

Université de Montréal

**Étude de la photosensibilité dans la silice implantée
avec des ions de haute énergie**

par
Marc Verhaegen

Département de physique
Faculté des arts et sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D)
en physique

Avril 1999

© Marc Verhaegen, 1999





**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.

0-612-52192-3

Canada

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Étude de la photosensibilité dans la silice implantée
avec des ions de haute énergie**

présentée par:

Marc Verhaegen

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Leonelli Richard, prés. r.
Buekner, John P., dir. de r.
Albert, Jacques, co-dir.
Roorda, Sjoerd, membre
Griscorn, David, exca. ext.
Yelom, Arthur, représ.

Thèse acceptée le:

Sommaire

La photosensibilité est la propriété par laquelle un matériau donné voit son indice de réfraction changer sous l'effet d'une exposition lumineuse. Malgré le nombre croissant de dispositifs basés sur ce phénomène, les mécanismes à la base de la photosensibilité sont encore débattus. Nous apportons dans cette thèse un éclairage original sur ce sujet en étudiant la matrice de silice pure non dopée rendue photosensible par implantation d'ion de haute énergie.

L'implantation d'ions silicium de 5 MeV modifie l'indice de réfraction principalement en densifiant une couche mince dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns. Nos mesures montrent qu'un guide plan supportant les modes TE_i et TM_i ($i=0,1$) est formé et que l'indice effectif du mode TE_0 suit l'évolution de la densification en fonction de la dose de silicium implantée. Nous montrerons également que l'augmentation d'indice et la densification produites par implantation atteignent un palier pour une dose de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$, alors que la production de défauts par implantation atteint son palier pour une dose plus faible d'un ordre de grandeur soit $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$.

Le profil d'indice longitudinal produit par l'implantation ionique est calculé à partir des mesures des indices effectifs des modes guidés. Ce profil suggère que l'augmentation d'indice comprend une contribution due aux collisions et une contribution

dues aux pertes d'énergie par ionisation. La contribution des pertes par ionisation influence significativement le profil d'indice pour des valeurs de pertes d'énergie par unité de longueur (dE/dx) de l'ordre de 2 keV/nm.

Lorsque la silice implantée est soumise à un rayonnement ultraviolet d'un laser à excimères, il en résulte une diminution d'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-3} avec une efficacité plus grande si la longueur d'onde d'exposition est 193nm (ArF) plutôt que 248nm (KrF).

Deux régimes d'exposition lumineuse de la silice implantée à 193nm sont observés. Le premier régime produit une diminution d'indice de 1×10^{-3} après seulement 500 impulsions de 100mJ/cm^2 . Cette diminution d'indice est décrite quantitativement par les variations d'absorption optique mesurées dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide. Le second régime est observé au-delà de 500 impulsions de 100mJ/cm^2 . Un changement d'indice plus important de 3×10^{-3} peut être produit après une exposition impliquant 5×10^5 impulsions de 100mJ/cm^2 de laser ArF soit mille fois plus d'impulsions que pour produire une augmentation d'indice de 1×10^{-3} . Par ailleurs, les changements d'absorption sont trop faibles pour décrire les variations d'indice mesurées. Par contre, nous observons une relaxation structurelle faible mais mesurable de la couche implantée dans ce régime de dose élevée.

Finalement, le calculant l'élévation de température produit par une impulsion de 100mJ/cm^2 de laser ArF dans la silice implantée et la caractérisation optique de la silice implantée en fonction de la température (sous atmosphère inerte) montrent que

la photosensibilité de la silice implanté n'est reliée à un effet thermique mais qu'elle implique des transitions électroniques.

3. Méthodologie expérimentale	47
3.1. Échantillons de silice	47
3.2. Implantation ionique	47
3.3. Attaque chimique	49
3.4. Exposition aux lasers KrF et ArF	50
3.5. Recuit sous atmosphère contrôlée	51
3.6. Spectrophotométrie d'absorption	53
3.7. Mesure d'indice de réfraction	52
3.8. Profilométrie de surface	54
4. Effets de l'implantation ionique sur les propriétés optiques de la silice	55
4.1. Indice effectif de guides plans produits par implantation ionique dans la silice	56
4.1.1. Indice effectif et densification en fonction de la dose implantée	57
4.1.2. Modélisation du profil d'indice de réfraction	61
4.2. Spectrophotométrie d'absorption	70
4.2.1. Calcul du coefficient d'absorption de la couche implantée	70
4.2.2. Absorption optique en fonction de la dose implantée	74
4.2.3. Lissage des spectres d'absorption	78
4.3. Récapitulation du chapitre	82
5. Photosensibilité dans la silice implantée	85
5.1. Mécanismes de photosensibilité	87
5.2. Photosensibilité de la silice implantée : Résultats expérimentaux	91
5.2.1. Photosensibilité sous rayonnement des lasers KrF et ArF	91

5.2.2. Variation de l'indice de réfraction de la silice implantée par illumination au laser ArF : Contribution des centres colorés dans l'ultraviolet du vide	99
5.2.3. Photosensibilité en fonction de la dose d'ions implantés	109
5.3. Élévation de température produite par exposition au laser ArF	111
5.4. Recuit de silice implantée sous atmosphère contrôlée	116
5.5 Récapitulation du chapitre	120
6. Conclusion	124

Index des figures et des tableaux

Figures

Chapitre 2 : Propriétés de la silice implantée

fig. 2.1	Variation de volume en fonction de la température	7
fig. 2.2	Structure des tétraèdres constituant la silice	9
fig. 2.3	Modèle structural de l'exciton lié dans le SiO ₂	15
fig. 2.4	Profils d'indice de réfraction mesurés après implantation de protons de 1.8MeV à différentes doses	20
fig. 2.5a	Modèles structuraux des centres E' _α , E' _β , E' _γ et E' _γ [Courtoisie de L.N. Skuja]	24
fig. 2.5b	Modèle structural du centre E' _δ	27
fig. 2.6	Modèle structural du NBOHC [Courtoisie de L.N. Skuja]	29
fig. 2.7	Modèle structural du POR [Courtoisie de L.N. Skuja]	30
fig. 2.8	Spectres d'absorption dans l'ultraviolet des quatre types de silice commerciale avant et après irradiation γ	33
fig. 2.9	Principales bandes d'absorption et d'émission des défauts existants dans la silice ultra-pure	34
fig. 2.10	Intensités des signaux ESR des centres E', NBOHC et POR comparés à l'intensité de la bande d'absorption A ₂ en fonction de la température dans une large gamme de silice et dans le Suprasil W	35
fig. 2.11	Modèle décrivant la transition optique à 2.0eV	36
fig. 2.12	Absorption optique produite par exposition du Suprasil W1 au rayonnement d'un laser excimère F ₂ (7.9eV) et bande de Hartley	38

de l'ozone

- fig. 2.13** Diagramme d'énergie de ODC(I) et ODC(II) obtenu par calcul *ab initio* dans le SiO₂ 40

