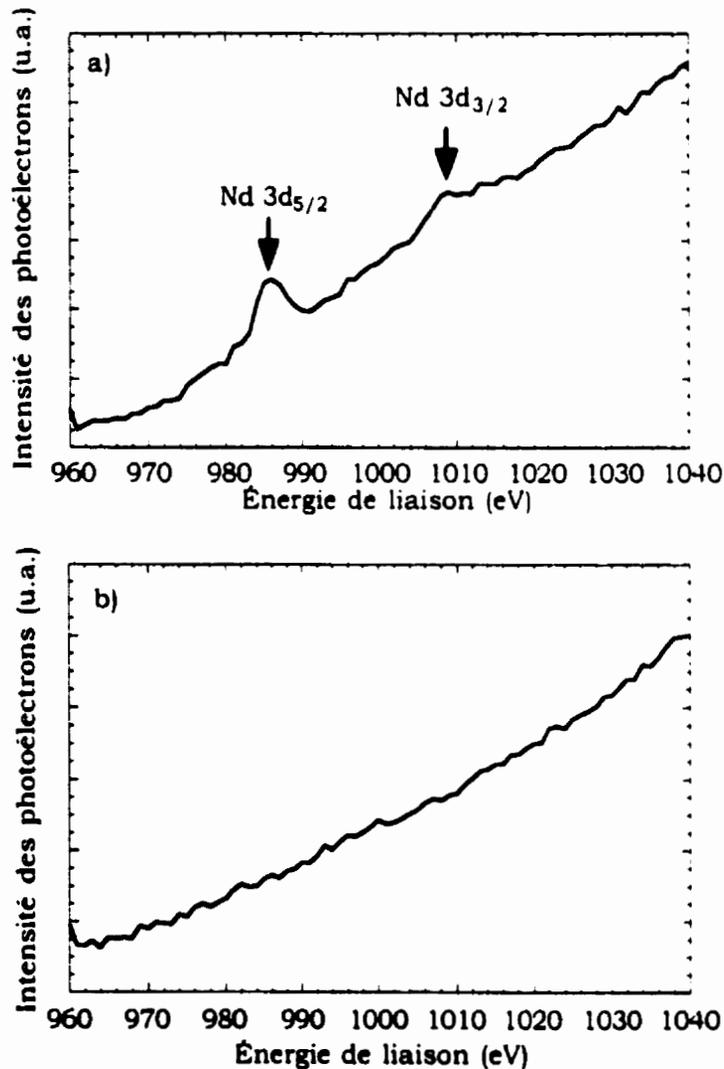


Figure 4.8: Spectres de photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison: a) verre avant l'évaporation; b) couche mince déposée. (Source Mg K_{α}).

Le problème est résolu en faisant le décapage de la surface: si l'oxygène et le carbone contaminent seulement la surface et s'ils ne se trouvent pas aussi à l'intérieur, l'analyse pourra alors détecter le néodyme. Le décapage est fait en irradiant la cible

avec un faisceau d'Ar⁺, à une énergie de 5 keV et une densité de courant de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pendant 30 minutes. Durant le décapage le vide est maintenu à 2×10^{-6} mbar, tandis que durant la mesure il est de 2×10^{-10} mbar. La profondeur du creux est -800 nm. Dans la Figure 4.8 sont montrés les spectres mesurés a) sur le verre dopé avant l'évaporation et b) sur la couche mince déposée, dans les deux cas après le décapage, sous irradiation des rayons X (Mg K α). Comme on peut le voir, l'absence de contamination de carbone et d'oxygène à l'intérieur de l'échantillon permettrait de détecter la présence du néodyme. Deux pics caractéristiques du néodyme, Nd 3d $_{5/2}$ et Nd 3d $_{3/2}$ à 985 et 1008 eV respectivement, sont présents dans le spectre correspondant au verre massif dopé, mais sont absents dans le spectre de la couche évaporée Figure 4.8 b). Le dopant est donc absent après l'évaporation. Comme ultime confirmation, l'analyse est faite sur le matériau résiduel dans le bateau d'évaporation et le spectre obtenu est représenté dans la Figure 4.9.

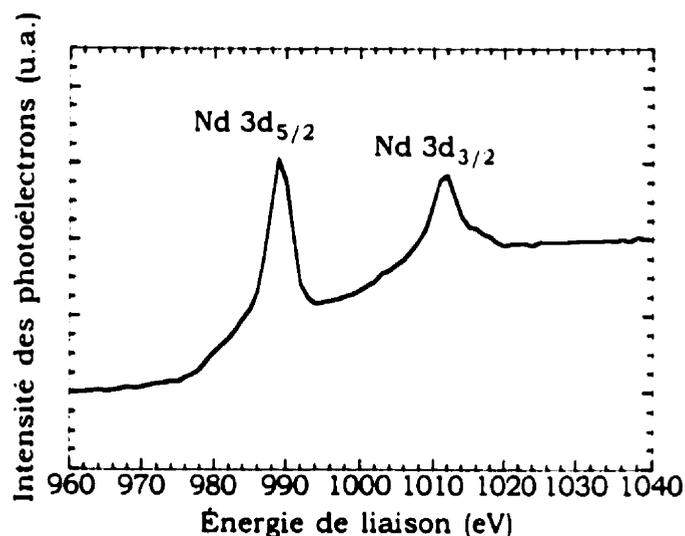


Figure 4.9: Spectre de l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison pour le matériau résiduel dans le bateau d'évaporation (source Mg K α).

Les pics caractéristiques du néodyme sont beaucoup plus intenses que dans les spectres précédents, cela confirme la non évaporation du dopant. Ce comportement était peut être prévisible, étant donné la facilité à porter en phase vapeur les différents éléments dépend de la chaleur de sublimation de chaque élément. La valeur de ce paramètre est de 9.8 kJ/mole pour le soufre, 32.4 kJ/mole pour l'arsenic et 285 kJ/mole pour le néodyme. Le néodyme n'arrive donc pas à passer à l'état vapeur dans nos conditions d'évaporation. Dans le Tableau 4.2 sont résumées les concentrations atomiques des éléments détectés. L'information que le néodyme n'est pas évaporé est d'importance fondamentale: l'évaporation thermique du verre déjà dopé n'est pas utilisable pour obtenir des couches minces contenant les ions actifs.

Une autre méthode qui pourrait être prise en considération est la déposition par pulvérisation ("sputtering"), il est cependant nécessaire de mesurer d'abord les coefficients de pulvérisation pour chaque élément et de vérifier après si les ions actifs sont présents dans la matrice dans la forme 3+.

Tableau 4.2: Concentration atomique (%) des éléments détectés par XPS.

	As	S	C	Nd
verre massif	36	64	-	0.2
couche déposée	39.9	60	-	-
matériau résiduel	24.2	55.8	6.5	13.4

Dans cette thèse, nous n'utilisons pas cette technique: elle requiert un investissement de temps important. Nous préférons donc nous tourner vers une méthode que nous connaissons déjà et qui nous permet d'introduire les terres rares directement dans les guides d'ondes déjà fabriqués: l'implantation ionique.

4.3 L'implantation ionique pour doper des guides d'ondes

Le but de cette partie du travail est d'étudier les méthodes pour réaliser un dispositif intégré en verre chalcogénure dopé avec des terres rares.

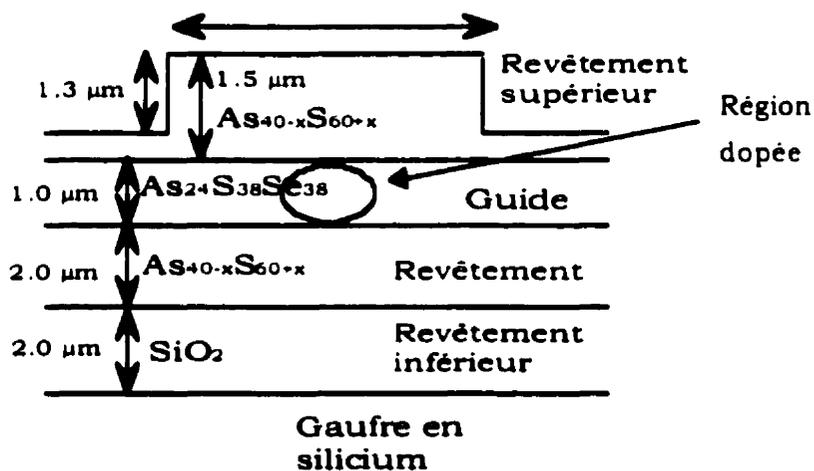


Figure 4.10: Schéma de la configuration d'un guide d'ondes dopé.

La grande valeur de l'indice de réfraction non linéaire de ces verres suggère éventuellement de combiner les propriétés d'amplification avec la non-linéarité, pour fabriquer un commutateur tout-optique avec gain. Vu que la méthode d'évaporer les verres dopés s'est révélée impraticable, nous allons étudier l'efficacité de l'implantation ionique pour doper un guide d'ondes en verre chalcogénure. La géométrie envisagée est illustrée dans la Figure 4.10: le verre $As_{24}S_{38}Se_{38}$ constitue la couche guidante et les dopants sont inclus au centre de la couche, pour optimiser le recouvrement avec les modes de la pompe et du signal. En particulier, si le dopant en est un à trois niveaux (tel que l'Er), sa distribution doit être limitée à la région du maximum des modes, pour limiter l'effet de l'absorption de l'état fondamental (*Ground State Absorption, GSA*), problème non résoluble avec les systèmes à trois niveaux. Le but est donc d'introduire les ions actifs à l'intérieur de la couche guidante. L'implantation ionique est la technique que nous proposons pour le faire.

4.3.1 L'implantation ionique

L'implantation ionique est aujourd'hui largement utilisée pour modifier les propriétés physico-chimiques des couches superficielles des matériaux. Cette technique permet d'introduire des ions directement dans une matrice, ou, dans notre cas, dans un guide d'ondes. L'avantage principal de cette technique est que le choix des ions à implanter n'est pas limité par les règles de solubilité et en principe toutes les espèces ioniques peuvent être introduites dans une matrice à la concentration voulue. Pour nos applications, cette caractéristique est d'importance fondamentale, car elle nous permet de doper les chalcogénures avec des terres rares, en négligeant la faible solubilité des terres rares dans ces matériaux [Snoeks 1996]. Un autre avantage se trouve dans la possibilité de contrôler précisément soit la distribution latérale de la région implantée, en utilisant un masque d'amplitude, soit le profil en profondeur des dopants, en ajustant l'énergie des ions. Le dommage induit par l'implantation est généralement minimisé par un recuit, bien qu'une étude spécifique dans les matériaux chalcogénures n'ait pas encore été faite.

Les ions pénétrant dans la cible non-cristalline voient leur énergie réduite, par des processus qui dépendent de leur vitesse [Favennec 1993]. Initialement, quand la vitesse est grande (énergies $> 1\text{MeV/u.m.a.}$), presque toute la perte d'énergie du projectile est le résultat des interactions projectile-électrons. Cette perte d'énergie s'appelle

électronique et varie inversement avec l'énergie. À faible vitesse (énergies < 10 keV/u.m.a.) les interactions projectile-atome sont presque exclusivement des collisions élastiques et la perte d'énergie (dite nucléaire) est calculable à partir du potentiel coulombien écranté. Une fois que leur énergie est réduite à des valeurs autour de 20 eV, les ions sont arrêtés par les forces de cohésion du matériau. La distance totale parcourue de la surface jusqu'au point d'arrêt est définie comme *parcours projeté*, R_p , et elle peut être calculée par intégrations successives, en connaissant les pertes d'énergie. Dans un milieu non-cristallin les processus de perte d'énergie sont donc déterminés par une série d'interactions, élastiques et inélastiques, statistiquement indépendantes et chaque processus d'interaction nucléaire peut donner lieu à une perte totale d'énergie de la part des atomes, qui sont alors distribués à une certaine profondeur dans le matériau. Si le nombre des particules incidentes est grand, dans l'absence des effets d'orientation cristalline (qui pourraient donner lieu à des phénomènes de canalisation), cette distribution suit, en première approximation, une forme gaussienne légèrement asymétrique, dont l'écart-type est ΔR_p .

Les processus de perte d'énergie génèrent dans le milieu implanté le déplacement des atomes de leur positions initiales, d'une façon qui dépend de l'énergie et de la masse du faisceau ionique ainsi que du type de matériau. Les atomes de la cible déplacés interagissent à leur tour avec d'autres atomes, en donnant lieu à une cascade collisionnelle, qui a comme effet l'accumulation des vacances, d'atomes interstitiels et de défauts complexes. Le dommage radiatif a une distribution généralement écartée par rapport au profile des ions implantés, vu que la déposition maximale d'énergie se situe à une position différente de celle où les ions s'arrêtent. Le maximum de la distribution du dommage sera donc plus proche de la surface que celui de la distribution des ions. La sévérité du dommage dépend de la dose; puisque si chaque ion incident initie une cascade de collisions, la probabilité de superposition de ces cascades augmente avec la dose.

Après avoir subi les divers processus de neutralisation, les ions incidents peuvent, à la fin de leur parcours, interagir chimiquement, comme des atomes neutres ayant des énergies de quelques eV, avec les atomes de la cible. Cela est le domaine de la *chimie des atomes chauds (hot atom chemistry)*, nommée ainsi à cause de la condition de non-équilibre qui s'instaure, et à cause que l'atome "chaud" n'est pas en équilibre avec l'environnement qui l'entoure. Dans une telle situation, les considérations thermodynamiques ou cinétiques sur la formation des composés ne sont plus valables

et l'étude de la formation de tels composés constitue un domaine de recherche distinct [Rössler 1986].

La distribution des ions implantés ainsi que le dommage généré dans la matrice peuvent être estimés avec un programme de simulation dynamique: TRIM95 (TRansport of Ions in Matter, [Ziegler 1985]). Ce programme suit un grand nombre de propagations d'ions individuels dans la cible, dont les paramètres initiaux (position, énergie et direction initiales) sont fixés. Le calcul est basé sur un modèle de "collision binaire", c'est-à-dire que la propagation de chaque ion est déterminée par une séquence des collisions binaires avec les atomes de la cible. Chaque collision est considérée élastique et la perte d'énergie résulte du transfert de la quantité de mouvement de l'ion vers l'atome de la cible. L'ion incident pénètre dans le nuage des électrons orbitaux, qui entoure le noyau chargé positivement, et subit une répulsion coulombienne croissante, qui défléchit le trajet de l'ion. Dans l'analyse du processus de collision élastique le choix du potentiel répulsif est d'importance fondamentale. Le programme utilise un potentiel basé sur le modèle atomique de Thomas-Fermi. Entre deux collisions le parcours est considéré libre et droit. La perte d'énergie est due aux interactions inélastiques avec les électrons libres ou liés présents dans la matrice, qui peuvent être excités à des niveaux supérieurs ou même extraits.

Le programme de simulation est disponible sur le Web (<http://www.research.ibm.com/ionbeams/>), il est régulièrement comparé aux résultats expérimentaux et corrigé pour réduire les écarts.

4.3.2 Fabrication d'un guide d'ondes d'As₂S₃ dopé au néodyme par implantation ionique

L'expérience est décrite dans la référence [Meneghini 1998a]. L'implanteur utilisé est un accélérateur de 150 kV. Pour les raisons déjà exposées le dopant choisi est le néodyme. Le néodyme est un élément lourd, ayant une masse de 141 uma, ce qui exige une haute énergie pour l'introduire en profondeur dans le verre. Nous sommes limités à des énergies de 100 keV (ou 200 keV, en travaillant avec un faisceau doublement chargé). Les profondeurs de pénétration du néodyme à 100 et 200 keV dans l'As₂S₃, calculées par le programme de simulation dynamique TRIM95, sont respectivement 42 et 71 nm, tandis que les demi-largeurs à mi-hauteur de la distribution sont de 15 et 26 nm. Il s'agit donc d'un dopage très superficiel, tandis que

nous voulons placer les dopants au centre de la couche guidante, qui a un épaisseur entre 1 et 2 μm . L'introduction des dopants directement dans la couche guidante (comme il est montré à la Figure 4.11) n'est pas possible dans une seule étape.

À priori on ne sait pas si les ions implantés dans le chalcogénure se trouveront dans la configuration $3+$, ou si le dommage induit par l'implantation peut de quelque façon empêcher la luminescence. Avant de procéder à la réalisation de la géométrie illustrée, nous allons donc planter le Nd dans l' As_2S_3 , matériau que nous avons en plus grande disponibilité que les verres As-S-Se, pour étudier la faisabilité de la méthode.

Le guide est fabriqué en trois étapes successives:

- évaporation de la première moitié de la couche guidante
- implantation ionique des ions actifs
- évaporation de la deuxième moitié de la couche

De cette façon les dopants seront disposés au centre de la couche guidante; cependant la question qui demeure ouverte est si l'épaisseur de la région implantée (~ 100 nm) est assez étendue pour générer un signal de luminescence détectable.

La fabrication du guide suit les étapes illustrées à la Figure 4.11. Une couche de 1 μm d' As_2S_3 est évaporée sur une gaufre de silicium $\langle 100 \rangle$ oxydé, à un taux de ~ 3 nm/s et une pression de base de $\sim 2 \times 10^{-7}$ Torr. Le trisulfure d'arsenic a été acheté de Amorphous Materials [Amorphous 1999] et la composition nominale n'a pas été vérifiée. L'échantillon est par la suite implantée avec des ions Nd $^{3+}$ à 100 keV, à une densité de courant moyenne de $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une dose de 4×10^{14} ions/ cm^2 .

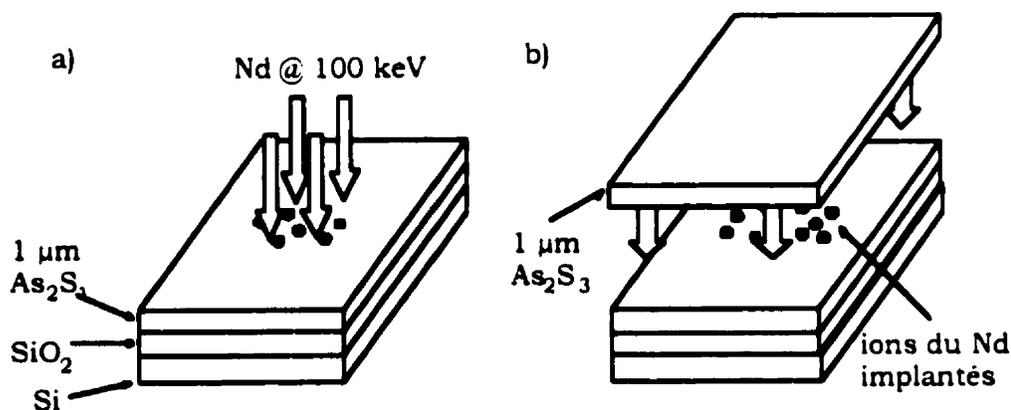


Figure 4.11: Schéma de la fabrication des guides d'ondes implantés: a) après le dépôt de la première couche, les dopants sont introduits par implantation ionique; b) un deuxième dépôt suit l'implantation.

Le parcours projeté de l'espèce implantée à cette énergie est 42 nm et l'écart-type 15 nm, calculés à l'aide de TRIM95, ce qui donne une densité atomique d'environ

1×10^{20} atomes/cm³ (-1200 ppm; (Nd₂S₃)_{0.04}.(As₂S₃)_{0.96}). Le profil des dopants et le ratio entre les concentrations des constituants de la matrice sont vérifiés par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) avec un faisceau d'He⁺ à 3 MeV d'énergie, provenant d'un accélérateur Van de Graaff de 7 MV au Département de physique de l'Université Laval. Cette technique fournit un profil des éléments présents dans l'échantillon en mesurant la distribution d'énergie des ions d'hélium rétro-diffusés. Ces derniers pénètrent la cible jusqu'à ce qu'ils subissent une collision élastique à grand angle avec un atome de la matrice. Pendant la pénétration, ils perdent leur énergie par excitation et ionisation lors des collisions inélastiques avec les électrons de la cible et cette perte d'énergie dépend de leur vitesse. Quand ils heurtent un atome il y a un transfert d'énergie, qui dépend strictement des masses des deux corps impliqués et de l'énergie avant la collision (interaction coulombienne). En connaissant la masse et l'énergie initiale du faisceau incident et en mesurant l'énergie à la sortie, il est possible de déduire les éléments présents dans la cible ainsi que leur concentration de façon absolue, c'est à dire sans devoir utiliser des standards. Dans notre expérience, le faisceau d'He⁺ frappe la cible en incidence normale et le détecteur est positionné à 170° par rapport à la direction du faisceau incident. La Figure 4.12 montre le rendement des ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie. Les pics plats qui correspondent à l'arsenic et au soufre dans de la matrice sont clairement distingués.

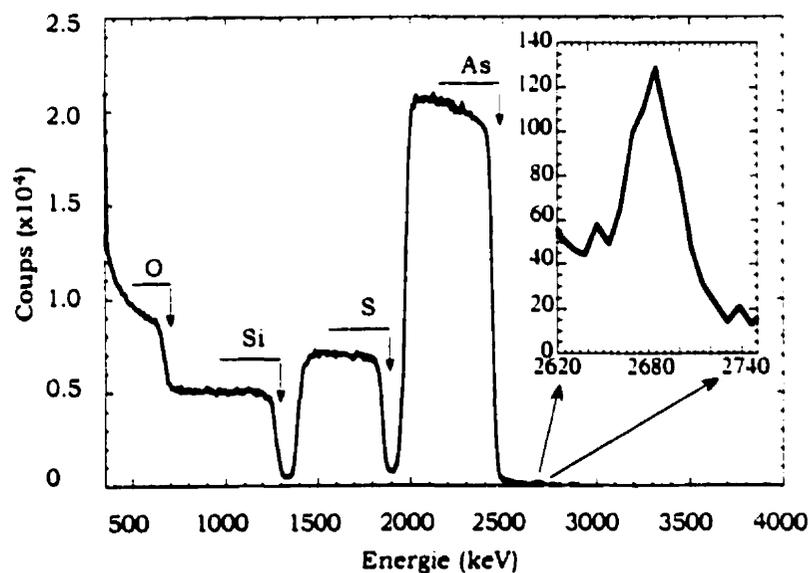


Figure 4.12: Spectre RBS d'une couche d'As₂S₃ de 1 µm d'épaisseur, déposée sur une gaufre de silicium oxydé, implantée avec 4×10^{14} ions/cm² à 100 keV. Le pic correspondant au Nd est montré dans le médaillon.

Les nombres de coups relatifs des pics de l'arsenic et du soufre peuvent être utilisés pour contrôler le ratio entre les deux concentrations, selon la relation suivante:

$$\frac{N_S}{N_{As}} = \frac{H_S \Delta E_S}{H_{As} \Delta E_{As}} \left(\frac{Z_{As}}{Z_S} \right)^2 \cong 1.43 \quad 4.2$$

où N_i et Z_i sont la concentration et le nombre atomique de l'élément i , tandis que H_i et ΔE_i sont respectivement l'ordonnée et la largeur en énergie du pic correspondant à l'élément i . On observe encore que l'évaporation cause une légère perte de soufre de l'ordre de -5%, (en comparant la valeur 1.43 avec le ratio nominal $N_S/N_{As}=1.5$), comparable avec celle déjà remarquée dans l'analyse XPS (Chapitre 3). Le pic du Nd n'est pas bien résolu à cause du profil étroit des dopants et de la résolution en profondeur limitée dans l'analyse avec un faisceau d'He⁺ à 3 MeV d'énergie. L'énergie des ions d'hélium rétrodiffusés a été calculée en tenant compte de la perte inélastique (principalement électronique) des ions pendant leur pénétration dans le milieu, ainsi que du transfert d'énergie pendant les collisions avec les différents éléments. Les positions des pics du néodyme et des autres éléments peuvent donc être calculées et comparées avec celles mesurées. Les résultats obtenus avec TRIM95 sont en accord avec les profils RBS, confirmant ainsi que les ions implantés sont bien à la profondeur prédite par le programme de simulation.

Après l'analyse, l'échantillon a été recuit (pendant 2 heures à 150°C) pour réduire le dommage dû à l'implantation, pour améliorer la qualité de la surface avant le deuxième dépôt et, éventuellement, pour savoir si le recuit pouvait induire une migration des ions de néodyme, et cela dans le but d'augmenter la largeur de la région dopée. Une deuxième analyse RBS a suivi le recuit, pour vérifier si le néodyme avait migré. Il n'y a pas eu de déplacement du néodyme détectable, mais il faut se rappeler que le déplacement minimum que l'on peut résoudre est - 15 nm.

La préparation du guide comprend maintenant le dépôt de la deuxième couche de verre (comme déjà anticipé à la Figure 4.11), pour confiner le dopant au centre de la couche guidante. Une deuxième couche de 1 µm d'As₂S₃ est évaporé sur la couche implantée, les conditions d'évaporation étant les mêmes que pour la première. Par la suite, les facettes d'entrée et sortie sont clivées, pour augmenter l'efficacité de couplage et le guide résultant a -5 mm de longueur.

4.3.3 Mesures de luminescence et efficacité de la pompe en guide

Pour exciter la luminescence du Nd³⁺, le guide est pompé à -815 nm (qui représente la transition à l'excitation entre le niveau fondamental ⁴I_{9/2} et les niveaux ⁴F_{5/2}+²H_{9/2}),

avec un laser Ti:Saphir cw accordable. Le montage expérimental est illustré à la Figure 4.13.

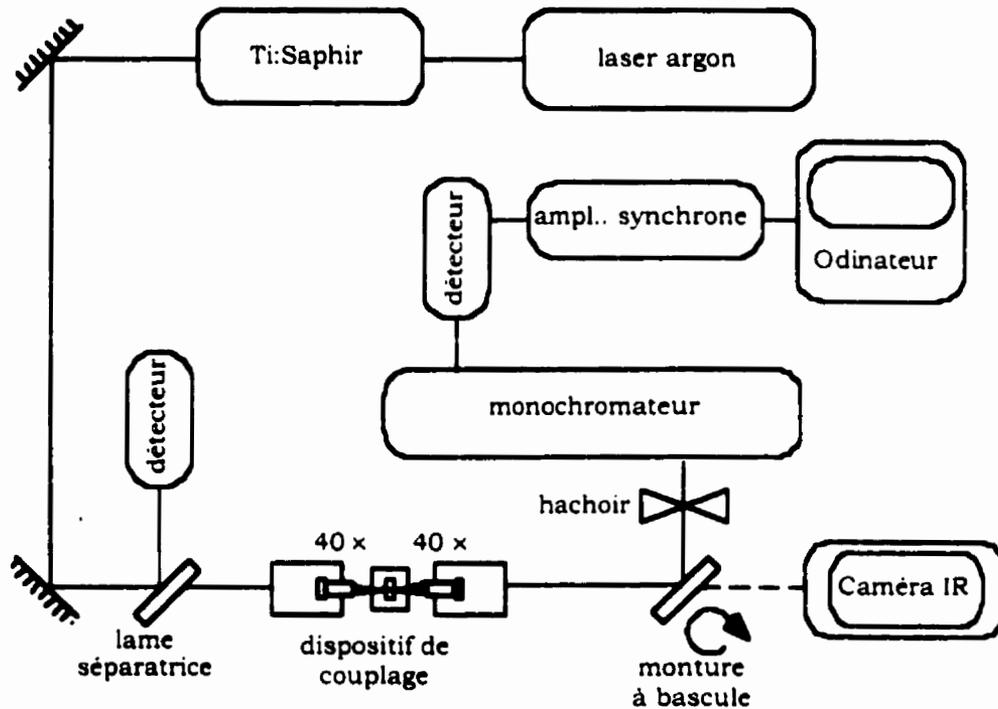


Figure 4.13: Schéma expérimental utilisé pour les mesures de luminescence.

Le faisceau est couplé par le bout du guide d'ondes, en utilisant un objectif de microscope 40x. La lumière sortante, collectée avec un autre objectif de microscope, est dirigée dans un monochromateur, pour sélectionner la fenêtre de la luminescence. Le signal est détecté par une photodiode InGaAs branchée à un amplificateur synchrone. La puissance de la pompe est ~ 60 mW et les pertes de couplage sont estimées environ à 7-8 dB. Les pertes de couplage sont calculées à partir de la puissance détectée à la sortie du guide. La mesure de la transmission de l'objectif de sortie et le calcul des réflexions de Fresnel permettent d'évaluer la puissance dans le guide (en considérant que toute la lumière est collectée par l'objectif de sortie). La connaissance des pertes de propagation (~ 1 dB/cm) permet le calcul de la puissance couplée et donc des pertes de couplage. Le couplage dans le guide est réalisé en focalisant le faisceau, à l'aide d'un objectif de microscope, sur la facette latérale du guide. La qualité de cette dernière est donc un paramètre très critique pour l'efficacité de couplage. Les couches minces de verre chalcogénure sont déposées sur un substrat de silicium oxydé. Le guide est donc coupé en clivant selon une direction cristalline du silicium. De cette façon, le clivage peut se propager le long cette direction. Cependant, la présence de la couche de silice ($2 \mu\text{m}$) et du verre chalcogénure, tous les deux amorphes, rend difficile la propagation du clivage. La qualité de la facette dépend donc de la réussite du clivage et n'est pas uniforme sur

toute la longueur. Les pertes de couplage dépendent en conséquence de la position sur le guide où la lumière est injectée.

Le maximum du pic de luminescence centré à 1083 nm est mesuré en fonction de la longueur d'onde de la pompe et visualisé dans la Figure 4.14. Le maximum en intensité se produit pour une longueur d'onde de la pompe de 818 nm, en plein accord avec le résultat déjà obtenu avec les échantillons massifs. Le pic de luminescence illustré dans la Figure 4.15 est obtenu en pompant à 818 nm. Il est important de noter que la longueur d'interaction entre le mode de la pompe et les ions Nd^{3+} est ~ 5 mm et que l'épaisseur de la couche dopée est seulement ~ 30 nm. Même si le recouvrement entre le mode de la pompe et la région dopée n'est pas optimisé, et même si le guide a un caractère multimodal, nous arrivons à détecter de la luminescence. Il est donc raisonnable de supposer qu'en augmentant l'épaisseur de la couche dopée, avec une implantation à plus haute énergie, l'efficacité de luminescence pourrait augmenter considérablement. Le pic d'émission est plutôt asymétrique, avec plusieurs épaules sur le côté des plus grandes longueurs d'onde.

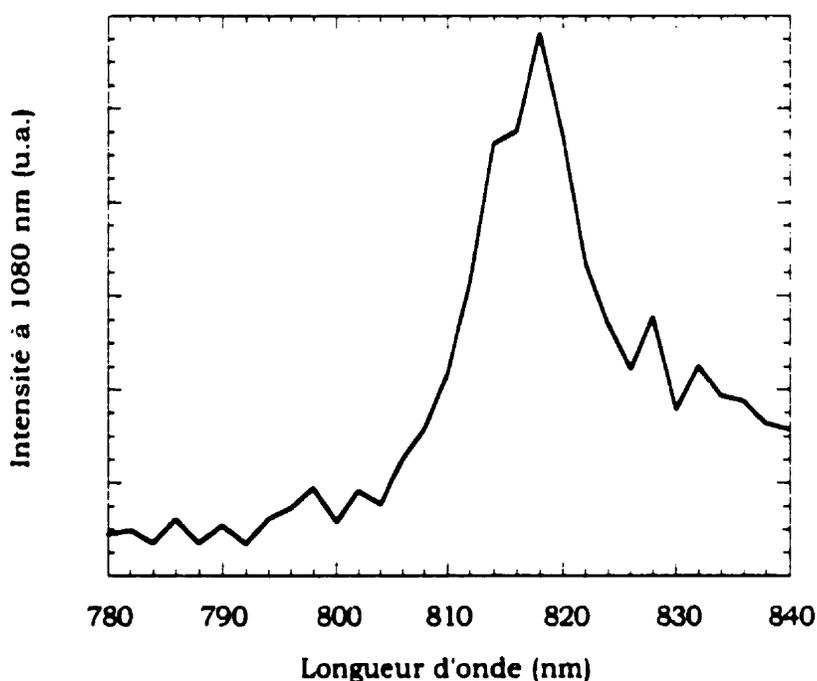


Figure 4.14: Intensité du pic de luminescence du Nd^{3+} à 1080 nm en fonction de la longueur d'onde de la pompe.

Un lissage donné par la somme de quatre courbes lorentziennes, centrés respectivement à 1082, 1089, 1094 et 1105 nm, reproduit très bien le spectre. Il n'est pas possible d'obtenir un meilleur accord avec un lissage obtenu avec quatre ou même cinq courbes de forme gaussienne.

On rappelle que généralement une forme lorentzienne correspond à une transition élargie de façon homogène, tandis qu'une gaussienne est associée à un élargissement inhomogène, même s'il y a des exceptions à cette classification. Les transitions en question sont entre le niveau ${}^4F_{3/2}$ (qui est en réalité constitué de deux niveaux distincts mais rapprochés) et le niveau ${}^4I_{11/2}$ (qui est un groupe de six niveaux). La bande de luminescence est donc constituée de plusieurs raies, mais les transitions dominantes sont au nombre de quatre [Siegman 1986]. Le ratio entre les élargissements homogènes et inhomogènes pour le néodyme dans les verres n'est pas entièrement compris [Siegman 1986], et peut varier considérablement selon la composition du milieu hôte. Cependant des élargissements homogènes pour les transitions des terres rares dans les verres ont déjà été observés [Adams 1989]. Un tel comportement a été expliqué en considérant que le grand nombre de transitions Stark entre deux niveaux dans une bande ont la tendance à se superposer et à créer un quasi-continuum élargi de façon homogène [France 1991]. Dans une transition ayant un élargissement homogène, une longueur d'onde de pompe donnée interagit avec tous les ions avec la même probabilité [Miniscalco 1993], qui donne lieu à une plus grande efficacité pour des lasers et des amplificateurs optiques, lorsque comparée à des transitions pour lesquelles l'élargissement inhomogène est dominant.

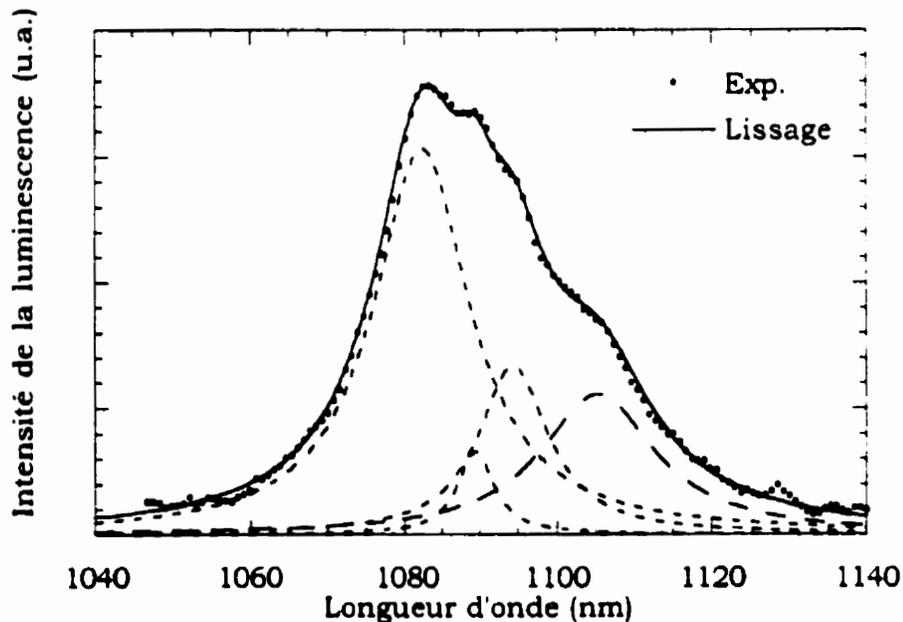


Figure 4.15: Spectre de luminescence obtenu dans un guide d' As_2S_3 implanté avec du Nd en pompant à 818 nm. Le lissage (ligne continue) du spectre expérimental (points) est obtenu avec la somme des quatre courbes lorentziennes pointillées (centrées respectivement à 1082, 1089, 1094 et 1105 nm).

Le lissage obtenu avec des courbes lorentziennes suggère que la transition observée pourrait avoir un élargissement principalement homogène. Cependant il est nécessaire d'en faire une étude spécifique, avec des mesures spectroscopiques à basse température, pour clarifier la situation, à cause aussi des implications sur l'amplification. Une telle étude spectroscopique par contre n'est pas dans nos priorités pour l'instant.

La configuration en guide d'ondes facilite la mesure du temps de vie de la luminescence, par rapport aux échantillons en forme massive. Malheureusement, le guide a été involontairement détruit avant que l'expérience ne puisse être réalisée.

4.4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons discuté des propriétés des verres chalcogénures comme milieux hôtes pour les terres rares. Pour obtenir une amplification à $1.3 \mu\text{m}$ le dopant à envisager est le praséodyme, qui souffre de pertes par transitions non-radiatives. Un tel inconvénient est limité en utilisant un milieu à faible énergie de phonon, qui permet d'augmenter l'efficacité quantique radiative. Les verres de sulfures d'arsenic répondent à cette exigence et permettent en même temps de fabriquer des fibres thermiquement stables, à faibles pertes d'atténuation et d'excellente transparence. L'inconvénient majeur réside dans la faible solubilité des terres rares dans ces matériaux. Les verres à base d'arsenic et de soufre sont aussi caractérisés par un indice de réfraction non linéaire supérieur à celui des verres silicates et fluorures (par deux et trois ordres de grandeur respectivement). Cette propriété peut être exploitée pour fabriquer un commutateur optique. D'où l'intérêt à considérer une configuration de guide d'ondes, dans laquelle le gain et la commutation optiques puissent être combinés dans un même dispositif. Dans cette perspective, nous proposons une configuration de guide d'ondes dopé par implantation ionique. Cette technique permet d'introduire des dopants dans une matrice, indépendamment de leur solubilité. Par contre la faisabilité d'une telle procédure dans les verres chalcogénures n'avait pas encore été étudiée: à priori on ne sait pas si les ions terres rares implantés vont se trouver dans l'état excité $3+$, ou si des phénomènes d'agrégation, qui empêchent la luminescence, auront lieu. La vérification expérimentale du fait que l'implantation ionique est une méthode applicable a été faite en étudiant la luminescence du néodyme. Les résultats obtenus démontrent que le néodyme

implanté est aussi présent dans l'état $3+$ et il donne lieu à la luminescence. Cette étude a mis en évidence pour la première fois le fait que le néodyme implanté dans les chalcogénures peut donner lieu à une émission lumineuse. Une telle observation est d'importance fondamentale, car elle nous permet de surmonter les limitations de la faible solubilité des terres rares dans les chalcogénures. De plus, nous avons vu que les terres rares n'évaporent pas avec les constituants de la matrice (arsenic et soufre dans notre cas), fait qui suggère encore l'implantation ionique comme technique de dopage à préconiser. La suite des travaux présentés est donc l'implantation des terres rares (Pr, Er, etc.) directement dans des guides. Des problèmes techniques ont empêché, dans le cadre de ce travail de thèse, de poursuivre ces expériences, cependant le filon de recherche est présentement continué dans le groupe [Fick 1999].

4.5 Références du chapitre

- [Amorphous 1999] Amorphous Materials Inc., "Arsenic trisulfide data sheet" <http://www.amorphousmaterials.com/As-S.htm>, 1999.
- [Atkins 1989] C. G. Atkins, J. F. Massicott, J. R. Armitage, R. Wyatt, B. J. Ainslie, and S. P. Craig-Ryan, "High gain, broad spectral bandwidth erbium doped fibre amplifiers pumped near $1.5 \mu\text{m}$ ", *Electron. Lett.*, vol. 25, pp. 910-911, 1989.
- [Belykh 1997a] A. Belykh, L. Glebov, C. Lerminiaux, S. Lunter, M. Mikhailov, A. Plyukhin, M. Prassas, and A. Przhevuskii, "Spectral and luminescence properties of neodymium in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213&214, pp. 238-244, 1997.
- [Desurvire 1994] E. Desurvire, *Erbium-doped fiber amplifiers*, New York, John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [Favennec 1993] P. N. Favennec, *L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique*, Paris, 1993.
- [Felty 1967] E. J. Felty, G. Lucovsky, and M. B. Myers, "Optical properties of the mixed amorphous system $\text{As}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ", *Sol. State Comm.*, vol. 5, pp. 555-558, 1967.
- [Fick 1999] J. Fick, É. J. Knystautas, A. Villeneuve, and S. Roorda, "Luminescence from erbium ion implanted As_2S_3 planar waveguides", presented at CLEO'99, Baltimore, 1999, CWF54 .
- [France 1991] P. W. France, *Optical Fibre Lasers and Amplifiers*, 1st ed, Boca Raton, FL, USA, CRC Press Inc., 1991.
- [Heo 1995] J. Heo, "Optical characteristics of rare-earth-doped sulphide glasses", *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 14, pp. 1014-1016, 1995.
- [Kirchhof 1996] J. Kirchhof, J. Kobelke, M. Sheffler, and A. Schwuchow, "As-S based materials and fibres toward efficient $1.3\text{-}\mu\text{m}$ fibre amplification", *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 1220-1221, 1996.
- [Machewirth 1997] D. P. Machewirth, K. Wei, V. Krasteva, R. Datta, E. Snitzer, and G. H. S. Jr., "Optical characterization of Pr^{3+} and Dy^{3+} doped chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213&214, pp. 295-303, 1997.

- [Meneghini 1998a] C. Meneghini, J. F. Viens, A. Villeneuve, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, and K. A. Richardson, "Luminescence from neodymium-ion-implanted As_2S_3 waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 1305-1308, 1998.
- [Meneghini 1998c] C. Meneghini, K. L. Foulgoc, E. J. Knystautas, A. Villeneuve, T. Cardinal, and K. Richardson, "Ion implantation: an efficient method for doping or fabricating channel chalcogenide glass waveguides", presented at Material Modification by Ion Irradiation, Québec, Canada, 1998, 146-153.
- [Miniscalco 1993] W. J. Miniscalco, "Optical and Electronics Properties of Rare Earths Ions in Glasses", in "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers", M. J. F. Digonnet, Ed. New York, Marcel Dekker Inc., 1993.
- [Moulder 1992] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobal, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie (USA), 1992.
- [Ohushi 1991] Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Nishi, and S. Tahahashi, "A high-gain, high output saturation power Pr^{3+} -doped fluoride fiber amplifier operating at $1.3 \mu m$ ", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 3, pp. 715-717, 1991.
- [Ohushi 1994] Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, and S. Sudo, "Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulphide fiber for $1.3 \mu m$ fiber amplifiers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 13-15, 1994.
- [Rössler 1986] K. Rössler, "Chemical modification of insulators by ion implantation, fundamental mechanism and astrophysical implication", *Rad. Eff.*, vol. 99, pp. 21-70, 1986.
- [Sanghera 1996b] J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, P. C. Pureza, R. E. Miklos, F. H. Kung, and I. D. Aggarwal, "Fabrication of long lengths of low-loss IR transmitting $As_{40}S_{(60-x)}Se_x$ glass fibers", *J. Lightwave Technol.*, vol. 14, pp. 743-748, 1996.
- [Siegman 1986] A. E. Siegman, *Lasers*, Mill Valley, CA, University Science, 1986.
- [Snoeks 1996] E. Snoeks, P. G. Kik, and A. Polman, "Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses", *Opt. Mat.*, vol. 5, pp. 159-167, 1996.
- [Viana 1997] B. Viana, M. Palazzi, and O. LeFol, "Optical characterization of Nd^{3+} doped sulphide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 215, pp. 96-102, 1997.
- [Wang 1994a] J. S. Wang, D. P. Machewirth, F. Wu, and E. Snitzer, "Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser", *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 1448-1449, 1994.
- [Wang 1994b] J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices", *Opt. Mater.*, vol. 3, pp. 187-203, 1994.
- [Wang 1994c] J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer, J. L. Jackel, V. I. d. Dilva, and Y. Silberberg, "1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite glass due to ultrasonic treatment", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 178, pp. 109-113, 1994.
- [Wei 1995] K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, and J. G. H. Sigel, " Pr^{3+} -doped Ge-Ga-S glasses for $1.3 \mu m$ optical fiber amplifiers", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 182, pp. 257-261, 1995.
- [Wei 1994] K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, and G. H. Sigel Jr, "Spectroscopy of Dy^{3+} in Ge-Ga-S glass and its suitability for $1.3 \mu m$ fiber-optical amplifier applications", *Opt. Lett.*, vol. 19, pp. 904-906, 1994.
- [Wyatt 1989] R. Wyatt, "Spectroscopy of Rare Earth Doped Fibres", presented at Fiber Sources and Amplifiers, 1989, 54-64.
- [Ziegler 1985] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping range of ions in solids*, Pergamon, N.Y., 1985.