Chapitre 3 : Méthodologie expérimentale

- fig. 3.1** Vue en coupe du dispositif d'attaque chimique 50

Chapitre 4 : Effet de l'implantation ionique sur les propriétés optiques de la silice

- fig. 4.1** Indice effectif du mode TE₀ et variation de densité de la silice en fonction de la dose d'ions de silicium implantée à 5MeV dans la silice (Suprasil 2) 59
- fig. 4.2** Comparaison entre l'indice effectif des modes TE mesurés par réfractométrie et calculés par simulation numérique en fonction de l'épaisseur du guide d'onde produit par implantation de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ 64
- fig. 4.3** Comparaison entre l'indice effectif des modes TE mesurés par réfractométrie et calculés par simulation numérique en fonction de l'épaisseur du guide d'onde produit par implantation de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ 65
- fig. 4.4** Pertes d'énergie dissipée sous forme d'ionisation par unité de longueur (dE_{elec}/dx) pour Si (5MeV) et deux ions légers H (330keV) et He (950keV) 67
- fig. 4.5** Comparaison entre l'indice effectif des modes TE mesurés par réfractométrie et calculés par simulation numérique en fonction de la dose de silicium implantée à 5MeV dans la silice pure (Suprasil 2) 68
- fig. 4.6** Profils d'indice utilisés pour le calcul des indices effectifs des modes TE en fonction de la dose de silicium implantée à 5MeV dans la silice (Suprasil 2) 69
- fig. 4.7** Coupe transverse de la région implantée et de la région non 71

implantée

- fig. 4.8** Réflectivité calculée de la silice (Suprasil 2) avant et après implantation avec $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ à 5MeV 74
- fig. 4.9** Spectres d'absorption de la silice (Suprasil 2) implantée avec différentes doses de silicium à 5MeV 76
- fig. 4.10** Seuil d'absorption pour le SiO, SiO₂ et SiO_x 77
- fig. 4.11** Absorption d'un échantillon de silice implanté à haute dose ($3 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$) comparée à l'absorption liée à la diffusion Rayleigh de la lumière sur des agglomérats de silicium 78
- fig. 4.12** Bandes et seuil d'absorption utilisés pour le lissage de nos mesures d'absorption entre 3 et 8.2eV 80
- fig. 4.13** Évolution de la surface des bandes D₀, B₂α, E'₁ et E en fonction de la dose de silicium implantée à 5MeV dans la silice (Suprasil 2) 81

Chapitre 5 : Photosensibilité dans la silice implantée

- fig. 5.1** Spectres d'absorption d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $1 \times 10^{14} \text{Ge/cm}^2$ (5MeV) et soumis à des impulsions de 100mJ/cm^2 de laser KrF (5.0eV) 93
- fig. 5.2** Spectres d'absorption dans l'ultraviolet d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $1 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ (5MeV) et soumis à des impulsions de 100mJ/cm^2 de laser ArF (6.4eV) 93
- fig. 5.3** Intensité des bandes d'absorption D₀, E'₁ et D en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser KrF ($100 \text{mJ/cm}^2/\text{impulsion}$ à 5.0eV) 96
- fig. 5.4** Intensité des bandes d'absorption D₀, B₂α, E'₁ et D en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100 \text{mJ/cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV) 96
- fig. 5.5** Variation de l'indice effectif du mode TE₀ à 589nm en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée 98

par le laser KrF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 5.0eV)

- fig. 5.6** Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV) 99
- fig. 5.7** Spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $3 \times 10^{15} \text{Si}/\text{cm}^2$ (5MeV) et soumis à des impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ de laser ArF (6.4eV) 100
- fig. 5.8** Intensité des bandes d'absorption D_0 , $\text{B}_2\alpha$, E'_1 , D et E en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV) 102
- fig. 5.9** Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV) 105
- fig. 5.10** Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm et hauteur la marche en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV) 107
- fig. 5.11** Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm en fonction de la dose d'ions de silicium implantés à 5MeV pour différentes valeurs de la densité d'énergie cumulative lumineuse délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV) 110
- fig. 5.12** Évolution temporelle du profil longitudinal de température produit par exposition d'un substrat de silice possédant une couche implantée de $4\mu\text{m}$ de profondeur avec une impulsion de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ de laser ArF (6.4eV) 115
- fig. 5.13** Spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $3 \times 10^{15} \text{Si}/\text{cm}^2$ (5MeV) et recuit à différentes températures sous atmosphère d'argon 117
- fig. 5.14** Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm et hauteur la marche en fonction de la température de recuit sous atmosphère d'argon 119

Tableaux**Chapitre 4 : Effet de l'implantation ionique sur les propriétés optiques de la silice**

tableau 4.1	Paramètres d'implantation des ions de silicium implantés à 5 MeV dans la silice obtenus par simulation TRIM	57
tableau 4.2	Paramètres des pics gaussiens utilisés pour le lissage des spectres d'absorption	79

À ma mère,

Anne-Marie Angelin

Remerciements

Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien irremplaçable, les nombreux conseils éclairés et les encouragements de mes deux directeurs de thèse, le Professeur John Low Brebner et le Docteur Jacques Albert. J'ose espérer que cette thèse est digne de la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de mon doctorat.

Il me tient particulièrement à cœur de remercier également le Docteur Louis Allard pour sa collaboration précieuse et son support, notamment lors des expositions lumineuses avec le laser excimère. Mes remerciements vont aussi au Docteur Louis Cliche et au Professeur Sjoerd Roorda pour l'aide considérable dont j'ai bénéficié au cours des implantations ioniques. L'aide déterminante du Professeur Linards Skuja (Université de Lettonie) aura permis d'éclairer ma recherche bibliographique sur les défauts de la silice. Je voudrais, de plus, souligner toute la valeur et le professionnalisme de nos deux techniciens attachés à l'accélérateur de particules, Pierre Bérichon et Réal Gosselin.

Enfin, je remercie tout spécialement ma femme, Caroline, de m'avoir assisté quotidiennement et avec une patience infinie tout au long de la mise en œuvre de ce travail.

Chapitre 1

Introduction

La photosensibilité est la propriété par laquelle un matériau donné voit son indice de réfraction changer sous l'effet d'une exposition lumineuse. Le phénomène de la photosensibilité fut observé pour la première fois en 1978 par K. Hill¹ *et al.* dans une fibre de silice dopée au germanium. Un intense faisceau laser à argon ($\lambda=488\text{nm}$) a produit, dans le cœur de la fibre optique, une modulation périodique d'indice de l'ordre de 10^{-5} résultant de l'interférence entre l'intense faisceau laser incident et la partie du faisceau réfléchi par la face de sortie de la fibre. Le premier réseau de Bragg dans le cœur d'une fibre basé sur le phénomène de photosensibilité était né. Il faudra ensuite attendre une dizaine d'années pour que Meltz *et al.*² proposent une technique d'écriture des réseaux aux longueurs d'onde utilisées dans le domaine des télécommunications, soit $1.3\ \mu\text{m}$ et $1.55\ \mu\text{m}$. Cette technique, appelée méthode holographique transverse (*transverse holographic method*), suggère d'exposer les fibres photosensibles par le côté avec deux faisceaux ultraviolets qui interfèrent dans le cœur de la fibre et dont l'angle d'incidence détermine le pas du réseau. Une variante de cette technique holographique est l'utilisation d'un masque de phase placé contre la fibre, masque dont la fonction est de diffracter le faisceau d'exposition selon deux ordres principaux qui interfèrent dans la fibre³.

On a observé jusqu'à présent trois types de photosensibilité. La photosensibilité de type I produit un changement d'indice positif en exposant le matériau photosensible à plusieurs impulsions lumineuses d'intensité inférieure au seuil de dommage de ce matériau. La photosensibilité de type II est observée lorsque le matériau photosensible est soumis à une seule impulsion lumineuse d'intensité supérieure au seuil de dommage de ce matériau⁴. Comme dans le cas du type I, la photosensibilité de type II produit un changement d'indice positif. Néanmoins, ces changements d'indice sont plus difficiles à contrôler étant donné l'instabilité de l'intensité et le manque d'uniformité des impulsions lumineuses utilisées. Finalement, on observe la photosensibilité de type IIa dans les fibres dont le cœur est fortement dopé avec du germanium⁵. Après une exposition prolongée à des impulsions lumineuses, la variation positive d'indice liée à la photosensibilité de type I disparaît progressivement et laisse place à une variation négative d'indice thermiquement plus stable que dans le type I.

Les réseaux de Bragg produits dans les fibres photosensibles ont un grand nombre d'applications. L'une des classes d'applications les plus répandues utilise le réseau de Bragg comme réflecteur à bande étroite (typiquement 0.1nm). Les réseaux de Bragg produits dans les fibres photosensibles peuvent ainsi être utilisés comme miroirs de cavité dans les lasers à fibres^{6,7} et comme capteurs de température⁸ ou de contraintes⁹. Une autre classe d'applications utilise le fait qu'un réseau de Bragg agit comme dispositif dispersif. Ouellette *et al.*¹⁰ ont montré qu'un réseau de Bragg à pas

variable joue le rôle de compensateur de dispersion, ce qui est d'un grand intérêt pour les systèmes où les impulsions lumineuses se propagent sur des distances importantes.

Malgré l'engouement important que suscite le phénomène de photosensibilité, on se questionne encore sur les mécanismes qui le sous-tendent. Le but de cette thèse est d'apporter un éclairage original sur ce sujet en utilisant l'implantation ionique, seule technique capable de produire des guides plans photosensibles de silice pure non dopée.

La thèse présentée ici s'articule sur cinq chapitres dont le premier constitue l'introduction. Le chapitre 2 fixera le cadre théorique dans lequel s'inscrit cette étude en présentant les propriétés de la silice implantée qui sont pertinentes à la compréhension de nos résultats. Les principaux sujets qui seront abordés dans ce second chapitre concernent les effets produits dans la silice par l'implantation ionique, à savoir la densification de la silice, la modification d'indice de réfraction de la couche implantée et les différents types de défauts présents dans la matrice de silice ainsi que les modalités de production de ces défauts par le bombardement ionique. Enfin, nous passerons en revue les principales bandes d'absorption optique observées dans le visible, l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide et nous présenterons les différents modèles proposés dans la littérature qui permettent d'assigner ces bandes d'absorption aux défauts présents dans la silice. Parmi les modèles présentés, certains permettront de

décrire l'absorption optique en termes de transition électronique sur des sites occupés par des défauts.

Le chapitre 3 décrit le type de silice utilisé dans cette étude ainsi que les différentes techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours.

Dans le chapitre 4, nous étudierons les effets de l'implantation ionique sur les propriétés optiques de la silice selon deux axes principaux. Le premier axe sera consacré à la caractérisation des indices effectifs des modes TE_0 et TE_1 supportés par le guide plan produit par implantation d'ions de silicium à 5MeV. Nous présenterons notamment le profil d'indice de réfraction produit par l'implantation ionique, profil obtenu par une modélisation basée sur nos mesures d'indice effectif. Le second axe du chapitre 4 traitera de l'absorption optique produite par implantation ionique.

Le chapitre 5 sera consacré à la photosensibilité dans la silice implantée. Nous examinerons tout d'abord l'influence de la longueur d'onde d'exposition lumineuse sur les variations d'indice de réfraction ainsi que sur l'absorption optique de la silice implantée dans le visible et l'ultraviolet. On prendra en considération deux longueurs d'onde d'exposition délivrées par un laser à excimères, soit 248nm (mélange gazeux : KrF) et 193nm (mélange gazeux : ArF). Nous verrons ensuite dans quelles limites les variations d'absorption dans l'ultraviolet du vide expliquent quantitativement les variations d'indice de réfraction produites par exposition à 193nm. Nous commenterons également les mesures de profilométrie de surface réalisées au cours

cette exposition. Enfin, nous traiterons de la photosensibilité en fonction de la dose d'ions implantés.

Les deux dernières sections du chapitre 5 auront pour tâche d'établir s'il est raisonnable ou non d'envisager le phénomène de photosensibilité comme un effet stimulé thermiquement. Dans un premier temps, nous calculerons l'augmentation de température dans la couche de silice implantée, augmentation produite par une impulsion lumineuse ayant des caractéristiques semblables aux impulsions utilisées lors de nos expositions. Dans un second temps, nous examinerons les résultats de recuits de la silice implantée sous atmosphère contrôlée et nous les comparerons aux résultats de la silice implantée soumise aux rayonnements ultraviolet.

La compilation des résultats importants que ce travail aura permis de mettre à jour sera présentée dans la conclusion.

¹ K.Hill, , Y. Fujii, D.C. Johnson et, B.S. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 647 (1978)

² G. Meltz, W.W. Morey, W.H. Glenn, *Opt. Lett.* **14**, 823 (1989)

³ K.O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, C.D. Johnson, J. Albert, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1035 (1993)

⁴ C.G. Askins, T.E. Tsai, G.M. Williams, M.A. Putnam, M. Bashkansky, E.J. Friebele, *Opt. Lett.* **17**, 833 (1992)

⁵ W.X. Xie, P. Niay, P. Bernage, M. Douay, T. Taunay, J.F. Bayon, E. Delevaque, M. Monerie, *Opt. Comm.* **124**, 295 (1996)

⁶ G.A. Ball, W.W. Morey, J.P. Waters, *Electron. Lett.* **26**, 1829 (1990)

⁷ D.M. Bird, J.R. Armitage, R. Kashyap, R.M. Fatah, K.H. Cameron, *Electron. Lett.* **27**, 1115 (1991)

⁸ G. Meltz, W.W. Morey, W.H. Glenn, *SPIE 1169, Fiber Optics Sensors VII*, 98 (1990)

⁹ S. Thériault, K.O. Hill, F. Bilodeau, D.C. Johnson, J. Albert, G. Drouin, A. Béliveau, *Opt. Rev.* **4**, 145 (1997)

¹⁰ F. Ouellette, *Opt. Lett.* **12**, 847 (1987)

Chapitre 2

Propriétés de la silice implantée

Ce chapitre se propose de passer en revue une série de concepts qui seront utilisés tout au long de cette thèse. Nous aborderons, dans la première partie, la structure de la silice, pour ensuite détailler, dans la deuxième partie, les différents modes de fabrication de celle-ci et les implications de ces procédés sur les propriétés du matériau résultant. Dans la troisième partie, nous nous attarderons sur quatre conséquences importantes de l'implantation ionique dans la silice, soit : la densification, la modification d'indice de réfraction, la production de défauts et la création de bandes d'absorption optique dans le visible, l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide.