Chapitre 5:

Photosensibilité des verres chalcogénures

Les effets photoinduits dans les verres chalcogénures font l'objet d'études depuis plusieurs années et un certain nombre d'articles de revue existent à ce sujet [Fritzsche 1995; Frumar 1997; Pfeuffer 1991; Tanaka 1980]. Les phénomènes photoinduits sont généralement classifiés comme irréversibles, si les modifications sont permanentes, et réversibles si un recuit à une température légèrement au-dessous de la température de transition vitreuse peut les effacer [Tanaka 1980; Zarzycka 1991a]. Les modifications irréversibles se produisent typiquement dans les couches minces déposées par évaporation, qui ne sont pas recuites. Après la déposition, la structure de la couche mince est différente en comparaison avec le verre massif: des liaisons non-stœchiométriques et des espaces vides sont présents. Sur une telle structure non-relaxée, la photoexposition a des effets plus importants par rapport à ceux qui peuvent être produits sur un verre massif (ou une couche recuite), ayant une structure stœchiométrique. Dans ce dernier cas, les effets photoinduits sont plus faibles et réversibles. La discussion sur les effets photoinduits doit donc nécessairement distinguer les effets réversibles des effets irréversibles, car ils sont différents du point de vue soit microscopique que des propriétés macroscopiques. Par exemple dans l' As_2S_3 amorphe, dans le cas des transformations réversibles, il y a une

expansion du volume, tandis que lors de celles irréversibles il y a une compression [Elliott 1986]. Cependant, du point de vue des propriétés optiques, les deux présentent un déplacement du seuil d'absorption vers le rouge, c'est-à-dire un photonoircissement ("*photodarkening*"). Les processus réversibles et irréversibles ne correspondent pas aux mêmes modifications structurales, qui peuvent être étudiées par des analyses en spectroscopie infrarouge et EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Par la suite, seront discutés les effets photoinduits dans le trisulfure d'arsenic, qui est le matériau utilisé dans ces expériences. En particulier, nous étudions la possibilité de modifier l'indice de réfraction de l' As_2S_3 en profondeur, par photoexposition. Une telle propriété est d'importance capitale pour différentes applications: l'écriture des réseaux dans le coeur d'une fibre optique, dans un matériau massif (pour les mémoires optiques) ou pour photoinduire l'auto-écriture d'un guide canal, tel qu'il sera discuté dans le chapitre suivant.

5.1. Aperçu sur la photosensibilité de l' As_2S_3 par absorption à un photon

5.1.1. Effets photoinduits irréversibles

Les modifications photoinduites irréversibles sont produites sur des couches évaporées et non recuites. Elles se manifestent avec un photonoircissement et une réduction du volume. Tel que déjà illustré dans le chapitre 3, une couche mince évaporée contient des espèces moléculaires non stœchiométriques, induites par l'évaporation, ainsi que des espaces vides. Les changements irréversibles causent la rupture des espèces moléculaires non stœchiométriques ainsi que la compression des espaces vides, d'où la réduction volumique [Elliott 1986].

Les effets irréversibles, photoinduits par illumination avec des photons ayant une énergie comparable à la bande interdite (~ 2.4 eV), consistent principalement en la rupture des liaisons As-As, suivie par la création, assistée par les phonons, des liens As-S [Shpotyuk 1994]. Le lien As-As est le plus faible, avec une énergie de liaison de 2.07 eV, tandis que les énergies de liaison entre As-S et S-S sont respectivement 2.48

et 2.69 eV [Nordman 1999]. La réaction photoinduite irréversible dans l' As_2S_3 amorphe peut être représentée par les réactions de polymérisation suivantes:



où les indices supérieurs désignent la charge électronique des atomes, tandis que les indices inférieurs représentent les nombres de coordination. Les photons d'énergie proche de celle de la bande interdite ($h\nu - E_g$) brisent les "fausses" (c.-à.-d. non stœchiométriques) liaisons As-As. L'électron de la liaison est gardé par un des deux atomes d'arsenic (As_2^-). Successivement des liaisons donneur-accepteur entre As_2^+ et S_2^0 se forment par médiation phononique. La réaction (5.1) est illustrée à la Figure 5.1.

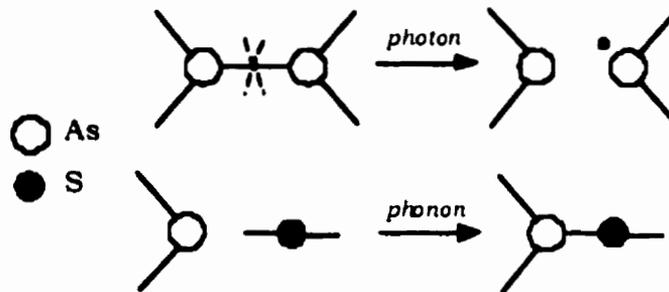


Figure 5.1: Représentation schématique de la réaction photoinduite irréversible dans l' As_2S_3 amorphe.

La réaction exprimée par la relation (5.1) est suivie par un déplacement des atomes, ce qui donne lieu à une densification de la structure non rigide initiale de la couche. Comme déjà mentionné précédemment (chapitre 3), une couche évaporée et non recuite contient des molécules à "cage" As_4S_4 , où sont présents les "faux" liens ("wrong bonds") As-As, des molécules pyramidales AsS_3 et des molécules linéaires S_2 . Ces unités moléculaires sont tenues ensemble par des faibles forces de Van der Waals. Les résultats de la réaction (5.1) sont des liaisons croisées ("cross linking") entre les molécules As_4S_4 et AsS_3 . En conséquence, la structure devient plus rigide, comme il est confirmé par l'augmentation de la densité et de la micro-dureté ainsi que par la diminution de l'épaisseur. Le nombre de liaisons hétéropolaires As-S, qui sont énergétiquement plus stables, augmente, tandis que celui de liaisons homopolaires As-As et S-S diminue. L'exposition à des longueurs d'onde proches de la bande interdite donne lieu à un déplacement du seuil d'absorption vers de plus basses énergies (vers le rouge, photonoircissement) pour l' As_2S_3 et vers de plus grandes énergies (vers le bleu, photoblanchissement) pour l' As_2Se_3 . Une modification de la courbe d'absorption implique une variation de l'indice de réfraction, propriété qui peut

être utilisée pour de nombreuses applications. Les effets irréversibles peuvent aussi arriver dans certains chalcogénures cristallins, comme dans l' As_4S_3 [Elliott 1986], contrairement aux effets réversibles.

5.1.2. Effets photoinduits réversibles

Les changements réversibles sont observés dans les couches minces recuites et dans les verres massifs. Entre les modifications photostructurales réversibles dans les chalcogénures amorphes, le photonoircissement, c'est à dire le déplacement vers le rouge du seuil d'absorption, a été étudié amplement. Le phénomène du photonoircissement réversible est illustré dans la Figure 5.2.

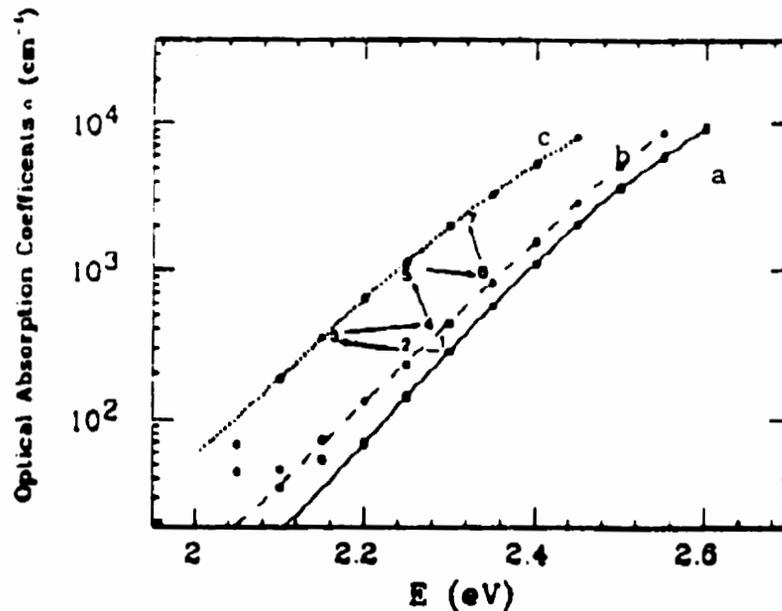


Figure 5.2: Seuils d'absorption pour une couche d' As_2S_3 amorphe fraîchement évaporée (a), après le recuit (b) et après l'exposition (c) [Yang 1987].

La courbe inférieure (ligne continue) est le seuil d'absorption d'une couche d' As_2S_3 amorphe, fraîchement évaporée. Un premier recuit d'une telle couche cause un déplacement irréversible du seuil vers des plus faibles énergies, tel qu'illustré par la ligne tiretée¹. Après le recuit, le photonoircissement réversible peut être induit dans

¹ Il est intéressant de remarquer que ce déplacement irréversible dû au recuit pour l' As_2Se_3 est beaucoup plus petit et dans la direction opposée (c'est-à-dire vers le bleu).

l' As_2S_3 et l' As_2Se_3 par illumination à une énergie proche de celle de la bande interdite, en donnant lieu à un déplacement du seuil, représenté par la courbe pointillée. Le retour à l'état original avant l'illumination est réalisé par un recuit à 180°C. Plusieurs cycles peuvent être répétés, avec un bon degré de reproductibilité.

L'origine microscopique du phénomène, malgré les nombreuses études sur le sujet, n'est pas complètement comprise. Les changements photostructuraux réversibles, produits par exposition à une énergie correspondante à la bande interdite, donnent lieu aussi à une augmentation du volume: $\Delta V/V = +0.6\%$ pour l' As_2S_3 et $+0.35\%$ pour l' As_2Se_3 [Elliott 1986]. L'augmentation du volume cause un éloignement atomique et donc un rétrécissement des bandes (qui à la limite, pour un atome isolé, deviennent des niveaux). Sur la base de cette observation, on s'attendrait à ce que la bande interdite augmente et donc le seuil d'absorption soit déplacé vers le bleu donnant lieu à un photoblanchissement, contrairement aux observations expérimentales. Plusieurs explications ont été proposées pour résoudre cette contradiction.

Elliott [Elliott 1986] a proposé un mécanisme général de scission des liaisons inter-moléculaires et intra-moléculaires, bien qu'il affirme que la rupture des liens inter-moléculaires (c. à d. des interactions Van der Waals) est le mécanisme dominant. L'illumination causerait la rupture de certaines de ces liaisons As-S, pour augmenter le nombre de liaisons homopolaires As-As. Cependant, selon un tel modèle, l'augmentation des liaisons homopolaires devrait être plus grande (autour de 7% pour l' As_2S_3) que celle observée ($\sim 1.5\text{-}2\%$) [Mikla 1996a].

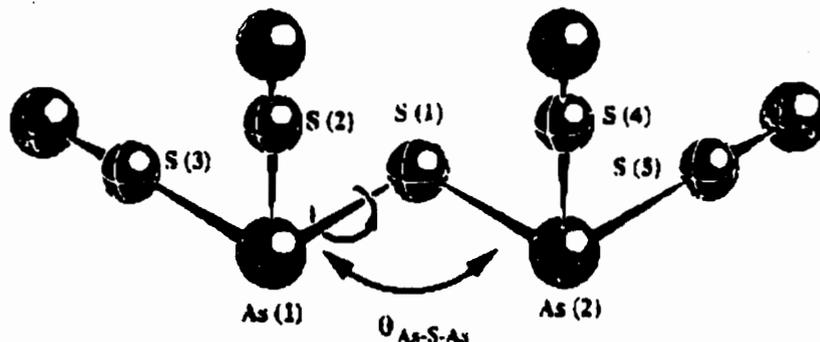


Figure 5.3: Liaison entre deux unités pyramidales AsS_3 , qui constituent la structure As_2S_3 . La pyramide I [$\text{As}(1)\text{-S}(1)\text{-S}(2)\text{-S}(3)$] et la pyramide II [$\text{As}(2)\text{-S}(1)\text{-S}(4)\text{-S}(5)$] sont liées par l'atome commun S(1). Les résultats EXAFS montrent que le photonoircissement est lié à une ouverture de l'angle de liaison $\theta_{\text{As-S-As}}$, tandis que la distance As-S reste constante. Ceci correspond à rotation illustrée de la pyramide I par rapport à la pyramide II, autour de l'axe défini par la liaison As-S [Pfeiffer 1991].

L'interprétation proposée par Elliott est probablement correcte, mais elle ne peut pas être la seule contribution. Pfeiffer et al. [Pfeiffer 1991] assument que le phénomène

dominant dans le photonoircissement réversible est la variation dans les corrélations à moyenne portée, où les pyramides faiblement liées As-S_3 bougent les unes par rapport aux autres. Il y aurait une augmentation de l'angle dans le lien chimique As-S-As et une rotation mutuelle entre les unités pyramidales AsS_3 , en gardant la distance radiale As-S constante, tel qu'illustré dans la Figure 5.3. Cette rotation serait aussi à l'origine des phénomènes de biréfringence induite par irradiation avec un faisceau polarisé [Fritzsche 1995]. Un des aspects fondamentaux de la nature structurale du photonoircissement réversible est que cet effet se produit seulement dans les matériaux désordonnés [Pfeffer 1991]: les énergies des photons requises pour induire du photonoircissement ne sont pas assez grandes pour produire des modifications dans la structure d'un cristal. Le désordre est attribué à la distorsion de l'angle dans la liaison avec l'atome chalcogène (As-S-As , dans le cas de As_2S_3), qui est celui affecté par la photoexposition. Parallèlement au désordre structural, la deuxième condition nécessaire pour avoir du photonoircissement est la présence d'un élément chalcogène (S, Se et Te). Le déplacement du seuil d'absorption est plus important en présence de soufre et décroît au fur et à mesure que le soufre est remplacé par le sélénium ou, encore plus, par le tellure. La raison d'un tel comportement n'est pas entièrement comprise; une interprétation fait appel à la réduction de la flexibilité de la structure dans la série $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$. En passant de As_2S_3 vers As_2Te_3 , la structure covalente, comprenant des interactions Van der Waals, est remplacé par un système ayant un caractère plus métallique, moins sensible aux effets de la photo-expansion.

Mikla [Mikla 1996a] suggère que l'illumination à une énergie proche de la bande interdite induit une excitation électronique, qui crée une paire électron-trou. Ces électrons et trous photogénérés sont initialement des états libres dans les bandes. Une partie de l'excès d'énergie des porteurs est transférée en chaleur. Les électrons et les trous sont rapidement piégés dans des états de défauts. Ces défauts créent des niveaux dans la bande interdite et modifient les propriétés physiques, c'est-à-dire optiques, diélectriques et électriques. Comme conséquence du piégeage, le réseau entourant les défauts est déformé. La relaxation locale successive stabilise les porteurs piégés, qui se trouvent dans des états métastables de minimum local du potentiel. La barrière de potentiel entourant le minimum retarde la transition vers l'état initial. Le recuit du matériau enlève les défauts et rétablit la situation initiale.

Tichy *et al.* [Tichy 1998] assument que le photonoircissement réversible est un processus à plusieurs facteurs. Le réarrangement des liens, c.-à.-d. les variations réversibles dans la densité de liaisons As-S et As-As , est probablement un des facteurs, mais pas le seul. Avec le réarrangement des liens le réseau est modifié, car la position locale des atomes varie. L'effet de ceci est que les angles de valence sont modifiés et des

états de défauts sont créés. Ces états de défauts réduisent la largeur de la bande interdite et sont responsables pour le photonoircissement.

5.1.3. Effets de l'illumination sur l'indice de réfraction

Indépendamment des différentes interprétations sur l'origine microscopique du photonoircissement réversible, nous sommes intéressés aux effets de l'illumination sur les propriétés optiques et notamment sur l'indice de réfraction.

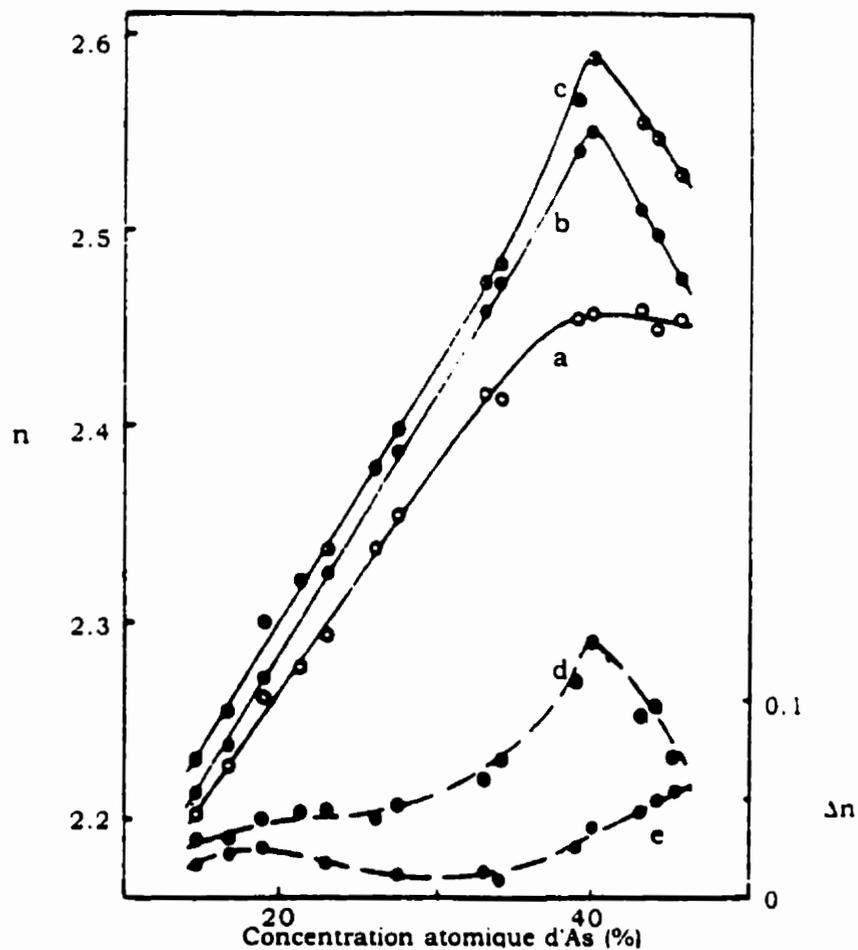


Figure 5.4: Échelle de gauche: indice de réfraction en fonction de la concentration d'As d'une couche d' As_xS_{100-x} (a) amorphe fraîchement évaporée, (b) recuite et (c) illuminée. Les courbes (d) et (e) représentent le Δn irréversible et réversible, sur l'échelle de droite. [Tanaka 1979]

Tanaka et Ohtsuka [Tanaka 1979] ont mesuré les variations de l'indice de réfraction réversibles, c'est-à-dire entre la couche recuite et la couche recuite et illuminée, et irréversibles à 633 nm pour les système As_xS_{100-x} , lorsque x varie entre 15 et 45. Malheureusement les conditions de l'exposition et de recuit ne sont pas spécifiées. Leurs résultats sont résumés à la Figure 5.4. La composition $As_{40}S_{60}$ est celle qui montre les plus grandes augmentations d'indice tant irréversible que réversible, les deux valeurs étant $\Delta n_{irr} \sim 0.13$ et $\Delta n_{rev} \sim 0.03$ respectivement.

Bertolotti *et al.* [Bertolotti 1991] ont mesuré la courbe de dispersion de l'indice de réfraction d'une couche d' As_2S_3 déposée et non recuite après 60 secondes d'exposition à 480 nm avec un laser Argon, à des puissances incidentes de 10 et 40 mW (étranglement du faisceau 0.6 μm). Les courbes ainsi obtenues sont montrées à la Figure 5.5. L'illumination à 488 nm cause une augmentation de l'indice sur tout l'intervalle spectral analysé (0.6-1 μm) et l'incrément dépend de la puissance incidente, tel que déjà observé pour la variation de volume photoinduite. À 633 nm les Δn_{irr} mesurés sont respectivement de 0.03 et 0.05 pour 10 et 40 mW de puissance incidente, en accord avec les résultats de Tanaka et Otsuka.

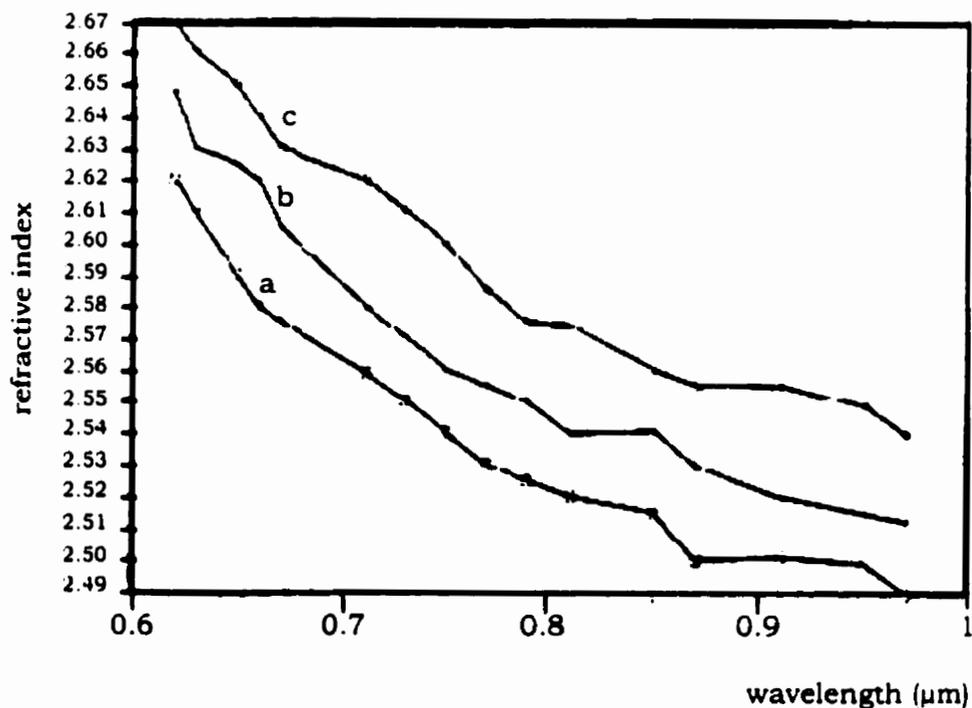


Figure 5.5: Courbes de dispersion de l'indice de réfraction: (a) couche d' As_2S_3 déposée; (b) après irradiation avec 10 mW pendant 60 secondes et (c) après irradiation avec 40 mW pendant 60 secondes (référence [Bertolotti 1991]).

5.2. Étude de la photosensibilité par absorption à deux photons dans l'As₂S₃

5.2.1. Écriture des réseaux

Les effets induits sur l'As₂S₃ par exposition laser à des longueurs d'onde proches de la bande interdite (~514 nm) sont connus et étudiés depuis longtemps [Elliott 1983; Elliott 1986; Tanaka 1980]. Plus récemment, le rôle de l'illumination au dessous de la bande interdite (~2.4 eV) a aussi été pris en considération par Tanaka et Hisakuni [Tanaka 1996]. Ils affirment que 2.0 eV (620 nm) est l'énergie de photon la plus faible qui est efficace pour donner lieu à des effets photoinduits dans l'As₂S₃. Pour déterminer quelles processus photoinduits peuvent être excités par des photons d'énergie inférieure à la bande interdite, ils écartent la possibilité des processus par absorption à deux photons, car ils n'observent pas d'effets induits par exposition à des énergie au dessous de 2.0 eV. Des chercheurs russes [Babinets 1988] ont étudié l'absorption non linéaire des impulsions de 25 ns de durée et 1.78 eV (696 nm) d'énergie dans l'As₂S₃ amorphe. Ils observent que l'absorption non linéaire dans des couches d'épaisseur entre 0.1 et 7 µm apparaît pour des intensités d'impulsion supérieures à 1 MW/cm². Les auteurs relient l'absorption non linéaire à des processus d'absorption à deux photons ou d'absorption à deux étapes. Cependant, à 696 nm l'absorption linéaire de l'As₂S₃ est estimée ~0.11 cm⁻¹ et ils suggèrent que la possibilité des mécanismes d'absorption à deux photons est discutable. De plus, ils observent que l'absorption non linéaire des impulsions laser, ayant une énergie inférieure à la bande interdite, dépend de la coordination locale des atomes. Une transition à deux étapes, plutôt qu'à deux photons, s'avère, selon eux, plus plausible.

La possibilité de modifier l'indice de réfraction par photoexposition permet d'écrire des réseaux par interférence, comme il a été fait en utilisant un laser Argon à 514 nm [Ramachandran 1996], à 488 nm [Andriesh 1991; Bertolotti 1991; Galstyan 1997] et en combinant deux longueurs d'onde différents, 514 et 633 nm [Ozolos 1998].

Nous sommes intéressés à étudier la possibilité de produire des effets photoinduits dans l'As₂S₃ par irradiation avec des photons qui ont une profondeur de pénétration assez longue (quelques cm) [Meneghini 1998b]. À 800 nm l'absorption linéaire est faible (inférieure à 10⁻¹ cm⁻¹) et la profondeur de pénétration atteint plusieurs centimètres (>10 cm). De plus, dans d'autres semiconducteurs, comme l'arséniure de gallium, le maximum de l'absorption à deux photons est situé environ à 70% de la longueur d'onde correspondant à la moitié de la bande interdite [Sheik-Bahae 1990a]. Pour ces

raisons, nous avons choisi une longueur d'onde autour de 800 nm. Dans cette région spectrale, on s'attend à ce que les éventuels effets photoinduits soient produits par absorption à deux photons et dépendent donc du carré de l'intensité crête. La méthode la plus simple pour étudier la photosensibilité de l' As_2S_3 à une longueur d'onde de 800 nm est de faire interférer deux faisceaux sur une couche mince et d'observer si un réseau se forme. Étant donné la dépendance des effets par absorption à deux photons avec l'intensité crête au carré, l'expérience est réalisée avec des faisceaux pulsés. Une durée d'impulsion de quelques picosecondes est préférée à des impulsions ayant une durée d'environ 100 femtosecondes, pour faciliter la superposition temporelle des deux faisceaux. L'échantillon est une couche mince de As_2S_3 de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, déposée sur une lame de verre de microscope et non recuite. Le montage de l'expérience est illustré à la Figure 5.6.

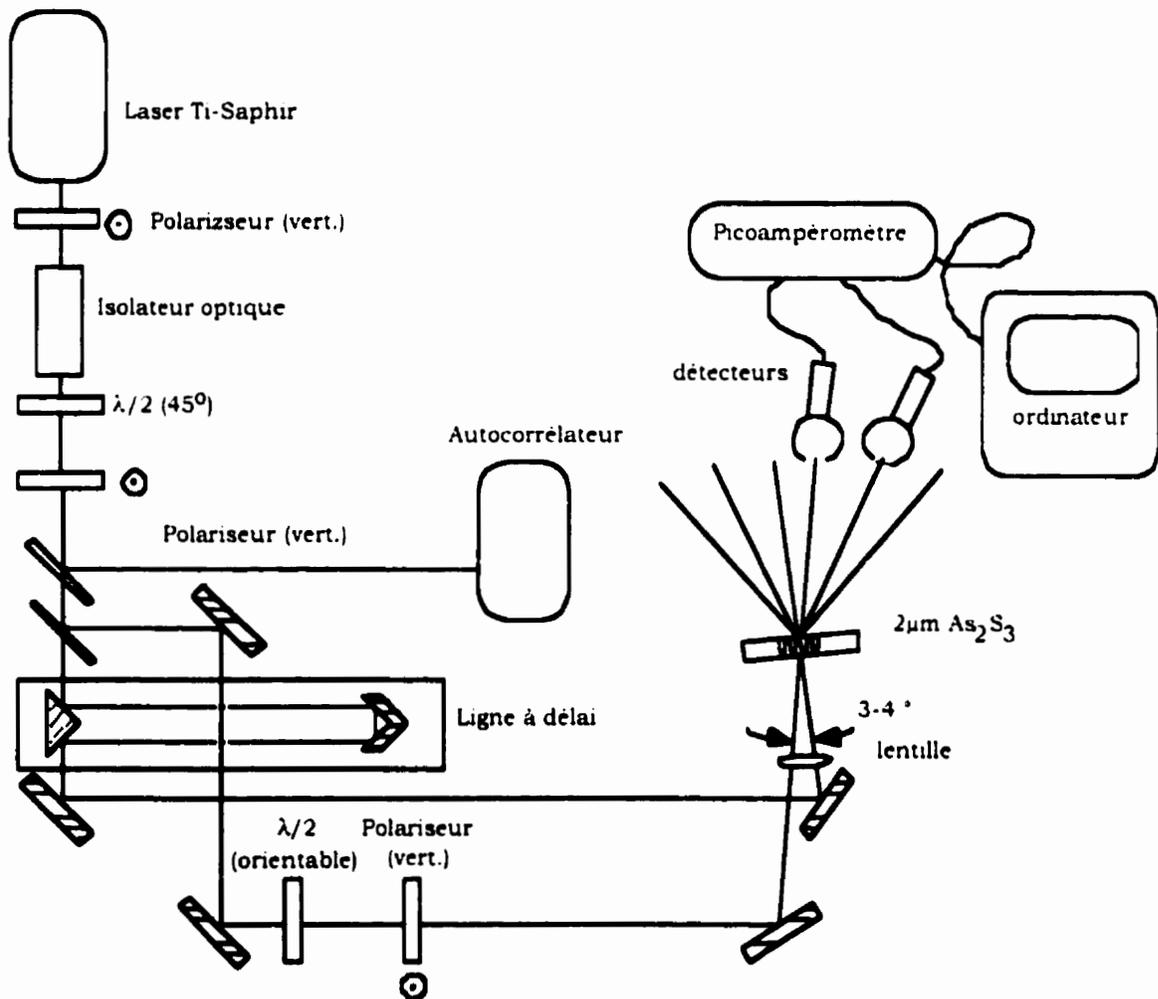


Figure 5.6: Montage expérimental pour l'écriture de réseaux: les faisceaux sont pulsés et une ligne à délai permet la synchronisation des impulsions sur la couche mince.

La source est un laser Ti:Saphir en auto-synchronisation modale, produisant des impulsions ayant $T_0 \sim 1$ ps (qui dans l'aire correspond à ~ 600 μm de longueur), à 800 nm de longueur d'onde, polarisés verticalement, avec un taux de répétition de 82 MHz. La présence d'un isolateur, à la sortie du laser, réduit l'instabilité du laser, induite par les rétroactions. Une petite fraction du faisceau est dirigée dans un autocorrélateur avec un cristal de LiIO_3 , pour vérifier la stabilité de l'auto-synchronisation modale du laser pendant l'expérience. Le faisceau est séparé en deux bras ayant chacun ~ 46 et 54 % de la puissance totale. Une ligne à délai permet de synchroniser les deux impulsions sur la couche mince. Puisque les faisceaux arrivent non parallèlement sur la couche, on ne peut pas utiliser l'autocorrélateur pour mesurer le retard entre les deux et les superposer sur la couche mince, en ajustant la ligne à délai. Les deux faisceaux sont donc dirigés sur un écran et l'image agrandie de leur interférence est observée avec une caméra infrarouge. La ligne à délai est donc déplacée avec un moteur contrôlé par l'ordinateur. Pendant ce déplacement, les franges d'interférence sont observées, dans le but d'établir la position de la ligne à délai correspondante à la superposition temporelle des impulsions, ce qui donne le plus grand contraste d'interférence. Cependant, les franges d'interférence ne sont pas clairement visibles et la méthode pour synchroniser les signaux est très approximative.

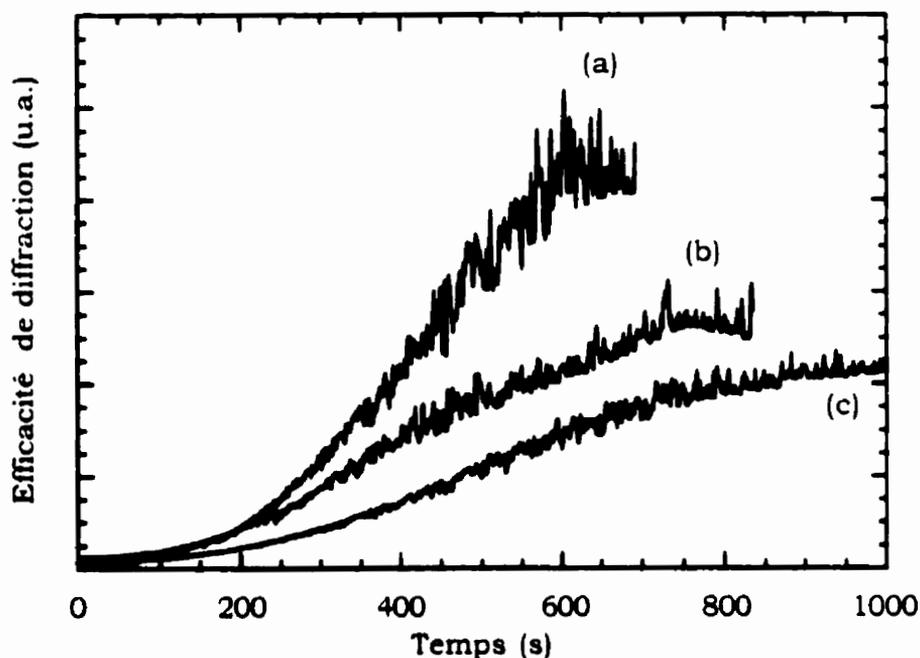


Figure 5.7: Ratio entre l'ordre de diffraction un et zéro en fonction du temps. Les puissances moyennes incidentes des faisceaux interférant sont respectivement: (a) $\langle P_1 \rangle = 710$ mW, $\langle P_2 \rangle = 820$ mW; (b) $\langle P_1 \rangle = 700$ mW, $\langle P_2 \rangle = 800$ mW; (c) $\langle P_1 \rangle = 525$ mW, $\langle P_2 \rangle = 652$ mW.

Nous avons donc une incertitude importante sur le degré de superposition entre les impulsions. Une lentille biconvexe, de 15 mm de longueur focale, est placée devant l'échantillon pour focaliser les faisceaux et donc augmenter les intensités. Le diamètre de la tache obtenue est $\sim 500 \mu\text{m}$. Deux détecteurs au Si sont positionnés derrière l'échantillon pour mesurer les puissances des ordres de diffraction zéro et un. Les détecteurs sont branchés à un picoampèromètre, lequel est connecté à l'ordinateur. La formation du réseau est révélée par l'augmentation de l'intensité du premier ordre de diffraction, après quelques minutes d'exposition. La Figure 5.7 illustre le rapport entre le signal du premier ordre de diffraction et celui de l'ordre zéro en fonction du temps, pour trois différents couples des puissances incidentes. Les trois courbes montrent le même comportement: elles atteignent le maximum après quelques minutes. Pour les plus grandes puissances incidentes, le maximum est atteint plus tôt. Nous observons que les résultats de l'expérience sont extrêmement sensibles aux conditions d'alignement. Après l'écriture d'un réseau, l'échantillon est déplacé en direction verticale pour minimiser les modifications à l'alignement. Cependant, un tel déplacement est suffisant pour donner lieu à des courbes avec différentes efficacités de diffraction, avec les mêmes puissances incidentes constantes, puisque l'incertitude sur la superposition des impulsions déjà discutée s'additionne. En conséquence, nous ne sommes pas arrivés à mettre en évidence la dépendance du processus d'écriture selon le carré des intensités et à démontrer sans équivoque, que la photosensibilité tire son origine de l'absorption à deux photons. Cependant, nous avons observé que deux faisceaux continus, ayant les mêmes puissances moyennes, ne sont pas efficaces pour écrire les réseaux, même après une longue exposition. L'écriture des réseaux s'avère donc être une fonction des intensités crêtes plutôt que des intensités moyennes. Cette observation constitue un élément encore plus convaincant en faveur de la nature à deux photons de l'absorption impliquée dans le processus. L'hypothèse d'une absorption à deux étapes [Babinets 1988] est aussi à exclure: une absorption à deux étapes dépendrait de l'énergie et non de l'intensité et elle aurait lieu sous illuminations avec les faisceaux continus.

L'intensité seuil, pour déclencher le processus, est difficilement mesurable, à cause de la grande sensibilité du montage à l'alignement. Nous sommes arrivés à estimer comme seuil une valeur autour de 3 MW/cm^2 , qui n'est pas forcément la valeur minimale.

Les réseaux sont, par la suite, observés avec un microscope optique, qui produit des images comme celle illustrée dans la Figure 5.8. Le réseau montré a une période de $\sim 6 \mu\text{m}$ et il génère six ordres de diffraction à la longueur d'onde d'écriture. La présence de différents niveaux dans la variation de l'indice de réfraction est bien visible dans la photo à la Figure 5.8. Cet effet est dû à la forme gaussienne des faisceaux, qui donne

lieu à une plus grande exposition dans la partie centrale en comparaison avec des pourtours.

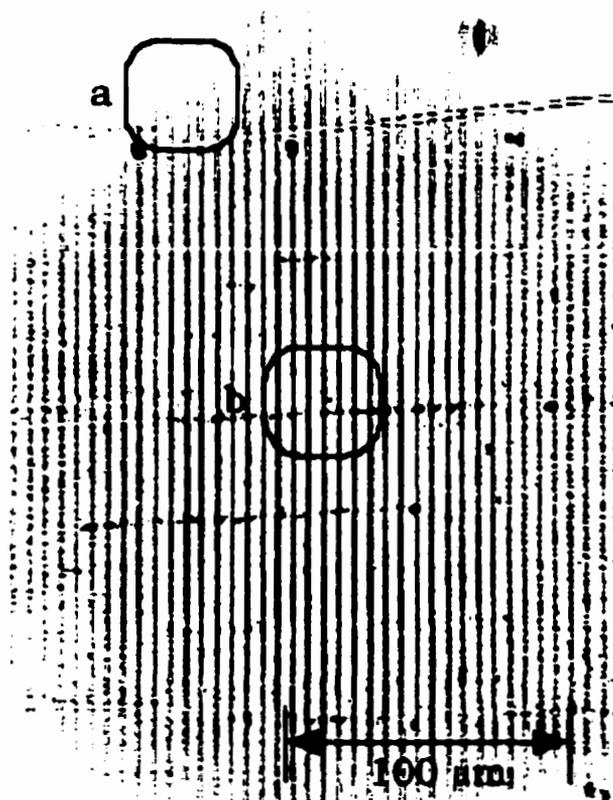


Figure 5.8: Image d'un réseau écrit pendant 11 minutes sur une couche d' As_2S_3 de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, par exposition à 780 nm , obtenue avec un microscope optique. Les puissances moyennes des deux faisceaux sont 640 et 740 mW respectivement, tandis que les impulsions ont $T_0=1 \text{ ps}$. Les deux cercles (a et b) indiquent des différents niveaux de variation de l'indice de réfraction.

La dose d'exposition pour le réseau à la Figure 5.8 est de $\sim 1.7 \text{ MJ/cm}^2$. La fraction d'énergie absorbée est évaluée $\sim 2.2 \times 10^{-5}$, qui correspond à une densité d'énergie absorbée de $\sim 40 \text{ J/cm}^2$.

Au moment où nous avons réalisé ce travail, il n'y avait pas de publication concluante sur la photosensibilité de l' As_2S_3 à des longueurs d'onde au dessus de 633 nm , ce qui nous a obligé à réaliser l'expérience décrite. Cependant, parallèlement à notre travail, une collaboration russe-américaine a étudié les propriétés optiques de l' As_2S_3 massif pendant et après l'exposition à un faisceau pulsé à 1.064 et $1.318 \mu\text{m}$ de longueur d'onde [Belykh 1997b]. Le résultat principal de ce travail est que l'illumination du verre massif avec des photons d'énergie au-dessous de la bande interdite, pour des intensités supérieures au seuil de 10^8 W/cm^2 , produit des

effets réversibles et irréversibles. Le composant irréversible est associé au dommage, causé par l'interaction du faisceau avec des défauts absorbants présents dans le verre. À l'opposé, l'illumination du verre massif à des courtes longueurs d'onde (proches de la bande interdite) produit seulement des effets réversibles. Ils concluent que le photonoircissement réversible est similaire aux transformations structurelles observées dans les couches minces ($\hbar\omega > E_g$) et il est probablement lié à une excitation non linéaire du verre. La composante irréversible est associée à des micro-défauts photoinduits, qui endommagent le verre de façon permanente. Cette étude met en évidence que les modifications microscopiques dépendent de l'énergie d'illumination. Une interprétation des effets photoinduits sur la structure de l' As_2S_3 par illumination à 850 nm, loin du seuil d'absorption (~500 nm), a été proposée très récemment. Une guide canal photoinduit à l'intérieur d'un échantillon massif est analysé par spectroscopie micro-Raman (Cardinal 1999). Dans le canal photoexposé le nombre de liaisons As-S est réduit, tandis qu'augmente celui de liens homopolaires As-As et S-S. Ce phénomène est similaire à celui déjà observé dans le cas des effets réversibles, induits par exposition à des énergies proches de la bande interdite. Ce résultat suggère que l'illumination d'un verre massif d' As_2S_3 tend probablement à briser les liaisons hétéropolaires et à former des liaisons homopolaires, dans les deux cas de l'exposition à 514 et 850 nm. Cependant, tel que mentionné dans la section 5.1.2, les effets réversibles produits par illumination à une énergie proche de la bande interdite ne sont pas encore entièrement compris. Les études sur les effets par absorption à deux photons en sont à leur tout début et l'interprétation des mécanismes induits est loin d'être concluante. Une collaboration avec Kathleen Richardson, du Center for Research in Electro-Optics and Laser (Orlando, Florida), et Therry Cardinal de l'Université de Bordeaux est en cours pour étudier ces phénomènes.

5.2.2. Modulation de surface des réseaux

Des réseaux photoinduits, dans des couches minces [Galstyan 1997] et dans des échantillons massifs [Ramachandran 1996] par illumination à 488 et 514 nm respectivement, révèlent une modulation de surface allant jusqu'à ~60 et 145 nm dans les deux cas. En particulier, Ramachandran *et al.* ont observé une modulation de surface dans tous les réseaux, obtenus par illumination à 514 nm, ayant une période supérieure à 0.70 μm . L'illumination avec des photons d'énergie au dessous de la bande interdite, à 2.0 eV (~620 nm) [Hisakuni 1994], s'est avérée capable d'induire une

expansion du volume, d'amplitude supérieure à celle induite par exposition à 514 nm. Le réseau que nous avons photoinduit par illumination à 780 nm a une période de $6\ \mu\text{m}$ et, à priori, il pourrait montrer une modulation de surface. Une mesure de la surface avec le profilomètre (Sloan II Dektak, avec une pointe ayant un rayon de $2.5\ \mu\text{m}$) ne met en évidence aucune modulation périodique de la surface supérieure à la rugosité de la surface. Cependant, il est important de préciser que la résolution verticale de l'instrument est de quelques nanomètres et la résolution latérale de quelques micromètre.