2.1. Généralités : Transition vitreuse et structure de la silice

La silice appartient à la catégorie des matériaux vitreux. Cet état de la matière condensée est défini par le U.S. National Research Council comme étant "une structure amorphe sous diffraction par rayons X (pics très larges de faibles intensités) présentant une transition vitreuse"¹. On entend par transition vitreuse le phénomène par lequel une phase solide amorphe voit ses propriétés thermodynamiques (volume, entropie, enthalpie, ...) changer plus ou moins rapidement de façon continue lorsque la température varie au voisinage de T_g , la température fictive associée à la transition

vitreuse (fig 2.1). La transition cristalline se traduit quant à elle par une variation brusque de ces mêmes paramètres thermodynamiques autour de la température de fusion T_m qui, dans le cas du SiO_2 , est de l'ordre de 1600°C . Cet état cristallin est atteint à condition que le taux de refroidissement du liquide en fusion soit suffisamment lent pour que les unités constitutives de la silice puissent s'ordonner en un réseau périodique. Si le taux de refroidissement est trop rapide pour permettre cette relaxation, la silice en fusion peut alors être amenée à une température inférieure à la température T_m et devient un liquide super refroidi. En dessous de T_m , la viscosité du liquide augmente à mesure que la température diminue, inhibant ainsi de plus en plus la relaxation du système jusqu'à le figer en phase amorphe. Cette transition est la transition vitreuse.

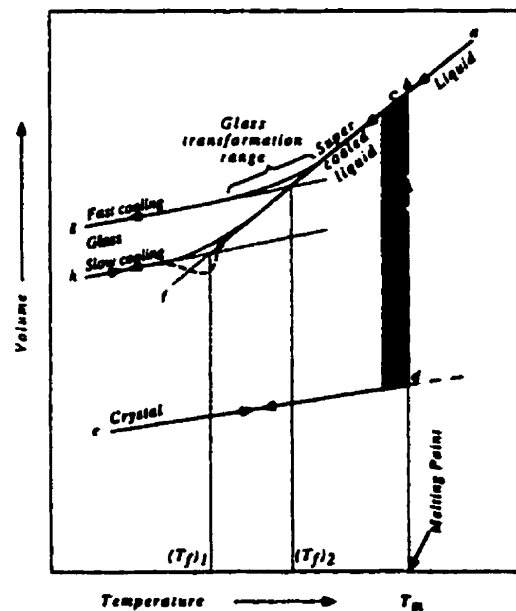


fig. 2.1. Variation de volume en fonction de la température. La transition cristalline est caractérisée par la température de fusion T_m alors que la transition vitreuse se produit autour de la température fictive T_f [réf. 2].

Étant donné que la transition de l'état liquide vers l'état vitreux est continue, on définit la température fictive T_f comme la température correspondant à l'intersection des prolongements de la pente de l'état liquide et de la pente de l'état vitreux. Elle est également définie comme la température à laquelle la structure amorphe est stable. La température fictive T_f est une fonction de la vitesse de refroidissement ; plus le refroidissement se fait lentement, plus T_f est bas. Typiquement, T_f varie de 10% à 20% pour des vitesses de refroidissement très différentes. Ce comportement est intimement lié au fait que le temps de relaxation des unités constitutives de la silice augmente lorsque la température diminue². La méthode de fabrication de la silice, comme le refroidissement du verre en fusion (*melt-quenching*) ou la déposition en phase vapeur en présence de plasma (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), aura une importance considérable sur la valeur de T_f . Dans le cas de notre matériau, le Suprasil 2, la température fictive est de l'ordre de 1200°C³.

Afin d'expliquer les anneaux diffus du spectre de diffraction X de la silice, Zachariesen⁴ propose le modèle du réseau aléatoire continu (CRN : *Continuous Random Network*). Selon ce modèle, la silice serait constituée de tétraèdres dont le centre est occupé par un atome de silicium et les sommets par quatre atomes d'oxygène. La fonction de distribution radiale de la silice mesurée par diffraction de rayons X estime la distance Si-O à 1.62Å alors que les distances Si-Si et O-O sont respectivement estimées⁵ à 3.06Å et 2.65Å. Ces mesures indiquent que ces unités tétraédriques sont très semblables aux unités constituantes de la silice cristalline. Mais, à la différence de la silice cristalline, l'angle α entre ces tétraèdres varie de

120° à 180° (fig. 2.2) avec une valeur moyenne⁶ de 144°. De plus, les tétraèdres peuvent tourner selon leurs axes principaux dans la silice, alors que dans le quartz, ces angles sont fixes.

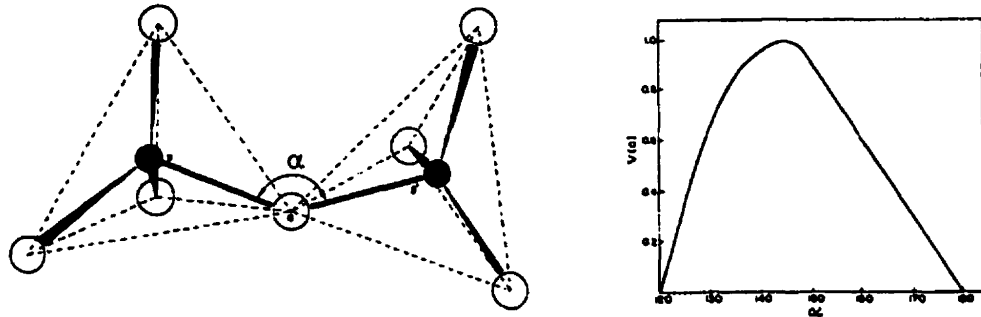


fig. 2.2. Structure des tétraèdres constituant la silice (les sphères sombres représentent les atomes de silicium et les sphères claires représentent les atomes d'oxygènes). La figure de droite donne la distribution de l'angle Si-O-Si [réf. 6, 7].