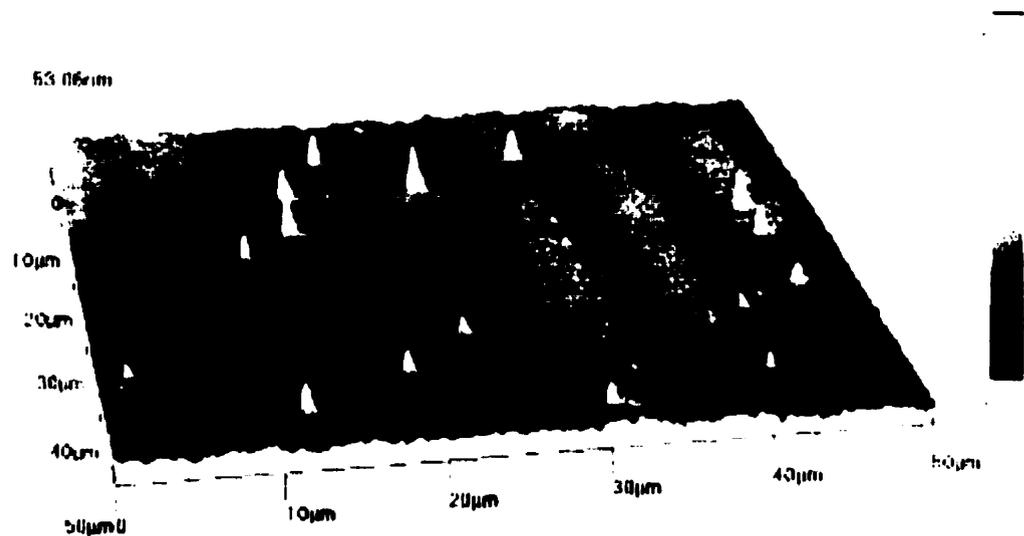


Figure 5.9: Image tridimensionnelle du réseau illustré dans la Figure 5.8, obtenue avec un microscope à force atomique (Scanning Probe Microscope, Dimension 3100, Digital Instruments). La période est d'environ $6\ \mu\text{m}$.

Tout ce que l'on peut conclure avec cette mesure est qu'il n'y a pas une modulation de surface d'amplitude supérieure à quelques nanomètres. Pour détecter des modulations de surface d'amplitude inférieure à quelques nanomètres nous avons analysé le même réseau déjà montré à la Figure 5.8 avec un microscope à force atomique (Scanning Probe Microscope, Dimension 3100, Digital Instruments). L'image obtenue sur une partie du réseau de $50\ \mu\text{m}$ de largeur est illustrée à la Figure 5.9. Une périodicité de la surface est visible et le profil correspondant est montré à la

Figure 5.10. La période correspond à celle mesurée à l'aide du microscope optique: $\sim 6 \mu\text{m}$, tandis que l'amplitude de modulation s'avère être environ 3 nm, sur une rugosité de la surface de $\sim 1.5 \text{ nm}$. Tel qu'illustré dans les sections 5.1.1 et 5.1.2, de façon générale, les effets irréversibles correspondent à une réduction du volume, tandis que ceux réversibles sont plus souvent associés à une expansion. Cependant, d'autres situations peuvent se produire. Hisakuni et Tanaka [Hisakuni 1994] ont observé qu'une couche d' As_2S_3 recuite, ayant $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, subit une expansion du volume importante (autour du 2%) si elle est exposée pendant 10^3 s à un faisceau à 633 nm , ayant une puissance de 10 mW , focalisé pour produire une intensité de 10^4 W/cm^2 .

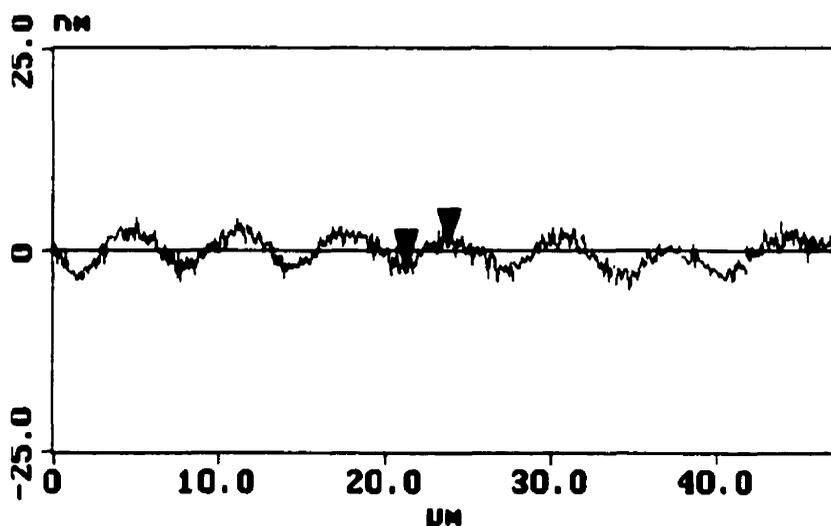


Figure 5.10: Profil de la surface du réseau des images précédentes. L'amplitude de modulation est de 3 nm.

Cependant, si la longueur d'onde d'illumination est 514 nm , la variation du volume dépend de la puissance incidente: pour une puissance de $1 \mu\text{W}$ ils observent une expansion, tandis que le verre illuminé avec un faisceau de 10 mW s'avère être concave (contrairement à ce qui a été observé lors de l'exposition à 633 nm). Dans ce dernier cas (10 mW à 514 nm), le phénomène est relié à une vaporisation du matériau exposé, causée par un réchauffement, dû à la grande absorption du verre à cette longueur d'onde. Cet exemple met en évidence les nombreuses contributions qui peuvent jouer un rôle important dans les modifications structurales photoinduites.

Dan le présent travail, l'illumination d'une couche mince d' As_2S_3 , de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, avec un faisceau pulsé à 780 nm donne lieu à une faible modulation de surface ($\sim 3 \text{ nm}$), inférieure en comparaison à celles observées par illumination à 514 ou 633 nm . Une explication pourrait être que, à 800 nm , l'absorption du verre est inférieure à 0.1 cm^{-1} , donc la chaleur absorbée est faible. De plus, des impulsions

courtes (~2 ps) ne peuvent pas produire un réchauffement important dans l'échantillon, vu que cet effet dépend de l'énergie et non de l'intensité. Cependant, nous pouvons seulement comparer l'amplitude de la variation volumique, car nous ne sommes pas encore en mesure d'établir si les parties exposées correspondent aux régions d'expansion ou les régions compactées. D'autres travaux sont en cours pour approfondir la compréhension des phénomènes en jeu.

5.2.3. Variation photoinduite de l'indice de réfraction

L'efficacité de diffraction des réseaux photo-induits est due, soit à la variation périodique de l'indice de réfraction dans le volume (photonoirçissement), soit à la modulation de la surface (photoexpansion). Le réseau analysé a une modulation de surface de 3 nm. Nous décidons de négliger la contribution de la modulation de surface à l'efficacité de diffraction.

Le réseau illustré dans les figures précédentes donne lieu à six ordres de diffraction à la longueur d'onde d'écriture, ce qui signifie qu'à cette longueur d'onde, le régime dominant est celui de Raman Nath. Le paramètre à considérer pour séparer le régime de Raman Nath du régime de Bragg [Yariv 1984] est le facteur de Klein:

$$Q = 2\pi \frac{\lambda d}{n\Lambda^2} \quad (5.2)$$

où λ est la longueur d'onde, Λ la période, n l'indice de réfraction, et d l'épaisseur efficace du réseau (donné par l'épaisseur de la couche divisée par le cosinus de l'angle d'incidence). Quand $Q < 1$ le régime est de Raman Nath et quand $Q > 1$ le régime est de Bragg. Avec une période de ~6 μm et une épaisseur efficace de ~2 μm , pour une longueurs d'onde de 633 nm, le paramètre Q est plus petit que 1. De plus, le fait de voir deux ordres symétriques à 632 nm est un autre élément pour exclure le régime de Bragg. Dans le cas de Raman Nath la définition d'efficacité de diffraction n'est pas établie de façon unique, nous considérons:

$$\eta = \frac{I_1}{I_1 + I_0} \quad (5.3)$$

où I_1 est l'intensité du premier ordre de diffraction et I_0 l'intensité transmise, ou ordre zéro. Nous allons donc déduire la variation de l'indice de réfraction à partir de l'efficacité de diffraction, en utilisant la relation de Raman Nath suivante:

$$\eta = \left| J_1 \left(\frac{2\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \right) \right|^2 \quad (5.4)$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre, Δn l'amplitude de la variation de l'indice de réfraction, d l'épaisseur du réseau, λ la longueur d'onde et θ l'angle d'incidence de la sonde (par rapport à la normale). Les impulsions utilisées pour écrire les réseaux ont une durée d'environ 2 ps, qui dans l'air correspond à une longueur de $\sim 600 \mu\text{m}$. L'épaisseur de la couche mince d' As_2S_3 est $2 \mu\text{m}$, qui peut aussi être considéré comme étant l'épaisseur efficace du réseau. Le faisceau sonde à 633 nm n'est pas polarisé et il est incident perpendiculairement à l'échantillon, donc dans la relation (5.4) $\cos\theta=1$. Les résultats obtenus sont de:

$$\Delta n = (1.41 \pm 0.04) \times 10^{-2} \quad (5.5)$$

avec un étranglement du faisceau sonde de $106 \pm 2 \mu\text{m}$.

La dimension du réseau est $\sim 320 \mu\text{m}$ et, en examinant la photo à la Figure 5.8, il est évident que la variation d'indice n'est pas uniforme sur toute la tache. Comme déjà précisé, la forme gaussienne des faisceaux d'écriture produit une variation de l'indice de réfraction plus importante au centre (région b, Figure 5.8) que sur les bords (région a, Figure 5.8). Le profil de la variation d'indice suit probablement la même forme gaussienne des faisceaux: plus important au centre. Idéalement, il faudrait avoir un faisceau sonde ayant un étranglement très petit par rapport à la dimension du réseau, pour sonder les différentes zones. Avec une lentille, nous obtenons un étranglement de $\sim 106 \mu\text{m}$ pour le faisceau à 632 nm. L'amplitude de la modulation de l'indice calculée correspond donc à une moyenne sur une grande partie du réseau et non pas à la valeur maximale. Par contre, comme déjà souligné, la contribution de la modulation de surface ($\sim 3 \text{ nm}$) sur l'efficacité de diffraction n'est pas tenue en considération. Cette approximation introduit une petite imprécision sur les résultats qui surestiment la valeur du Δn photoinduit. Cependant, le fait que la mesure est faite sur une large région, où la variation d'indice n'est pas uniforme, donne une valeur de Δn moyenne, qui donc sous-estime la valeur maximale. Cette imprécision est probablement plus importante que la précédente, donc la valeur de Δn mesurée est vraisemblablement inférieure à la valeur maximale produite par l'irradiation à 780 nm. Le présent est une mesure préliminaire; il est nécessaire de caractériser l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, de la polarisation et éventuellement de l'intensité du faisceau d'écriture incidente.

L'augmentation d'indice photoinduit que nous avons mesurée dans les réseaux est, dans tous les cas, inférieure aux valeurs obtenues par exposition à des photons d'énergie comparable à la bande interdite. Cependant, même si la valeur de la

variation d'indice est plus petite, la possibilité d'induire des effets en profondeur est d'extrême importance, comme il sera discuté dans le chapitre suivant.

5.3. Résumé du chapitre

L'objectif principal du travail présenté dans ce chapitre était d'établir s'il est possible de photoinduire une modification de l'indice de réfraction en profondeur dans l' As_2S_3 . La photosensibilité de ce matériau à des énergies proches de la bande interdite est connue, mais à cette longueur d'onde les effets photoinduits surviennent seulement à la surface, en raison de l'absorption du matériau. À des longueurs d'onde plus longues (~800 nm), l'absorption est plus faible (inférieure à 10^{-1} cm^{-1}) et la profondeur de pénétration atteint plusieurs centimètres. Cependant les effets induits dans l' As_2S_3 par illumination à cette longueur d'onde ne sont pas connus. Étant donné que dans cette région spectrale l'absorption linéaire est faible, des éventuels effets photoinduits sont vraisemblablement produits par absorption à deux photons et ils sont donc dépendants de l'intensité; d'où la nécessité d'utiliser des faisceaux pulsés. La méthode choisie pour étudier la photosensibilité de l' As_2S_3 à 800 nm est l'écriture de réseaux, qui nous a permis d'établir que l' As_2S_3 subit un photonoircissement et donc une augmentation de l'indice de réfraction à la suite d'une photoexposition. La sensibilité du montage expérimental aux conditions d'alignement nous a empêché de mettre en évidence la dépendance du phénomène en fonction du carré de l'intensité. Cependant, le photonoircissement ne se produit qu'avec des faisceaux pulsés, ayant des intensités crêtes de quelques MW/cm^2 . Des faisceaux continus avec les mêmes intensités moyennes (1-2 W) ne produisent aucun effet. Cette observation constitue une forte indication en faveur de la nature à deux photons de l'absorption impliquée dans le processus. Une évaluation préliminaire du Δn photoinduit à 633 nm est donnée, bien qu'une analyse plus complète de ce paramètre serait nécessaire. L'objectif principal était d'établir la possibilité de modifier l'indice de réfraction de l' As_2S_3 en profondeur. Une telle connaissance est fondamentale pour l'expérience décrite dans le prochain chapitre. La photosensibilité de l' As_2S_3 à 800 nm est un domaine tout nouveau à explorer et à caractériser. Une telle étude est extrêmement intéressante, mais elle peut constituer en elle même un autre travail de thèse. Pour

cette raison, nous utilisons la connaissance acquise et remettons l'analyse complète du phénomène aux travaux futurs.

Le résultat obtenu est important pour plusieurs applications. D'abord il offre la possibilité d'écrire des réseaux dans le coeur d'une fibre, pour faire des filtres de réflexion [Hill 1978] ou à l'intérieur d'un matériau volumique pour le stockage des données [Labeyne 1998]. D'autres nouvelles applications dans les guides d'ondes sont maintenant possibles, comme l'auto-écriture d'un guide canal, qui constitue le sujet du prochaine chapitre.

5.4. Référence du chapitres

- [Andresh 1991] A. M. Andriesh, M. Bertolotti, V. Chumach, E. Fazio, A. Ferrari, G. Liakhov, and C. Sibilia, "Nonlinear optical properties of chalcogenide As-S, As-Se glasses", presented at Glasses for Optoelectronics II, The Hague (The Netherlands), 1991.
- [Babinets 1988] Y. Y. Babinets, Y. V. Vlasenko, M. P. Lisitsa, V. M. Mitsa, V. P. Pinzenik, and I. V. Fekeshgazi, "Nonlinear absorption and local coordination of atoms in $As_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses", *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 18, pp. 1279-1280, 1988.
- [Belykh 1997b] A. V. Belykh, O. M. Efimov, L. B. Glebov, Y. A. Matveev, A. M. Mekyukov, and K. Richardson, "Photo-structural transformation of chalcogenide glasses under non-linear absorption of laser radiation", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 213&214, pp. 330-335, 1997.
- [Bertolotti 1991] M. Bertolotti, A. Ferrari, E. Fazio, R. Livoti, C. Sibilia, V. Chumack, G. Liakhov, and A. Popescu, "Optothermal characterization of As_2S_3 chalcogenide glasses", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 9, pp. 459-461, 1991.
- [Cardinal 1999] T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, G. I. Stegeman, A. Schulte, R. Beathy, K. L. Foulgoc, C. Meneghini, J. F. Viens, and A. Villeneuve, "Nonlinear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se", *J. Non-Cryst. Sol.*, accepted, 1999.
- [Elliott 1983] S. R. Elliott, "Scattering studies of photstructural changes in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 59&60, pp. 899-907, 1983.
- [Elliott 1986] S. R. Elliott, "A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 81, pp. 71-98, 1986.
- [Fritzsche 1995] H. Fritzsche, "Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light", *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 15854-15861, 1995.
- [Frumar 1997] M. Frumar, M. Vlack, Z. Cernosek, Z. Polák, and T. Wágner, "Photoinduced changes of the structure and physical properties of amorphous chalcogenides", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 213&214, pp. 215-224, 1997.
- [Galstyan 1997] T. V. Galstyan, J.-F. Viens, A. Villeneuve, K. Richardson, and M. A. Duguay, "Photoinduced self-developing relief gratings in thin film chalcogenide As_2S_3 glasses", *J. Lightwave Technol.*, vol. 15, pp. 1343-1347, 1997.

- [Hill 1978] K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, and B. S. Kawasaki, "Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, pp. 647-649, 1978.
- [Hisakuni 1994] H. Hisakuni and K. Tanaka, "Giant photoexpansion in As_2S_3 glass", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 2925-2927, 1994.
- [Labeyrie 1998] A. Labeyrie, J. P. Huignard, and B. Loiseaux, "Optical data storage in microfibers", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 301-303, 1998.
- [Meneghini 1998b] C. Meneghini and A. Villeneuve, " As_2S_3 photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 2946 - 2950, 1998.
- [Mikla 1996a] V. I. Mikla, "Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous arsenic chalcogenides", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, pp. 429-448, 1996.
- [Nordman 1999] O. Nordman, A. Ozols, and N. Nordman, "Diffraction-efficiency oscillations in amorphous As_2S_3 films", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 16, pp. 631-636, 1999.
- [Ozolos 1998] A. Ozolos, O. Nordman, and N. Nordman, "Two-color holographic-grating formation in amorphous As_2S_3 films", *J. Opt. Soc. Am.*, vol. B, pp. 2355-2360, 1998.
- [Pfeiffer 1991] G. Pfeiffer, M. A. Paesler, and S. C. Agarwal, "Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 130, pp. 111-143, 1991.
- [Ramachandran 1996] S. Ramachandran, S. G. Bishop, J. P. Guo, and D. J. Brady, "Fabrication of holographic gratings in As_2S_3 glass by photoexpansion and photodarkening", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 8, pp. 1041-1043, 1996.
- [Sheik-Bahae 1990a] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan, and E. W. V. Stryland, "Sensitive Measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, pp. 760-769, 1990.
- [Shpotyuk 1994] O. I. Shpotyuk, "Photostructural transformation in amorphous chalcogenide semiconductors", *Phys. Status Solidi B*, vol. 183, pp. 365-374, 1994.
- [Tanaka 1980] K. Tanaka, "Reversible photostructural change: mechanisms, properties and applications", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 35&36, pp. 1023-1034, 1980.
- [Tanaka 1996] K. Tanaka and H. Hisakuni, "Photoinduced phenomena in As_2S_3 glass under sub-bandgap excitation", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 198-200, pp. 714-718, 1996.
- [Tanaka 1979] K. Tanaka and Y. Ohtsuka, "Composition dependence of photo-induced refractive index changes in amorphous As-S films", *Thin solid films*, vol. 57, pp. 59-64, 1979.
- [Tichy 1998] L. Tichy, A. Vidourek, P. Nagels, R. Callaerts, and H. Ticha, "On the origin of reversible photodarkening in amorphous As_2S_3 thin film", *Opt. Mat.*, vol. 10, pp. 117-128, 1998.
- [Yang 1987] C. Y. Yang, M. A. Paesler, and D. E. Sayers, "Measurement of local structural configurations associated with reversible photostructural changes in arsenic trisulfide films", *Phys. Rev. B*, vol. 36, pp. 9160-9167, 1987.
- [Yariv 1984] Y. A. Yariv and P. Yeh, *Optical waves in crystals*, 1984.
- [Zarzycki 1991a] J. Zarzycki, "Chalcogenide glasses", in *Glasses and amorphous materials*, vol. 9, *Materials science and technology*, pp. 380-453, 1991.

Chapitre 6:

Auto-écriture des guides canaux

L'étude de la photosensibilité de l' As_2S_3 à 800 nm a été présentée au chapitre précédent. Des réseaux ont été induits par l'interférence de deux faisceaux pulsés sur une couche mince. Le phénomène s'est avéré dépendre de l'intensité crête et il est probablement dû à l'absorption à deux photons. La photosensibilité de l' As_2S_3 dans une plage spectrale où l'absorption linéaire est faible et la profondeur de pénétration peut atteindre quelques centimètres ouvre la porte à des nouvelles applications. D'un côté l'écriture des réseaux dans le cœur d'une fibre ou à l'intérieur d'un matériau massif devient possible, ce qui s'avère de grand intérêt pour certaines applications, tels que les réseaux de Bragg ou le stockage de l'information. Cependant, nous allons exploiter la photosensibilité de l' As_2S_3 pour une autre fin: induire l'auto-écriture d'un guide canal. Cette expérience est intéressante pour la simplicité du principe de base : un faisceau écrit un canal en étant en même temps guidé par ce canal.

Ce chapitre débute avec l'explication de l'idée qui est à la base de l'expérience d'auto-écriture et les résultats expérimentaux suivent. Pour interpréter les phénomènes observés pendant l'écriture, un modèle numérique a été développé. Les résultats

expérimentaux sont donc comparés aux simulations, ce qui aide à la compréhension des processus en cause. Des nouvelles géométries d'écriture sont examinées par la suite. La propagation d'une longueur d'onde autre que la longueur d'onde d'écriture est analysée dans le guide après l'écriture.

6.1 Formulation conceptuelle de l'expérience

L'auto-piégeage ("Self-trapping") a lieu lorsqu'un faisceau lumineux modifie l'indice de réfraction du milieu où il se propage, de façon à contrecarrer l'effet de la diffraction. Un tel phénomène a été observé dans une variété de matériaux, entre autres des milieux de type Kerr [Barthélémy 1985], des milieux avec une non-linéarité quadratique [Torruellas 1995], photoréfractifs [Segev 1992] et dans une série de guides d'ondes [Eisemberg 1998]. L'idée à la base du phénomène d'auto-écriture est l'auto-piégeage, bien que dans ce cas la nature de la non-linéarité soit différente, tel qu'il sera discuté par la suite.

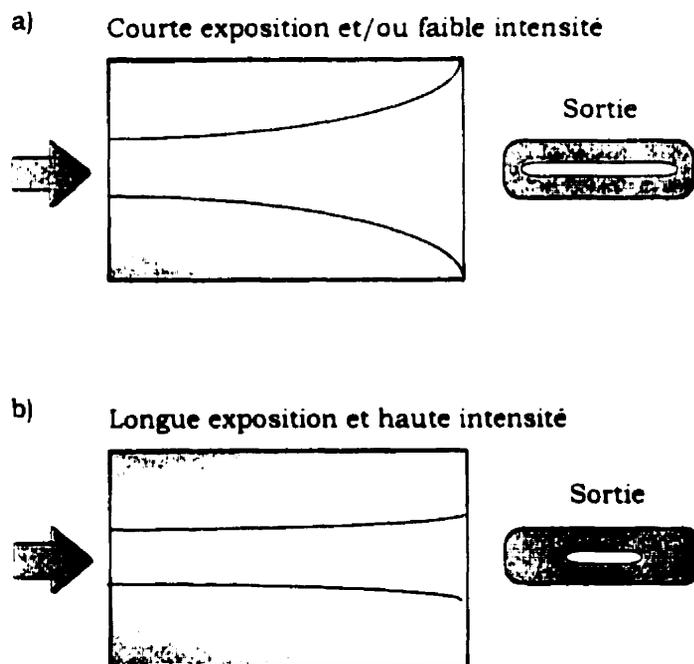


Figure 6.1: Représentation schématique de l'auto-écriture d'un canal. Images des guides d'ondes vus par le dessus et images du champ proche à la sortie: a) dans le cas d'une courte exposition et/ou d'une faible intensité (le faisceau est diffracté); b) dans le cas d'une longue exposition à haute intensité (le canal s'auto-écrit).

L'idée à la base de cette expérience découle des travaux théoriques, développés par T. *Monro et al.*, sur l'auto-écriture d'un guide d'ondes canal dans un verre, en utilisant la photosensibilité. La première communication [Monro 1995] présente la démonstration théorique qu'un guide canal peut être créé dans une lame de matériau photosensible. Le processus d'auto-écriture est étudié numériquement et analytiquement, en considérant un faisceau gaussien incident dans une lame de verre, dont l'indice de réfraction est initialement homogène [Monro 1998b, Monro 1997a, Monro 1996]. Le même groupe a aussi réalisé une expérience dans la silice dopée au germanium [Monro 1998c]. L'évolution du processus peut être expliquée à l'aide du schéma illustré à la Figure 6.1. Un faisceau de faible intensité se propageant dans un guide plan subit la diffraction et il s'étale de plus en plus dans la direction transverse. L'image du champ proche à la sortie sera donc une ligne brillante étalée, comme il est illustré dans la partie a) de la Figure 6.1. Lorsque le faisceau incident est suffisamment intense, il crée une augmentation de l'indice de réfraction au début du guide, le long de l'axe de propagation, à cause de la photosensibilité. Une telle augmentation d'indice s'oppose à la diffraction et le faisceau est donc piégé dans ce court canal. Confiné dans cette région, le faisceau est assez intense pour photoinduire une augmentation d'indice plus loin dans le guide. Plus le temps d'exposition est long, plus ce canal à indice accru s'allonge, jusqu'à ce qu'il couvre toute la longueur du guide plan. Dans ce cas, l'image du champ proche à la sortie du guide est une ligne brillante étroite, comme celle illustrée à la partie b) de la Figure 6.1. L'image à la sortie du guide peut donc donner des informations sur l'évolution du processus d'auto-écriture.

La description de la dynamique du phénomène suggère une analogie avec la propagation des solitons spatiaux. Dans ce cas, l'indice non-linéaire positif s'oppose à la diffraction et le faisceau est auto-confiné [Barthélémy 1985]. Dans notre cas, le rôle de la non-linéarité est joué par la photosensibilité, qui fait accroître l'indice de réfraction dans la région où l'intensité est la plus importante. L'analogie est évidente, bien que la nature des changements d'indice impliqués soit différente dans les deux cas. La non-linéarité de type Kerr est une non-linéarité instantanée et locale. L'effet photoréfractif est un effet non local [Segev 1992], dû à la photoionisation et au réarrangement spatial des porteurs. Dans notre cas, il s'agit d'une "non-linéarité intégrante" car, comme il sera discuté par la suite, le terme photoinduit de l'indice dépend de l'intégrale de l'énergie absorbée par absorption à deux photons. De plus, la non-linéarité intégrante est un effet local et permanent. Comme il sera illustré par la suite, le caractère permanent de la variation d'indice peut être exploité pour créer des guides canaux capables de guider des faisceaux à des longueurs d'onde différentes de la longueur d'onde d'écriture.

6.1.1 Pourquoi l'As₂S₃ à 800 nm?

Nous avons donc établi au chapitre précédent que l'As₂S₃ est photosensible par exposition autour de 800nm et que le processus est probablement dû à l'absorption à deux photons. Dans cette région spectrale, l'absorption linéaire est $<0.1 \text{ cm}^{-1}$ [Wood 1972], ce qui donne une profondeur de pénétration d'environ 7 cm. La propagation du faisceau dans le guide est donc assez longue pour permettre la réalisation de l'expérience. Le fait que la variation photoinduite de l'indice de réfraction s'est avérée dépendante de l'intensité crête requiert l'utilisation d'un faisceau pulsé.

6.2 Expérience d'auto-écriture

L'expérience, décrite à la référence [Meneghini 1998b], est réalisée dans une couche mince d'As₂S₃, de 1 μm d'épaisseur, évaporée sur une gaufre de silicium oxydé, non chauffée. La vitesse d'évaporation varie entre 1.5 et 4.5 nm/s, à une pression de base de 2×10^{-7} Torr. Par la suite, l'échantillon a subi un traitement thermique à 135°C pendant 2 heures, pour réduire les pertes de propagation. Les variations de température sont inférieures à 1°C/min, soit pendant le réchauffement, soit le refroidissement jusqu'à la température de la pièce, pour minimiser les contraintes induites par les variations thermiques. L'échantillon est par la suite clivé manuellement, avec une pointe de diamant, pour obtenir des guides de 4 à 6 mm de longueur.

Le montage expérimental est montré à la Figure 6.2. La source est un laser Ti-Saphir, en auto-synchronisation modale, produisant des impulsion d'une durée de ~ 100 fs, à un taux de répétition de 82 MHz, autour d'une longueur d'onde de 780 nm. La longueur d'onde et la durée des impulsions sont vérifiées continuellement pendant l'expérience. La puissance à l'entrée est contrôlée par une lame demi-onde orientable et un polariseur à polarisation verticale. Un télescope cylindrique, constitué de deux lentilles à axe vertical, ayant des distances focales de 100 et 20 mm respectivement, permet d'élargir le faisceau latéralement d'un facteur 5, pour en réduire la diffraction. Un objective de microscope 10 \times couple le faisceau dans le guide, tandis que la sortie est collectée avec un objective 40 \times (N.A.=0.60). L'image du champs proche à la sortie,

ainsi que les puissances à l'entrée et à la sortie du guide sont enregistrées pendant toute l'expérience.

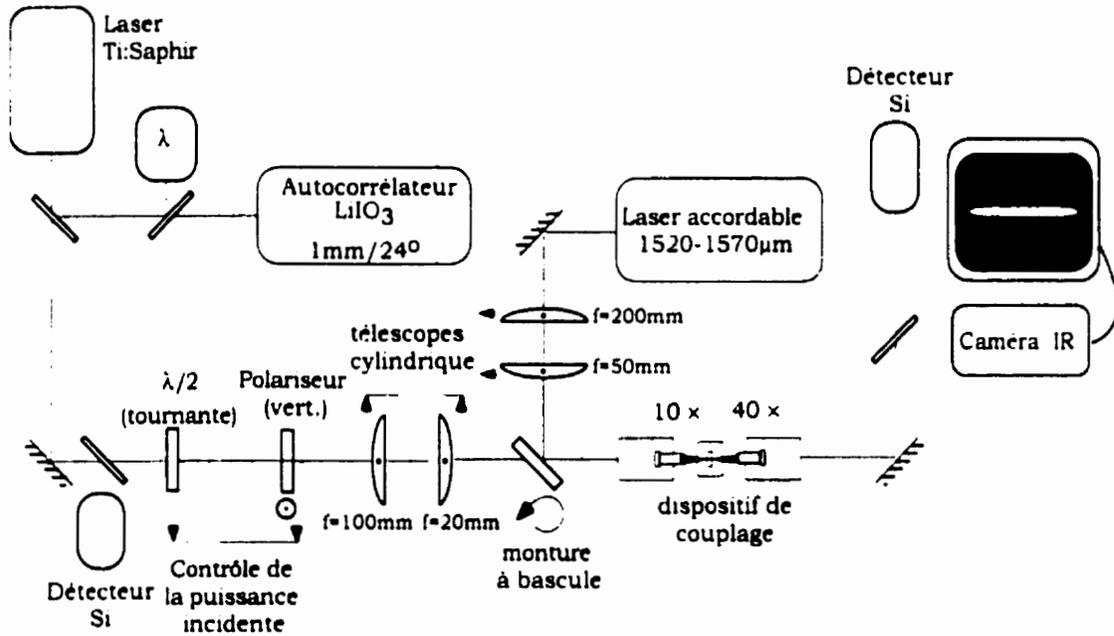


Figure 6.2: Montage expérimental utilisé pour l'expérience d'auto-écriture.

Les étranglements¹ du faisceau incident ("waist", w_0) sont de 24 et 1.2 μm dans les directions horizontale et verticale respectivement, ce qui donne une ellipse de $\sim 20 \mu\text{m}^2$. La connaissance de l'étranglement horizontal du faisceau permet de calculer la longueur de Rayleigh² qui à 790 nm est:

$$z_R = \frac{\pi n w_0^2}{\lambda} = 5.5 \text{ mm} \quad (6.1)$$

où n est l'indice de réfraction, w_0 l'étranglement horizontal et λ la longueur d'onde. Pour les premières expériences, la longueur du guide a été choisie pour être comparable à cette longueur, mais nous pensons pour des expériences futures de réduire l'étranglement du faisceau incident. Après l'écriture il est intéressant de vérifier si le canal écrit peut aussi guider une autre longueur d'onde. Dans ce but, le montage expérimental comprend une source laser, accordable entre 1528 et 1658 nm et un deuxième télescope cylindrique ($f=200$ et 50 mm), pour obtenir un faisceau dont la dimension latérale est comparable à celle du faisceau provenant du Ti:Saphir. Un miroir à bascule permet d'envoyer dans le guide alternativement le faisceau provenant de l'une ou l'autre source.

¹ Dans tout ce travail de thèse l'étranglement w_0 est défini par: $I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{x^2}{w_0^2}\right)$.

Tel que déjà mentionné, il est possible d'examiner l'évolution de l'auto-écriture du canal en observant l'image du champ proche à la sortie du guide: le rétrécissement de la ligne brillante est une claire indication de l'auto-canalisation du faisceau. Le champ à la sortie du guide est enregistré pendant l'expérience et illustré, à des intervalles de 2 minutes, à la Figure 6.3. La ligne brillante à la sortie du guide se rétrécit pendant l'exposition, en indiquant la formation du canal.

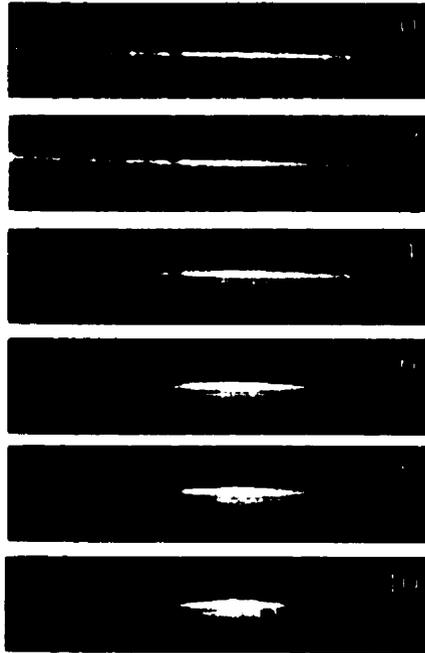


Figure 6.3: Image de la sortie du guide en fonction du temps d'exposition (une image chaque 2 minutes). La largeur de l'image est de $90 \mu\text{m}$.

La puissance moyenne incidente est de $175 \mu\text{W}$, la transmission de l'objectif d'entrée est $T_{\text{obj, in}}=0.845$, les pertes de couplage sont évaluées à 10 dB, ce qui donne une puissance moyenne couplée de $\sim 15 \mu\text{W}$. Les pertes de couplage sont principalement dues à la faible focalisation du faisceau (l'objectif d'entrée est un 10X), ainsi qu'à la mauvaise qualité de la facette d'entrée. Les impulsions ont une forme gaussienne, avec une durée FWHM d'environ 100 femtoseconds ($T_0=56 \text{ fsec}$), ce qui, avec la valeur de β_2 mesurée de $-1.3 \text{ ps}^2/\text{m}$ (voir section 2.3.4), donne une longueur de dispersion de:

$$L_d = \frac{T_0^2}{|\beta_2|} \cong 2.4 \text{ mm} \quad (6.2)$$

Dans toute la longueur du guide il y a environ 2 longueurs de dispersion et l'intensité crête sera réduite à la fin du guide environ d'un facteur 2. La puissance crête couplée est:

² La longueur de Rayleigh est la distance sur laquelle le faisceau s'élargit d'un facteur $\sqrt{2}$.

$$P_{\text{crête}} = \frac{P_{\text{moyenne}}}{\text{taux} \times \sqrt{2\pi} \times T_0} = \frac{15 \mu W}{82 \text{ MHz} \times \sqrt{2\pi} \times 56 \text{ fs}} = 1.3 W^3 \quad (6.3)$$

d'où l'intensité crête couplée est $\sim 6.5 \text{ MW/cm}^2$.

La ligne brillante s'étale initialement sur toute la largeur de la fenêtre d'observation ($\sim 90 \mu\text{m}$)⁴.

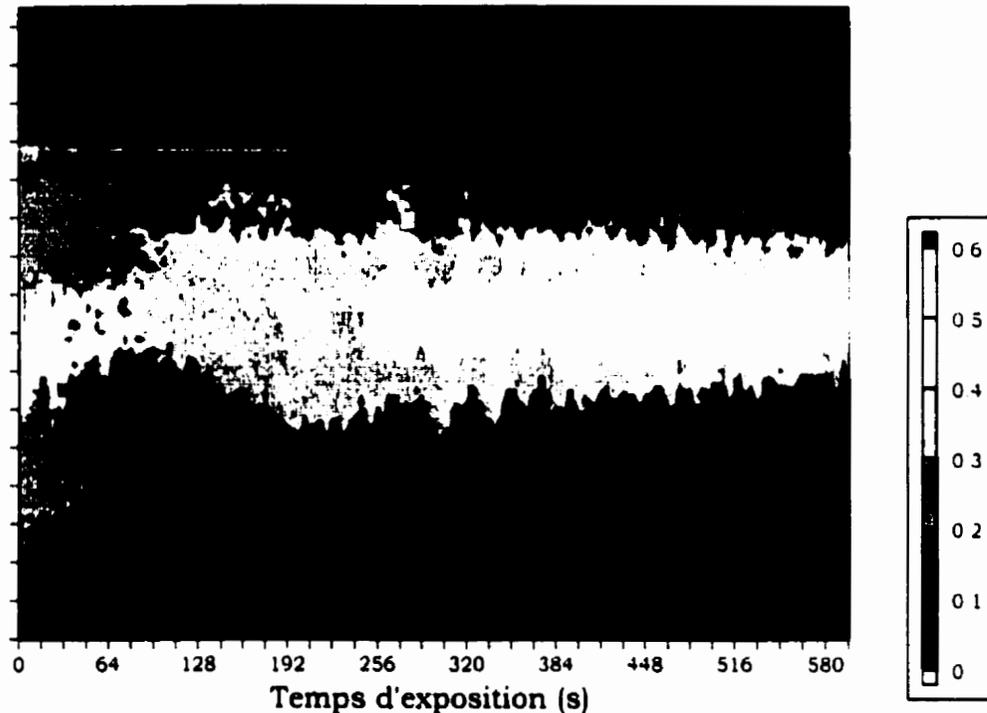


Figure 6.4: Série de lignes de balayage du champ proche à la sortie du guide (une ligne chaque 4 sec) en fonction du temps d'exposition. La largeur de la fenêtre est $90 \mu\text{m}$.

L'exposition cause l'auto-confinement du faisceau, dans un canal de plus en plus étroit, tel qu'il apparaît dans la Figure 6.3 et, après 10 minutes, le canal est formé. Pour mieux suivre l'évolution de l'écriture du canal, la ligne horizontale centrale de l'image du champ proche (dans la Figure 6.3) est représentée en fonction du temps d'exposition, à la Figure 6.4. Une ligne est tracée à toute les 4 sec. Cette image montre que le champ à la sortie du guide, initialement étalé, est de plus en plus confiné autour de l'axe central. Une fois que la formation du canal est déclenchée, des "pointes" lumineuses latérales apparaissent. De plus, il y a un déplacement

³ La forme temporelle d'une impulsion est $U(t) = U(0)\exp\left(-t^2/2T_0^2\right)$ et son intégrale est:

$\int_{-\infty}^{\infty} U(t)dt = \int_{-\infty}^{\infty} U(0)\exp\left(-t^2/2T_0^2\right)dt = U(0)T_0\sqrt{2\pi}$. La puissance crête est donc obtenue de la puissance

moyenne, divisée par le taux de répétition et l'intégrale temporelle de l'impulsion.

⁴ La mesure de la largeur de la fenêtre est faite à l'aide d'une fente d'étalonnage.

latéral de la position du maximum, probablement à cause du fait que le faisceau incident n'est pas parfaitement parallèle à l'axe de propagation.

La puissance à la sortie est détectée pendant l'écriture et corrigée par rapport à la puissance incidente, pour tenir compte des éventuelles fluctuations du laser (voir Figure 6.5). Après une montée initiale, la puissance à la sortie commence à osciller et la fréquence augmente avec le temps. Le nombre des maxima dans la courbe de la puissance correspond au nombre des "pointes latérales" dans la Figure 6.4. Le même comportement a été observé dans le guide de 4 et 6 mm de longueur. Pour interpréter le phénomène observé, un modèle numérique a été développé, comme il sera discuté par la suite.

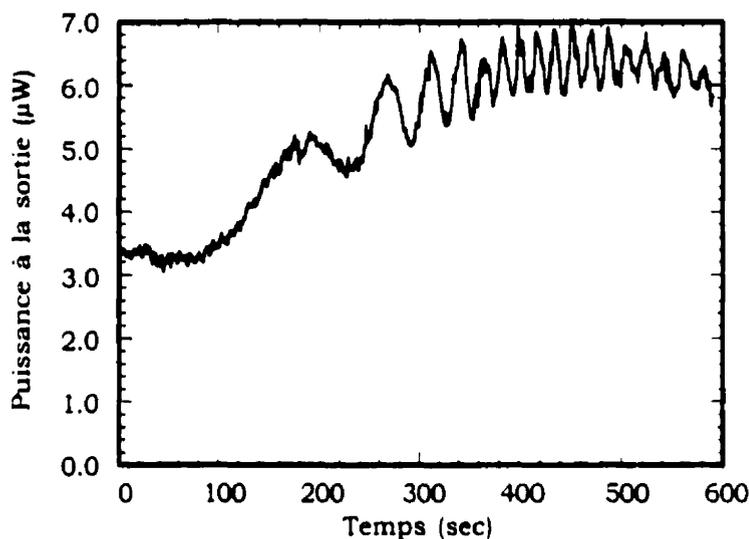


Figure 6.5: Puissance moyenne mesurée à la sortie du guide pendant l'écriture du canal.

6.2.1 Guidage à 1.5 µm

Le canal auto-écrit est étudié avec une autre longueur d'onde pour vérifier s'il est capable de guider, par exemple, un faisceau à 1550 nm. À cette fin, le faisceau provenant d'une diode accordable entre 1528 et 1658 nm est co-aligné au guide, tel que déjà montré à la Figure 6.2. Les images du champ proche à la sortie du guide pour le faisceau à 1550 nm avant et après l'écriture du canal sont montrées à la Figure 6.6. Le faisceau à l'entrée du guide a un étranglement d'environ 30 µm. La largeur du champ à la sortie est supérieure à la dimension de la fenêtre d'observation, tel que illustré à la Figure 6.6 a). Une fois le canal écrit, le faisceau à 1550 nm est confiné

dans le guide, tel que montré dans la Figure 6.6 b) et l'étranglement du faisceau à la sortie du canal est d'environ $20 \mu\text{m}$.

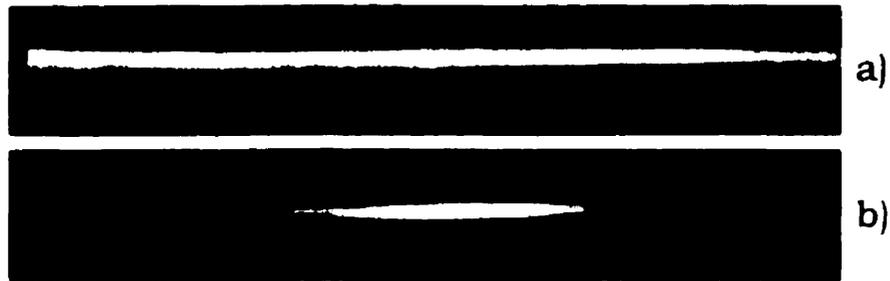


Figure 6.6: Images du champ proche du faisceau à 1550 nm à la sortie du guide, a) avant l'écriture du canal et b) après l'écriture. La largeur de la fenêtre est $\sim 80 \mu\text{m}$.

Le faisceau à 1550 nm est donc guidé par le canal auto-induit. En particulier, le champ à la sortie s'avère plus étroit que celui à l'entrée. Nous allons discuter cet effet par la suite, en examinant la forme du canal.

6.3 Modèle théorique: définition du problème

Le problème à analyser comprend deux dimensions transverses (x et y) et la direction de propagation. Cependant, la propagation a lieu dans un guide plan, où le mode est confiné selon l'axe vertical. Le problème initial à $2+1$ dimensions peut donc être réduit à un problème à $1+1$ dimensions, correspondantes à la dimension transverse horizontale (x) et à la direction de propagation (z). Bien que l'expérience soit faite en utilisant un faisceau pulsé, dans le but de limiter la complexité du problème, la dimension temporelle est négligée dans les simulations : l'évolution du processus est simplement spatiale. Tous les effets liés à la forme temporelle de l'impulsion, comme la dispersion, seront éventuellement inclus dans les simulations dans un deuxième moment. En conclusion, la dynamique de l'expérience est analysée en considérant la propagation d'un faisceau dans le domaine spatial $1+1$. La similarité de cette expérience avec la propagation des solitons spatiaux est évidente. Dans les deux cas le faisceau est normalement étalé à cause de la diffraction. Dans le cas des solitons, l'indice de réfraction non-linéaire positif, qui dépend de l'intensité, cause une focalisation, qui s'oppose à la diffraction et le faisceau est auto-confiné. Dans notre cas, le rôle de la non-linéarité est joué par la photosensibilité, qui fait augmenter l'indice de réfraction dans la région où l'intensité est la plus importante, c'est-à-dire le

long de l'axe de propagation. La propagation du faisceau est décrite par l'équation d'onde paraxiale, avec une dimension transverse:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{i}{2k_0 n_0} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + ik_0 \Delta n A - \frac{\alpha}{2} A - \frac{\alpha_2}{2} \frac{|A|^2}{h_{eff}} A \quad (6.4)$$

où $A(x,z)$ est l'amplitude du champ, k_0 est le nombre d'onde, n_0 est l'indice de réfraction, Δn la variation de l'indice de réfraction, α l'absorption linéaire et α_2 l'absorption non-linéaire. La direction de propagation est z , tandis que x est la direction transverse. Dans l'équation (6.4) sont présents les termes indispensables pour décrire le problème: le propagateur à gauche de l'égalité est suivi par le terme de diffraction, par celui lié à la variation photoinduite de l'indice de réfraction et par les termes des pertes linéaires et non-linéaires.

La deuxième équation qui caractérise notre problème est l'expression du faisceau incident, qui est considéré gaussien, selon l'équation suivante:

$$A(x,0) = A_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2w^2}\right) \quad (6.5)$$

où w est l'étrangement du faisceau à l'entrée du guide, dans la direction transverse horizontale x .

Dans le chapitre précédent la photosensibilité de l' As_2S_3 a été étudiée par exposition à ~ 800 nm. La variation photoinduite de l'indice de réfraction s'est avérée dépendante de l'intensité crête, vraisemblablement générée par l'absorption à deux photons. Dans cette hypothèse, la variation photoinduite de l'indice est proportionnelle au coefficient d'absorption à deux photons α_2 et à l'énergie absorbée, selon la relation suivante:

$$\Delta n(x, z) \propto \int \alpha_2 |A(x, z)|^4 dt \quad (6.6)$$

Parallèlement nous allons considérer le cas de la variation d'indice proportionnelle à l'énergie absorbée par absorption à un photon, en mettant en évidence les différences entre les deux. Dans le cas d'absorption à un photon, la variation d'indice est donc

proportionnelle à $\int \alpha_0 |A(x, z)|^2 dt$.

L'augmentation d'indice est donc un effet cumulatif: le canal se forme progressivement pendant l'exposition. En première approximation la dépendance du Δn photoinduit avec l'énergie absorbée peut être considérée linéaire, comme dans l'équation (6.6). Cependant, l'augmentation photoinduite de l'indice doit probablement saturer à une

valeur donnée de l'énergie déposée. La photosensibilité de l' As_2S_3 par exposition à 800 nm n'était pas connue: nous l'avons étudiée par écriture des réseaux, tel que décrit dans le chapitre précédent. Cependant, la dépendance du Δn photoinduit avec l'énergie déposée n'a pas encore été caractérisée. Une telle dépendance a été évaluée pour l' As_2S_3 illuminé à 514 nm [Miner 1997] et elle est montrée à la Figure 6.7. Les données expérimentales ont été ajustées selon l'équation suivante:

$$n(E) = n_0 + a \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{b}\right) \right] \quad (6.7)$$

où E représente la densité d'énergie absorbée, $n_0=2.48$ l'indice de réfraction avant l'illumination, tandis que $a=0.082504$ et $b=14.678$ sont des paramètres de l'ajustement.

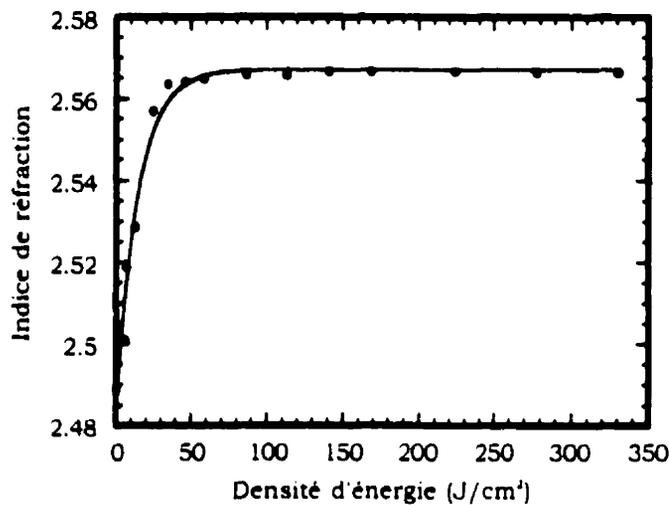


Figure 6.7: Courbe de l'indice de réfraction photoinduit en fonction l'énergie déposée, par exposition à 514 nm. Les points sont les données expérimentales tandis que la courbe est l'ajustement obtenu avec l'équation (6.7).

Bien que le comportement de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie déposée par absorption à deux photons soit différent par rapport au cas à un photon (illustré à la Figure 6.7 et exprimé par l'équation (6.7)), la forme de la fonction est probablement similaire. Nous avons donc inclus dans le modèle la dépendance de l'indice selon l'énergie donnée par l'équation (6.7). La caractérisation d'une telle dépendance dans le cas de l'absorption à deux photons fait partie des travaux successifs qu'il est proposé d'accomplir.

Le modèle développé a comme premier but de reproduire les résultats expérimentaux pour nous aider à comprendre les mécanismes physiques impliqués. Étant donné le grand nombre de paramètres présents et la complexité du problème, l'analyse que nous voulons développer dans un premier temps est seulement qualitative. Une

analyse quantitative requiert la connaissance de plusieurs paramètres, qui nous sont présentement inconnus. Le problème est complètement identifié par l'équation (6.4), le faisceau gaussien (6.5) et le modèle phénoménologique décrit pour la photosensibilité.

Même si le problème est défini par les équations introduites dans la section précédente, le modèle développé comprend aussi d'autres paramètres, dont nous voulons étudier les effets. Les autres paramètres inclus sont la saturation de l'indice de réfraction, les pertes et le terme non-linéaire de l'indice de réfraction. Les contributions de ces termes seront discutées plus loin.

6.3.1 Calculs numériques

Les simulations des résultats expérimentaux sont faites en utilisant la méthode standard de propagation spatiale d'un faisceau, qui utilise l'algorithme de la transformée de Fourier à demi-pas (*Split-step Fourier transform spatial beam propagation method*) [Agrawal 1989; Feit 1978]. Initialement le guide est une plaque ayant un indice de réfraction donné uniforme, représenté par une matrice à deux dimensions, qui correspondent à la direction transverse x et à la direction de propagation z . Chaque élément de la matrice (n_{x_i, z_j}) donne la valeur de l'indice de réfraction à la position (x_i, z_j) dans le guide. Le faisceau incident est exprimé par un vecteur unidimensionnel (la dimension transverse x), dont la propagation est déterminé par l'équation (6.4). L'intégrale temporelle (6.6) est obtenue en faisant propager le faisceau plusieurs fois et en sauvegardant la matrice de l'indice modifié. Dans la propagation subséquente le faisceau verra donc la matrice d'indice générée par les propagations précédentes. La matrice bidimensionnelle finale de l'indice de réfraction peut être sauvegardée et utilisée pour étudier la propagation d'un autre faisceau, ayant différentes largeur, longueur d'onde, direction, etc..

Bien que la simulation de l'auto-écriture d'un guide canal considère simplement la propagation d'un faisceau gaussien, le programme développé prévoit la possibilité de faire propager deux faisceaux. Cette possibilité a été incluse pour simuler des nouvelles conditions expérimentales et en étudier les résultats avant de réaliser l'expérience.

6.3.2 Simulation des résultats expérimentaux

Des résultats expérimentaux et numériques sont illustrés à la Figure 6.8. Le modèle reproduit soit les oscillations dans la courbe de la puissance de sortie, soit les pointes latérales à la figure du champ proche de sortie (voir Figure 6.8).

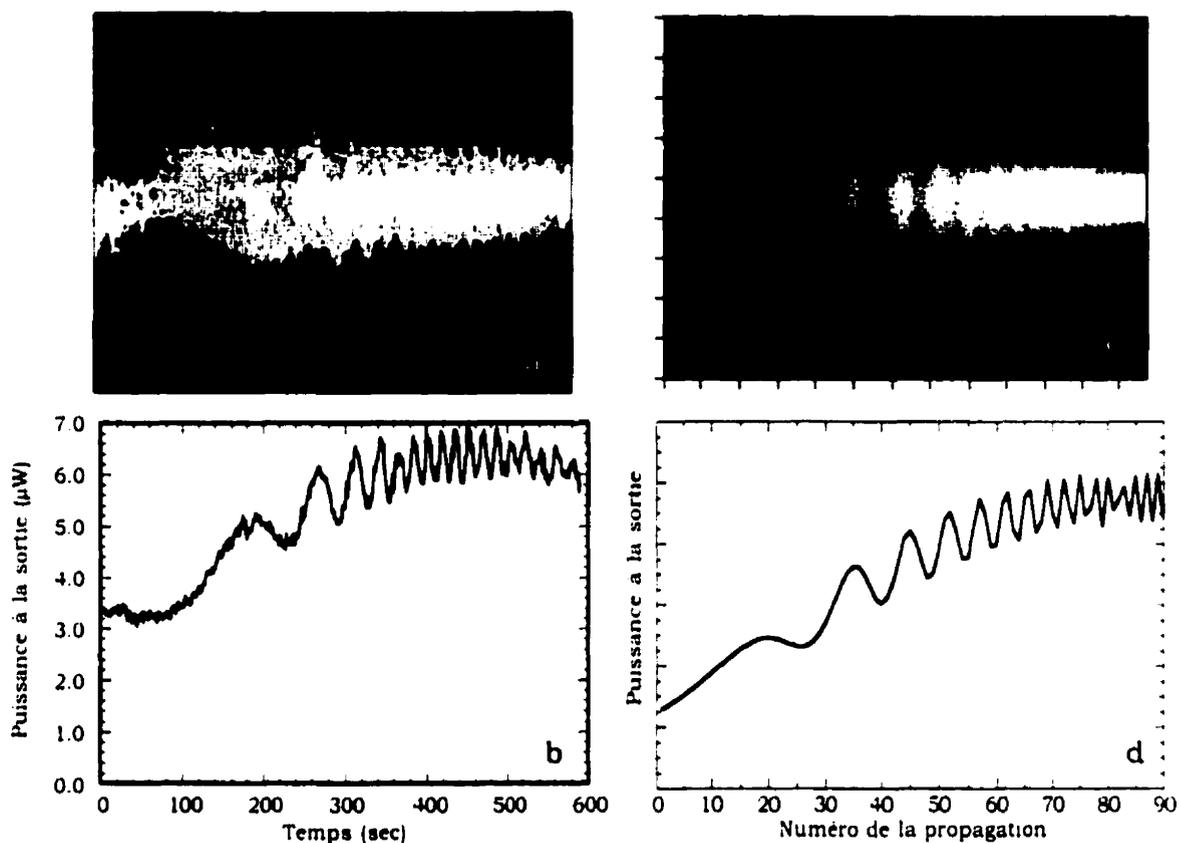


Figure 6.8: Comparaison entre les résultats expérimentaux (a et b) et les simulations (c et d). a) lignes expérimentales de balayage du champ proche à la sortie du guide en fonction du temps d'exposition; b) puissance expérimentale à la sortie; c) lignes de balayage simulées du champ proche à la sortie du guide; d) puissance simulée à la sortie en fonction du numéro de propagations.

L'accord qualitatif entre les résultats expérimentaux et ceux numériques est encourageant et suggère l'utilisation du modèle pour comprendre l'évolution du phénomène ainsi que pour faire des nouvelles prévisions, comme il sera discuté par la suite. La simulation numérique illustrée a été obtenue en considérant la variation d'indice dépendante de l'énergie absorbée par absorption à deux photons, définie par l'équation (6.6), mais le comportement observé dans le cas de l'absorption à un photon est très similaire.

Dans le Tableau 6.1 les paramètres d'entrée typiques des simulations sont résumés et avec ceux expérimentaux.

Tableau 6.1: Paramètres d'entrée des simulations et expérimentaux.

	Simul.	Exp.
Longueur d'onde	0.8 μm	0.8 μm
Longueur du guide	0.6 cm	0.6 cm
Indice de réfraction, n	2.484	2.484
Indice de réfr. non linéaire, n_2	$4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$	-
Coefficient d'abs. linéaire, α	1dB/cm	1dB/cm
Coefficient d'abs. à deux photons, α_2	6.7 cm/GW	-
Largeur faisceau, w_0	10-20	10-20
Intensité incidente	20-40 MW/cm ²	10-30 MW/cm ²
Nombre de propagations	100	
Temps de l'expérience(sec) $82 \times 10^9 \text{ imp./s.}$		300-600

6.4 Analyse qualitative de l'écriture

Étant donné l'accord qualitatif entre les données expérimentales et les résultats numériques, nous voulons utiliser le modèle pour étudier l'évolution de l'écriture. Pour bien comprendre le phénomène, il faut analyser l'évolution de l'indice de réfraction et de l'intensité au cours du processus. L'indice de réfraction est initialement uniforme dans tout le guide.

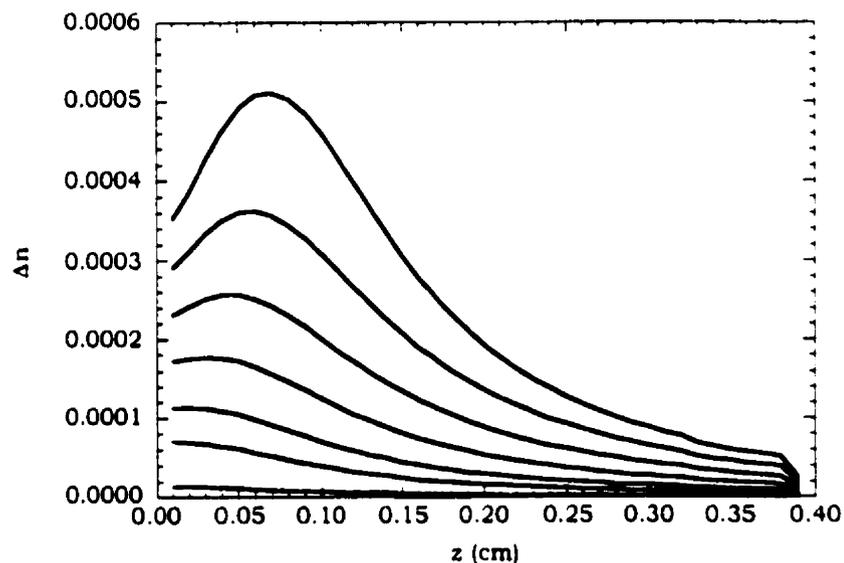


Figure 6.9: Profils d'indice de réfraction le long de l'axe central de propagation, en fonction de z , à différents moments pendant l'évolution. À partir du bas, les courbes correspondent aux propagations numéro 1, 4, 8, 12, 16, 20 et 24.

Pour décrire l'évolution de l'indice, nous allons nous concentrer initialement sur le profil d'indice le long de l'axe central, en fonction de z . Après les premières propagations (correspondantes du point de vue expérimental aux premières dizaines de secondes) l'indice est incrémenté au tout début du guide par le faisceau incident et il décroît progressivement par la suite, tel qu'illustré dans la Figure 6.9. L'intensité le long du même axe central au début de l'exposition est décroissante en fonction de z . Lorsque l'illumination commence, le maximum d'indice au tout début du guide se comporte comme une lentille, focalisant le faisceau en donnant lieu à un maximum d'intensité. La formation d'un tel maximum est progressive, tel qu'illustré à la Figure 6.10.

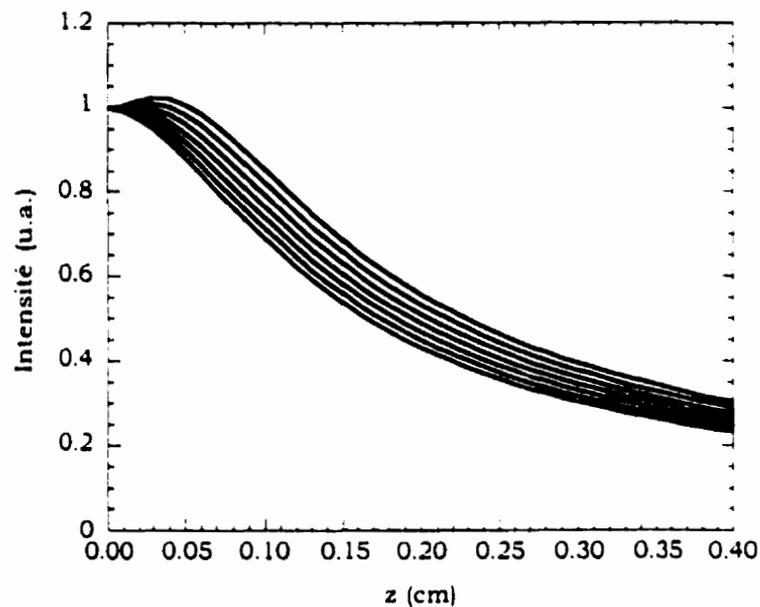


Figure 6.10: Profils de l'intensité le long de l'axe central de propagation, en fonction de z , au début de l'exposition. À partir du bas, les courbes correspondent aux propagations numéro 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7.

La croissance de l'indice cause un confinement du faisceau et donc une augmentation de l'intensité, qui favorise par la suite une augmentation de l'indice. Les deux paramètres sont donc strictement reliés. Le maximum d'intensité qui se forme, illustré à la Figure 6.10, provoque l'apparition du maximum d'indice, visible à la Figure 6.9 à partir de la propagation numéro 12. Les Figures 6.9 et 6.10 ont été obtenues en considérant la variation de l'indice de réfraction qui dépend de l'énergie absorbée par absorption à deux photons. Cependant, les comportements qualitatifs sont similaires dans les cas d'absorption à un ou à deux photons. La seule différence est que dans le cas à un photon la décroissance de l'intensité et de l'indice le long de l'axe de propagation est plus lente.

Les profils de l'augmentation d'indice et de l'intensité le long de l'axe central, à des propagations données, sont illustrés à la Figure 6.11 pour en comparer les évolutions. Le maximum d'indice, formé par le faisceau incident, a généré un maximum d'intensité, qui se déplace par la suite. La position relative des deux maxima varie le long de l'axe. Initialement, le maximum d'intensité est plus avancé que le maximum d'indice. Successivement le maximum d'intensité devient plus étroit et il se rapproche de l'entrée du guide, à une position moins avancée que le maximum d'indice.

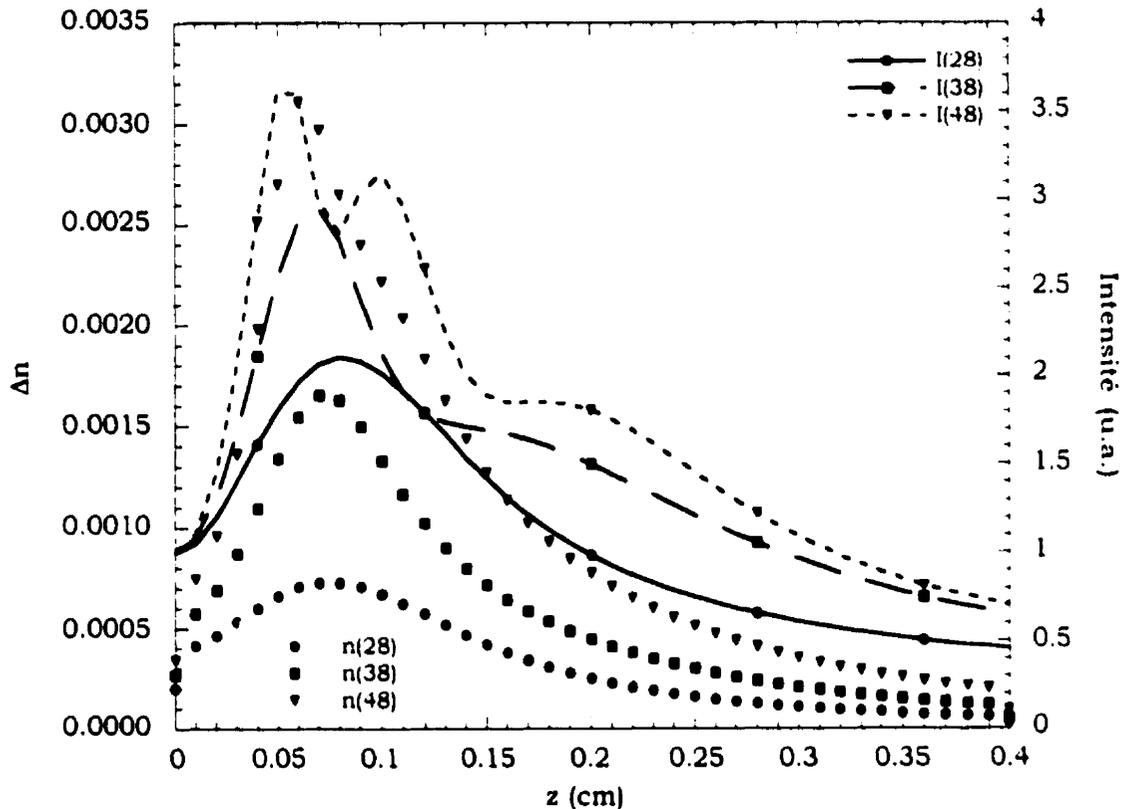


Figure 6.11: Profils d'indice de réfraction et de l'intensité le long de l'axe central de propagation, en fonction de z , à différents moments pendant l'évolution. Les courbes représentées par des symboles reproduisent le profil de l'augmentation d'indice (sur l'échelle de gauche). L'intensité à la propagation correspondante est représentée sur l'échelle de droite par la ligne avec le même symbole. Le numéro de la propagation est indiqué dans la légende.

Les valeurs des deux maxima augmentent en fonction du temps d'exposition (c'est-à-dire du numéro de la propagation). Dans le profil d'intensité d'autres pics apparaissent, qui seront discutés par la suite. Cependant, pour discuter l'évolution des ces pics il faut distinguer entre le cas d'absorption à un ou deux photons.

6.4.1 Évolution des "œils" dans le cas d'absorption à un photon

Le premier maximum d'intensité a été appelé par Monro "œil primaire" et il est illustré à la Figure 6.12, avec le profil d'indice bidimensionnel à la propagation correspondante. Un tel maximum d'intensité est un précurseur pour la formation du canal, car il indique que la diffraction a été dominée et l'auto-écriture déclenchée.

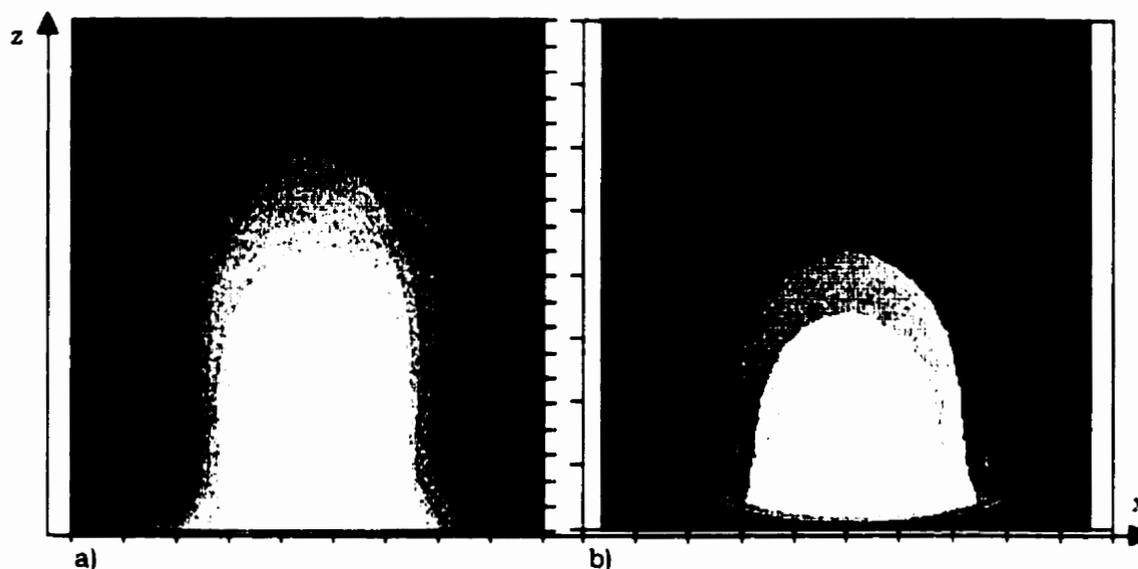


Figure 6.12: (a) Courbes de niveaux de l'intensité simulée, montrant l'"œil primaire" à la cinquième propagation. La direction de propagation est le long de l'axe vertical. (b) Profil d'indice à la même propagation.

Le Δn photoinduit dépend ici de l'énergie absorbée par absorption à un photon. Le premier œil d'auto-écriture⁵, qui est un maximum d'intensité, provoque par la suite une augmentation d'indice. L'œil primaire et le maximum d'indice s'auto-alimentent. Le faisceau est de plus en plus focalisé par le maximum d'indice et il génère un deuxième maximum d'intensité, un œil secondaire. De façon différente de l'œil primaire qui est apparu à l'entrée du guide, le deuxième œil apparaît à la sortie du guide, car il est produit par la présence du premier. Le processus évolue et une série d'autres maxima d'intensité se forme (Figure 6.13 et Figure 6.14). Ces œils sont appelés "œils secondaires" et suivent tous la même évolution que le deuxième. Le premier œil a, dans un certain sens, une nature différente, puisqu'il est celui qui "génère" les autres. En ce qui concerne le maximum d'indice, il est de plus en plus intense pendant l'évolution du processus, toujours augmenté par l'œil primaire.

⁵ Dorénavant il sera appelé "œil" pour simplifier le texte ("œils" au pluriel, par analogie avec l'œil d'un cyclone, dont le pluriel est "œils", tanfis que "yeux" est le pluriel de l'organe pour la vue).

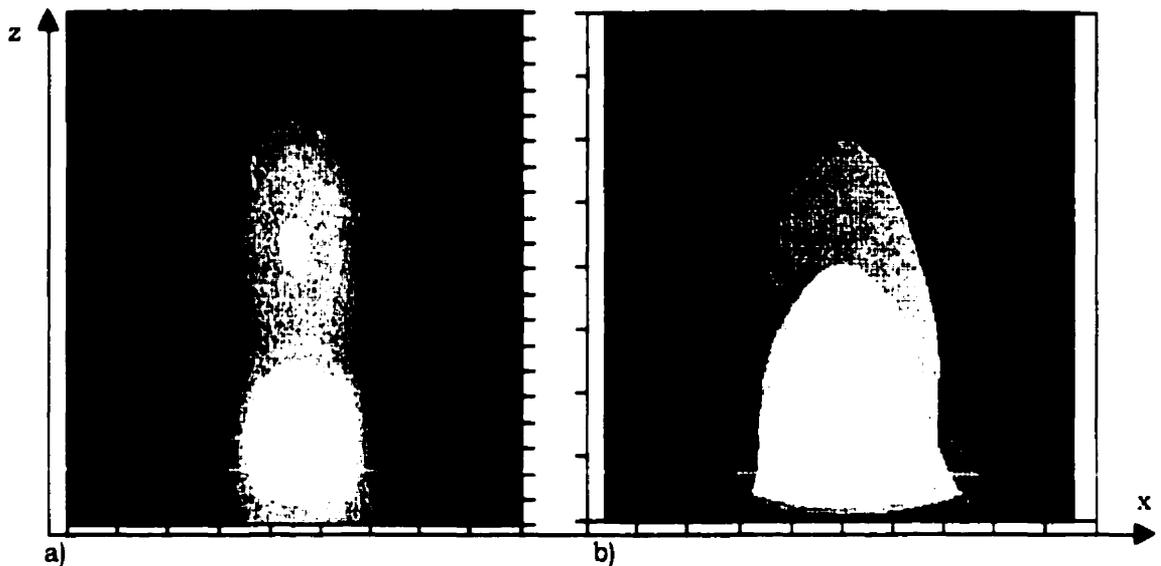


Figure 6.13: (a) Résultats numériques des courbes de niveaux de l'intensité à la neuvième propagation. Apparition du deuxième œil. (b) Profil d'indice correspondant. Les axes sont les mêmes qu'à la Figure 6.12.

En ce qui concerne le mouvement relatif des maxima d'intensité, pendant l'écriture les œils se déplacent et le comportement de l'œil primaire est différent par rapport aux autres. Comme il est montré à la Figure 6.15, qui illustre les mouvements des œils, le premier œil, une fois apparu, s'éloigne de la facette d'entrée selon la direction de propagation pour revenir par la suite. Les autres maxima apparaissent successivement à la sortie du guide et se déplacent vers la facette d'entrée. À mesure que le temps s'écoule, les maxima sont de plus en plus rapprochés de la facette d'entrée. Dans ce cas, les œils secondaires apparaissent le long de l'axe de

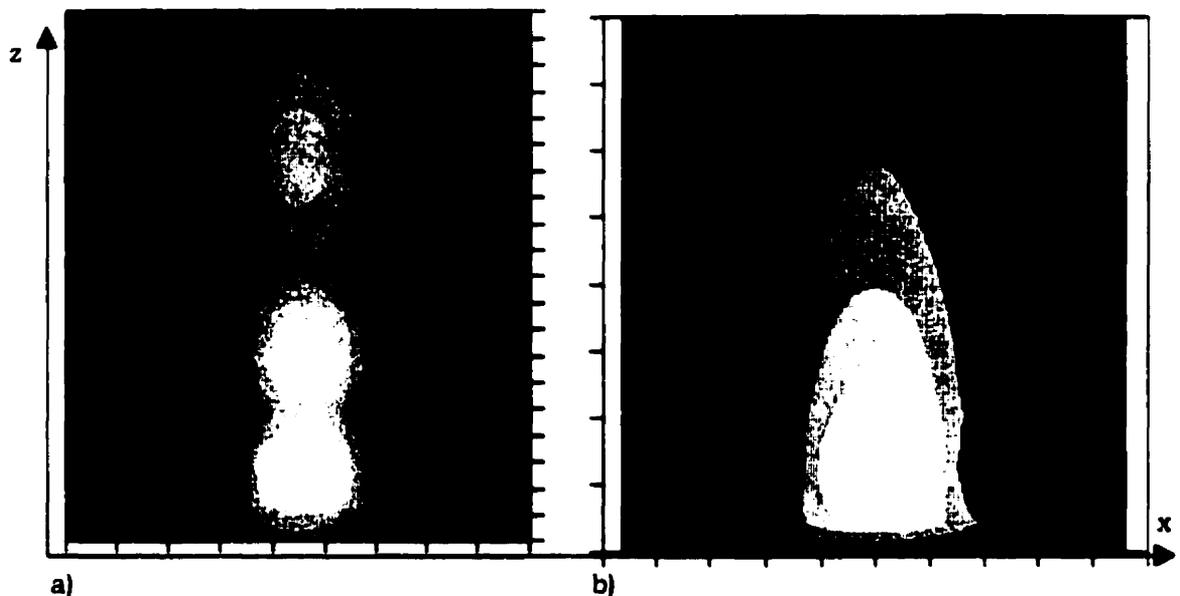


Figure 6.14: (a) Résultats numériques des courbes de niveaux de l'intensité à la douzième propagation. Apparition du troisième œil. (b) Profil d'indice correspondant. Les axes sont les mêmes qu'à la Figure 6.12.

propagation à proximité de la sortie du guide. Ce comportement est différent dans le cas de l'absorption à un ou à deux photons. Les œils sont donc des maxima d'intensité dus à l'interférence entre les modes et ils ne sont pas des objets physiques: ils correspondent à des maxima d'interférence.

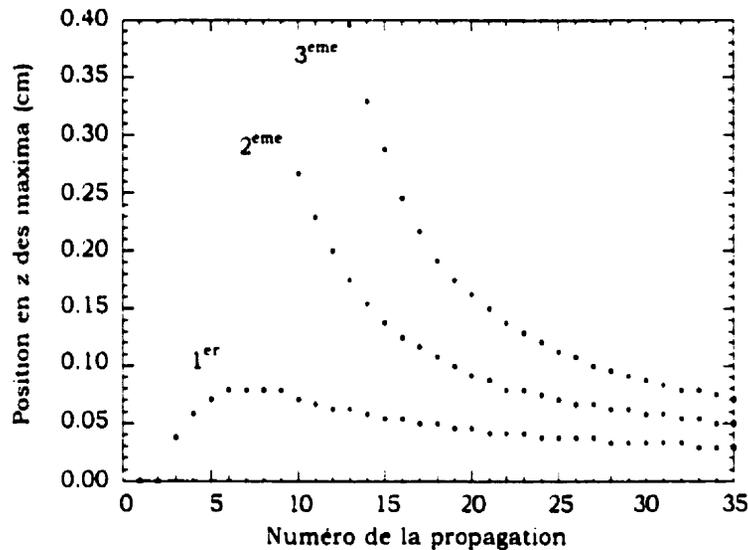


Figure 6.15: Position selon la direction de propagation (z) des trois premiers maxima d'intensité (résultats numériques). Cas de l'absorption à un photon.

6.4.2 Évolution des "œils" dans le cas d'absorption à deux photons

Dans le cas de la variation d'indice dépendante de l'absorption à deux photons, l'apparition des œils secondaires est différente par rapport au cas déjà discuté de l'absorption à un photon. Le mouvement de l'œil primaire dans les deux cas est similaire: il apparaît à l'entrée du guide et il s'éloigne de la facette d'entrée selon la direction de propagation pour revenir par la suite. Dans le cas d'absorption à deux photons, le deuxième et troisième œil apparaissent très proche du précédent, tel qu'illustré à la Figure 6.16. L'augmentation de l'indice de réfraction, qui dépend de l'intensité au carré, est très importante au début du guide, où l'intensité est grande. L'indice de réfraction le long de l'axe de propagation décroît ensuite plus rapidement que dans le cas où l'indice dépend linéairement de l'intensité. Le champ est donc très focalisé au début du guide et il subi une diffraction importante. Un tel phénomène est

à l'origine de la plus grande divergence du champ des Figures 6.16 (a) et (c) en comparaison avec les Figure 6.13 (a) et 6.14 (a).

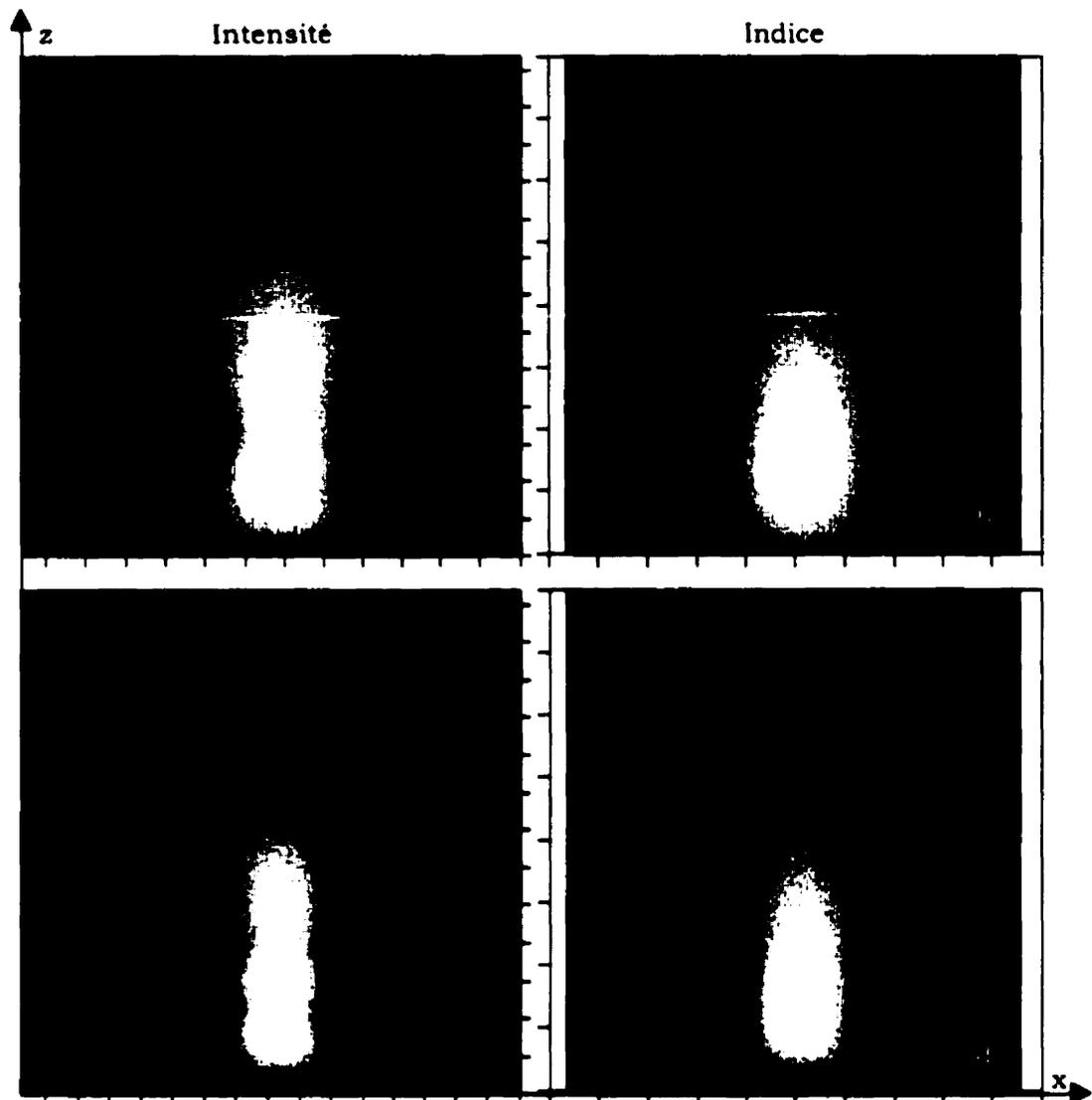


Figure 6.16: Apparition du deuxième œil (a) et profile d'indice correspondant (b). Apparition du troisième œil (c) et profile d'indice correspondant (d). Cas de l'absorption à deux photons.

De plus, le fait que les maxima secondaires apparaissent très près du premier œil favorise ultérieurement l'augmentation de l'indice de réfraction au début du guide par rapport à la fin du guide. Le mouvement des œils dans le cas de l'absorption à deux photons est illustré à la Figure 6.17. L'analyse WKB développée dans la référence [Monro 1996] pour le cas à deux photons indique que les constantes de propagation des deux premiers modes varient en fonction de z . La distance de battement, c'est-à-dire la distance entre deux œils secondaires, n'est donc pas constante selon la direction de

propagation à cause de la non-uniformité du guide. La variation de la distance entre les maxima d'intensité est clairement visible à la Figure 6.16 a) et c).

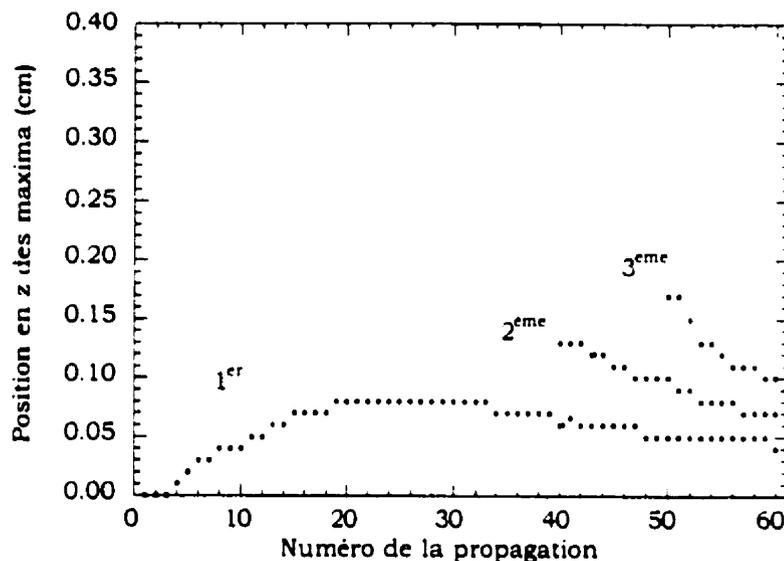


Figure 6.17: Position selon la direction de propagation (z) des trois premiers maxima d'intensité (résultats numériques). Cas de l'absorption à deux photons.

Maintenant que la relation entre les maxima d'intensité et d'indice est clarifiée, nous allons discuter de l'effet des maxima d'intensité sur la puissance de sortie, illustrée à la Figure 6.18.

Comme déjà mentionné, le premier œil est l'effet de la focalisation du faisceau, causée par le maximum d'indice au début du guide. Un tel maximum d'intensité se forme donc de façon progressive, en suivant l'augmentation d'indice. L'apparition du premier œil a lieu pendant la première montée dans la courbe de la puissance de sortie (voir Figure 6.18), qui correspond à l'éloignement du premier œil de la facette d'entrée

Pour ce qui concerne les œils secondaires, leur apparition a lieu en correspondance d'un minimum dans la courbe de puissance à la Figure 6.18. Lorsqu'un œil secondaire apparaît, le faisceau est focalisé dans ce point. La focalisation du faisceau dans un maximum d'intensité génère des modes radiatifs et donc un minimum dans la puissance de sortie. Lorsque le canal commence à se former, il supporte au moins deux modes, tel qu'indiqué par l'analyse Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) développée par Monro *et al.* [Monro 1996]. Les maxima d'intensité sont dus aux battements entre les deux premiers modes. Des œils secondaires sont toujours présents pendant la formation d'un canal; à la longueur d'onde d'écriture, le guide est donc nécessairement multimode.

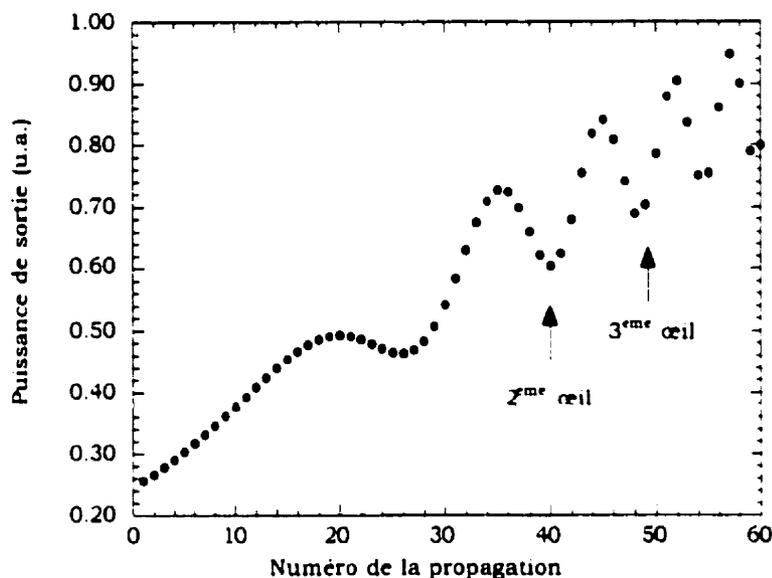


Figure 6.18: Résultats numériques de la puissance de sortie en fonction du numéro de la propagation. Les moments d'apparition des premiers deux œils secondaires sont aussi montrés.