La structure amorphe résultante est relativement ouverte par rapport à la structure cristalline de la silice, le quartz, ce qui se traduit par une densité plus faible de la structure amorphe (densité du quartz : 2.65 ; densité de la silice amorphe : 2.20). À partir de ce modèle, Zacharisen² a établi des règles de formation des verres à base d'oxyde. Le modèle CRN est encore aujourd'hui le modèle le plus adapté pour décrire la structure amorphe des verres de silice. Cependant, les procédés de fabrication introduisent des impuretés qui rompent le réseau continu, tel l'hydrogène, ou qui se substituent à un atome du réseau idéal, comme les ions d'aluminium ou de chlore. De plus, selon le procédé de fabrication de la silice, un certain nombre de liaisons Si-Si⁸ et O-O⁹ ou même de l'oxygène moléculaire ont été observés.

2.2. Procédés de fabrication

La fabrication de la silice est une étape qui a des conséquences déterminantes sur les propriétés de ce matériau. Il est notamment d'une grande importance technologique de produire de la silice contenant le moins d'impuretés possible. Quatre méthodes de fabrication ont été élaborées afin de satisfaire à ce critère. Les quatre types de silice ainsi produits contiennent néanmoins une quantité non négligeable soit de chlore, d'aluminium ou de groupement OH¹⁰. C'est donc en fonction d'une application donnée que l'utilisateur se tournera vers l'un des quatre types de silice commerciale. En règle générale, la silice de type 3 ou 4 est considérée comme étant la silice la plus pure disponible sur le marché. Il est à noter que, pour un même type de silice, les concentrations d'impuretés peuvent varier d'un fabricant à un autre.

2.2.1. Types 1 et 2

Les silices de types 1 et 2 portent généralement l'appellation de quartz fondu, car leur fabrication se fait à partir de quartz naturel. Le quartz naturel est broyé et lavé dans un bain d'acide pour ensuite être chauffé dans une fournaise. Pour la silice de type 1, le quartz est fondu dans une fournaise électrique sous atmosphère inerte ou sous vide. L'inconvénient majeur de cette technique est la présence d'éléments métalliques, principalement d'aluminium, en quantité non négligeable (200ppm). La présence d'aluminium se traduit par une augmentation de l'absorption optique à 550nm. Par contre, la faible concentration en groupements OH (<10ppm) dont

l'absorption se situe autour de $1.4\mu\text{m}$ et $2.7\mu\text{m}$, en fait une technique de choix pour la production de silice destinée à des applications dans l'infrarouge.

Comme pour le type 1, le matériau de départ de la silice de type 2 est le quartz naturel, mais on utilise une flamme contenant un mélange d'oxygène et d'hydrogène pour fondre le quartz. L'avantage de cette technique est de diminuer d'un facteur deux la concentration d'éléments métalliques (100ppm) par rapport à la silice de type 1. Malheureusement, le prix de ce gain est l'augmentation de groupements OH (100-500ppm). D'autre part, la présence de germanium cause de l'absorption à 241nm et modifie le comportement sous radiations ionisantes de ce type de silice¹¹.

2.2.3. Types 3 et 4

On obtient ces deux types de silice en faisant réagir un composé de silicium (SiCl_4 , SiH_4) à l'état gazeux et un composé d'oxygène (O_2 , CO_2). La silice de type 3 est produite par déposition chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*) sous l'action d'une flamme : une flamme d'oxygène et d'hydrogène est utilisée pour dissocier les gaz introduits dans un réacteur à une température minimum de 400°C . En pratique, la température de déposition est de l'ordre de 800°C . La concentration d'éléments métalliques est alors extrêmement faible ($<5\text{ppm}$), ce qui se traduit notamment par une très faible absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide jusqu'à 150nm . Par contre, la présence d'hydrogène dans le réacteur introduit des groupements OH (1000-2000ppm) dans la silice, qui réduisent la transmission

optique dans l'infrarouge à $1.4\mu\text{m}$ et $2.7\mu\text{m}$. Notons que nos échantillons de Suprasil 2 sont produits suivant cette méthode.

Afin de diminuer la concentration en groupements OH en dessous de 5ppm, on utilise un dispositif de déposition chimique en phase vapeur en présence d'un plasma d'argon (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). La silice ainsi obtenue est appelée silice de type 4. Un composé de silicium est injecté dans le réacteur pour y être oxydé à une température allant de 200°C à 400°C . L'état de stress de la silice produite par PECVD est moindre par CVD. La diminution de la concentration en OH est cependant remplacée par une augmentation de la concentration en chlore (500ppm), en liens Si-Si et O-O ou même par la présence d'oxygène moléculaire¹². La présence de chlore pourrait donner lieu à une bande d'absorption optique autour de 3.8eV , alors que l'oxygène moléculaire interstitiel déplace le seuil d'absorption de la silice vers les grandes longueurs d'onde¹³. Le lecteur intéressé par plus de détails concernant les techniques de déposition en phase vapeur de la silice est invité à consulter l'ouvrage de W.R. Runyan et K.E. Bean¹⁴.

2.3. Implantation ionique dans la silice

L'implantation ionique est une technique expérimentale qui consiste à bombarder un matériau donné avec un ion accéléré par un champ électrique. En pénétrant dans ce matériau, l'ion produit des changements de structure ou de composition de manière contrôlée dans une région proche de la surface. Dans cette thèse, nous avons utilisé l'implantation ionique pour modifier l'indice de réfraction et

pour rendre la silice photosensible. Cette modification d'indice est principalement due à la densification du matériau, conséquence de la réorganisation des atomes de la couche mince bombardée. Après quelques généralités sur l'implantation ionique, nous traiterons donc de l'origine des modifications de densité et d'indice de réfraction dans la silice. Nous aborderons ensuite les différents défauts induits par bombardements d'ions dans la mesure où ils semblent être associés au phénomène de photosensibilité observé dans la silice implantée. Ce chapitre se termine sur une revue des différentes bandes d'absorption dont la variation sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet sera reliée à la variation d'indice de réfraction.

2.3.1. Généralités

En entrant dans un matériau cible, un ion accéléré à plusieurs dizaines de keV ou davantage subit des pertes d'énergie selon deux types d'interaction, nucléaire et électronique. Les pertes d'énergie par interaction nucléaire sont dues aux collisions élastiques entre l'ion incident et les atomes de la cible. Lorsque l'énergie transférée à l'atome de la cible est suffisante pour briser les liens de cet atome avec ses proches voisins, ce dernier se déplace dans le matériau pour occuper une position interstitielle en laissant derrière lui une lacune. Les énergies de déplacement de l'oxygène et du silicium dans le SiO_2 sont estimées respectivement à 9.3eV et à 18.6eV^{15,16}. Si l'énergie transférée à l'atome cible est inférieure à l'énergie de déplacement, l'atome cible thermalise en émettant des phonons. L'atome déplacé peut à son tour interagir avec les autres atomes de la matrice et, selon l'énergie que cet atome transfère à la

matrice, induire le déplacement d'un autre atome ou la création de phonons. L'ion incident peut ainsi créer une cascade de collisions dont la taille sera proportionnelle à l'énergie de l'ion accéléré, à la masse de cet ion et à la masse des atomes présent dans le matériau cible. Dans le cas d'ions silicium accélérés à 5MeV et pénétrant dans du SiO₂ (densité 2.20), la simulation TRIM¹⁷ indique qu'un ion produit près de sept mille lacunes.