Cependant, une fois que le guide a été écrit, il peut être utilisé pour guider une autre longueur d'onde, comme démontré expérimentalement dans la section 6.2.1. Selon la longueur d'onde choisie, le canal peut être monomode et le nombre des modes supportés à une longueur d'onde donnée peut être calculé en connaissant le nombre des modes supportés à une autre longueur d'onde [Monro 1996].

6.4.3 Forme du canal

Expérimentalement nous ne pouvons pas observer la forme du canal lors de l'écriture. Les puissances moyennes incidentes sont très faibles, de l'ordre de $15 \mu\text{W}$ et l'intensité diffusée au-dessus du guide trop faible pour être détectée. Une solution pourrait être de déposer sur le guide un polymère fluorescent, absorbant à 800 nm. La comparaison entre l'étranglement du faisceau à l'entrée et celui qui sort du canal met en évidence le rétrécissement du champ à la sortie par rapport à celui d'entrée, comme il est montré à la Figure 6.19. Le faisceau à la sortie est donc plus étroit par rapport au faisceau incident, ce qui pourrait apparaître surprenant. Pour comprendre le phénomène observé, nous faisons appel à l'analyse numérique, pour étudier la forme du canal.

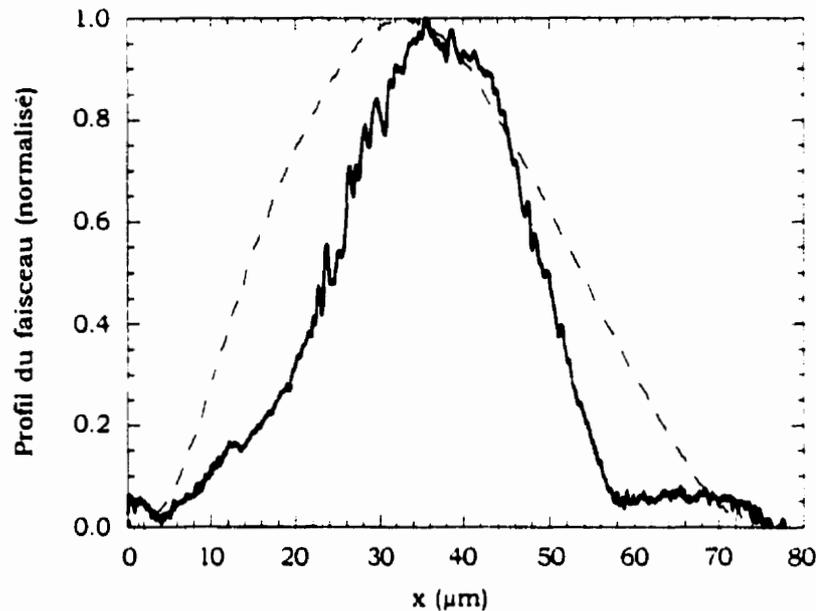


Figure 6.19: Comparaison entre le profil du champ incident (ligne tiretée) et le profil du champ à la sortie, guidé par le canal (ligne continue).

Les profils d'indice illustrés dans la section 6.4.2 mettent en évidence une discontinuité dans la courbure en correspondance à la position du maximum d'indice, tel qu'illustré à la Figure 6.20 à la seizième et trentesixième propagation. Le canal se rétrécit rapidement au début du guide, jusqu'au point où il y a le maximum d'indice. Après ce point, le canal se rétrécit encore, mais plus lentement, de sorte que le faisceau à la sortie est plus étroit que celui à l'entrée. Le rétrécissement du champ de sortie observé expérimentalement est donc dû à la forme du canal. La forme du canal explique aussi le résultat de la Figure 6.6 pour le faisceau à 1.55 μm: le champ à la sortie est plus étroit que celui à l'entrée à cause du rétrécissement du canal. L'étranglement du faisceau incident et la variation photoinduite de l'indice de réfraction sont les deux paramètres impliqués dans l'apparition du premier œil et donc dans la formation du canal. Ces deux paramètres déterminent les temps d'écriture du canal: un faisceau incident très étroit requiert une grande valeur du Δn photoinduit. Dans le cas de la photosensibilité induite par absorption à deux photons, le Δn nécessaire à l'entrée pour avoir la formation du canal est donné par [Monro 1996]:

$$\Delta n = \frac{n}{4k^2 w^2} \quad (6.8)$$

Cette relation permet d'évaluer le changement d'indice photoinduit: la mesure de l'étranglement minimal qui permet d'induire la formation du canal correspond au maximum du Δn photoinduit.

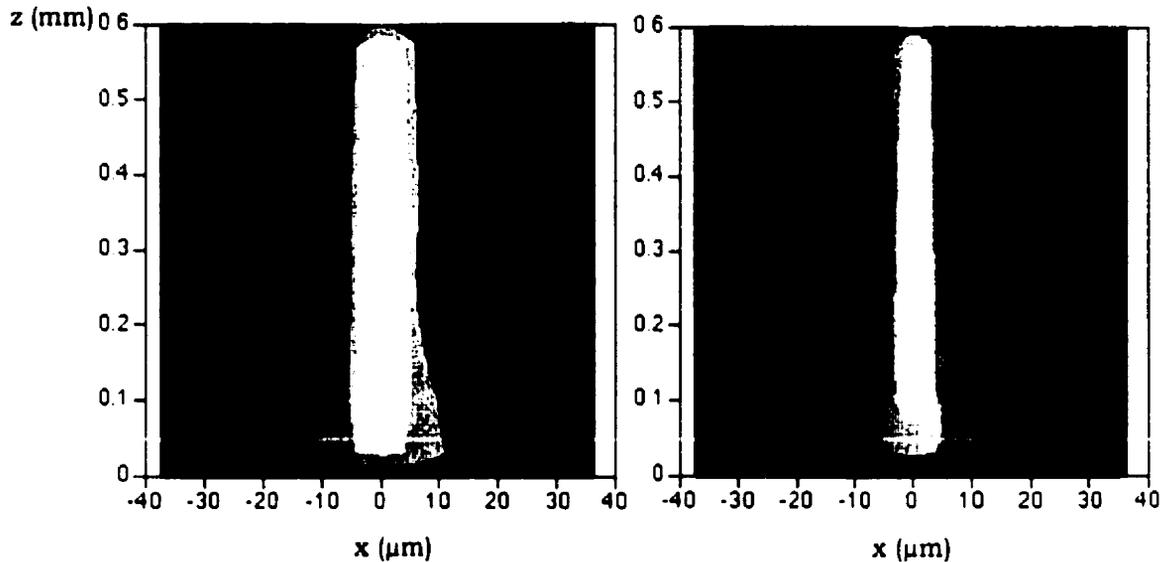


Figure 6.20: Profil d'indice aux propagations numéro 16 et 36. L'axe horizontal est la dimension transverse x et celui vertical est la direction de propagation z . L'étranglement du faisceau incident est $25 \mu\text{m}$.

6.4.4 Régimes d'écriture

Expérimentalement nous avons observé différents régimes pour l'écriture du canal. À la Figure 6.5 la puissance de sortie augmente initialement et commence à osciller par la suite. Ces oscillations sont probablement causées par le battement entre les deux premiers modes. Un autre régime est visible à la Figure 6.21. Les oscillations à haute fréquence sont modulées par une basse fréquence. Dans ce cas, les modes présents sont probablement au nombre de trois: le troisième mode génère la modulation. La présence du troisième mode semblait être liée à des hautes puissances incidentes. La courbe de la Figure 6.21 a été obtenue avec $288 \mu\text{W}$ de puissance incidente. Cependant une des difficultés à travailler dans un guide d'onde est l'évaluation du coefficient de couplage pour évaluer la puissance effective couplée dans le guide.

De plus, dans notre cas spécifique, les conditions de couplage et les pertes peuvent varier pendant la formation du guide. Il est donc difficile d'établir exactement la puissance couplée. Chaque canal est écrit dans une zone différente du guide, donc les pertes et la qualité de la facette d'entrée sont aussi différentes. Cependant les résultats numériques indiquent la même dépendance entre les oscillations et la puissance incidente.

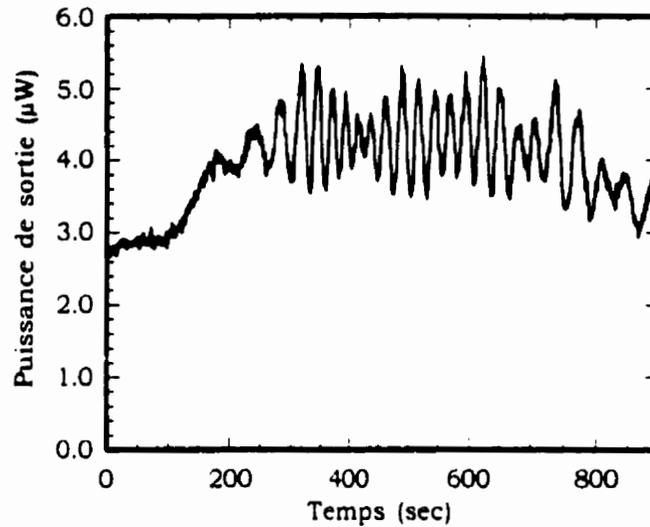


Figure 6.21: Puissance de sortie en fonction du temps d'exposition. La puissance moyenne incidente est de $288 \mu\text{W}$. Les oscillations à haute fréquence et la modulation sont visibles.

À la Figure 6.22 sont montrés les résultats numériques correspondants à deux intensités incidentes. L'intensité incidente est de 30 MW/cm^2 en a) et 80 MW/cm^2 en b). Numériquement aussi l'augmentation de la puissance incidente donne lieu à une modulation des oscillations à haute fréquence. L'abrupte augmentation de l'indice de réfraction induite par une haute puissance incidente favorise le couplage à des modes supérieurs, tel que dans un "taper" non adiabatique.

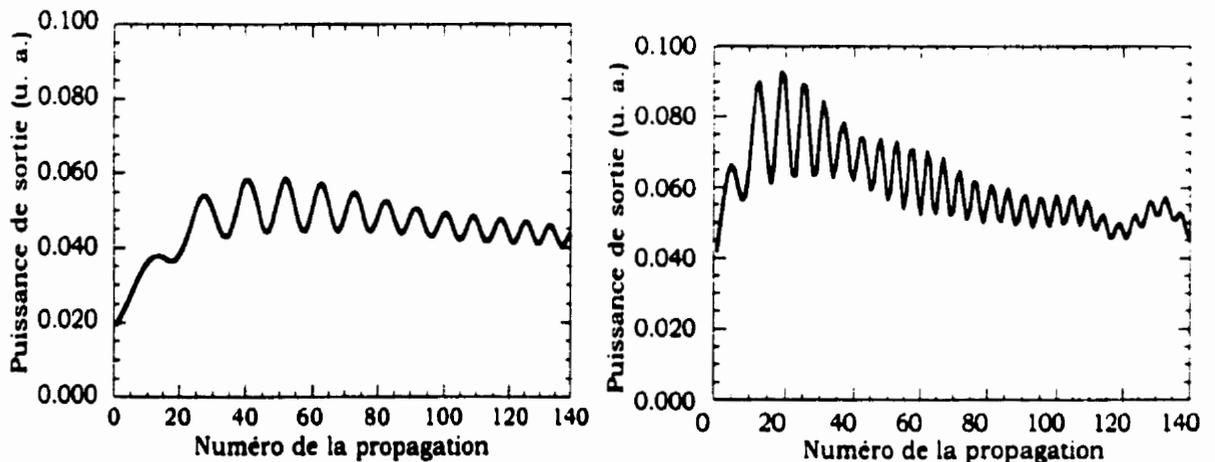


Figure 6.22: Résultats numériques de la puissance de sortie pour deux valeurs de l'intensité incidente. L'intensité est 30 MW/cm^2 en a) et 80 MW/cm^2 en b). Tous les autres paramètres sont égaux.

6.5 Effet des autres paramètres

Bien que le processus d'auto-écriture puisse être défini par l'équation (6.4), en tenant compte simplement du propagateur, de la diffraction et de la variation photoinduite de l'indice de réfraction, expérimentalement d'autres paramètres entrent en jeu, tels que la non-linéarité, la saturation de l'indice de réfraction et les pertes. La contribution de chacun est maintenant discutée.

6.5.1 La non-linéarité

En tenant compte de la non-linéarité, l'équation de propagation (6.4) devient:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{i}{2k_0 n_0} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + ik_0 \Delta n A + ik_0 n_2 \frac{|A|^2}{h_{eff}} A \quad (6.9)$$

où le dernier terme à droite est dû à la non-linéarité et h_{eff} est l'épaisseur effective.

Le terme non-linéaire de l'indice de réfraction, n_2 , pour l' As_2S_3 à 800 nm n'a pas été mesuré, mais il peut être estimé (voir chapitre 2, section 2.3.3) à environ $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Les intensités crêtes typiques dans nos expériences d'auto-écriture sont inférieures à $1 \text{ MW}/\text{cm}^2$. En considérant une telle valeur d'intensité, le Δn dû à la non-linéarité est $\sim 5 \times 10^{-8}$, absolument négligeable par rapport au Δn photoinduit (10^{-3} - 10^{-2}). La conclusion est donc que la non-linéarité du verre peut être négligée.

6.5.2 La saturation de l'indice de réfraction

Pour étudier l'effet de la saturation de l'indice de réfraction sur la formation du canal, la fonction suivante a été considérée:

$$n(E) = n_0 + \Delta n \left(1 - \exp\left(-\frac{E}{E_{sat}}\right) \right) \quad (6.10)$$

L'approximation linéaire de cette équation est:

$$n(E) = n_0 + \Delta n \frac{E}{E_{sat}} \quad (6.11)$$

L'évolution du canal est modifiée par la présence de la saturation, comme illustré à la Figure 6.23.

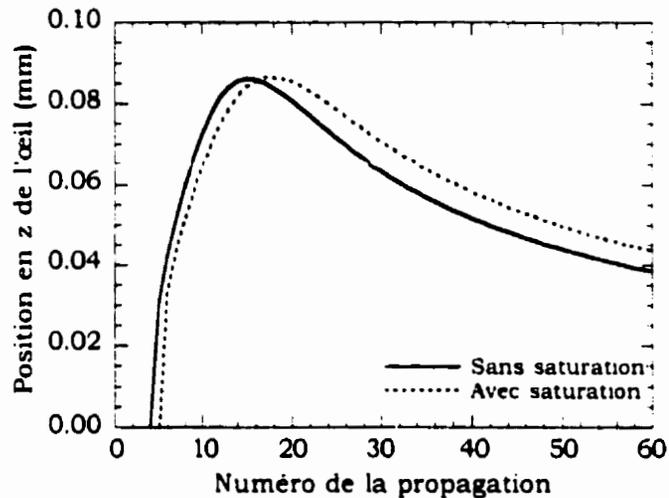


Figure 6.23: Position le long de l'axe de propagation du premier maximum d'intensité en fonction du temps, dans le cas de dépendance linéaire de l'indice de réfraction avec l'énergie (ligne continue) et en présence de la saturation (ligne pointillée).

La position le long de l'axe de propagation du premier maximum d'intensité en fonction du temps, dans le cas de dépendance linéaire de l'indice de réfraction avec l'énergie (équation (6.11)) est comparé au cas avec saturation (équation (6.10)). La saturation de l'indice cause un retard dans l'apparition de l'œil primaire, en accord avec les résultats de l'analyse développée par Monro *et al.* [Monro 1998a], mais la forme de la trajectoire suivie est la même. La saturation de l'indice de réfraction a un effet immédiat sur la formation du canal. La valeur du maximum de l'indice de réfraction dépend de la saturation, dès le début du processus, tel qu'illustré dans la Figure 6.24. Lorsque la saturation est incluse, le maximum d'indice augmente plus lentement. Après quelques propagations, l'écart entre la fonction (6.10) et son approximation linéaire (6.11) apparaît, ce qui explique la différence dans les résultats numériques avec ou sans saturation. Le profil d'indice commence à être affecté par la présence de la saturation presque dès le début de la formation du canal, les indices effectifs des modes sont donc affectés par la forme de la fonction de l'indice. L'effet sur la propagation modale est montré par le bias de la courbe de la puissance de sortie du guide (voir la Figure 6.25), où est visible un décalage des oscillations et une augmentation des distances de battement.

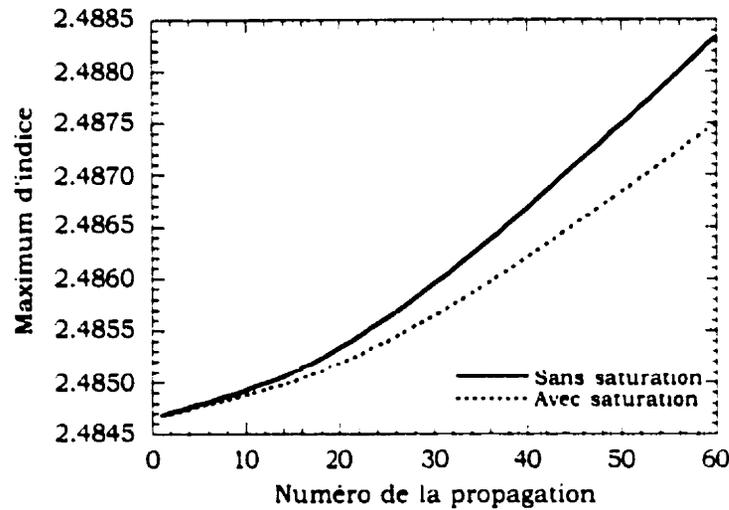


Figure 6.24: Valeur du maximum de l'indice de réfraction en fonction du temps d'exposition dans le cas sans saturation (ligne continue) et avec saturation (ligne pointillée).

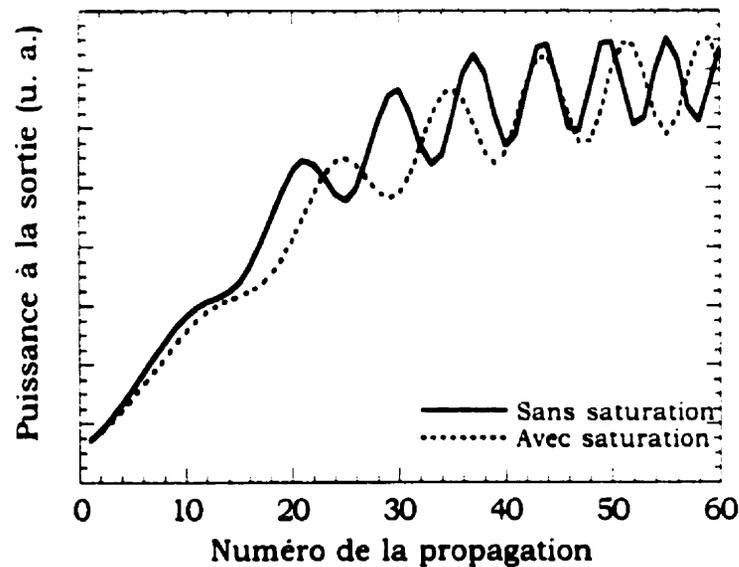


Figure 6.25: Comparaison de la puissance de sortie dans le cas sans saturation (ligne continue) et avec saturation (ligne pointillée) de l'indice de réfraction.

Le paramètre E_{sat} affecte la rapidité de la croissance de l'indice de réfraction. Une valeur de E_{sat} plus grande correspond à une diminution de la pente dans la courbe illustrée à la Figure 6.7, c'est à dire que la saturation apparaît pour des plus grandes valeurs de densité d'énergie absorbée.

6.5.3 L'absorption linéaire et non-linéaire

Dans le processus d'auto-écriture par absorption à deux photons, nous allons considérer l'effet de l'absorption linéaire et de celle non-linéaire. L'absorption linéaire affecte les pertes dans le guide, tandis que l'absorption à deux photons a un effet en même temps sur les pertes et sur l'augmentation de l'indice de réfraction, tel qu'illustré à l'équation (6.6). Tel que mentionné au le chapitre précédent, l'exposition à 514 nm cause une augmentation de l'absorption. Bien que les effets photoinduits par absorption à 800 nm n'aient pas été autant étudiés, il est quand même raisonnable de considérer dans l'absorption linéaire et non-linéaire une dépendance de l'énergie déposée. Nous allons donc inclure le terme de l'absorption linéaire, en le considérant initialement constant et ensuite en tenant compte de l'augmentation en fonction de l'énergie absorbée.

Ensuite, la dépendance de l'absorption à deux photons avec l'énergie absorbée sera considérée.

6.5.3.1. Effet de l'absorption linéaire

Les pertes de propagation dans un guide d'As₂S₃ non-exposé sont évaluées autour de 1 dB/cm. Nous allons donc considérer une absorption linéaire constante de 1 dB/cm pour étudier l'effet de tel terme sur la formation du canal. L'équation de propagation est donnée par la (6.4), où le troisième terme tient compte des pertes linéaires. La comparaison de la puissance à la sortie du guide en fonction du temps d'exposition dans le cas sans et avec pertes est illustrée à la Figure 6.26. Quand une perte constante $\alpha=1$ dB/cm est ajoutée, le nombre de maxima est réduit. *Monro et al.* ont observé [Monro 1998a] qu'une perte constante modifie l'évolution du canal: les œils se forment plus tard. Si la perte est nulle, l'œil primaire apparaît à un temps donné tel qu'illustré à la Figure 6.23. Autrement, si des pertes constantes sont présentes, l'œil primaire apparaît à un temps plus grand par rapport au cas sans pertes. La perte a comme effet de retarder l'apparition de l'œil primaire. De plus, le niveau moyen de la puissance est plus faible en présence de l'absorption. En même temps, les pertes induisent une augmentation de l'amplitude des oscillations.

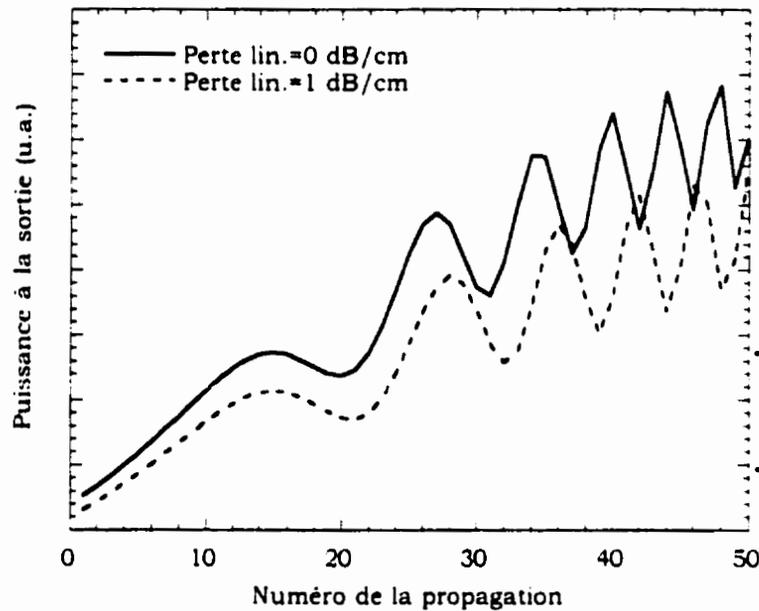


Figure 6.26: Résultats numériques des puissances à la sortie en fonction du temps d'exposition, dans le cas sans (ligne continue) et avec (ligne pointillée) une perte linéaire de 1 dB/cm. Le guide a une longueur de 6 mm.

Maintenant, nous allons modifier la forme de l'absorption linéaire pour considérer l'augmentation en fonction de l'énergie absorbée. Le coefficient α devient:

$$\alpha(x, z, E, t) = \alpha_0 + F\alpha_2 \int_{-\infty}^t I^2 dt \quad (6.12)$$

où α_0 est le terme constante. Le dernier terme est donnée par l'énergie absorbée par absorption à deux photons du début de l'autoécriture jusqu'à l'instant t , dans le point (x, z) , multipliée par une constante F . Cette constante est choisie de façon que le dernier terme de l'équation (6.12) soit $\leq 10\% \alpha_0$. Les courbes de la puissance à la sortie correspondantes aux cas avec toutes les pertes égales à zéro et avec un coefficient de perte constant $\alpha_0=1\text{dB/cm}$ sont comparées à la puissance de sortie obtenue en ajoutant un coefficient de perte dépendant de l'énergie absorbée. Les résultats, illustrés à la Figure 6.27, sont obtenus à une plus faible intensité incidente par rapport à la Figure 6.26 pour limiter le nombre d'oscillations et mieux suivre l'évolution. L'ajout d'un seul coefficient d'absorption constant correspond, comme déjà mentionné, à un retard dans l'apparition du premier œil et donc une réduction du nombre total des œils. Lorsqu'un coefficient d'absorption linéaire qui dépend de l'énergie absorbée est considéré dans les simulations, les oscillations sont encore plus retardées et la puissance de sortie diminue progressivement.

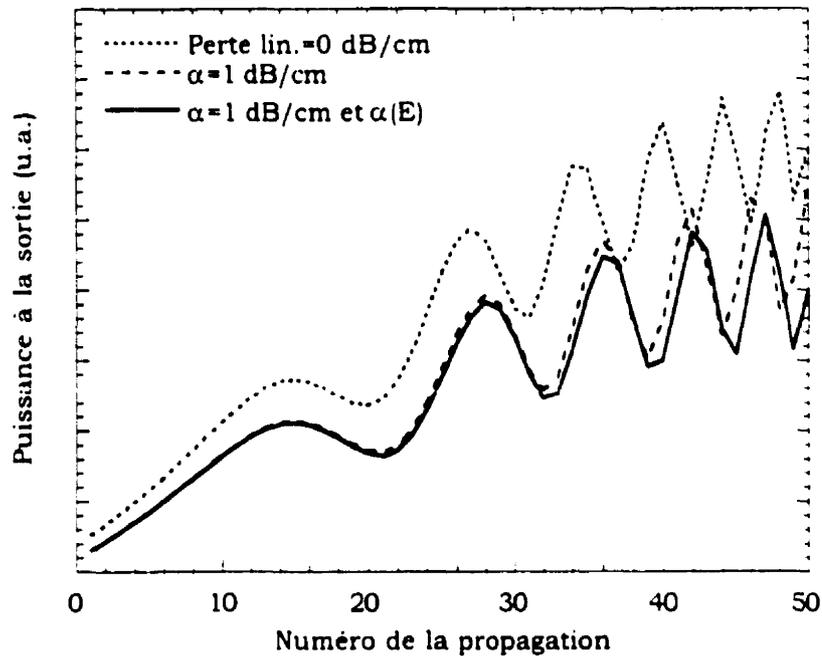


Figure 6.27: Résultats numériques de la puissance à la sortie pendant la formation du canal. La ligne pointillée correspond au cas de toutes les pertes nulles. La ligne en tiret est obtenue avec un coefficient d'absorption constant (1dB/cm) tandis que la ligne continue illustre la puissance de sortie lorsque au terme constant est ajouté un terme d'absorption qui dépend de l'énergie absorbée.

Les deux termes dans l'absorption linéaire ont donc un effet comparable sur l'évolution de l'écriture, étant donné que les deux affectent les pertes de propagation.

6.5.3.2. Effet de l'absorption non-linéaire

Une valeur constante d'absorption à deux photons ($\alpha_2=6.7 \times 10^9 \text{ cm/W}$) est déjà considérée dans le modèle, car elle est le terme responsable de l'augmentation de l'indice de réfraction due à la photosensibilité (section 6.3). Par la suite, nous supposons que l'absorption à deux photons subit le même incrément par effet de l'exposition, tel qu'observé pour l'absorption linéaire. Nous voulons donc inclure dans les simulations une dépendance de l'absorption à deux photons avec l'énergie absorbée, pour en étudier les effets sur le processus d'auto-écriture. L'équation de propagation est toujours donnée par la (6.4). Le coefficient d'absorption à deux photons est défini de la façon suivante:

$$\alpha_2(x, z, E, t) = \alpha_{2,0} + G\alpha_2 \int_{-\infty}^t I^2 dt \quad (6.13)$$

où $\alpha_{2,0}$ est le terme constant et le dernier terme est donnée par l'énergie absorbée du début de l'auto-écriture jusqu'à l'instant t , dans le point (x, z) , multipliée par la constante G . Cette constante est choisie de façon que le dernier terme de l'équation (6.12) soit $\leq 10\% \alpha_{2,0}$. Tel que mentionné dans la section 6.3, le Δn dû à la photosensibilité est proportionnel à l'absorption à deux photons. En conséquence, le nouveau terme dépendant de l'énergie ajouté dans l'absorption à deux photons affecte aussi l'indice de réfraction. La puissance de sortie obtenue en considérant la dépendance de l'énergie absorbée dans l'absorption à deux photons est illustrée à la Figure 6.28. La présence d'un coefficient d'absorption à deux photons qui dépend de l'énergie absorbée augmente les pertes et fait en sorte que le processus soit de plus en plus accéléré: l'augmentation photoinduite de l'indice de réfraction est plus rapide, car l'absorption est plus importante dans le canal. Quand le canal commence à se former, de l'énergie est absorbée, l'absorption à deux photons dans cette zone sera incrémentée en conséquence et cet effet favorise une absorption d'énergie ultérieure. Ces observations expliquent le comportement observé dans la Figure 6.28.

La dépendance de l'absorption à deux photons avec l'énergie déposée cause une augmentation de la fréquence des oscillations, ainsi qu'une décroissance ultérieure de la puissance en fonction du temps d'exposition. Si seulement l'absorption à deux photons est considérée dépendante de l'énergie absorbée, comme dans le cas de la ligne en tiret, l'évolution de l'auto-écriture est plus rapide et la fréquence des oscillations plus élevée. Une telle analyse des effets de l'absorption linéaire et non linéaire est encore plus intéressante si comparée aux résultats expérimentaux. Nous venons de conclure qu'une absorption à deux photons qui dépend de l'énergie absorbée induit une augmentation de la fréquence des oscillations ainsi qu'une diminution rapide de la puissance de sortie. À la lumière de ces observations, l'interprétation de certains résultats expérimentaux, tels qu'illustrés à la Figure 6.29, est éclairée. La courbe expérimentale montre une première lente ondulation et les battements deviennent ensuite plus rapides.

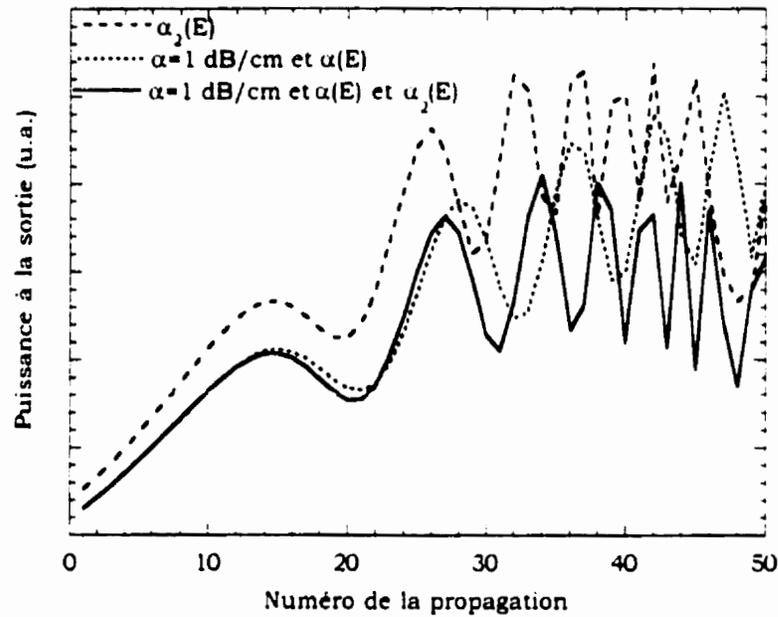


Figure 6.28: Résultats numériques de la puissance à la sortie pendant la formation du canal. La ligne pointillé est obtenue lorsque dans l'absorption linéaire est ajouté un terme d'absorption qui dépend de l'énergie absorbée au terme constant. La ligne en tiret illustre la puissance de sortie lorsque le coefficient d'absorption à deux photons est considéré dépendant de l'énergie absorbée et la ligne continue montre le cas où tous les termes précédents sont considérés.

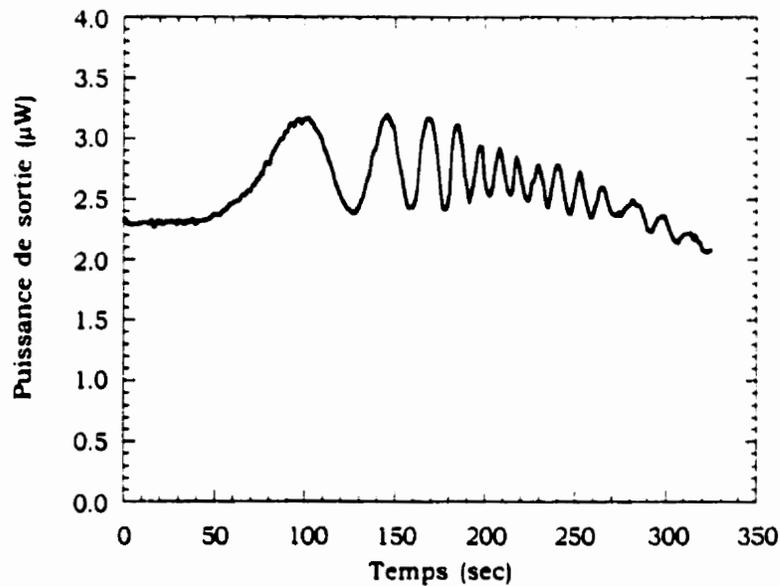


Figure 6.29: Courbe expérimentale de la puissance à la sortie détectée pendant l'auto-écriture dans un guide de 6 mm de longueur.

Une telle observation peut être une indication expérimentale que la dépendance de l'absorption à deux photons de l'énergie absorbée joue un rôle non négligeable dans le processus d'auto-écriture. Parallèlement, une décroissance de la puissance de sortie est observée; cependant un tel effet peut aussi être induit par une modification des conditions de couplage pendant la formation du canal.

6.6 Nouvelles géométries: deux faisceaux

Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques, suggère l'utilisation du modèle pour faire des prévisions et étudier de nouvelles géométries expérimentales. Nous avons inclus dans le programme la possibilité de faire propager deux faisceaux gaussiens. Lorsque deux faisceaux ayant la même intensité et la même phase sont injectés parallèlement dans le guide, il est possible d'observer une interaction entre les deux, comme illustré dans la Figure 6.30 a). L'étrangement des faisceaux est de $8 \mu\text{m}$, tandis que la séparation entre eux est de $10 \mu\text{m}$. Le guide a une longueur de 6 mm. L'interaction entre les faisceaux génère un troisième canal. Il est donc possible d'induire l'écriture des trois canaux en utilisant deux faisceaux incidents, tel qu'illustré à la Figure 6.30 b).

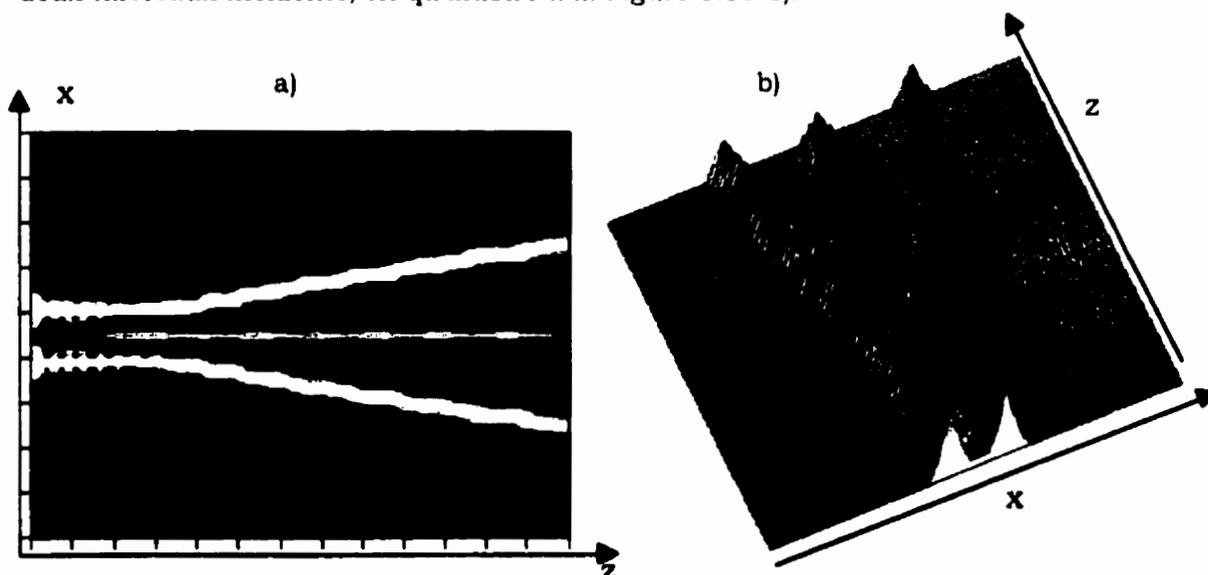


Figure 6.30: Résultats numériques obtenus avec deux faisceaux incidents. a) profil d'intensité montrant l'interaction entre les deux. b) profil d'indice obtenu: trois canaux ont été écrits par deux faisceaux. x est la direction transverse tandis que z est l'axe de propagation.

6.7 Résumé du chapitre

L'auto-écriture d'un canal par exposition d'un guide plan à des impulsions ayant une durée d'environ 100 fs et une longueur d'onde autour de 800 nm a été démontrée expérimentalement, dans un guide d'As₂S₃ de longueur comparable à la longueur de Rayleigh. L'évolution du processus est suivie en analysant la puissance et l'image du champ proche à la sortie du guide. Le canal photoinduit s'est avéré capable de guider un faisceau à 1.55 μm. Le processus d'auto-écriture a été simulé en utilisant un modèle simple, qui décrit la propagation spatiale d'un faisceau gaussien, en tenant compte de la diffraction et de l'effet de la photosensibilité sur l'indice. Le caractère cumulatif de la variation de l'indice de réfraction est obtenu en faisant propager le faisceau plusieurs fois et en sauvegardant le profil bidimensionnel de l'indice modifié. Sur la base des conclusions du chapitre précédent, l'augmentation de l'indice de réfraction due à la photosensibilité est considérée proportionnelle au coefficient d'absorption à deux photons et à l'intégral de l'énergie déposée. Les résultats expérimentaux sont bien reproduits par les simulations numériques. L'évolution du processus est caractérisée par l'apparition de maxima d'intensité. Leur origine et leurs effets sur l'évolution de l'auto-écriture ont été étudiés, dans le cas de l'indice de réfraction dépendant de l'énergie absorbée par absorption à un ou à deux photons. Deux régimes différents ont été observés tant expérimentalement que numériquement en fonction de l'intensité incidente. Le modèle a aussi permis d'analyser les effets dus aux différents paramètres sur le processus d'écriture. En particulier, l'analyse des effets de l'absorption linéaire et non-linéaire et de leurs dépendances de l'énergie absorbée a amélioré la compréhension des résultats expérimentaux. À cause du grand nombre de paramètres impliqués et de la complexité du problème, nous nous sommes limités dans un premier temps, à une analyse qualitative du phénomène, sans vouloir en tirer des résultats quantitatifs. Dans une deuxième étape, nous nous proposons de modifier les conditions expérimentales, dans le but de pouvoir complètement négliger certains paramètres. Par exemple, si l'auto-écriture peut se faire avec des impulsions plus longues (1 ou 2 ps), la dispersion de la vitesse de groupe peut être complètement négligée. De plus, il est nécessaire de caractériser le comportement de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie déposée par absorption à deux photons. Ces développements aideraient à compléter l'étude des paramètres impliqués, pour arriver à une analyse aussi quantitative du phénomène. Cependant, même si le modèle actuel fournit seulement une analyse qualitative, il nous a permis d'acquérir une bonne compréhension des processus physiques sous-jacents. Les oscillations observées dans la courbe de la

puissance de sortie sont interprétées à l'aide de l'interférence entre les modes. Les effets de la saturation de l'indice de réfraction ainsi que des pertes ont été étudiés. Le modèle a été utilisé aussi pour analyser de nouvelles géométries, comme avec deux faisceaux incidents parallèlement. Chaque faisceau induit un canal et l'interaction entre les deux permet l'écriture d'un troisième canal au milieu.

6.8 Références du chapitre

- [Agrawal 1989] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*, New York, Academic Press, 1989.
- [Barthélémy 1985] A. Barthelemy, S. Manuef, and C. Froehly, "Propagation soliton et auto-confinement de faisceaux laser par non linéarité optique de Kerr", *Opt. Comm.*, vol. 55, pp. 201-206, 1985.
- [Eisemberg 1998] H. S. Eisemberg, Y. Silberberg, R. Morandotti, A. R. Boyd, and J. S. Atchinson, "Discrete spatial optical solitons in waveguide arrays", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 3383-3386, 1998.
- [Feit 1978] M. D. Feit and J. A. F. Jr., "Light propagation in graded-index optical fibers", *Appl. Opt.*, vol. 17, pp. 3990-3996, 1978.
- [Meneghini 1998b] C. Meneghini and A. Villeneuve, "As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 2946 - 2950, 1998.
- [Minier 1997] V. Minier, "Private communication", 1997.
- [Monro 1998b] T. Monro, P. Miller, L. Poladian, and C. deSterke, "Self-similar evolution of self-written waveguides", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 268 - 270, 1998.
- [Monro 1998a] T. Monro, L. Poladian, and C. M. de Sterke, "Analysis of self-written waveguides in photopolymers and photosensitive materials", *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 1104 - 1113, 1998.
- [Monro 1997a] T. Monro, L. Poladian, and C. deSterke, "Numerically efficient modal decomposition approach to self-writing processes", *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 14, pp. 2180 - 2189, 1997.
- [Monro 1998c] T. M. Monro, D. Moss, M. Bazylenko, C. M. d. Sterke, and L. Poladian, "Observation of self-trapping of light in a self-written channel in a photosensitive glass", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 4072-4075, 1998.
- [Monro 1995] T. M. Monro, C. M. d. Sterke, and L. Poladian, "Self-writing a waveguide in glass using photosensitivity", *Opt. Comm.*, vol. 119, pp. 523-526, 1995.
- [Monro 1996] T. M. Monro, C. M. d. Sterke, and L. Poladian, "Investigation of waveguide growth in photosensitive germanosilicate glass", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, pp. 2824-2832, 1996.
- [Segev 1992] M. Segev, B. Crosignani, A. Yariv, and B. Fischer, "Spatial solitons in photorefractive media", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 923-926, 1992.
- [Torruellas 1995] W. E. Torruellas, Z. Wang, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, G. I. Stegeman, L. Torner, and C. R. Menyuk, "Observation of two-dimensional spatial solitary waves in a quadratic medium", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 5036-5039, 1995.
- [Wood 1972] D. L. Wood and J. Tauc, "Weak absorption tails in amorphous semiconductors", *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 3144-3151, 1972.

Conclusions

Synthèse des principaux résultats

Un aperçu sur les matériaux chalcogénures et sur leurs différentes propriétés ouvre la thèse. Cette introduction visait à donner une perspective générale sur ces matériaux et sur les sujets qui seraient développés par la suite, ainsi que de présenter la bibliographie sur le sujet. Des tableaux résumant la dépendance spectrale de certains paramètres des verres As-S-Se comme l'indice non-linéaire, l'absorption à deux photons et la dispersion ont été compilés. Les données sont tirées des références indiquées, exception faite pour la valeur de la dispersion de l'As₂S₃ à 800 nm qui a été mesurée pour la première fois dans ce travail. Le coefficient D a été évalué à environ -4360 ± 60 ps/(km nm).

En ce qui concerne la fabrication des guides d'onde, plusieurs aspects ont été étudiés. D'abord la composition de la couche déposée par évaporation a été comparée à celle du verre massif par une analyse XPS, ce qui a mis en évidence une perte de soufre d'environ 4%. Cette évaluation est légèrement supérieure à la valeur qui se trouve dans la littérature (~2%). La différence est probablement due à la vitesse d'évaporation qui, étant contrôlée manuellement, n'est pas toujours constante pendant la déposition. Des augmentations de vitesse favorisent en effet la perte de soufre. Le problème de la perte de soufre est facilement résoluble: une fois que la perte en pourcentage est connue, la

composition de la matrice peut être ajustée en conséquence. Cependant, si une grande précision est requise au niveau de la composition de la couche déposée, il est nécessaire de quantifier la perte de soufre de façon systématique en fonction de la vitesse d'évaporation, de sorte que le verre puisse être fabriqué dès le départ avec la composition la plus appropriée.

La qualité d'une couche évaporée est normalement améliorée après un recuit à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse. L'effet d'un tel recuit sur l'indice de réfraction a donc été étudié, à partir des franges d'interférence dans la courbe de transmission d'une couche mince. En accord avec les résultats dans la littérature, le recuit d'une couche d'As₂S₃ cause un photonoirissement et donc une augmentation de l'indice de réfraction, qui a été évaluée à environ 0.055 aux longueurs d'onde des télécommunications optiques.

Concernant la fabrication des guides d'ondes canaux, la photolithographie traditionnelle est présentée, suivie par l'écriture des canaux en exploitant la photosensibilité des verres chalcogénures. Parallèlement, l'implantation ionique d'hélium à travers un masque a été examinée comme troisième méthode et elle s'est avérée efficace pour former un guide canal. Un faisceau à 1300 nm est confiné dans un tel canal, qui a donc un indice effectif accru dû à l'implantation. Le canal implanté présente une expansion du volume évalué à 3 % dans l'hypothèse d'une expansion homogène sur toute l'épaisseur implantée. La diminution de la densité liée à l'expansion est normalement associée à une diminution de l'indice. Cependant, le confinement du faisceau dans le canal implique que l'indice effectif est accru dans la région implantée, soit par la présence de l'hélium soit par l'augmentation d'épaisseur. Une caractérisation complète des effets de l'implantation sur l'indice serait nécessaire pour bien comprendre le phénomène.

Les verres chalcogénures sont des milieux à faible énergie de phonons, aptes à être utilisés comme milieux hôtes pour les terres rares en vue des applications dans l'amplification optique. L'étude d'une telle propriété a été abordée dans des échantillons massifs dopés au néodyme, ce qui a permis d'évaluer la concentration correspondant au maximum de luminescence émise, estimée autour de 0.1% de Nd₂S₃ en concentration de masse. Des concentrations plus grandes sont probablement affectées par un mécanisme de "quenching" par relaxation croisée, d'où une réduction de l'intensité de luminescence. Nous n'avons pas détecté de la luminescence dans les échantillons d'As₂₄S₃₈Se₃₈ dopés au néodyme à différentes concentrations. L'explication la plus

probable est que la présence de sélénium modifie l'environnement chimique et le néodyme n'est plus présent dans l'état 3+. Une autre hypothèse peut être que la trop faible solubilité du néodyme favorise la formation d'agrégats. Ces hypothèses devraient être vérifiées avec des mesures EXAFS, technique qui donne des informations sur les liaisons chimiques. Pour l'instant nous n'avons pas encore eu la possibilité de réaliser des telles mesures, puisqu'elles requièrent l'utilisation d'une radiation synchrotron. Le verre $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ a une valeur importante des indices de réfraction linéaire et non-linéaire, propriétés importantes pour certaines applications, par exemple la réalisation d'un dispositif qui combine l'amplification et la commutation tout-optique des signaux. Dans une telle perspective, la compréhension des interactions entre la matrice et les dopants devient primordiale.

La méthode de fabrication de guides dopée consistant à évaporer un verre d' As_2S_3 déjà dopé pour obtenir un guide contenant les ions actifs s'est avérée inefficace, car le dopant ne s'évapore pas avec le verre, mais reste dans le creuset comme résidu. Sur la base d'une telle observation l'implantation ionique est la solution la plus immédiate, car elle permet d'introduire les dopant dans le guide déjà fabriqué et elle n'est pas limitée par les règles de solubilité. La luminescence d'un guide dopé au néodyme a été étudiée et le présent travail constitue la première démonstration de l'efficacité de la méthode. Cependant, l'échantillon a été détruit avant que nous ayons pu faire une mesure de la durée du temps de vie, qui aurait complété la caractérisation. La suite de ce travail est l'implantation ionique de terres rares (Pr, Er, et.) dans des guides d'ondes en verres chalcogénures. De problèmes techniques ont empêché, dans le cadre de ce travail de thèse, de poursuivre ces expériences. Cependant, la ligne à suivre a été tracée et le filon de recherche a été récemment développé par des chercheurs du groupe.

Un sommaire sur l'origine et les effets de la photosensibilité de l' As_2S_3 par illumination avec des photons ayant une énergie comparable à celle de la bande interdite est présenté dans le cinquième chapitre. Ce bref aperçu est suivi par l'étude de la photosensibilité de l' As_2S_3 par exposition à des photons ayant une énergie inférieure à celle de la bande interdite, où la profondeur de pénétration est de plusieurs centimètres. Une telle propriété est essentielle pour réaliser l'expérience d'auto-écriture. La méthode d'écriture des réseaux par interférence des deux faisceaux pulsés a démontré pour la première fois qu'il est possible d'induire une modification de l'indice de réfraction de l' As_2S_3 par exposition à 800 nm. Des réseaux ont été écrits sur une couche mince d' As_2S_3 , de 2 μm d'épaisseur, fraîchement évaporée. Le processus s'est avéré dépendant de l'intensité crête des impulsions, ce qui suggère un mécanisme

d'absorption à deux photons à l'origine du processus. Le réseau manifeste une légère modulation en surface, d'environ 3 nm et une première évaluation du Δn photoinduit donne -1.4×10^{-2} à 633 nm. Un grand champ d'investigation s'ouvre, à partir de la compréhension des mécanismes microscopiques, jusqu'à une complète caractérisation spectrale de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation. De plus il faut étudier la réversibilité du processus. Notre expérience a été faite sur une couche non recuite, ce qui probablement rend l'effet photoinduit permanent. Cependant nous n'avons pas encore essayé de faire un recuit, car nous voulons d'abord mieux caractériser les réseaux. Le résultat de pouvoir induire des modifications de l'indice de réfraction en profondeur est d'une importance capitale du point de vue des applications, car il permet d'écrire des réseaux dans le cœur d'une fibre ou à l'intérieur d'un matériau massif pour le stockage de l'information.

La photosensibilité de l' As_2S_3 à 800 nm a permis la réalisation de l'expérience d'auto-écriture. Un faisceau d'impulsions gaussiennes, d'une durée d'environ 100 fs, induit l'écriture d'un canal, dans lequel il est lui-même guidé. L'expérience est réalisée dans un guide plan d' As_2S_3 ayant une longueur comparable à la longueur de Rayleigh. Le canal photoinduit s'est avéré capable de guider un faisceau à 1.55 μm . Un modèle simple a été développé pour améliorer la compréhension des phénomènes impliqués. La simulation des résultats expérimentaux est faite utilisant la méthode standard de propagation spatiale d'un faisceau. La diffraction et l'effet de la photosensibilité sur l'indice sont suffisants pour reproduire qualitativement le comportement observé expérimentalement. Le processus d'écriture est caractérisé par l'apparition de maxima d'intensité, qui sont dus aux battements entre les modes. L'effet synergique de l'augmentation photoinduite de l'indice de réfraction et l'augmentation de l'intensité est discuté. Le rétrécissement du faisceau à la sortie du canal en comparaison au faisceau incident est expliqué à partir de la forme du canal. Différents régimes d'écriture ont été observés expérimentalement en fonction de l'intensité incidente. Des hautes intensités incidentes causent l'apparition d'un mode supérieur, qui produit une modulation dans les oscillations. Numériquement nous arrivons au même comportement. Par la suite, l'effet des différents paramètres a été évalué dans le but d'établir lesquels sont les dominants. La contribution due à la non-linéarité s'est avérée négligeable par comparaison avec l'augmentation photoinduite de l'indice de réfraction. L'effet des pertes a été évalué en considérant d'abord un coefficient de perte constant. La présence de pertes a pour effet de retarder le processus: l'œil primaire apparaît plus tard et les oscillations sont donc décalées. Cependant, l'exposition a aussi l'effet d'augmenter

l'absorption du matériau, nous avons donc étudié la formation du guide lorsque l'absorption linéaire et l'absorption à deux photons dépendent de l'énergie absorbée. Une telle dépendance dans le terme d'absorption linéaire agit de la même façon que le terme constant déjà introduit. Cependant, la dépendance du coefficient d'absorption à deux photons avec l'énergie absorbée accélère le processus: l'augmentation de l'indice de réfraction, qui est proportionnelle à l'absorption à deux photons, est favorisée. De plus, il y a une diminution de la puissance à la sortie. Les résultats numériques obtenus avec ces hypothèses semblaient en accord avec le comportement expérimental.

Même si le modèle développé fournit pour l'instant uniquement une analyse qualitative, il nous a permis d'améliorer la compréhension du processus. De plus, le modèle a été utilisé pour étudier de nouvelles géométries expérimentales, avec deux faisceaux incidents parallèlement. L'étape suivante est de caractériser certains paramètres, comme la dépendance de l'indice de réfraction avec l'énergie déposée, pour pouvoir développer une analyse quantitative.

L'objectif principal de la thèse était d'étudier certaines propriétés des verres chalcogénures soit en vue des applications potentielles soit pour avancer la compréhension des mécanismes physiques sous-jacents. L'étude de l'implantation ionique comme technique pour doper ces matériaux avec de terres rares a démontré la faisabilité de la méthode, constituant un progrès en vue des applications dans l'amplification optique. La démonstration de la photosensibilité de l' As_2S_3 à 800 nm a fait avancer la compréhension sur cette propriété, a permis la réalisation d'une expérience d'auto-écriture et a ouvert des possibilités pour de nouvelles applications.

Conclusions

Les systèmes étudiés dans la thèse sont sous forme de guide d'ondes. En effet une telle géométrie permet de combiner plusieurs fonctions dans un seul dispositif. Dans cette perspective, un avantage des verres chalcogénures est la facilité de fabrication des couches minces, et ensuite des guides d'ondes, par évaporation thermique. L'appareil

pour l'évaporation thermique est incontestablement plus simple et moins coûteux en comparaison, par exemple, aux équipements nécessaires pour faire croître des couches de semi-conducteurs. La fabrication, la caractérisation et la mise au point des guides d'ondes en verre chalcogénures peuvent donc être réalisées facilement, ce qui constitue un avantage important. Cependant, l'optimisation de la qualité des couches obtenues avec cette méthode requiert encore des efforts. L'évaporation thermique est facilitée par la structure amorphe et la faible température de transition vitreuse, cependant cette dernière propriété constitue en même temps un inconvénient, à cause des altérations qui se produisent dans ces matériaux à des faibles températures.

L'implantation ionique a été utilisée dans cette thèse pour deux objectifs: d'un côté pour la fabrication des guides d'ondes canaux et de l'autre pour doper les guides avec des terres rares. Bien que l'implantation d'hélium se soit avérée efficace pour créer des canaux, la technique qui présentement donne le meilleur confinement lumineux est la photolithographie. Pour évaluer si l'implantation ionique pourra donner des résultats comparables, une étude complète et systématique serait nécessaire. L'intérêt pour un tel développement est limité en raison du fait que la photolithographie est déjà disponible et bien caractérisée.

D'autre part, l'utilité de l'implantation ionique pour doper avec des terres rares des guides d'ondes déjà fabriqués est de grande importance. Nous avons démontré que l'évaporation du verre dopé précédemment n'est pas une méthode réalisable, à cause de la non évaporation des terres rares. Cependant, la réalisation d'amplificateurs optiques en guide d'ondes est très importante, aussi pour la possibilité de les combiner avec d'autres fonctions, comme par exemple la commutation optique. L'implantation ionique des terres rares après l'évaporation, avec éventuellement des co-dopants, permet de fabriquer ces systèmes.

La photosensibilité des verres chalcogénures est une propriété de grand intérêt, qui permet la réalisation de nombreuses applications, telles que l'écriture de guides ou jonctions et la fabrication de réseaux et de microlentilles. La démonstration de la photosensibilité par absorption à deux photons permet la modification de l'indice en profondeur. De plus, le fait que deux photons sont nécessaires pour déclencher le processus peut être exploité par exemple pour le stockage de l'information dans des fibres ou des matériaux massifs. L'utilisation de la photosensibilité pour ce type d'application est très prometteuse bien qu'une analyse complète des effets photoinduits soit d'abord nécessaire. Une connaissance exhaustive des mécanismes physiques sous-

jacents peut permettre de modifier de façon contrôlée les différents paramètres. La photosensibilité est la propriété la plus captivante des verres chalcogénures, soit en vue des applications potentielles soit pour la recherche scientifique. Ces matériaux sont un excellent banc d'essai permettant d'approfondir l'étude de l'action des photons sur les matériaux, ainsi que pour réaliser des expériences d'intérêt plus académique, comme par exemple la formation des solitons de Bragg, l'auto-écriture d'un canal, décrite dans cette thèse, ou l'interaction de deux faisceaux, sur la base des résultats numériques.

Suggestions pour des travaux futurs

En ce qui concerne l'utilisation des matériaux chalcogénures pour l'amplification, l'efficacité de l'implantation ionique a été démontrée. Cependant d'autres études sont nécessaires pour perfectionner la technique et obtenir du gain. Parallèlement, une méthode alternative qui peut être prise en considération est la pulvérisation cathodique (*sputtering*), qui requiert un travail de caractérisation, mais elle pourrait permettre la fabrication d'une couche dopée en une seule étape.

Les applications éventuelles liées à la photosensibilité sont, selon mon opinion, plus nombreuses. L'augmentation d'indice photoinduite dans les chalcogénures ($\sim 10^{-2}$) est supérieure à celle observée dans la silice dopée au germanium ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-3}). Cette propriété permet de réaliser des réseaux de Bragg à haute réflexion dans une courte distance. Comme pour les applications du stockage de l'information, une étude plus approfondie des effets photoinduits aux différentes longueurs d'onde est d'abord nécessaire. Une connaissance précise des effets des photons sur les unités structurales du verre peut permettre de choisir la composition la plus adaptée à l'application envisagée.

Appendice A

Fabrication and Characterization of Integrated Optical Waveguides in Sulfide Chalcogenide Glasses

Jean-Francois Viens, Chiara Meneghini, *Member, OSA*, Alain Villeneuve, *Member, OSA*,
Tigran V. Galstian, *Member, OSA*, Émile J. Knystautas, M. A. Duguay,
K. A. Richardson, and T. Cardinal

Abstract—This paper reports on the fabrication process of As–S–(Se)-based chalcogenide glass optical waveguides using three techniques: photolithography, laser beam writing, and ion implantation. The fabrication method of the bulk sulfide glasses and the processing of integrated devices are described and assessed in light of the propagation characteristics and optical losses in each case.

Index Terms—Chalcogenide glasses, glass photosensitivity, ion implantation, photolithography, waveguides.

I. INTRODUCTION

IN THE field of glass integrated optics, passive, or active devices such as interconnects and amplifiers are of major interest. Sulfide chalcogenide glasses are excellent candidates for infrared guiding configurations because of their wide optical transmission band, with potentially low loss for both 1.3–1.55 μm telecommunication windows and mid-infrared (IR) molecular optical bands up to 10 μm in wavelength. The large glass-forming regions of the As–S–(Se) compositions leads to stable glasses [1] and these low phonon energy materials show attractive properties as hosts for active rare-earth ions. Current research on chalcogenide glasses is underway in the areas of laser sources and fiber amplifiers [2], [3], all-optical switching [4], and holographic storage [5], but so far very few experiments have been performed on chalcogenide materials in planar optical waveguides [6], [7]. The availability of these glasses in substantial quantities and the capability of fabricating good optical quality thin films by thermal evaporation greatly facilitate the realization of relatively low cost As–S–(Se) integrated optical devices.

To define ridge or channel waveguides on As–S–(Se) glass thin films, three techniques have been investigated: the pho-

TABLE I
PROPERTIES OF THE CHALCOGENIDE GLASS COMPOSITIONS USED. THE VALUES OF THE LINEAR AND NONLINEAR REFRACTIVE INDEX, THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE, THE TRANSPARENCY WINDOWS, AND THE As_2S_3 BANDGAP ARE FROM [8]. THE $\text{As}_{24}\text{S}_{14}\text{Se}_{14}$ BANDGAP VALUE HAS BEEN MEASURED FROM THE ABSORPTION CURVE OF A THIN FILM

Glass	Refractive index at 1.5 μm	Bandgap (eV)	Glass transition temperature (T_g , °C)	Transparency windows (μm)	Nonlinear refractive index (n_2 , cm^2/W)
As_2S_3	2.45	2.35	278	0.7–1.6	1.2
$\text{As}_{24}\text{S}_{14}\text{Se}_{14}$	2.5	2.2	275	0.7–1.6	1.2

tolithographic process, photosensitive laser writing, and helium ion implantation. Two different glass compositions were used for our experiments, namely As_2S_3 and $\text{As}_{24}\text{S}_{14}\text{Se}_{14}$. These chalcogenide materials were selected according to their good transparency at a wavelength of 1300 nm and 1550 nm and their high nonlinear refractive indexes [8]. Table I summarizes some of the properties of these glass compositions.

II. GLASSES AND THIN-FILM FABRICATION

The As_2S_3 and $\text{As}_{24}\text{S}_{14}\text{Se}_{14}$ bulk glasses were prepared from high purity As_2S_3 glass (Amorphous Materials, Inc., Garland, TX 75042) and Se shots 5N (Cerac, Milwaukee, WI 53201). The chemicals were introduced in quartz ampoules inside a dry box and under an N_2 atmosphere and the ampoules were sealed with a methane–oxygen torch under vacuum. The glasses were then melted in a Thermolyne 21100 rocking furnace up to 800 °C and rocked during 1 h to facilitate the glass homogeneity. After 24 h, the glasses were quenched from 600 °C to room temperature by removing the ampoules from the furnace.

The chalcogenide glass thin films were prepared by conventional thermal evaporation of the bulk glasses at a base pressure of 10^{-7} Torr, using molybdenum crucibles. The evaporation rate was of the order of 3.5 nm/s and unheated oxidized silicon wafers served as substrates. Owing to the low glass vaporization temperature (~ 400 °C), this evaporation process is a relatively low-temperature one and films of chalcogenide glass can be deposited on semiconductor substrates without suffering compositional modification or destructive stress due to expansion mismatch with the substrate. After evaporation, the samples were annealed at 130 °C for two hours in order to remove residual stresses and to avoid the

Manuscript received June 29, 1998; revised February 12, 1999. This work was supported by a Collaborative Project Grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

J.-F. Viens was with the Center for Optics, Photonics and Lasers (COPL), Université Laval, Cité Universitaire, P.Q. G1K 7P4 Canada. He is now with the Communications Research Center, Ottawa, Ont. K2H 8S2 Canada.

C. Meneghini, A. Villeneuve, T. V. Galstian, E. J. Knystautas, and M. A. Duguay are with the Center for Optics, Photonics and Lasers (COPL), Université Laval, Cité Universitaire, P.Q. G1K 7P4 Canada (e-mail: avilleneuve@phy.ulaval.ca).

K. A. Richardson and T. Cardinal are with CREOL, University of Central Florida, Orlando, FL 32816 USA.

Publisher Item Identifier S 0733-8724/99/05535-8.

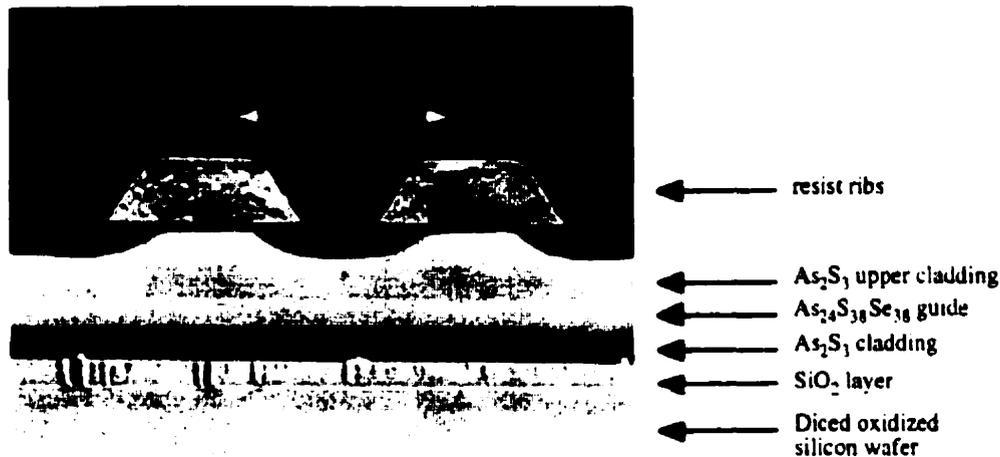


Fig. 1. SEM micrograph of a multilayer As₂S₃Se₃₈/As₂S₃ ridge directional coupler. The unstripped resist ridges show the undercutting produced during the As₂S₃ glass chemical wet etching using a (NH₄OH)-based developer.

growth of crystal pits at the glass/air interface, which could increase the scattering losses of the guided waves. A 2- μ m thick SiO₂ layer on the silicon wafers provided a suitable cladding between the high-refractive index of the substrate and the chalcogenide films. Following the ridge waveguide fabrication process, to be described below, the wafers were cleaved by nicking the edge of the wafer with a diamond scribe and by applying pressure to activate the propagation of the cleave along the crystalline plane. Microscope and SEM inspections (Fig. 1) revealed that the cleave propagates through the thin chalcogenide glass film during this process, providing high-quality facets for coupling light into the guide. Despite the low-glass transition temperature of the As₂S₃ material, the thin film can sustain an aluminum overcoating for any application that requires a metallic electrode. However, an overcoating of higher evaporation temperature materials, such as SiO and SiO₂, which could be used in AR (antireflection) coating applications, destroys by vaporization the chalcogenide film. The films are brittle and sensitive to certain alkaline and acid environments, mechanical abrasion and thermal shock. Therefore, the chalcogenide glass devices must be kept in appropriate packaging.

III. PHOTOLITHOGRAPHIC PROCESS

In order to fabricate ridge waveguides from As-S-(Se) glass films, we used the standard photolithographic process commonly employed in microfabrication. The steps involved in photolithography, i.e., resist spincoating and chemical wet etching, proved to be efficient in the processing of chalcogenide glass waveguides. Low speeds (<4000 rpm) were selected for the resist spincoating as higher speeds sometimes resulted in the cracking of the brittle chalcogenide glass film. The baking of the resist has been done in an oven rather than on a hot plate, to avoid thermal shocks. No photoresist adhesion promoter was used during the processing, the adhesion of the baked resist with the glass was good enough to sustain several developments and glass etchings without resist

peeling. We used the commercially available (NH₄OH)-based developers to etch both the resist and the As₂S₃ glass itself (OLIN Microelectronics Materials Inc. HPRD-426 developer). This nonselective etching results in a single etching step within the ridge waveguide fabrication process for this particular composition of chalcogenide glass. The etch rate of the As₂S₃ glass in the developer has been measured at 110 nm/s at room temperature, though lower etch rates were measured when the developer was contaminated by resist from the previous resist development step. Subsequent rinsing with deionized water and drying with compressed dry nitrogen gas terminates the development of the glass. Acetone was used for stripping the resist strip. We observed some degradation of the quality of the chalcogenide glass films, in the form of surface roughness and pinholes, when subjected to a wet etch removal of 1 μ m or more using this ammonium hydroxide developer. This limitation should be considered in designing waveguide ridge heights such that they are less than 1 μ m. The glass sidewall etching produced ridges with a trench angle of about 45°, and some undercutting below the resist, as can be seen in Fig. 1.

Straight-ridge waveguides with widths from 1 to 10 μ m were fabricated and tested using a 1300 nm laser diode and a 40 \times microscope coupling objective. Although the 1- μ m guides suffered severe sidewall etching, light propagated through the guide over lengths of 4 cm. The propagation losses of the waveguides were measured by monitoring the scattered light over the top of the guides with an IR camera. If we assume that the structural defects are dispersed uniformly in the film, the intensity of scattered light would be weakened to show a linear relation with log (scattered intensity) versus propagated length. From the digitized camera images, the optical losses have been determined by fitting the scattered intensity along the propagation direction, with proper corrections due to the nonlinear response of the IR camera. From this method, we measured propagation losses below 2 dB/cm at 1300 nm of wavelength for air-clad multimode As₂S₃ ridge waveguides having widths of 5 μ m, thicknesses of 1.1 μ m and ridges 0.4 μ m high. Single-mode propagation

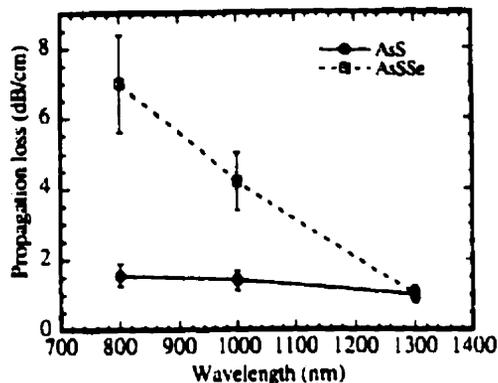


Fig. 2. Measured propagation losses in 1.5- μm thick As-S-(Se) single layer air-clad planar chalcogenide waveguides, from 800 to 1300 nm wavelength.

has been achieved by fabricating successively deposited $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}/\text{As}_2\text{S}_3$ thin film structures, in which the higher index $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ glass served as the core of the waveguide (Fig. 1). The $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}/\text{As}_2\text{S}_3$ multilayer stack reduced considerably the core-cladding refractive index difference of the waveguide, thus eliminating the need to rely on very small ridge dimensions to meet single-mode propagation. This approach has also been used to reduce the scattering losses at the core-cladding interfaces. The losses were on the order of 1 dB/cm at 1300 nm for single-mode $5\ \mu\text{m} \times 1.25\ \mu\text{m}$ multilayer waveguides and the camera could barely record the scattering losses over the guides.

Fig. 2 depicts the propagation losses from 800 to 1300 nm of wavelength for 1.5- μm thick As_2S_3 and $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ planar waveguides, with silica and air as lower and upper cladding, respectively. The high losses recorded at short wavelengths are due to the material's absorption tail, dominated by that of the lower bandgap Se-composition. We observed that unannealed films showed losses of about twice these values. We relate these excess losses to the presence of crystal pits at the glass/air interface which grow a few days after the film thermal evaporation, producing excess scattering of the guided light. The crystals disappear completely during the annealing of the glass film at a temperature of 130°C and above.

The above discussion demonstrated that commonly available lithographic materials can be used to process sulfide chalcogenide thin films, and that the scattering losses can be reduced by a proper annealing of the glasses and forming multilayer $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}/\text{As}_2\text{S}_3$ structures. Furthermore, the material losses (of about ~ 0.5 dB/cm and ~ 1 dB/cm at 1300 nm in As_2S_3 and $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$, respectively) can be reduced by a purification of the commercial bulk glasses, using distillation to remove carbon impurities. This improvement to bulk glass residual absorption is ongoing [9].

IV. LASER BEAM EXPOSURE

Arsenic (S, Se)-based chalcogenide glasses are known to exhibit a wide variety of photostructural effects. Photostructural changes in amorphous chalcogenides are induced by exposing the material to near-bandgap light. Such changes, among others, can be structural [5] (e.g., change of density,

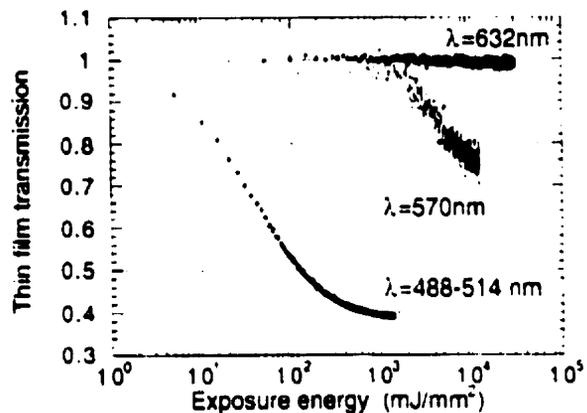


Fig. 3. Change of the optical transmission of a 1.5- μm thick As_2S_3 glass film during laser exposure at 514, 570, and 632 nm. The extent of photodarkening depends on the exposure energy and the irradiation wavelength. A 1% transmission change was recorded when irradiating the glass film at 632 nm

photoexpansion) or optical [9], [10], (e.g., photodarkening, refractive index change) and have been shown to be wavelength and intensity dependent [11]. With suitable bandgap light exposure techniques, a variety of photoinduced integrated optical components can be patterned on thin films of As-S-(Se) glasses. To take advantage of the photosensitivity of these glasses, thin films can be exposed with visible light lasers, such as 514 nm argon lasers, a wavelength that matches closely the bandgap of the materials.

To determine the exposure energies to be used for the laser beam illumination, we performed real-time transmission measurements of a 1.5- μm thick As_2S_3 film when subjected to photodarkening during laser irradiation. The film was deposited on a transparent SiO_2 glass slide and a photodiode monitored the intensity of the transmitted irradiating beam. Fig. 3 shows the decrease of transmission of the film with increasing exposure energy in the wavelength range from 514 to 632 nm, up to a saturation level which depends on the wavelength. One consequence of the decrease of transmission of the glass, which reveals its increase of absorption due to photodarkening, is suggested by the connection between absorption coefficient and index of refraction through the Kramers-Kronig relations. Namely, photodarkening is accompanied by a change in the refractive index. According to [10], the refractive index change at saturation is about $\Delta n = +0.1$ in As_2S_3 glass when exposed at 514 nm. Fig. 3 also suggests that refractive index changes can be induced, to a lesser extent, by illumination with above-bandgap wavelengths up to 632 nm. At 514 nm, the photodarkening dynamics of the $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ glass were similar to that of the As_2S_3 glass in terms of transmission changes (60%) and saturation energies (10^3 mJ/mm²). At 632 nm however, the $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ glass film has shown a transmission change of 6% compared to only 1% for the As_2S_3 glass, revealing that the low-bandgap Se composition exhibits a stronger photodarkening during irradiation with a He-Ne laser. One might use this property of bandgap photosensitivity of the glasses to selectively write photoinduced patterns into the selenide glass in the case of a $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}/\text{As}_2\text{S}_3$ multilayer film structure. Moreover,

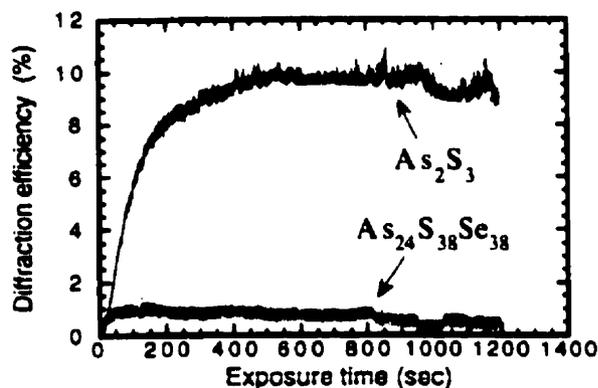


Fig. 4. Efficiency of the diffracted writing beam during a scalar hologram exposure using a 10 mW argon laser at 514 nm and 1.5- μ m thick glass films. The diffraction efficiency at 514 nm is one order of magnitude larger in the As_2S_3 glass in comparison to the $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ glass. The period of the grating was 45 μ m.

when scalar holographic gratings were written on such films at 514 nm, using similar conditions as those reported in [5], we observed that the writing beam was more efficiently diffracted in the As_2S_3 glass in comparison to the $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ glass, as shown in Fig. 4. This suggests that the photoinduced refractive index change is lower in the selenide glass when the irradiation is made at this near-bandgap wavelength. This is consistent with the fact that the arsenic concentration in the material plays a role in the extent of photostructural change in the chalcogenide [10], wherein an increase of As concentration leads to an increase of the glass photosensitivity, specifically postulated to be related to As-As homopolar bond concentration.

Chalcogenide glasses have a flexible molecular structure because of the lone-pair electrons of the chalcogen atoms and the low average coordination number. As a result, the photostructural change accompanying the photodarkening can be reversible, under some circumstances, by annealing at a temperature below the glass transition temperature. To study the reversibility behavior of the glass photodarkening below T_g and to determine the exposure energy needed for the fabrication of a thermally robust photoinduced waveguide, we irradiated a 1.5- μ m thick As_2S_3 film at a wavelength of 514 nm under a variety of irradiation powers and fluences. We then annealed the film at 130 $^\circ\text{C}$ for two hours. Fig. 5 shows the range of irradiation powers and fluences at which the erasure of the glass photodarkening was effective. The reversible/irreversible behavior of the photodarkening is observed to be dependent upon both the exposure energy and the irradiation intensity at 514 nm. By increasing the annealing temperature, the boundary between the reversible and irreversible regions moves toward the higher fluence values.

By taking advantage of the photosensitivity of the As-S-(Se) glasses, a channel waveguide can be fabricated in the chalcogenide film by laser beam exposure at 514 nm. The conventional writing technique that consists of casting a tightly focused laser beam on the target substrate using a high-magnification microscope objective could not be performed

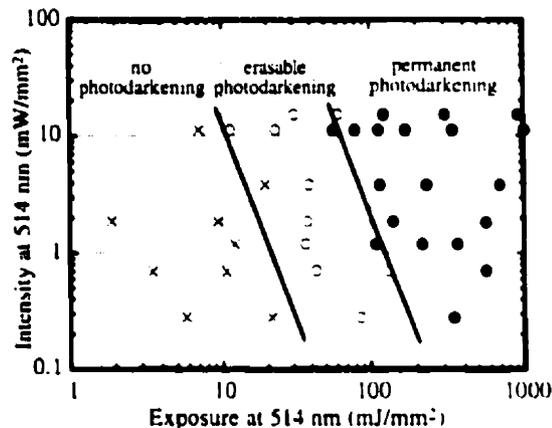


Fig. 5. Regions of reversible-irreversible photodarkening of a 1.5- μ m thick As_2S_3 glass film irradiated at 514 nm with an argon laser and subsequently annealed at $T = 130$ $^\circ\text{C}$ for 2 h. The photodarkening of the glass has been observed to vanish completely under this annealing condition for a limited range of exposure energy and irradiation power.

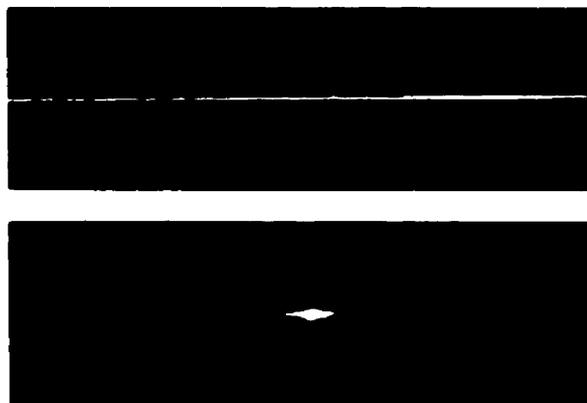


Fig. 6. Near-field output of a planar As_2S_3 waveguide before (top) and after (bottom) the 20 s 10 mW argon laser exposure at 514 nm. The light at $\lambda = 1300$ nm is confined in the 15- μ m wide photoinduced channel.

with our As-S-(Se) glass compositions. The reason is that the high irradiation intensity at the focused spot usually results in a reflow or a partial vaporization of the glass film. To avoid such destructive effects, we used a 10-mW continuous wave (CW) argon laser and we reduced the beam irradiation intensity by stretching the beam profile with a cylindrical telescope to cast a long, thin line of light onto the films. The beam has been stretched to an area covering about 30 mm \times 0.025 mm on the thin film and a single-laser exposure with no moving mechanical parts has been performed. Fig. 6 shows the near-field output of a 2-cm long As_2S_3 planar waveguide before and after a 20 s argon laser beam exposure. Light at 1300 nm is confined in the exposed channel. The propagation losses in the single layer air-clad As_2S_3 photoinduced waveguides have been measured to be about 0.9 dB/cm at 1300 nm, while the single-layer air-clad $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ photoinduced waveguides showed losses of about 2 dB/cm.

The penetration lengths of a 514-nm beam in the As_2S_3 and $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ materials are about 30 and 3 μ m, respectively.

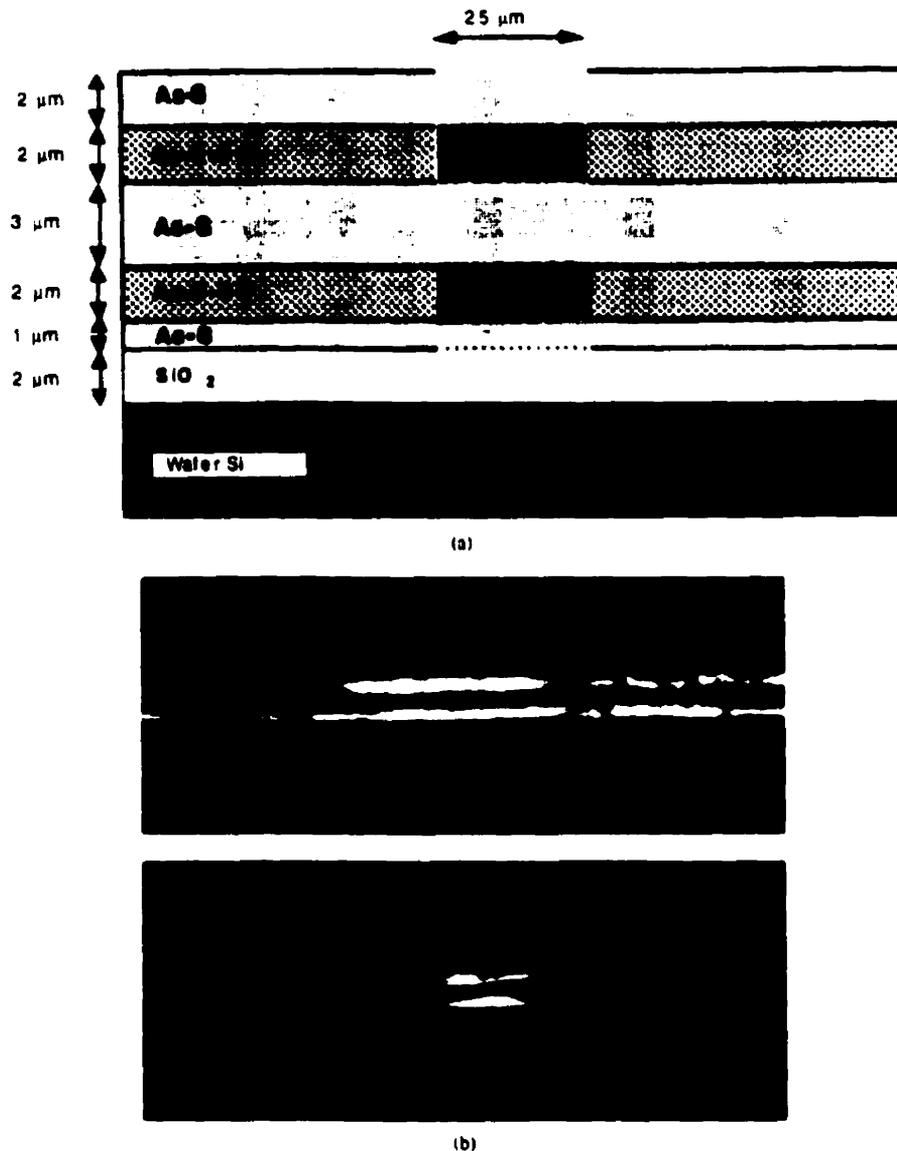


Fig. 7. (a) Structure of the vertically stacked photoinduced waveguide, with two $\text{As}_{24}\text{S}_{18}\text{Se}_{18}$ cores and As_2S_3 claddings. The total thickness of the structure is $10\ \mu\text{m}$. The argon laser beam irradiated a $25\text{-}\mu\text{m}$ wide area through the layers. (b) Near-field output of a photoinduced double-core $\text{As}_{24}\text{S}_{18}\text{Se}_{18}/\text{As}_2\text{S}_3$ planar waveguide before (top) and after (bottom) the 150-s 10 mW argon laser exposure at 514 nm. The laser beam at $\lambda = 1300\ \text{nm}$ is confined laterally to $25\ \mu\text{m}$ in the $\text{As}_{24}\text{S}_{18}\text{Se}_{18}$ photoinduced channels.

These values are larger than the typical thickness of a single-layer waveguide, which is about $1.5\ \mu\text{m}$. This enables us to write structures in thicker layers. From this property, we performed argon laser beam exposures on vertically stacked chalcogenide planar waveguides. The multilayer structure was composed of two $2\text{-}\mu\text{m}$ thick $\text{As}_{24}\text{S}_{18}\text{Se}_{18}$ guiding layers, a $3\text{-}\mu\text{m}$ thick As_2S_3 buffer and two outer As_2S_3 claddings. The layers were successively deposited on the same wafer during thermal evaporation, as schematically depicted in Fig. 7(a). Fig. 7(b) shows the double-core planar waveguide near-field output before and after the laser writing. Here again, light is confined in the exposed $\text{As}_{24}\text{S}_{18}\text{Se}_{18}$ regions and the propagation losses were measured to be about 2 dB/cm at 1300

nm. The top view of the stacked waveguide, shown in Fig. 8, clearly illustrates the coupling behavior of the light between the two photoinduced cores. The light was first launched into the top channel of the waveguide, then it coupled down into the lower channel, thus producing less scattering as seen from the top of the device. And so on over the 12 mm length of the waveguide, producing a vertical directional coupler. The beat lengths ranged from 2.5 to 5 mm from 800 to 1600 nm wavelength. Such photosensitivity of these sulfide glassy materials opens therefore new possibilities for fabricating compact integrated devices with optical routing in 2-D or 3-D space, with minimum lithographic processing and low cost.



Fig. 8 Top view of the 12-mm long photoinduced double-core waveguide, showing the vertical coupling process between the two cores. The 1300 nm laser beam is coupled in the upper waveguide (at bottom of the picture). The beating length is 4.7 mm which represents a difference of refractive index of $\Delta n = 0.025$ between the core ($\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_{30}$) and the cladding (As_2S_3) of the vertical directional coupler.

V. ION IMPLANTATION

Ion implantation is a widely used technique to modify the chemical, physical and optical properties of the superficial layers of materials. Several groups have studied the optical effects of the implantation of a variety of ions in glasses [12]. The main advantage of this technique is the possibility of controlling both the depth profile and the lateral distribution of the implanted ions. The former is done by choosing the appropriate ion energy, the latter by using a suitable mask. In this way, various patterns can be written on the host substrate. Moreover, the kind and the concentration of the implanted ions are not limited by solubility rules and any species can be inserted into any substrate. Recently, we exploited this advantage to dope As_2S_3 chalcogenide glass films with neodymium [13], despite the low rare-earth ion solubility known to exist for some chalcogenide hosts.