Les pertes d'énergie par interaction électronique sont plus complexes à décrire, dans la mesure où ses origines sont nombreuses : excitation et ionisation des électrons de la cible ou des électrons de l'ion accéléré, collisions électrons-électrons. Les électrons ionisés peuvent se mouvoir dans le matériau jusqu'à ce qu'ils soient capturés par un piège pour former un centre coloré, qu'ils se recombinent avec un trou ou encore, si leur énergie cinétique est suffisante, qu'ils ionisent d'autres électrons. Le résultat de ces interactions électroniques peut être la brisure des liens chimiques qui permettent un réarrangement de la structure de la cible et la production de liens pendants. Un second processus lié aux pertes d'énergie par ionisation est la production de défauts dans la silice. Ce mécanisme fut observé expérimentalement dans le Suprasil 1 et 2 par Tsai et Griscom¹⁸ et porte le nom de processus radiolytique ou processus photochimique. Les radiations ionisantes produisent des paires électrons-trous qui se convertissent en une fraction de picosecondes en excitons liés.

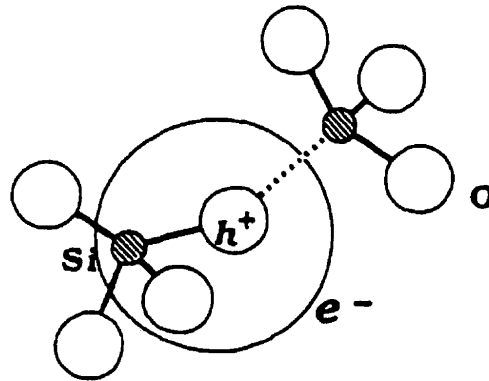


fig. 2.3. Modèle structurel de l'exciton lié dans le SiO_2 [réf. 22]

Petite *et al.*¹⁹ ont montré que les paires électron-trou créées par un laser subpicoseconde dans le SiO_2 se convertissaient en excitons liés après 150fs. Le trou produit par radiation ionisante occupe une orbitale p de l'atome d'oxygène alors que l'électron est localisé sous l'effet du champ Coulombien du trou^{20,21}. La recombinaison non radiative de ces excitons peut donner lieu à une déformation du réseau^{22,23} (fig. 2.3).

Ces profils de pertes d'énergie peuvent être estimés par simulation Monte-Carlo à 0K avec le code TRIM¹⁷. Dans le cas qui nous occupe, à savoir l'implantation d'ions silicium ou germanium de 5MeV dans la silice pure, la simulation TRIM indique que les pertes par ionisation dominent à haute énergie alors que les pertes par interaction nucléaire sont maximales vers la fin de la trajectoire de l'ion, soit autour de 3.3 μm en dessous de la surface. Le lecteur intéressé par plus de détails concernant la physique de l'implantation dans les isolants est invité à consulter la référence 24.

2.3.2. Densification

L'implantation ionique produit une réorganisation de la structure de la silice qui se traduit par une diminution de volume pouvant atteindre 4%²⁵. Cette diminution de volume est produite par collisions atomiques et par ionisation. Cependant, l'efficacité de ce changement structural est approximativement deux ordres de grandeur plus importante par collisions atomiques que par ionisation. Lorsque l'épaisseur de la couche implantée est négligeable par rapport à l'épaisseur du substrat, l'implantation produit une déformation dans la direction normale à la surface implantée et induit une contrainte dans le plan de la surface implantée qui imprime une courbure à l'ensemble du substrat. En mesurant le changement de courbure d'échantillons de silice de type 1 (Infrasil ; Heraeus) et de type 2 (7940 ; Corning) après implantation, EerNisse²⁵ a montré que la variation de densité était indépendante des impuretés présentes et que la densification était produite plus efficacement par processus collisionnel que par ionisation. La diminution de volume arrive à saturation lorsque les pertes par collisions atteignent $1 \times 10^{20} \text{keV/cm}^3$ alors que ce même état de saturation est obtenu après $2 \times 10^{22} \text{keV/cm}^3$ d'énergie fournie au substrat par ionisation. De son côté, Devine²⁶ obtient des valeurs de saturation un ordre de grandeur plus élevé, soit $1 \times 10^{21} \text{keV/cm}^3$ pour les pertes d'énergie par processus collisionnel et $6 \times 10^{23} \text{keV/cm}^3$ pour les pertes par ionisation.

On a d'abord attribué l'origine du phénomène de densification par implantation ionique à la création de défauts. Cette explication ne peut cependant rendre compte que d'une diminution de volume de l'ordre de 0.1%²⁶, étant donné que la concentration maximale de lacunes d'oxygène, principaux défauts dans la silice, est

de l'ordre de $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, alors que la concentration de groupement SiO_2 est de $2.2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$. De plus, cette concentration maximale de lacunes d'oxygène est obtenue pour une valeur de 10^{20}keV/cm^3 de perte d'énergie par collision, soit un ordre de grandeur moins élevé que la valeur de perte d'énergie produisant la saturation de la densification. Enfin, la présence de groupements OH ou d'impuretés métalliques déterminantes pour la production de défauts dans la silice joue un rôle négligeable sur la densification par implantation ionique²⁵.

Un modèle alternatif proposé par R.A.B. Devine²⁶ suggère que la densification de la silice implantée est liée à une réorganisation des unités tétraédriques SiO_4 . Des mesures de spectroscopie infrarouge dans la silice implantée par une gamme d'ions et d'énergies très variés montrent une diminution de la fréquence de la vibration asymétrique des atomes d'oxygène. Cette fréquence de vibration étant proportionnelle à l'angle Si-O-Si, la mesure de la variation de cette fréquence indique que la diminution maximale de l'angle Si-O-Si est de l'ordre de 10° . Cette valeur maximale est atteinte pour une valeur de 10^{21}keV/cm^3 de perte d'énergie par collision, ce qui est consistant avec la valeur de saturation de la densification. Par ailleurs, des mesures de spectroscopie Raman effectuées sur des échantillons de silice bombardés par des neutrons²⁷ montrent l'augmentation d'un pic à 606cm^{-1} associé à des structures en anneaux formées de trois tétraèdres²⁸. La diminution de l'angle Si-O-Si est cohérente avec l'augmentation du nombre de structures en anneaux de 3 unités tétraédriques étant donné que la silice est principalement constituée de structures en anneaux de 6 tétraèdres²⁹.