To our knowledge, there is currently no literature about ion implantation in chalcogenide glasses, as a method to modify their material optical properties, therefore no data is available about the extent and the sign of the refractive index modifications that can be induced by each ion. Our approach in fabricating waveguides from the sole effect of ion implantation stressed the need to obtain deep ion penetration and extensive in-depth structural changes in the glass film. This led us to choose low-mass helium ions for the implantation. We implanted helium ions at an energy of 113 keV, a dose of 2×10^{16} ion/cm² and an average current density of $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The substrate was a 2 μm As_2S_3 film thermally deposited onto an oxidized silicon wafer under the conditions mentioned in the previous sections. The $\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38}$ glass was not used in

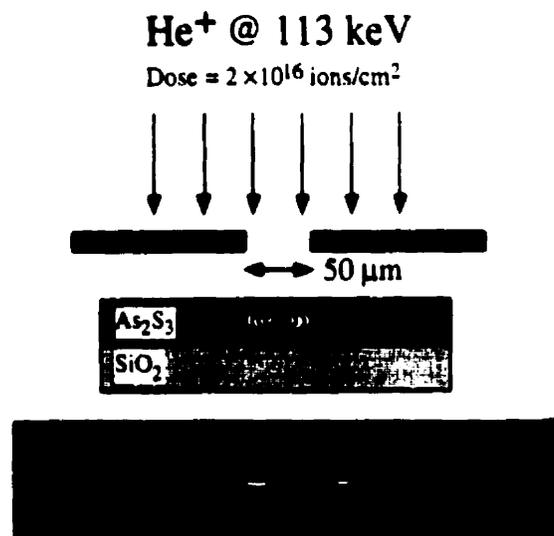


Fig. 9 Schematic representation of the fabrication of burned channel waveguides by ion implantation. At $\lambda = 1300$ nm the 50 μm mask aperture produced a multimode As_2S_3 waveguide, as shown by the near-field waveguide output below.

the implantation experiments. The ion range distribution in As_2S_3 glass at these conditions, as calculated by a molecular dynamic transport of ions in matter simulation code (TRIM95) [14], is 671 nm and the straggling width is 332 nm (half-width at half maximum). A metallic mask with a 50 μm wide slit was placed in front of the sample in order to define a multimode channel waveguide, as illustrated in Fig. 9. To test the effect of the helium implantation on the refractive index of the As_2S_3 chalcogenide material, a 1300 nm laser beam was coupled into the thin film. The figure shows the light confinement in the implanted region, which implies, by virtue of total internal reflection, an increase of the effective refractive index of the As_2S_3 film due to helium implantation. The discontinuities in the output trace are due to defects along the output facet. The low intensity level of the scattering losses over the burned channel waveguide did not permit reliable propagation loss measurements.

Following the implantation, the thin film surface was scanned with a Sloan Dektak II stylus profilometer. A 30-nm vertical expansion of the glass upon the implanted area is clearly visible, as illustrated in Fig. 10. Considering that the implantation damage extends over a depth of ~ 900 nm in the material, the corresponding volume expansion is about 3%. This amount of glass expansion is of the same order of magnitude as the photo-expansion produced during a bandgap laser irradiation of an As_2S_3 film of the same thickness [5]. Furthermore, the confinement of the laser beam in the implanted channel suggests that the positive refractive index change, due to the helium implantation, largely counteracts any negative refractive index changes, which would arise generally from the decrease of material density due to a volume expansion. A precise measurement of the refractive index change after ion implantation would be required to understand this phenomenon.

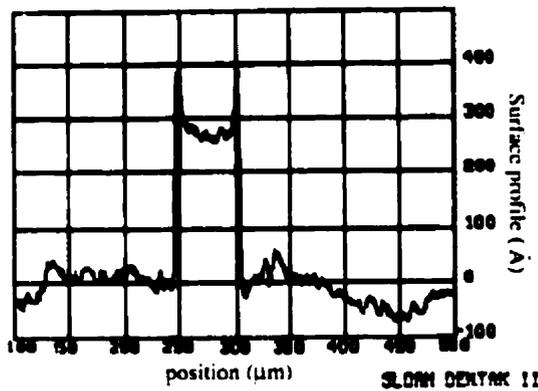


Fig. 10. Surface profile along the helium-ion implanted 2- μm thick As_2S_3 waveguide, measured with a Dektak stylus profilometer. A 30-nm glass expansion is recorded at the implanted area.

VI. CONCLUSION

In conclusion, the photolithography, laser beam writing and ion implantation were investigated in the fabrication process of arsenic (S, Se)-based chalcogenide glass thin films. We have demonstrated that moderately low-loss chalcogenide glass waveguides can be fabricated using these three techniques. The various and relatively low cost ways of processing these glasses offer a broad range of device possibilities, from waveguides to photoinduced Bragg gratings, to vertically stacked directional couplers. These fabrication techniques can be further extended to fabricate doped optical devices for communication and IR sensor systems, hybrid glass components on semiconductor chips, highly nonlinear optical waveguides or structures for efficient permanent/erasable holographic data storage.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank M. D'Auteuil for his valuable technical advice.

REFERENCES

- [1] J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, and I. D. Aggarwal, "Properties of $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ glasses for IR fiber optics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 79, pp. 1324-1328, 1996.
- [2] T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare earth doped chalcogenide glass laser," *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 666-667, 1996.
- [3] J. Kirchhof, J. Kobelke, M. Sheffler, and A. Schwuchow, "As-S based materials and fibers toward efficient 1.3- μm fiber amplification," *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 1220-1221, 1996.
- [4] M. Asobe, T. Ohara, T. Kaino, and I. Yokohama, "Low power all-optical switching in a nonlinear optical loop using a chalcogenide glass fiber," *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 1396-1397, 1996.
- [5] T. V. Galstian, J.-F. Viens, A. Villeneuve, M. A. Duguay, and K. A. C. Richardson, "Photoinduced self-developing relief gratings in thin film As_2S_3 glasses," *J. Lightwave Technol.*, vol. 15, pp. 1343-1347, Aug. 1997.
- [6] M. Andresh, Y. A. Bykovskii, E. P. Kolomeiko, A. V. Makovkin, V. L. Smirnov, and A. V. Shmal'ko, "Waveguide structures and functional elements of integrated optics systems based on volume holographic gratings in thin As_2S_3 films," *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 7, pp. 347-352, 1997.
- [7] S. Ramachandran and S. G. Bishop, "Low loss photoinduced waveguide in rapidly thermally annealed films of chalcogenide glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 1, pp. 13-15, 1999.
- [8] K. A. Richardson, J. M. McKinley, B. Lawrence, and A. Villeneuve, "Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form," *Opt. Mat.*, vol. 15, pp. 155-160, Apr. 1998.
- [9] T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shin, G. I. Stegeman, L. Glebov, C. Meneghini, and A. Villeneuve, "The role of extrinsic species on the nonlinear absorption of bulk and thin film sulfide glasses," in *Proc. Int'l. Glass and Optical Materials Division (GOMD) Meeting*, Williamsburg, VA, Oct. 25-31, 1997.
- [10] A. Zakery, P. J. S. Owen, and A. E. Owen, "Photodarkening in As-S films and its application in grating fabrication," *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 198/200, pp. 769-773, 1996.
- [11] A. V. Belykh, O. M. Efimov, L. B. Glebov, Yu. A. Matveev, A. M. Mekyukov, and K. Richardson, "Photo-structural transformation of chalcogenide glasses under nonlinear absorption of laser radiation," *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 213/214, pp. 330-335, June 1997.
- [12] P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 1994.
- [13] C. Meneghini, J.-F. Viens, A. Villeneuve, E. J. Kivstautas, M. A. Duguay, and K. A. Richardson, "Luminescence from Nd-ion implanted As_2S_3 waveguides," *J. Opt. Soc. Amer. B*, vol. 15, pp. 1305-1308, Apr. 1998.
- [14] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon, 1985.

Jean-Francois Viens received the B.Sc. degree in engineering physics and the M.Sc. degree in electrical engineering from Laval University, Quebec City, Canada, in 1995 and 1997, respectively.

He has done research in lithographic and photosensitivity processing of (As-S-Se)-based glasses for integrated optics applications, and Ge:SiO₂ fiber photosensitivity. He then joined the research staff of Opto-Electronics, Inc. at the National Research Council of Canada to work on GaAs, InGaP, and polymer-based optical devices. He now works as a Research Engineer for the Communications Research Center, Ottawa, Ont., Canada, in the area of WDM polymer components.

Chiara Meneghini received the "Laurea" degree in physics from the Università degli Studi di Padova, Italy, in 1994 with a thesis about the formation of metallic nanoclusters in glasses, by ion implantation combined with ion exchange. She is currently working toward the Ph.D. degree at the Center for Optics Photonics and Lasers (COPL) and the Physics Department at Université Laval, Québec City, Canada. Her main research interests involve nonlinear optics, simulation of self-writing channel waveguides, photosensitivity by two-photon absorption, and rare-earth-doped chalcogenide waveguides for optical amplifier applications.

Ms. Meneghini is a member of the Optical Society of America (OSA).

Alain Villeneuve was born in Montréal, P.Q., Canada, on July 8, 1964. He received the B.Eng. degree in engineering physics from École Polytechnique, Montréal, P.Q., Canada, in 1987, and the Master and Ph.D. degrees in optical sciences from the Optical Sciences Center of the University of Arizona, Tucson, in 1990 and 1992, respectively. The title of his dissertation was "Optical Nonlinearities and Applications of Semiconductors at Half the Band Gap."

From 1990 to 1994, he did research at the Center for Research and Education in Optics and Lasers (CREOL) of the University of Central Florida, Orlando, first as a Ph.D. candidate and then as a Postdoctoral Fellow. In 1994, he joined the Center for Optics and Lasers (COPL) and the Physics Department of Université Laval, Québec City, as an Assistant Professor, and since 1999, as an Associate Professor. His current research interests include fabrication, nonlinear characterization and nonlinear propagation in semiconductor, polymer, glass, and inorganic crystal waveguides.

Dr. Villeneuve is a member of the Optical Society of America (OSA).

Tigran V. Galstian was born in Armenia, in 1964. He received the B.Sc. degree in nuclear physics from Yerevan State University, Armenia, in 1984, and the M.Sc. (S.c.) degree in solid-state lasers and the Ph.D. degree in quantum electronics from the Special Department of Physics at Moscow Engineering Physics Institute, Russia, in 1987 and 1990, respectively.

He joined the Institute of Applied Problems in Physics as Engineering Researcher in 1990 and in 1991, the Yerevan State University as a Researcher, and later as a Senior Scientist. Since 1992, he was been a Postdoctoral Researcher in the Institut d'Optique, Orsay, France, and since 1994, an Assistant Professor of the Rennes I University, France. He joined the Center for Optics, Photonics and Lasers at Laval University, P.Q., Canada, in 1995 as an Assistant Professor of the Physics Department. He is currently the Head of the Laboratory "Materials for Photonics, Nonlinear Optics and Optical Processing" and his main interests are in new optical materials, nonlinear optics, dynamic holography, and optical beam and image processing. He has authored up to 120 scientific publications and communications.

Dr. Galstian is a member of the Société Française d'Optique, the Optical Society of America (OSA), CAP, ACFAS, and the New York Academy of Sciences.



Émile J. Knystautas was born in Kempten, Bavaria. He received the the B.Sc. degree in physics from the Université of Montréal, P.Q., Canada, and the M.S. and Ph.D. degrees in physics from the University of Connecticut, Storrs.

He is Professeur titulaire in the Physics Department at Université Laval, Québec, Canada, and has also spent extended periods doing research at the Università di Padova, Italy, and the Tokamak de Varennes (near Montréal). From 1978 to 1979, he was a Guest Worker and Consultant at the

Atomic and Plasma Radiation Division of the National Bureau of Standards, Washington, DC. (now NIST). Although most of his career has been devoted to fundamental atomic physics studies, especially concerning rather exotic excited states in highly charged ions, his more recent activities also deal with the creation, modification, and characterization of novel materials using ion irradiation. Recent projects have included producing quasicrystals and shape-memory alloys in thin films, tribology studies both in modern steels and nonferrous metals, making multilayer mirrors for soft X-rays, high-voltage poling of silica for second-harmonic generation, and the production of nonlinear optical effects in chalcogenide and other glasses using ion-beam methods.

M. A. Duguay, photograph and biography not available at the time of publication.

K. A. Richardson, photograph and biography not available at the time of publication.

T. Cardinal, photograph and biography not available at the time of publication.

As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides

Chiara Meneghini and Alain Villeneuve

Département de physique and Centre d'optique, photonique et laser, Université Laval, Pavillon Vachon, Cité universitaire, Québec, Canada, G1K 7P4

Received June 29, 1998

We observed two-photon-induced refractive-index changes in As₂S₃ by exposure in the 800-nm region. We studied this photosensitivity by writing interference gratings on a 2- μ m As₂S₃ thin film. This property is the key to creating self-written channel waveguides in a planar As₂S₃ slab. © 1998 Optical Society of America [S0740-3224(98)01812-8]

OCIS codes: 190.0190, 230.7380, 160.4390, 190.5940.

1. INTRODUCTION

In recent years, several photoinduced effects have been observed in a variety of amorphous chalcogenide glasses.¹ These effects are numerous and range from optical transmissivity and reflectivity variations, refractive-index changes, and photoinduced anisotropies²⁻⁵ to variations in dissolution rate, in surface properties, in chemical reactivity, etc.^{6,7} Because of their photosensitivity, chalcogenide glasses can be used for several applications, such as optical memories,⁸ diffraction elements, optical waveguides^{5,9} and optoelectronic devices.¹⁰ Owing to their good infrared transparency and their low phonon energy, these materials are also used as hosts for rare-earth ions, for laser action,¹¹ and in optical amplifiers applications at 1.3 μ m (Refs. 12 and 13) and 1.06 μ m.¹⁴ Moreover, the high value of the nonlinear refractive index¹⁵ suggests the utilization of chalcogenide glasses for nonlinear optical devices.¹⁶ Recently we showed that ion implantation is an efficient way to dope an As₂S₃ waveguide with a rare earth, avoiding the limitations of low rare-earth solubility in chalcogenide glasses.¹⁷

Arsenic trisulphide (As₂S₃) has a semiconductorlike structure,¹⁸ as do other chalcogenide glasses, with an optical bandgap of \sim 2.4 eV. As₂S₃ was shown to be photosensitive by exposure to light at energies from the vacuum ultraviolet¹⁹ (46 eV) to below the bandgap²⁰ (1.16 eV). A good review about the nonlinear propagation of strong laser pulses in chalcogenide glass has been written by Chumash *et al.*²¹ Photoinduced narrow-band spectral Bragg filters in fibers²² or thin films²³ and microlenses²⁴ have been made successfully in As₂S₃ glass by exposure to light between 488 and 633 nm.

Owing to the band-to-band optical absorption, the transmission decreases at wavelengths shorter than 550–600 nm, causing the penetration depth near the band edge to be just a few micrometers. For the experiment presented here, longer wavelengths (\sim 800 nm) are thus necessary: The linear absorption in this region is low

enough to allow a penetration depth of up to 2 cm. This fact is of paramount importance when working with waveguides. We thus studied the As₂S₃ photosensitivity at longer wavelengths (\sim 800 nm) by writing holographic gratings on a thin film. If As₂S₃ is photosensitive for 800-nm irradiation by two-photon absorption, we can exploit this property to induce the self-writing of a channel waveguide. It has been shown theoretically^{25,26} that a channel waveguide can be self-written in a planar photosensitive slab. An incident Gaussian beam causes an increase in the refractive index, with the largest change occurring where the intensity is the highest. This increase in the refractive index counteracts diffraction, and the incident field will self-trap. Eventually, an induced waveguide will be formed along the propagation direction. Monro *et al.*²⁷ successfully conducted the experiment in a germanosilicate glass planar waveguide, with a cw argon-ion laser at 488 nm. By exploiting the As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption we are able to induce in a similar fashion the self-writing of a channel waveguide.

2. TWO-PHOTON PHOTOSENSITIVITY OF As₂S₃

Tanaka and Hisakuni² studied the role of subbandgap illumination (2.0–2.3 eV; 620 and 540 nm, respectively) and the nature of the optical absorption in amorphous semiconductors. They affirm that 2.0 eV (620 nm) is the lowest photon energy capable of inducing photoeffects in As₂S₃. To determine what kind of photoinduced processes can be excited by subbandgap photons, they dismissed the possibility of two-photon absorption processes, because they observed the exposure below 2 eV to be ineffective. By contrast, we assume that, if photoinduced phenomena in As₂S₃ glass can be produced by light in the 800-nm region (far from the optical bandgap), these should be due to two-photon absorption. To determine whether As₂S₃ is photosensitive by two-photon absorption

at an 800-nm wavelength, we tried to write holographic gratings. The sample was a 2- μm -thick As_2S_3 film, thermally evaporated onto an unheated glass microscope slide. The grating is written by the interference between two synchronized 2-ps-duration pulses at a 780-nm wavelength, vertically polarized, coming from a mode-locked Ti:sapphire laser, at an 82-MHz repetition rate. The beam is split in two, and a delay line in one of the arms allows the synchronization of the pulses onto the As_2S_3 thin film. Since the two beams are not parallel to each other, we cannot use an autocorrelator to exactly superpose the signals on the sample. Thus we make the synchronization by looking at the magnified interference fringes on a screen, with an infrared camera. The delay is adjusted by maximization of the fringe contrast. Although this method cannot give an exact synchronization, the results indicate that it was sufficient. A 150-mm focal lens focuses the beams on $\sim 500\text{-}\mu\text{m}$ -diameter spot. Gratings are written after only a few minutes' exposure. The grating shown in Fig. 1 has a 6- μm period and generates six diffraction orders. In Fig. 1 different levels of refractive-index change are visible. For example, in the encircled region, a, the gray part (which is the exposed region) dominates the white one, whereas in region b the opposite occurs. Because of the Gaussian beam shape, the central part of the grating is overexposed, and there the refractive-index change is saturated. The gratings are formed (over several minutes) only when the Ti:sapphire laser is mode locked (producing short high-intensity pulses); whereas with a cw beam (having the same average intensity) no gratings are written. The grating formation is thus dependent on the peak intensity, and not on the average intensity. This observation suggests thus that the photoinduced phenomenon is due to two-photon absorption.

The zero and first diffraction orders were monitored as a function of time by two silicon detectors. The evolution of the ratio of the first to zero diffraction order is shown in Fig. 2 for three different combinations of average input powers. The three curves show the same behavior: They increase at first and tend to saturate after some minutes. At the higher power, the saturation starts earlier. The samples were stored without particular care, in ambient light, and were tested 13 months after the writing, at which time all the diffraction orders were still present. The surface of the samples has been analyzed with a profilometer (Sloan II Dektak, with a 2.5- μm scanning pin radius) to check whether there is any surface modulation, as has been observed for gratings induced in thin film by 488-nm light exposure²³ and in bulk by 514-nm²⁸ irradiation. Moreover, Hisakuni and Tanaka observed a "giant photoexpansion"²⁴ in As_2S_3 by He-Ne light exposure (633 nm). We did not observe any clear periodic surface modulation above the surface roughness, which is of the order of a few nanometers (which also corresponds to the instrument resolution). This observation suggests that the structural modifications induced by bandgap light exposure are not produced by 780-nm irradiation. Moreover, the absence of surface modulation implies that the diffraction efficiency is due entirely to the photoinduced refractive-index change.

This experiment provides a clear observation that

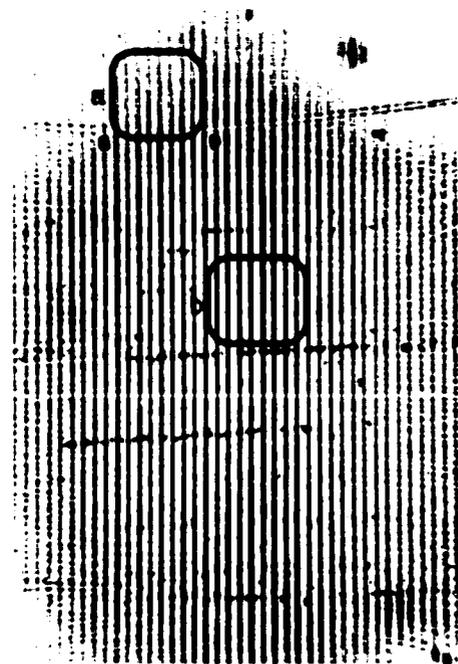


Fig. 1. Optical microscope image of a grating written during 11 min onto a 2- μm As_2S_3 thin film at a 780-nm wavelength. The average input powers in the two interfering beams are 640 and 740 mW, respectively, whereas the pulse duration is ~ 2 ps. The encircled regions (a and b) indicate different levels of refractive-index change. This grating generates six diffraction orders.

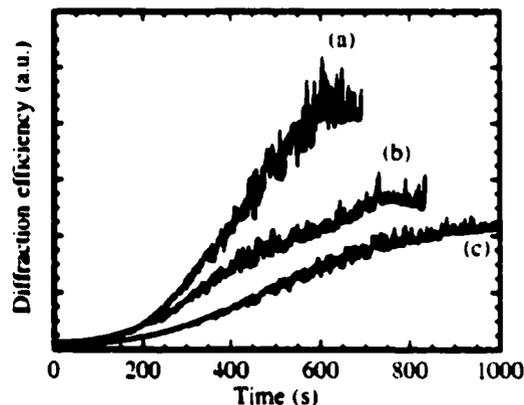


Fig. 2. Ratio of the zero to first diffraction orders as a function of time. The average input powers of the interfering beams are, respectively, (a) $\langle P_1 \rangle = 710$ mW, $\langle P_2 \rangle = 820$ mW; (b) $\langle P_1 \rangle = 700$ mW, $\langle P_2 \rangle = 800$ mW; and (c) $\langle P_1 \rangle = 525$ mW, $\langle P_2 \rangle = 652$ mW.

As_2S_3 is photosensitive by two-photon absorption, and it shows that the refractive index of this glass can be permanently modified by 780-nm (1.589-eV) light exposure.

Recently, Cardinal *et al.*²⁹ presented the writing of a waveguide by focusing a 100-fs laser beam, at a 850-nm wavelength, on the top of an As_2S_3 bar. To create the waveguide the sample was moved along the optical axis. This work shows that As_2S_3 is photosensitive at 850 nm, which is even farther from the bandgap and from the linear absorption tail than the 780-nm wavelength used in the present experiment.

3. SELF-WRITTEN CHANNELS

The fact that As_2S_3 is photosensitive by two-photon absorption is the key to inducing the self-writing of channel waveguides. A low-intensity Gaussian beam incident in a planar waveguide is initially diffracted, as shown schematically in Fig. 3(a). The waveguide output near-field image is thus a wide bright line. When the intensity is high and the exposure long, photosensitivity causes an increase in the refractive index, along the central axis. A channel is thus written in the first part of the waveguide. The beam, confined in this channel, is strong enough to increase the refractive index further in the waveguide, until the whole channel is written. The waveguide output near-field image is now a narrow bright line [Fig. 3(b)]. The observation of the waveguide output near field thus permits one to follow the evolution of the channel writing as a function of the exposure time.

A 1- μm -thick layer of As_2S_3 was thermally evaporated onto an unheated Si/SiO₂ wafer, at an evaporation rate between 1.5 and 4.5 nm/s and at a base pressure of $\sim 2 \times 10^{-7}$ Torr. The sample was then annealed for 2 h at 135 °C to reduce propagation losses. The temperature variations are less than 1 °C/min, both during heating and cooling, to minimize temperature-induced glass stresses. Pulses from a mode-locked Ti:sapphire laser (82 MHz), having a FWHM duration of ~ 100 fs (163-fs autocorrelation time) near 800 nm (the spectrum was 8 nm wide), were end-fire coupled into a 4- or 5-mm-long waveguide by use of a cylindrical telescope (8:1 aspect ratio) and a 10 \times microscope objective. The incident beam lateral waist was ~ 13 μm , which corresponds to a diffraction length of ~ 0.67 nm, whereas the vertical waist was ~ 1.7 μm . A 40 \times microscope objective (N.A., 0.60) is used to image the output beam onto a camera. The input and output powers were measured with two silicon detectors. The uncoupled average input power was 175 μW . The coupling losses are estimated to be approximately 7 dB. To verify the photoinduced index change and thus the

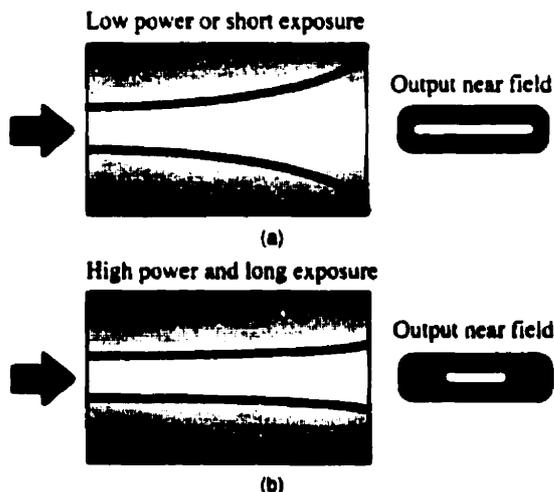


Fig. 3. Schematic representation of a channel self-writing. Top views of waveguides and near-field output images at (a) low intensity and/or short exposure (the beam is diffracted) and at (b) high intensity and long exposure (the channel is self-written).

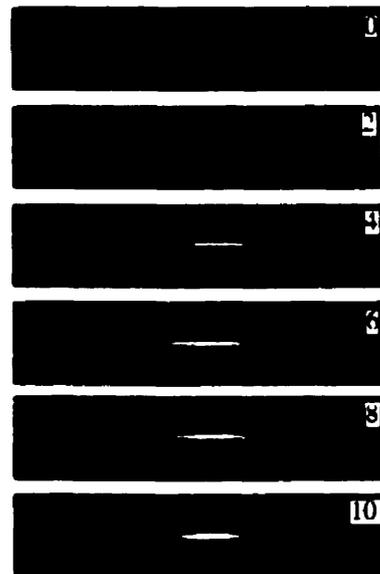


Fig. 4. Image of the output of the 4-mm-long waveguide as a function of time (one image every 2 min). The frame width corresponds to 90 μm .

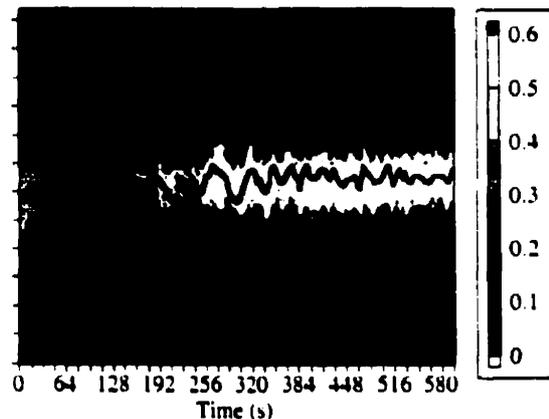


Fig. 5. Series of camera line scans of the output waveguide field (one every 4 s) as a function of exposure time. The frame width corresponds to 90 μm . The superposed central line is the calculated centroid of each camera line scan.

channel self-writing, we observed the image of the waveguide output, presented in Fig. 4, as a function of time. The frame width corresponds to 90 μm . At the beginning, the light is spread in the planar slab (as already shown in Fig. 3(a)), producing the wide bright line visible in the first frame of Fig. 4. As a channel begins to form, more and more light is guided along the central axis, as indicated by the narrowing of the output beam, which is clearly visible in the successive frames of Fig. 4.

To follow the evolution of the channel writing, we present in Fig. 5 a series of camera line scans of the output waveguide field as a function of time. Initially the bright line is spread over the entirety of the window imaged by the objective. As time goes by, the light is more and more confined in the central part. It can also be seen that, when the channel starts to be written, the center po-

sition of the beam begins to oscillate transversely in the plane, as represented by the central line in Fig. 5. The output power curve as a function of time, given in Fig. 6, shows exactly the same number of peaks and periods already observed in Fig. 5. These oscillations are due to the beating that occurs between the various modes of the photoinduced waveguide. Monro *et al.*³⁰ simulated the channel writing and observed that the intensity maximum moved away from the input facet, as time progressed. They called this maximum a primary eye. Shortly after this primary eye is formed, the channel can support two even modes, which can beat. The symmetry of the problem results in the excitation of only even modes. In our experiment we detect a beating, in agreement with their calculations. By contrast, the lateral oscillation of the light, observed in Fig. 5, can be explained by the presence of odd modes. This means that in our experiment there is an asymmetry, such as a slightly off-axis beam coupling, which can excite odd modes. The fact that higher-order modes are being excited is a clear indication that a waveguide is formed and that its refractive-index change is reaching saturation.³¹ This saturation is confirmed by the power output behavior. The output power shown in Fig. 6 starts to increase (the diffracted light at the beginning is not all collected by the output microscope objective) and tends to saturate after

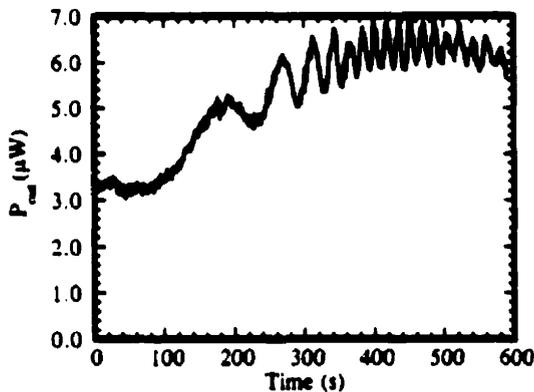


Fig. 6. Output power as a function of time (solid curve) for a 4-mm-long waveguide and 175- μ W uncoupled average input power.

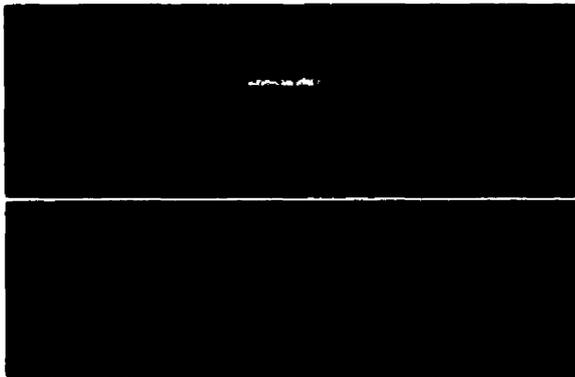


Fig. 7. Image of the output of a 1.55- μ m diode-laser beam before and after the channel writing.

some minutes. Comparing Figs. 5 and 6, we can see that the beam width continues to narrow, even after the output power saturation. The same behavior was observed by Monro *et al.*²⁷ in their analogous experiment in germanosilicate glass and in their numerical simulations.

Using short-pulsed beams, we have to consider the effect of the group-velocity dispersion on the pulse. The As_2S_3 dispersion coefficient was measured at 1.3 and 1.55 μm ,³² but we did not find the value for 790 nm in the literature. To have an idea of the pulse dispersion, we calculated the value of β_2 from the refractive-index curve, obtained by standard ellipsometric techniques. The refractive-index curve, between 450 and 800 nm, has been fitted with a fourth-order polynomial (the correlation parameter was $R = 0.99991$). The value of the dispersion parameter obtained at 790 nm is $\beta_2 = (\omega/c) d^2n/d\omega^2 \sim 7.705 \text{ ps}^2/\text{m}$, which for a pulse of $\sim 100 \text{ fs}$ gives a dispersion length of 0.467 nm. If the calculated value is correct, in the 4- and 5-mm-long waveguides there are approximately 8 and 10 dispersion lengths, respectively. We plan to measure the dispersion length in a channel waveguide, fabricated by photolithography, to verify the exactness of the calculated value.

We are interested in seeing whether the self-written channel also guides at other wavelengths, such as 1.3 and 1.5 μm , to obtain single-mode waveguides at these wavelengths. In this perspective we propagate a 1.55- μm diode-laser beam before and after the channel writing. A narrowing of the 1.55- μm beam output after propagation in the photoinduced channel is visible in Fig. 7. This means that the 1.55- μm beam is confined in the written channel. The characterization of this phenomenon must be improved, through work on the diode-laser beam shape, to better study the guiding properties. Indeed, even if the photoinduced channel is multimode at 790 nm, it can be single mode at 1.3 or 1.55 μm . Compared with other channel waveguide fabrication methods, this one is relatively easy and rapid and consists of a single step. Self-written channel waveguides are expected to have smooth walls, which would mean lower propagation loss by scattering. A better characterization of this phenomenon is under way, and other studies, based on this preliminary result, are still in progress.

4. SUMMARY

The observation of permanent As_2S_3 photosensitivity in the 780–800 nm (1.55–1.59-eV) region has been presented. The photoinduced phenomenon is likely due to two-photon absorption. The possibility of increasing the refractive index by exposure to light far from the bandgap is of paramount importance. Indeed, in this wavelength region the penetration depth is much longer ($\sim 2 \text{ cm}$) than near the bandgap (a few micrometers). New possibilities of writing gratings deep in the glass, such as inside fibers or in bulk, are now available, which can be used in applications such as optical storage.

By exploiting the photosensitivity by exposure at 800 nm, where the penetration depth is large enough, we have induced the self-writing of channels in As_2S_3 thin-film waveguides. The waveguide formation is due to a permanent refractive-index increase induced by two-photon

absorption. The channel evolution corresponds to that predicted by numerical simulations.³⁰ Preliminary results show that a 1.55- μm beam is confined in the written channel. The possibility of developing single-mode channel waveguides at 1300 or 1550 nm, and more-complicated structures such as X junctions or directional couplers, is now available.

We are working on a better characterization of the process, such as the effect of the guide length, the input beam width, the input power, the input pulse width (to take into consideration the effect of chromatic dispersion), and the exposure time.

ACKNOWLEDGMENTS

C. Meneghini is grateful to Nicolas Bélanger for fruitful discussions. This research was supported by a Collaborative Project Grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

REFERENCES

1. M. Frumar, M. Váček, Z. Černošek, Z. Polák, and T. Wagner, "Photoinduced changes of the structure and physical properties of amorphous chalcogenides," *J. Non-Cryst. Solids* **213 & 214**, 215-224 (1997).
2. K. Tanaka and H. Hisakuni, "Photoinduced phenomena in As_2S_3 glass under sub-bandgap excitation," *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 714-718 (1996).
3. H. Fritzsche, "Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light," *Phys. Rev. B* **52**, 15854-15861 (1995).
4. K. Tanaka, M. Notani, and H. Hisakuni, "Optical anisotropy in As_2S_3 glass induced with sub-bandgap illumination," *Solid State Commun.* **96**, 461-464 (1995).
5. J.-F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. Galstian, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, K. A. Richardson, and T. Cardinal, "Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in arsenic (S,Se)-based chalcogenide glasses," submitted to *J. Lightwave Technol.*
6. G. Pfeiffer, M. A. Paesler, and S. C. Agarwal, "Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens," *J. Non-Cryst. Solids* **130**, 111-143 (1991).
7. V. I. Mikla, "Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous arsenic chalcogenides," *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 429-448 (1996).
8. A. Lebeyrie, J. P. Huignard, and B. Loiseaux, "Optical data storage in microfibers," *Opt. Lett.* **23**, 301-303 (1998).
9. I. I. Turyanitsa, M. I. Mar'yan, and V. V. Khiminets, "Planar waveguides formed by the action of light on layers of arsenic chalcogenides," *Sov. Phys. Tech. Phys.* **35**, 246-248 (1990).
10. J.-F. Viens, A. Villeneuve, T. Galstian, M. A. Duguay, K. A. Cerqua-Richardson, and S. Schwartz, "Photoinduced integrated optical devices in sulfide chalcogenide glasses," in *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Fibers and Waveguides: Applications and Fundamentals*, Vol. 17 of 1997 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington, D.C., 1997), pp. 243-245.
11. T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare-earth doped chalcogenide glass laser," *Electron. Lett.* **32**, 666-667 (1996).
12. Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, and S. Sudo, "Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulphide fiber for 1.3 μm fiber amplifiers," *Appl. Phys. Lett.* **65**, 13-15 (1994).
13. J. Kirchhof, J. Kobelke, M. Sheffler, and A. Schwuchow, "As-S based materials and fibres toward efficient 1.3- μm fibre amplification," *Electron. Lett.* **32**, 1220-1221 (1996).
14. A. Mori, Y. Ohishi, T. Kanamori, and S. Sudo, "Optical amplification with neodymium-doped chalcogenide glass fiber," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1230-1232 (1997).
15. K. A. Richardson, J. M. McKinley, B. Lawrence, and A. Villeneuve, "Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form," *Opt. Mater.* **15**, 155-160 (1998).
16. M. Asobe, T. Ohara, T. Kaino, and I. Yokohama, "Low power all-optical switching in a nonlinear optical loop using a chalcogenide glass fibre," *Electron. Lett.* **32**, 1396-1397 (1996).
17. C. Meneghini, J. F. Viens, A. Villeneuve, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, and K. A. Richardson, "Luminescence from neodymium-ion-implanted As_2S_3 waveguides," *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1305-1308 (1998).
18. D. L. Wood and J. Tauc, "Weak absorption tails in amorphous semiconductors," *Phys. Rev. B* **5**, 3144-3151 (1972).
19. K. Hayashi, D. Kato, and K. Shimakawa, "Photoinduced effects in amorphous chalcogenide films by vacuum ultraviolet light," *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 696-699 (1996).
20. A. V. Belykh, O. M. Efimov, L. B. Glebov, Y. A. Matveev, A. M. Mekyukov, and K. Richardson, "Photo-structural transformation of chalcogenide glasses under non-linear absorption of laser radiation," *J. Non-Cryst. Solids* **213 & 214**, 330-335 (1997).
21. V. Chumash, I. Cojocaru, E. Fazio, F. Michelotti, and M. Bertolotti, "Nonlinear propagation of strong laser pulses in chalcogenide glass films," in *Progress in Optics*, E. Wolf, ed. (Elsevier, Amsterdam, 1996), Vol. 36, pp. 1-47.
22. K. Tanaka, N. Toyosawa, and H. Hisakuni, "Photoinduced Bragg gratings in As_2S_3 optical fibers," *Opt. Lett.* **20**, 1976-1978 (1995).
23. T. V. Galstyan, J.-F. Viens, A. Villeneuve, K. Richardson, and M. A. Duguay, "Photoinduced self-developing relief gratings in thin film chalcogenide As_2S_3 glasses," *J. Lightwave Technol.* **15**, 1343-1347 (1997).
24. H. Hisakuni and K. Tanaka, "Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses," *Opt. Lett.* **20**, 958-960 (1995).
25. T. M. Monro, C. M. de Sterke, and L. Poladian, "Self-writing a waveguide in glass using photosensitivity," *Opt. Commun.* **119**, 523-526 (1995).
26. T. Monro, L. Poladian, and C. de Sterke, "Analysis of self-written waveguides in photopolymers and photosensitive materials," *Phys. Rev. E* **57**, 1104-1113 (1998).
27. T. M. Monro, D. Moss, M. Bazylenko, C. M. de Sterke, and L. Poladian, "Observation of self-trapping of light in a self-written channel in a photosensitive glass," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4072-4075 (1998).
28. S. Ramachandran, S. G. Bishop, J. P. Guo, and D. J. Brady, "Fabrication of holographic gratings in As_2S_3 glass by photoexpansion and photodarkening," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **8**, 1041-1043 (1996).
29. T. Cardinal, O. M. Efimov, L. B. Glebov, K. C. Richardson, and E. Van Stryland, "Waveguide writing in chalcogenide glasses by train of femtosecond laser pulses," in *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/U.S.)*, Vol. 6 of 1998 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington, D.C., 1998), paper CThL2.
30. T. M. Monro, C. M. de Sterke, and L. Poladian, "Investigation of waveguide growth in photosensitive germanosilicate glass," *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2824-2832 (1996).
31. A. W. Snyder, D. J. Mitchell, and Y. S. Kivshar, "Unification of linear and nonlinear wave optics," *Mod. Phys. Lett. B* **6**, 1479-1506 (1995).
32. M. Asobe, H. Kobayashi, and H. Itoh, "Laser-diode-driven ultrafast all-optical switching by using highly nonlinear chalcogenide glass fiber," *Opt. Lett.* **18**, 1056-1058 (1993).

Luminescence from neodymium-ion-implanted As_2S_3 waveguides

C. Meneghini, J. F. Viens, A. Villeneuve, É. J. Knystautas, and M. A. Duguay

Centre d'Optique, Photonique et Lasers, Université Laval, Cité Universitaire, Québec G1K 7P4, Canada

K. A. Richardson

Center for Research and Education in Optics and Lasers, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816

Received August 7, 1997; revised manuscript received November 19, 1997

The luminescence of a neodymium-doped arsenic trisulfide planar waveguide at 1083 nm is reported. The dopant was introduced into the chalcogenide glass by ion implantation. The dopant distribution following ion implantation was predicted by molecular dynamic simulation and measured by Rutherford backscattering spectrometry. The most efficient pump wavelength was determined to be 818 nm. This observation of luminescence from rare-earth-ion implantation into chalcogenide glass, for the first time to the authors' knowledge, suggests that this technique can be useful for rare-earth-doped devices. © 1998 Optical Society of America [S0740-3224(98)00104-0]

OCIS codes: 300.2530, 160.5690, 140.4480, 160.2750, 230.3120.

1. INTRODUCTION

As_2S_3 glass belongs to the family of chalcogenide glasses that have been studied extensively owing to their interesting optical and electronic properties.¹ The bonds in chalcogenide glasses are characterized by low vibrational frequencies; hence such glasses have an excellent transmission in the infrared (up to 12 μm). Moreover, they are interesting as host materials for rare earths in terms of applications in optical amplifiers and lasers. Their low phonon energy reduces the nonradiative decay rate and increases the fluorescence yield compared with those of other glasses. The large linear refractive index of these materials also contributes to an increase in the radiative decay rate of the dopants,² given the dependence of the decay rate on the refractive index of the host glass.³ Hence a much higher amplifier efficiency than for fluoride or oxide glasses can be expected because of these properties.

Another interesting property of As_2S_3 is its large nonlinear refractive index n_2 , which is almost 2 orders of magnitude higher than the n_2 value for silica.⁴⁻⁶ It is well known that materials with large nonlinear refractive indices are attractive for all-optical switches, routing, and time-division demultiplexing device applications.⁷ The possibility of having a high fluorescence yield and a large nonlinear refractive index suggests that these materials could eventually be used in fabrication of an all-optical switch with gain.⁸ At present, efforts are being made to develop an optical amplifier at 1.3 μm , and praseodymium-doped arsenic sulfide chalcogenide fibers have been considered for such applications.^{9,10} In this perspective, we are proposing a praseodymium-implanted chalcogenide waveguide configuration. The advantage of ion implantation is that dopants can be introduced directly into existing waveguides,^{11,12} thus avoiding the

limitations owing to rare-earth-ion solubility that are known to exist for some chalcogenide hosts.¹³ An additional advantage of this technique is that one can control both the lateral distribution and the depth profile of the dopants by using a mask and by adjusting the ion energy, respectively.

To test the usefulness of this technique for such applications, we first studied the luminescence of a neodymium-ion-implanted As_2S_3 waveguide. Indeed, this dopant is well known, and its luminescence properties are easily studied. In addition, neodymium-doped chalcogenide fibers are interesting for applications in the 1.08- μm band: optical amplification¹⁴ and laser action¹⁵ at this wavelength from a neodymium-doped chalcogenide glass fiber have been observed.

Here, 1.08- μm fluorescence from a neodymium-ion-implanted As_2S_3 waveguide is reported. The observation of this emission band from a neodymium-implanted As_2S_3 planar waveguide has shown, to our knowledge for the first time in these glasses, that the implanted ions are also present in the matrix in the Nd^{3+} state. This result suggests that ion implantation is a promising method for doping these materials with rare earths.

2. WAVEGUIDE FABRICATION AND CHARACTERIZATION BY RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY

A 1- μm -thick layer of As_2S_3 (Ref. 16) was thermally evaporated onto a Si/SiO₂ wafer at an evaporation rate of ~ 3 nm/s and a pressure of $\sim 2 \times 10^{-7}$ Torr. The sample was subsequently implanted with 100-keV Nd³⁺ ions, at an average current density of 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, to a fluence of 4×10^{14} ions/cm². The projected depth of the implanted species at this energy is 42 nm, and the straggling width (the half-width at half-maximum) is 15 nm, as calculated

by a molecular dynamic Transport of Ions in Matter (TRIM95 (Ref. 17)) simulation. The nominal peak dopant concentration for this implanted dose is $\sim 10,000$ parts in 10^6 , by weight.