2.3.3. Changement d'indice de réfraction

L'indice de réfraction est une grandeur physique fondamentale déterminant les propriétés optiques des matériaux. En modifiant l'indice de réfraction de la silice, l'implantation ionique permet de produire des guides d'onde lumineux dans une région proche de la surface des échantillons irradiés³⁰. Après recuit, les pertes de ces guides d'onde sont de l'ordre de 0.1db/cm³¹ (Suprasil 2, implanté par 2×10^{15} Si(5MeV)/cm²), ce qui est suffisant pour les applications d'optique intégrée. La variation d'indice de réfraction par implantation ionique est une conséquence directe de deux effets : la densification du matériau et la variation de la polarisabilité α liée à la production de défauts. Si l'indice de réfraction du matériau satisfait à la relation de Lorentz-Lorenz, la variation d'indice de réfraction est donnée par³² :

$$\frac{\Delta n}{n} = \left(\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \right) \left(\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right) \quad (2.1)$$

où V est le volume du matériau et ΔV la variation de volume produit par implantation. Pour que cette expression soit valide, il faut que, dans le calcul du champ local subit par chaque atome du matériau, la contribution des proches voisins soit nulle. Ceci est vrai dans les matériaux à symétrie cubique que l'on retrouve par exemple dans les halogénures d'alcalins. Pour que le champ électrique produit par proches voisins soit nul, il faut également que la fréquence du champ externe soit suffisamment élevée pour que les cœurs ioniques ne puissent pas bouger autour de leur position d'équilibre i.e. pour des fréquences optiques supérieures aux fréquences correspondantes à l'infrarouge.

Dans la silice, l'implantation ionique produit une augmentation d'indice de réfraction pouvant atteindre plusieurs pour-cent. Le principal effet causant cette augmentation est la densification de la silice. De récentes mesures de profil d'indice réalisées par couplage des modes guidés avec un prisme³³ confirment que le profil d'indice de réfraction est lié au profil de dommage par collision nucléaire dans la silice implantée dans des conditions expérimentales très semblables aux conditions utilisées au cours de nos expériences (5×10^{14} - 1×10^{15} Ge(5.1MeV)/cm² - 80nA/cm²). Selon ces résultats, la variation d'indice de réfraction produite par les pertes d'énergie par ionisation est négligeable par rapport à la variation d'indice produite par dommage nucléaire.

Cependant, plusieurs auteurs^{34, 35, 36} présentent des profils d'indice dans lesquels la contribution des pertes d'énergie par ionisation est significative. La mesure du profil d'indice de réfraction obtenu dans la silice implantée avec des protons de 1.8MeV³⁷ montre que l'augmentation d'indice est maximale à la fin du parcours des protons, i.e. dans la région où les pertes par collisions nucléaires dominent (fig. 2.4). Néanmoins, l'indice près de la surface du substrat augmente significativement pour des doses supérieures à 5×10^{16} H⁺/cm².

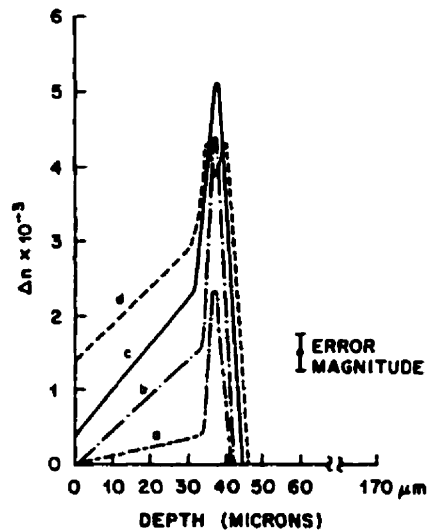


fig. 2.4. Profils d'indice de réfraction mesurés par interférométrie après implantation de protons de 1.8MeV à différentes doses : a) 2.3×10^{16} , b) 5×10^{16} , c) 1×10^{17} et d) 2×10^{17} ions/cm² [réf.37]

Presby *et al.*³⁷ estiment cependant que la variation d'indice obtenue par processus collisionnel est deux cent fois plus efficace que la variation d'indice produite par ionisation. Enfin, la saturation de la variation d'indice et la saturation du phénomène de densification sont obtenues pour la même valeur de pertes d'énergie par processus collisionnel³⁸, soit 10^{21} keV/cm³.

Notons enfin qu'il est possible produire des variations d'indice par dopage : des variations d'indice pouvant atteindre 6% ont été obtenues par implantation de hautes doses d'azote³⁹ ($>10^{17}$ ions/cm²). Dans ce cas, les atomes d'azote réagissent avec la matrice de SiO₂ pour former de l'oxynitride de silicium. Dans d'autres cas, on observe les changements d'indice par dopage dans la silice implantée avec de fortes doses de silicium ou d'oxygène⁴⁰. L'indice du matériau résultant correspond à l'indice du composé SiO_{2-x}, avec x variant entre 0 et 1.

2.3.4 Défauts dans la silice

La littérature traitant des défauts actifs dans la silice est extrêmement abondante. Malheureusement, la diversité des méthodes de préparation de la silice rend difficile la synthèse de tous ces résultats. Ainsi les échantillons étudiés sont-ils caractérisés par des états de contrainte dépendants de la température fictive. Les éléments réactifs intervenant dans les procédés de fabrication jouent également un rôle déterminant sur les propriétés de la silice ; la présence d'hydrogène, de chlore, d'aluminium, de silice non-stoichiométrique ou d'oxygène moléculaire influence fortement la création de défauts ainsi que les propriétés optiques de ce matériau.

Dans le cadre de cette thèse, nous n'aborderons pas l'étude des défauts liés aux impuretés métalliques surtout présents dans la silice de type 1 et 2. Par contre, nous décrirons les défauts présents dans la silice de haute pureté, soit la silice de type 3 et 4, dans la mesure où leur niveau d'impuretés métalliques est de l'ordre de quelques parties par million et que les seules impuretés affectant les propriétés de ces deux types sous irradiation sont les groupements OH pour le type 3 et la présence de chlore pour le type 4. La plupart des défauts présentés dans cette section seront associés aux éléments constitutifs de la silice, soit le silicium et l'oxygène. Ces défauts sont des sites occupés par des atomes de silicium ou d'oxygène qui sont soit sous-coordonnés (NBOHC : *Non Bridging Oxygen Hole Center*), soit liés à des atomes identiques (ODC : *Oxygen Deficient Center*). Dans la suite de ce texte, on fera référence à la silice de type 3 en utilisant l'appellation de silice humide ($[\text{OH}] \approx 1000 \text{ ppm}$), tandis qu'on utilisera l'appellation silice sèche pour faire référence

à la silice de type 4 ($[OH] \approx 1 \text{ ppm}$). Cependant, la silice sèche n'échappe pas à la contamination de chlore qui pourrait être responsable d'une bande d'absorption à 3.8 eV^{13} .