The dopant depth and the concentration ratio of the elements was verified by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) with a He^+ beam at 3-MeV energy. This technique¹⁸ provides a profile of the elements present in the sample by measuring the energy distribution of backscattered helium ions. In the experiment the beam entered perpendicularly to the sample surface and the detector was positioned at 170° to the forward direction. Figure 1 shows the yield of backscattered ions versus their energy. The flat peaks that correspond to the matrix constituents arsenic and sulfur are clearly distinguished. The relative heights of the arsenic and sulfur peaks were used to verify that the 2:3 atomic ratio of these elements was preserved after thermal evaporation. (The yield of backscattered ions is proportional to the square of the atomic number of the scattering atom in the sample.) A value of 2.8 ± 0.1 was obtained for this ratio for the evaporated thin film, in good agreement with the calculated ratio (2.836) for the bulk glass, thus confirming that the relative concentration of arsenic and sulfur is the same in the bulk and in the thin film. The neodymium profile is not well resolved because of the narrow depth distribution of the ions and the limited depth resolution of the RBS technique. We calculated the energy of the backscattered ions by considering both the inelastic energy loss (mostly electronic) of the ions while they were passing through the sample and the kinematic factor for scattering from the various species present. The positions of the neodymium peak and those of the other elements can thus be estimated and compared with the resulting spectra. TRIM95 results were found to fit the experimental ones, confirming that the implanted ions were located at the depth predicted by the simulation program.

Because of the shallow penetration depth of neodymium ions at 100 keV, a second 1- μm -thick film of As_2S_3

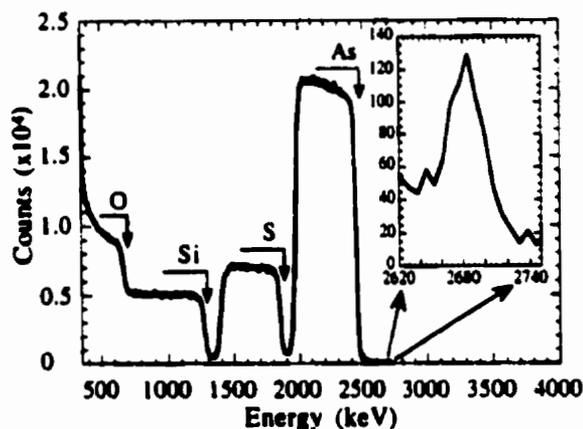


Fig. 1. RBS spectrum of a 1- μm -thick As_2S_3 glass layer evaporated onto an oxidized silicon wafer implanted with 4×10^{14} $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^2$ at 100 keV. The beam used was He^+ at 3 MeV. The neodymium peak is shown in the inset.

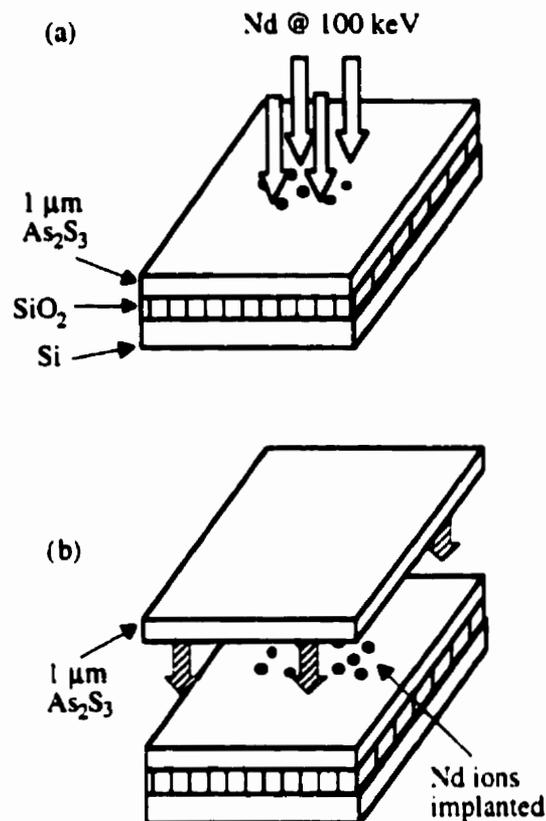


Fig. 2. Fabrication of the ion-implanted waveguide: (a) deposition of 1 μm of As_2S_3 and neodymium implantation; (b) evaporation of a second layer of As_2S_3 .

was thermally evaporated over the implanted layer. This was done so that the doped region was in the middle of the guiding layer, to optimize the overlap between the guided pump mode and the dopant ions (Fig. 2). Before the second evaporation, the waveguide was annealed for 2 h at 150°C to reduce the implantation damage and to improve the adherence of the second layer. The 2- μm -thick SiO_2 layer upon the silicon wafer substrate acted as a suitable cladding between the large refractive index of the substrate and the As_2S_3 film, which has a refractive index of 2.4 at a wavelength of $1.06 \mu\text{m}$.⁶ The propagation loss of the annealed planar waveguide ranged from 1 to 2 dB/cm at a wavelength of $1.3 \mu\text{m}$, whereas unannealed samples exhibited losses of twice these values. The wafer was then cleaved to yield good facet quality for efficient end-fire coupling.

3. OPTICAL MEASUREMENTS AND DISCUSSION

To measure the luminescence of Nd^{3+} we pumped the waveguide in the 800-nm absorption band (which corresponds to the excitation from the ground level $^4I_{9/2}$ to the $^4F_{3/2} + ^2H_{9/2}$ levels) from a cw tunable Ti:sapphire laser. The beam was end-fire coupled to the waveguide by a $40\times$ microscope objective. The guided output light was

chopped, and the luminescence signal, selected by a monochromator, was detected by a InGaAs photodiode. The electronic signal was then processed by a lock-in amplifier and recorded by a computer. The pump power was 60 mW, and the coupling loss is estimated to be approximately 7–8 dB.

The luminescence peak intensity at 1083 nm at room temperature was measured as a function of the pump wavelength, as shown in Fig. 3. The maximum peak intensity occurs at 818 nm. We obtained the luminescence spectrum shown in Fig. 4 by pumping at 818 nm. The peak is located at 1083 nm, as previously found for As_2S_3 .¹⁹ It is important to note that the interaction length between the pumping mode and the neodymium ions was near 5 mm and that the layer thickness of the doped region was just ~ 30 nm. Even though the overlap between the pump beam and the active medium was relatively small, we were still able to observe an emission band. We can reasonably suppose that increasing this

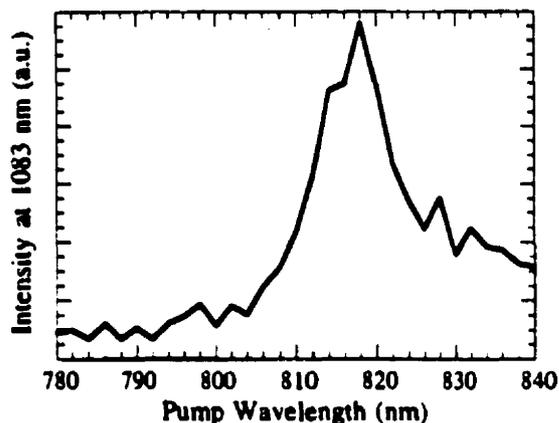


Fig. 3. Neodymium luminescence peak intensity at 1083 nm as a function of pump wavelength. The most efficient pump wavelength is found to be 818 nm.

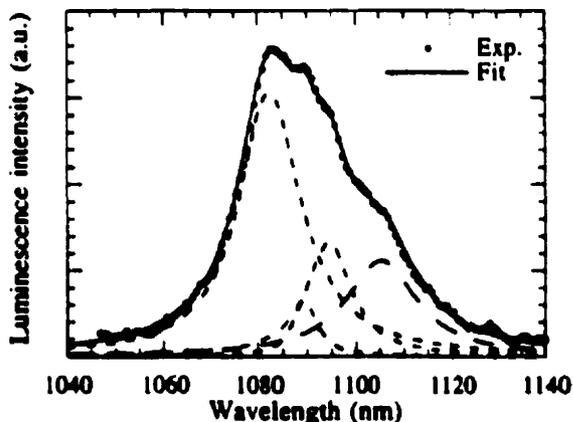


Fig. 4. Luminescence spectrum from a neodymium-ion-implanted As_2S_3 planar waveguide pumped at 818 nm. The experimental band was fitted with the four Lorentzian curves shown (centered, from left to right, at 1082, 1089, 1094, and 1105 nm).

interaction region by ion implanting at a higher energy could greatly improve the luminescence efficiency.

The emission band is rather asymmetric, with several shoulders on the higher-wavelength side. The best fit of the spectrum was obtained with four Lorentzians, centered, respectively, at 1082, 1089, 1094, and 1105 nm. It was not possible to obtain so good a fit with as many as five Gaussians. A Lorentzian line shape usually means that the transition is homogeneously broadened, whereas a Gaussian line shape usually corresponds to inhomogeneous broadening. The transition that we are considering is a four-level transition, where the ${}^4F_{3/2}$ actually consists of two distinct but closely spaced levels and the ${}^4I_{11/2}$ is a group of six levels.²⁰ The luminescence band is thus composed of several lines. The ratio of inhomogeneous to homogeneous broadening in Nd:glass laser materials is not fully understood²¹ and can vary considerably, depending on the host matrix composition. However, homogeneous broadening of rare-earth-ion fluorescence in glasses has already been observed.²² Such behavior was explained by considering that the large number of Stark transitions between two levels in a band tend to overlap and to create a homogeneously broadened quasi-continuum.²³ In a homogeneously broadened transition a given pump wavelength interacts with all ions with equal probability,²⁴ which leads to higher efficiency for laser and power amplifiers compared with transitions for which the inhomogeneous broadening dominates. From this perspective it can be interesting to investigate whether the transition ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ of Nd in As_2S_3 is predominantly homogeneously broadened, as it seems to be from our fit.

4. SUMMARY

In summary, we have shown that ion implantation is an efficient way to dope As_2S_3 chalcogenide glass with rare earths for optical amplification. The reported fabrication and doping process can also be employed in optical-sensors²⁵ applications. By Rutherford back-scattering spectrometry we observed that the stoichiometric relation between the matrix components after the thermal evaporation is maintained. We detected, for the first time to our knowledge, optical luminescence emission from a Nd³⁺-implanted As_2S_3 planar waveguide, even though the interaction length and the doped layer thickness were small. The combination of evaporation and ion implantation turns out to be an efficient method for the fabrication of rare-earth-doped waveguides, avoiding any solubility limitation. We are conducting other experiments on melt-doped chalcogenide glasses to determine the best dopant concentration and the most efficient waveguide fabrication method.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Martin Cloutier and Marc D'Auteuil for their appreciated technical assistance. This research was supported by a Collaborative Project Grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

REFERENCES AND NOTES

- P. N. Kumta and S. H. Risbud, "Review: rare-earth chalcogenides—an emerging class of optical materials," *J. Mater. Sci.* **29**, 1135-1158 (1994).
- T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare-earth doped chalcogenide glass laser," *Electron. Lett.* **32**, 666-667 (1996).
- P. W. France, *Optical Fiber Lasers and Amplifiers*, 1st ed. (CRC, Boca Raton, Fla., 1991), pp. 22-25.
- D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh, and D. L. Weidman, "Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses," *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1293-1295 (1989).
- M. Asobe, K. Suzuki, T. Kanamori, and K. Kubodera, "Nonlinear refractive index measurement in chalcogenide-glass fibers by self-phase-modulation," *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1153-1154 (1992).
- K. A. Richardson, J. McKinley, B. Lawrence, S. Joshi, and A. Villeneuve, "Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and in thin film form," submitted to *Opt. Mater.*
- G. I. Stegeman, E. M. Wright, N. Finlayson, R. Zannoni, and C. T. Seaton, "Third order nonlinear integrated optics," *J. Lightwave Technol.* **LT-6**, 953-970 (1988).
- J. Wilson, G. I. Stegeman, and E. M. Wright, "Soliton switching in an erbium-doped nonlinear fiber coupler," *Opt. Lett.* **16**, 1653-1655 (1991).
- Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, and S. Sudo, "Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulfide fiber for 1.3 μm fiber amplifiers," *Appl. Phys. Lett.* **65**, 13-15 (1994).
- J. Kirchhof, J. Kobelke, M. Scheffler, and A. Schwuchow, "As-S based materials and fibres towards efficient 1.3 μm fibre amplification," *Electron. Lett.* **32**, 1220-1221 (1996).
- E. Snoeks, G. N. van den Hoven, A. Polman, B. Hendriksen, M. B. J. Diemeer, and F. Priolo, "Cooperative upconversion in erbium-implanted soda-lime silicate glass optical waveguides," *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1468-1474 (1995).
- E. Snoeks, P. G. Kik, and Polman, "Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses," *Opt. Mater.* **5**, 159-167 (1996).
- A. Belykh, L. Glebov, C. Lermuniaux, S. Lunter, M. Mikhailov, A. Plyukhin, M. Prassas, and A. Przhevuski, "Spectral and luminescence properties of neodymium in chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **213&214**, 238-244 (1997).
- A. Mori, Y. Ohishi, T. Kanamori, and S. Sudo, "Optical amplification with neodymium-doped chalcogenide glass fiber," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1230-1232 (1997).
- T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak, and D. N. Payne, "Rare-earth-doped chalcogenide glass-fiber laser," *Electron. Lett.* **33**, 414-416 (1997).
- Amorphous Materials, Inc., 3130 Benton Street, Garland, Tex. 75042-7410.
- J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- E. J. Knystautas, "Materials analysis using high-energy ion scattering," Vol. CR69-12 of SPIE Critical Reviews (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, Wash., 1997), pp. 230-250.
- J. Heo, "Optical characteristics of rare-earth-doped sulphide glasses," *J. Mater. Sci. Lett.* **14**, 1014-1016 (1995).
- A. E. Siegman, *Lasers* (University Science, Mill Valley, Calif., 1986), p. 124.
- Ref. 20, pp. 171-172.
- C. G. Atkins, J. F. Massicott, J. R. Armitage, R. Wyatt, B. J. Ainslie, and S. P. Craig-Ryan, "High gain, broad spectral bandwidth erbium doped fibre amplifier pumped near 1.5 μm ," *Electron. Lett.* **25**, 910-911 (1989).
- P. W. France, Ref. 3, pp. 25-26.
- W. J. Miniscalco, "Optical and electronics properties of rare earth ions in glasses," in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M. J. F. Digonnet, ed. (Marcel Dekker, New York, 1993), pp. 38-42.
- E. Maurica, G. Monnom, B. Dussardier, A. Saissy, D. B. Ostrowsky, and G. W. Baxter, "Erbium-doped silica fibers for intrinsic fiber-optic temperature sensors," *Appl. Opt.* **34**, 8019-8025 (1995).

Ion implantation: an efficient method for doping or fabricating channel chalcogenide glass waveguides

Chiara Meneghini^a, Karine Le Foulgoc, Émile J. Knystautas, Alain Villeneuve
Centre d'Optique, Photonique et Lasers (COPL) and Département de physique
Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4

Thierry Cardinal, Kathleen A. Richardson
Center for Research and Education in Optics and Laser (CREOL)
University of Central Florida, Orlando, Florida 32816 USA

ABSTRACT

In this paper we present two different applications of ion implantation in chalcogenide glasses: rare-earth doping and channel waveguide fabrication.

The luminescence of a neodymium-implanted arsenic tri-sulfide planar waveguide at 1083 nm is reported. The most efficient pump wavelength is determined to be 818 nm. The dopant distribution following ion implantation is predicted by molecular dynamic simulation and measured by Rutherford Backscattering Spectrometry.

This observation of luminescence from rare-earth ion implantation into chalcogenide glass suggests that this technique can be useful for rare-earth doped devices. A study of neodymium luminescence peak power as a function of dopant concentration is reported.

The second application of ion implantation is in the fabrication of channel waveguides by helium implantation.

Keywords: ion implantation, chalcogenide glasses, neodymium, luminescence, optical amplification, channel waveguide.

1. INTRODUCTION

As₂S₃ glass belongs to the family of chalcogenide glasses, which have been studied extensively owing to their interesting optical and electronic properties¹.

The bonds in chalcogenide glasses are characterized by low vibrational frequencies and hence such glasses have an excellent transmission in the infrared (up to 12 μm). Moreover, they are interesting as host materials for rare earths, with a regard to applications in optical amplifiers and lasers. Their low phonon energy reduces the non-radiative decay rate, and increases the fluorescence yield in comparison to other glasses. The large linear refractive index of these materials also contributes to an increase in the radiative decay rate of the dopants² given the dependence of the decay rate on the refractive index of the host glass³. Hence, a much higher amplifier efficiency can be expected because of these properties, when compared to fluoride or oxide glasses.

Another interesting property of As₂S₃ is its large nonlinear refractive index n_2 , which is almost two orders of magnitude higher than the n_2 value for silica⁴⁻⁶. It is well known that materials with a large nonlinear refractive index are very attractive for all-optical switches, routing and time-division demultiplexing device applications⁷. The possibility of having a high fluorescence yield and a large nonlinear refractive index suggests that these materials could eventually be used to fabricate an

^a C. M. : E-mail: cmeneghi@phy.ulaval.ca WWW: <http://www.copl.ulaval.ca/av>.

all-optical switch with gain⁸. At present, efforts are being made to develop an optical amplifier at 1.3 μm and praseodymium-doped arsenic sulphide chalcogenide fibres have been considered for such applications^{9,10}. In this perspective, we are proposing a praseodymium-implanted chalcogenide waveguide configuration. The advantage of ion implantation is that dopants can be introduced directly into existing waveguides^{11,12}, thus avoiding the limitations due to rare-earth ion solubility, known to exist for some chalcogenide hosts¹³. An additional advantage of this technique is that both the lateral distribution and the depth profile of the dopants can be controlled by using a mask and adjusting the ion energy respectively. The waveguide geometry can eventually allow the combining of the amplification and switching properties. Moreover, the capability of fabricating good optical quality thin films by thermal evaporation greatly facilitates the realization of relatively low cost As-S-(Se) integrated optical devices.

To test the usefulness of this technique for such applications, we first studied the luminescence of a neodymium ion implanted As_2S_3 waveguide. Indeed, this dopant is well known and its luminescence properties are easily studied. In addition, neodymium-doped chalcogenide fibers are interesting for applications in the 1.08 μm band: optical amplification¹⁴ and laser action² at this wavelength from a neodymium-doped chalcogenide glass fiber has been observed.

In this work, the 1.08 μm fluorescence from a neodymium ion implanted As_2S_3 waveguide is reported¹⁵. The observation of this emission band from a Nd-implanted As_2S_3 planar waveguide has shown, for the first time in these glasses, that the implanted ions are also present in the matrix in the Nd^{3+} state. This result suggests that ion implantation is a promising method for doping these materials with rare-earths. To determine the more efficient dopant concentration, a study of the luminescence peak power in bulk samples is done. However, the utilisation of doped glass to realize doped waveguides is not feasible, because neodymium does not evaporate with As_2S_3 . Ion implantation is thus an even more attractive doping method for waveguides.

In parallel to the luminescence study, we are developing different techniques, such as photolithography, laser exposure and ion implantation¹⁶, to fabricate low-loss chalcogenide channel waveguides. In this paper we present our results about helium implantation. It is well known that ion implantation is an useful technique to modify the refractive index and several works have studied the optical effects of implantation of different ions in glasses¹⁷. To our knowledge, there is no literature about ion implantation in chalcogenide glasses, therefore no data is available about the extent and the sign of the refractive index modification that can be induced by various ions. As a first experiment, we implanted helium ions and observed that 1.3 μm light is guided in the implanted channel.

2. WAVEGUIDE FABRICATION AND CHARACTERIZATION BY RBS

A 1 μm thick layer of As_2S_3 was thermally evaporated onto a Si/SiO_2 wafer, at an evaporation rate of ~ 3 nm/s and a pressure of $\sim 2 \times 10^{-7}$ Torr. The sample was subsequently implanted with 100 keV Nd^+ ions, at an average current density of $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, to a fluence of 4×10^{14} ions/ cm^2 . The projected depth of the implanted species at this energy is 42 nm and the straggling width (the half-width at half-maximum) is 15 nm, as calculated by a molecular dynamic TRansport of Ions in Matter simulation¹⁸ (TRIM95). The nominal peak dopant concentration for this implanted dose is about 10 000 ppm wt. The dopant depth and the concentration ratio of the elements were verified by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), with a 3 MeV He^+ beam, using a 7 MV Van de Graaff accelerator at Université Laval. This technique¹⁹ provides a profile of the elements present in the sample by measuring the energy distribution of backscattered He ions. In the experiment, the beam entered perpendicularly to the sample surface and the detector was positioned at 170° with respect to the forward direction. Figure 1 shows the yield of backscattered ions as a function of their energy. The flat peaks corresponding to the matrix constituents As and S are clearly distinguished. The relative heights of the As and S peaks were used to verify that the 2:3 atomic ratio of these elements was preserved after thermal evaporation. (The yield of backscattered ions is proportional to the square of the atomic number of the scattering atom in the sample). A value of 2.8 ± 0.1 was obtained for this ratio for the evaporated thin film, in good agreement with the calculated ratio (2.836) for the bulk glass, thus confirming that the relative concentration of As and S is the same in the bulk and in the thin film. The neodymium profile is not well resolved, due to the narrow depth distribution of the ions and the limited depth resolution of the RBS technique. The energy of the backscattered ions is calculated considering both the inelastic energy loss (mostly electronic) of the ions while passing through the sample, and the kinematic factor for scattering from the various species present.

The expected positions of the neodymium peak and those of the other elements can thus be estimated and compared to the resulting spectra. TRIM95 results were found to fit the experimental ones, confirming that the implanted ions were located at the depth predicted by the simulation program.

Due to the shallow penetration depth of Nd ions at 100 keV, a second 1 μm thick film of As_2S_3 was thermally evaporated over the implanted layer. This was done so that the doped region was in the middle of the guiding layer, in order to optimize the overlap between the guided pump mode and the dopant ion layer (Figure 2). Prior to the second evaporation, the waveguide was annealed for 2 hours at 150° C, to reduce the implantation damage and to improve the adherence of the second layer. The 2 μm thick SiO_2 layer on the silicon wafer substrate acted as a suitable cladding between the large refractive index of the substrate and the As_2S_3 film, which has a refractive index of 2.4 at a wavelength of 1.06 μm . The propagation loss of the annealed planar waveguide ranged from 1 to 2 dB/cm at a wavelength of 1.3 μm , whereas unannealed samples exhibited losses of twice these values. The wafer was then cleaved to obtain good facet quality for efficient end-fire coupling.

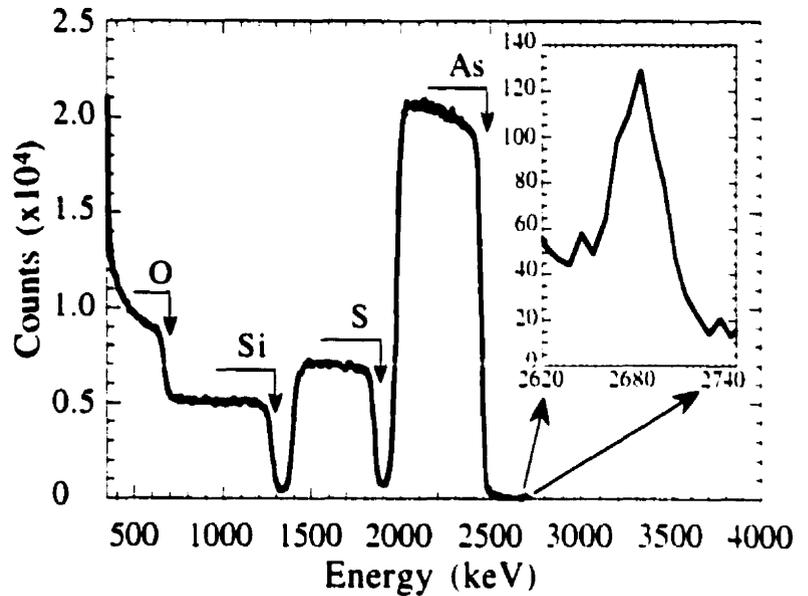


Fig. 1. RBS spectrum of a 1 μm thick As_2S_3 glass layer evaporated onto an oxidized silicon wafer, implanted with 4×10^{14} Nd/cm² at 100 keV. The probe beam used was He⁺ at 3 MeV. The Nd peak is shown in the inset.

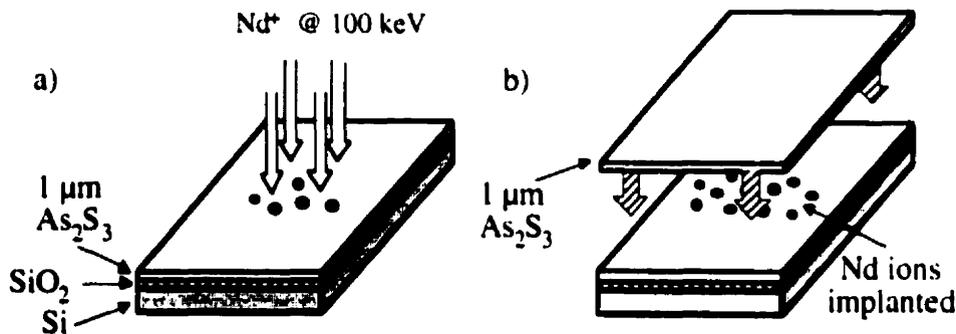


Fig. 2. Fabrication of the ion implanted waveguide: a) Deposition of 1 μm of As_2S_3 and Nd implantation; b) Evaporation of a second layer of As_2S_3 .

3. OPTICAL MEASUREMENTS AND DISCUSSION

To measure the luminescence of Nd^{3+} the waveguide was pumped in the 800 nm absorption band (which corresponds to the excitation from the ground level $^4I_{9/2}$ to the $^4F_{3/2} + ^2H_{9/2}$ levels) from a CW tunable Ti:sapphire laser. The beam was end-fire coupled to the waveguide using a 40 X microscope objective. The guided output light was chopped and the luminescence signal, selected by a monochromator, was detected by a InGaAs photodiode. The electronic signal was then processed by a lock-in amplifier and recorded by a computer. The pump power was 60 mW and the coupling loss is estimated to be around 7-8 dB.

The luminescence peak intensity at 1083 nm at room temperature was measured as a function of the pump wavelength. This is shown in Figure 3. The maximum peak intensity occurs at 818 nm. The luminescence spectrum shown in Figure 4 is obtained by pumping at 818 nm. The peak is located at 1083 nm, as previously found in As_2S_3 ²⁰. It is important to note that the interaction length between the pumping mode and the neodymium ions was around 5 mm and the layer thickness of the doped region was only ~ 30 nm. Even though the overlap between the pump beam and the active medium was relatively small, we were still able to observe an emission band. We can reasonably suppose that increasing this interaction region by ion implanting at a higher energy, could greatly improve the luminescence efficiency.

The emission band is rather asymmetric, with several shoulders on the higher wavelength side. The best fit of the spectrum was obtained with four Lorentzians, centered respectively at 1082, 1089, 1094 and 1105 nm. It was not possible to obtain as good a fit with up to five Gaussians. A Lorentzian lineshape usually means that the transition is homogeneously broadened, whereas a Gaussian lineshape usually corresponds to inhomogeneous broadening. The transition we are considering is a four-level transition, where the $^4F_{3/2}$ actually consists of two distinct but closely spaced levels and the $^4I_{11/2}$ is a group of six levels²¹. The luminescence band is thus composed of several lines. The ratio of inhomogeneous to homogeneous broadening in Nd:glass laser materials is not fully understood and can vary considerably depending on the host matrix composition. However, homogeneous broadening of rare-earth ion fluorescence in glasses has already been observed²². Such behavior has been explained by considering that the large number of Stark transitions, between two LSI levels in a band, tend to overlap and to create a homogeneously broadened quasi-continuum. In a homogeneously broadened transition, a given pump wavelength interacts with all ions with equal probability²³. This leads to higher efficiency for laser and power amplifiers compared with transitions where the inhomogeneous broadening dominates. From this perspective, it can be interesting to investigate if the transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ of Nd in As_2S_3 is predominantly homogeneously broadened, as it seems to be from our fit.

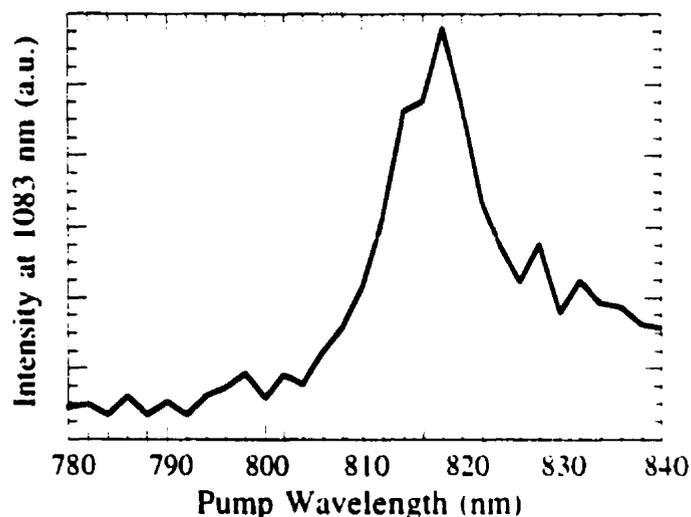


Fig. 3. Neodymium luminescence peak intensity at 1083 nm as a function of pump wavelength. The most efficient pump wavelength is found to be 818 nm.

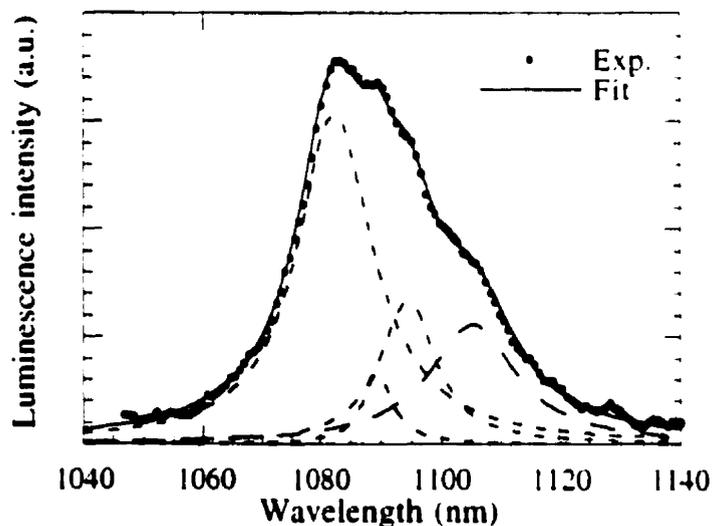


Fig. 4. Luminescence spectrum from a Nd ion implanted As_2S_3 planar waveguide, pumped at 818 nm. The experimental band has been fitted with the four Lorentzian curves shown (centered respectively at 1082, 1089, 1094 and 1105 nm).

4. DEPENDENCE OF LUMINESCENCE INTENSITY ON DOPANT CONCENTRATION

The waveguide studied has a nominal peak dopant concentration of about 10 000 ppm wt. At this concentration, ion-ion interaction processes between two rare-earth ions can occur²⁴. In the case of neodymium the primary quenching mechanism is cross-relaxation: a process in which an ion in an excited state transfers part of its excitation to a neighboring ion. The result is the conversion of the original excitation into heat in a time that is short compared to the radiative lifetime. We wanted to characterize the neodymium luminescence intensity as a function of the dopant concentration, in As_2S_3 .

In this perspective three samples, with different dopant concentrations (by weight): $[(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.99} (\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.01}]$, $[(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.74} (\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.26}]$ and $[(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.9} (\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.1}]$ are prepared. The glasses are doped during the glass fabrication and the luminescence measurements are done in optical polished disks of ~ 3 mm thickness. The pump wavelength was 818 nm and the emission spectrum was collected by an optical coupler, guided by a multimode fiber and finally measured by an optical spectrum analyser. The 1.08 μm peak power decreases linearly as a function of the neodymium concentration (Figure 5). The lowest concentration is the more efficient. We thus studied the possibility of evaporating the doped glasses in order to fabricate an optical waveguide. We evaporated a 1.6 μm film of the glass, doped with the highest Nd concentration, onto a silicon wafer. The unevaporated bulk glass, the evaporated thin film and the residual glass left in the evaporation boat were analyzed by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis²⁵ (ESCA). The basic processes in this technique are the absorption of an X-ray photon and the ejection of an electron (the photoelectron) whose kinetic energy is related to the binding energy of an electron in the target atom. Thus, an incident photon transfers its entire energy to the bound electron and element identification is provided by the measurement of the energy of the electrons that escape from the sample. Neodymium has been detected in the unevaporated bulk glass, whereas in the evaporated film no trace of neodymium could be detected. As a second check we analyzed the glassy material left in the boat, after the evaporation: neodymium was present at a concentration 74 times higher than in the glass before the evaporation. This is a clear indication that the neodymium did not evaporate with As_2S_3 and thus that the evaporation of doped glass is not a practicable way to produce doped waveguides. From this standpoint, ion implantation is even more attractive, as it allows the introduction of the rare earth directly into the waveguide, at the required concentration. However, the study of the luminescence dependence on the Nd concentration in the doped glasses indicates that the lower Nd concentration, $(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.99} (\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.01}$, corresponds to the higher luminescence peak power. Thus, we implanted some chalcogenide planar waveguides with Nd ions, with concentrations varying around this observed value, following the procedure described above (evaporation of the first As_2S_3 layer, Nd ion implantation and evaporation of the second chalcogenide layer). We are currently preparing channel waveguides by photolithographic techniques with a view to carrying out optical measurements.

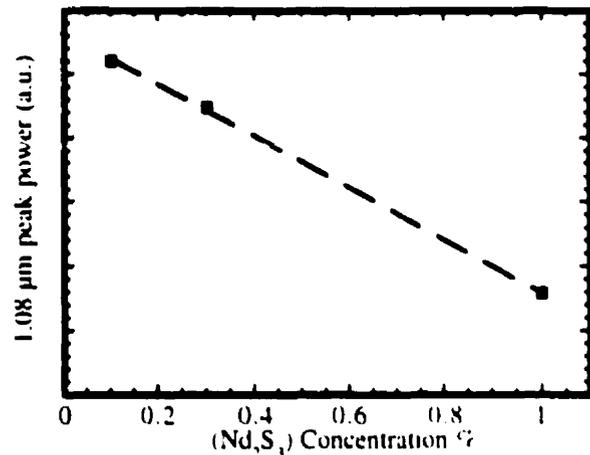


Fig. 5. 1.08 μm peak power as a function of the Nd concentration. The squares are the experimental values whereas the dashed line is a linear fit.

5. HELIUM ION IMPLANTATION TO CREATE CHANNEL WAVEGUIDES

Within the context of channel waveguide fabrication¹⁶, we tested ion implantation as a method of modifying the refractive index and thus writing a guiding channel. We implanted helium ions at an energy of 113 keV, at a dose of 2×10^{16} ion/cm² and an average current density of 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. The substrate was a 2 mm As_2S_3 film, thermally deposited onto an oxidized silicon wafer under the conditions mentioned above. The ion range distribution at these conditions, as calculated by TRIM95, is 671 nm and the straggling width is 332 nm (half-width at half-maximum). A metallic mask with a 50 μm wide slit was placed in front of the sample in order to define a channel waveguide, as shown in Figure 6. To test the effect of the helium implantation on the refractive index of the chalcogenide glass, a 1.3 μm laser beam was coupled into the thin film. The figure shows the light confinement in the implanted region, which implies, by virtue of total internal reflection, an

increase of the refractive index of the As_2S_3 film due to helium implantation. The discontinuities in the output trace are due to defects in the output facet. The low level of the scattering losses over the buried channel waveguide did not permit reliable propagation loss measurements.

Following the implantation, the thin film surface was scanned with a Sloan Dektak II stylus profilometer. A 300 Å vertical expansion of the glass above the implanted area is clearly visible, as illustrated in Figure 7. Considering that the implantation damage extends over a depth of ~9000 Å in the material, the corresponding volume expansion is about 3%. This amount of glass expansion is of the same order of magnitude as the photo-expansion produced during a bandgap light laser irradiation of an As_2S_3 film of the same thickness²⁶. This result is astonishing because a volume expansion corresponds to a decrease in the density, which generally causes a refractive index decreasing. However, both light polarizations are guided, which excludes the possibility that the confinement is due to presence of the ridge (which is 30 nm high). There is probably a refractive index increasing, due to the helium implantation, which counteracts the decreasing due to the lower density. We need a precise measure of the refractive index before and after ion implantation, then we could better understand the phenomenon.

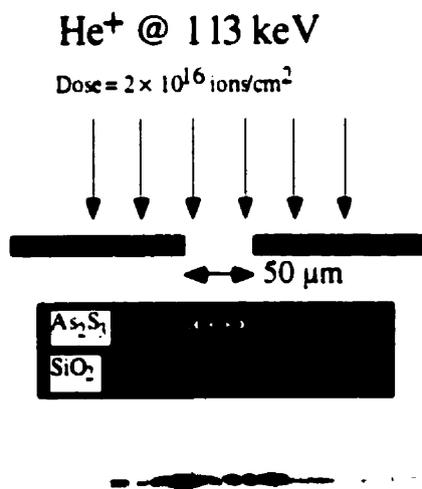


Fig. 6. Schematic representation of the fabrication of buried waveguides by ion implantation. At $\lambda=1300$ nm the 50 μm mask aperture produced a multimode As_2S_3 waveguide, as shown by the near field waveguide output below.

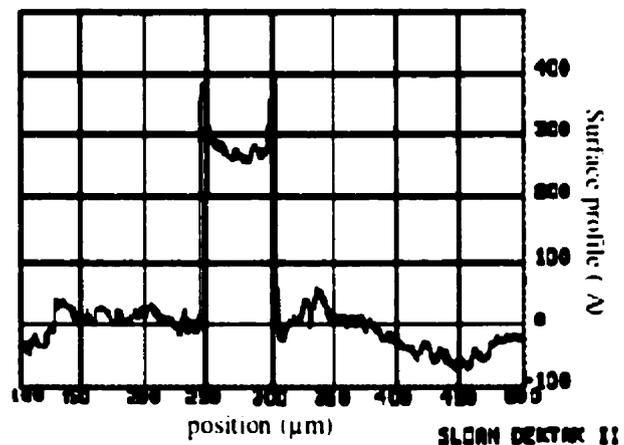


Fig. 7: Surface profile along the He implanted 2-μm thick As_2S_3 waveguide, measured with a Sloan Dektak II profilometer. A 30 nm glass expansion is recorded above the implanted area.

6. SUMMARY

In summary, we have shown that ion implantation is an efficient way to dope As_2S_3 chalcogenide glass with rare earths for optical amplification. The reported fabrication and doping process can also be employed in optical sensors applications. By Rutherford Backscattering Spectrometry we observed that the stoichiometric relation between the matrix components after the thermal evaporation is maintained. We detected optical luminescence emission from a Nd^{3+} implanted As_2S_3 planar waveguide, even though the interaction length and the doped layer thickness were relatively small. The combination of evaporation and ion implantation turns out to be a very efficient method for the fabrication of rare-earth doped waveguides, avoiding any solubility limitation. Experiments on melt-doped chalcogenide glasses indicate the Nd concentration which

corresponds to higher luminescence. However, the result that neodymium does not evaporate with As_2S_3 , makes ion implantation even more attractive as a method of fabricating doped waveguides.

Helium implantation was also shown to be an efficient method of fabricating channel waveguides: confinement of 1.3 μm light in the implanted channel was observed.

7. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Mr. Martin Cloutier and Mr. Marc D'Auteuil for their much appreciated technical assistance. This work was supported by a Collaborative Project Grant from the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

8. REFERENCES

1. P. N. Kumta and S. H. Risbud, "Review, Rare-earth chalcogenides – an emerging class of optical materials", *J. Mater. Sci.*, **29**, pp. 1135-1158, 1994.
2. T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare-earth doped chalcogenide glass laser", *Electr. Lett.*, **32**, pp. 666-667, 1997.
3. P. W. France, *Optical Fibre Lasers and Amplifiers*, 1st ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1991.
4. D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh, and D. L. Weidman, "Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses", *Appl. Phys. Lett.*, **54**, pp. 1293-1295, 1989.
5. M. Asobe, K. Suzuki, T. Kanamori, and K. Kubodera, "Non-linear refractive index measurement in chalcogenide-glass fibers by self-phase-modulation", *Appl. Phys. Lett.*, **60**, pp. 1153-1154, 1992.
6. K. A. Richardson, J. M. McKinley, B. Lawrence, and A. Villeneuve, "Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form", *Opt. Mater.*, **15**, pp. 155-160, 1998.
7. G. I. Stegeman, E. M. Wright, N. Finlayson, R. Zannoni, and C. T. Seaton, "Third Order Nonlinear Integrated Optics", *J. Lightwave Technol.*, **LT-6**, pp. 953-970, 1988.
8. J. Wilson, G. I. Stegeman, and E. M. Wright, "Soliton switching in an erbium-doped nonlinear fiber coupler", *Opt. Lett.*, **16**, pp. 1653-1655, 1991.
9. Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, and S. Sudo, "Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulphide fiber for 1.3 μm fiber amplifiers", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, pp. 13-15, 1994.
10. J. Kirchhof, J. Kobelke, M. Sheffler, and A. Schwuchow, "As-S based materials and fibres toward efficient 1.3- μm fibre amplification", *Electron. Lett.*, **32**, pp. 1220-1221, 1996.
11. E. Snoeks, G. N. v. d. Hoven, A. Polman, B. Hendriksen, M. B. J. Diemeer, and F. Priolo, "Cooperative upconversion in erbium-implanted soda-lime silicate glass optical waveguides", *J. Opt. Soc. Am.*, **B12**, pp. 1468-1474, 1995.
12. E. Snoeks, P. G. Kik, and A. Polman, "Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses", *Opt. Mat.*, **5**, pp. 159-167, 1996.
13. A. Belykh, L. Glebov, C. Lermينياux, S. Lunter, M. Mikhailov, A. Plyukhin, M. Prassas, and A. Przhevuskii, "Spectral and luminescence properties of neodymium in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **213&214**, pp. 238-244, 1997.
14. A. Mori, Y. Ohishi, T. Kanamori, and S. Sudo, "Optical amplification with neodymium-doped chalcogenide glass fiber", *Appl. Phys. Lett.*, **70**, pp. 1230-1232, 1997.
15. C. Meneghini, J. F. Viens, A. Villeneuve, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, and K. A. Richardson, "Luminescence from neodymium-ion-implanted As_2S_3 waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, pp. 1305-1308, 1998.
16. J.-F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. Galstian, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, K. A. Richardson, and T. Cardinal, "Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in arsenic (S,Se)-based chalcogenide glasses", submitted to *J. Lightwave Technol.*, , pp. , 1998.
17. P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, *Optical effects of ion implantation*. Cambridge Univ. Press. , 1994.
18. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping range of ions in solids*. Pergamon, N.Y.. , 1985.
19. É. J. Knystautas, "Materials analysis using high-energy ion scattering", *SPIE Critical Reviews*, **CR69-12**, pp. 230-250, 1997.

20. J. Heo, "Optical characteristics of rare-earth-doped sulphide glasses", *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, pp. 1014-1016, 1995.
21. A. E. Siegman, *Lasers*. University Science, Mill Valley, CA, 1986.
22. C. G. Atkins, J. F. Massicott, J. R. Armitage, R. Wyatt, B. J. Ainslie, and S. P. Craig-Ryan, "High gain, broad spectral bandwidth erbium doped fibre amplifiers pumped near 1.5 μm ", *Electron. Lett.*, **25**, pp. 910-911, 1989.
23. W. J. Miniscalco, "Optical and Electronics Properties of Rare Earths Ions in Glasses", in "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers", M. J. F. Digonnet, Ed., pp. 38-42, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
24. Ref. 23, pp. 38-48.
25. L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Elsevier Science Publishing Co., New York, 1986.
26. T. V. Galstyan, J.-F. Viens, A. Villeneuve, K. Richardson, and M. A. Duguay, "Photoinduced self-developing relief gratings in thin film chalcogenide As_2S_3 glasses", *J. Lightwave Technol.*, **15**, pp. 1343-1347, 1997.