La technique expérimentale la plus puissante pour l'étude des défauts dans la silice est la résonance paramagnétique électronique (ESR : *Electron Spin Resonance*). L'interaction hyperfine entre le spin d'un électron non pairé et le spin nucléaire de l'atome auquel cet électron est lié permet la caractérisation de la fonction d'onde de cet électron ainsi que la nature des atomes voisins et la géométrie du site. Dans la silice, les deux isotopes les plus abondants (^{28}Si : 92.27% et ^{16}O : 99.76%) ont un spin nucléaire nul. La faible présence de l'isotope ^{29}Si (4.7%) possédant un spin nucléaire non nul ($I=1/2$) suffit cependant à produire une interaction hyperfine mesurable⁴¹. Par contre, l'isotope ^{17}O ($I=5/2$) présent naturellement à 0.04% doit être injecté artificiellement dans la silice pour obtenir le signal d'une interaction hyperfine⁴².

Il est malaisé de faire l'étude des défauts diamagnétiques car il n'existe pas de technique expérimentale permettant de déterminer directement la structure de cette classe de défauts. La structure des défauts diamagnétiques est donc déduite de recoupements de résultats expérimentaux obtenus sur différents types d'échantillons soumis à plusieurs traitements, comme le bombardement d'ions, l'exposition aux radiations ionisantes ou encore le recuit sous diverses atmosphères. Les techniques expérimentales principales sont la spectroscopie d'absorption, la spectroscopie Raman et la photoluminescence. Néanmoins, cette somme de mesures constituerait un

vain effort sans la réalisation de simulations numériques dans lesquelles on tente de reproduire ces résultats expérimentaux. On discutera donc de l'étude des défauts diamagnétiques dans le paragraphe concernant les bandes d'absorption.

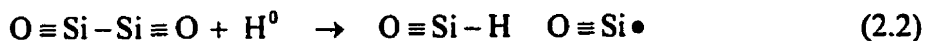
2.3.4.1. Les centres E'

Découverts par R.A.Weeks⁴³ en 1956, les centres E' sont formés par un lien pendant (ou trou piégé) localisé dans le voisinage d'un atome de silicium relié à trois atomes d'oxygène. L'interaction hyperfine a permis d'établir par simulation que l'électron non païré occupe une orbitale hybride sp^3 sur l'atome de silicium⁴⁴. Notons en outre que les centres E' sont reconnus comme étant les principaux pièges de charge dans les couches d'oxyde de circuits MOS.

Quatre variantes de centre E' ont été observées par ESR. La première variante, E'_α, est formée d'un lien pendant pointant vers une lacune d'oxygène. L'atome d'oxygène manquant migre vers un atome d'oxygène dans le voisinage immédiat de la lacune pour former une liaison peroxyde. Le second atome de silicium faisant face à la lacune est chargé positivement et relaxe en configuration planaire de type sp^2 (fig. 2.5a). Ce défaut a été observé après irradiation de rayons X à une température en dessous de 77K dans la silice sèche^{45,46,47} et le déplacement d'oxygène fut attribué au processus radiolytique induit par radiations ionisantes. Ce centre n'est stable qu'en deçà de 200K.

La seconde variante, E'_β, implique elle aussi une lacune d'oxygène, qui sera dans ce cas occupée par un atome d'hydrogène. Le lien pendant est tourné dans la direction opposée à la lacune (fig. 2.5a). Ce centre est observé dans la silice humide

puisqu'il fait intervenir un atome d'hydrogène. Le modèle de création proposé par Griscom implique la présence de liens Si-Si ou de silicium chargé positivement et trois fois coordonné^{45,46,47} :



où $\text{O} \equiv \text{Si}$ représente un atome de silicium relié à trois atomes d'oxygène et le symbole " \bullet " représente un lien pendan.

Stable à la température de la pièce, le centre E'_γ ressemble au E'_α à ceci près qu'aucun atome d'oxygène provenant de la lacune n'est détecté dans le voisinage de la lacune. L'atome de silicium ayant perdu son électron relaxe en configuration planaire selon le modèle proposé par Feigl⁴⁸ (fig. 2.5a).

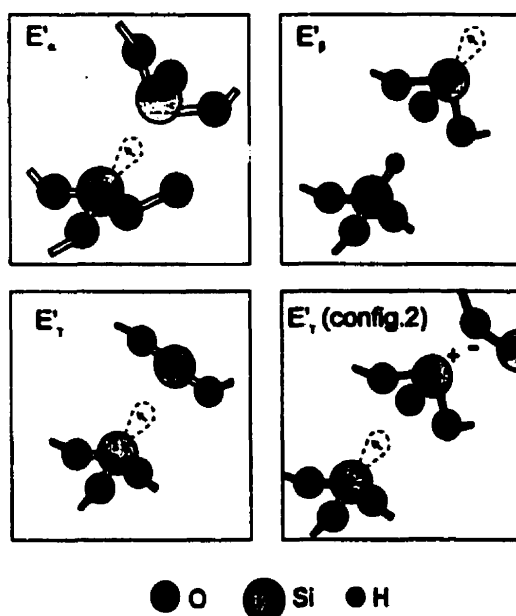
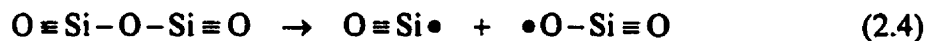


fig. 2.5a. Modèles structurels des centres E'_α , E'_β , E'_γ et E'_γ (configuration 2) [Courtoisie de L.N. Skuja]

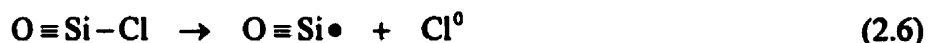
Plusieurs simulations numériques^{49,50} réalisées sur des amas de α -quartz (la forme cristalline de la silice stable en dessous de 573°C à pression atmosphérique⁵¹) prédisent l'existence d'une seconde configuration métastable du centre E'_γ , que nous appellerons configuration 2. Dans cette configuration, le silicium chargé positivement relaxe au-delà du plan sp^2 et interagit avec un atome d'oxygène avoisinant (fig. 2.5a). L'analyse de l'interaction superhyperfine du centre E'_γ réalisée récemment par Griscom *et al.*⁵², tend à confirmer ce modèle.

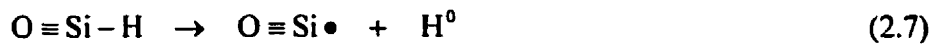
La création des centres E'_γ par radiations ionisantes provient de la brisure de liens Si-O sous contraintes⁵³ et s'accompagne de la création d'un autre défaut noté NBOHC décrit dans la suite de ce texte :



En outre, l'implantation ionique produit une densification de la silice qui a pour conséquence d'augmenter le nombre de liaisons contraintes. Devine *et al.*⁵⁴ ont montré que dans ces conditions, le mécanisme (2.4) est favorisé.

Cependant, d'autres mécanismes qui dépendent de la présence ou non de précurseurs entrent en jeu. Ainsi, dans la silice sèche, où la concentration de liaisons Si-Si, Si-Cl ou Si-H est supérieure ou égale à 10^{18}cm^{-3} , l'ionisation de liaisons Si-Si, Si-Cl et Si-H sont les mécanismes dominants de production de centres E'_γ :





Le nombre de centres E'_γ est directement proportionnel au nombre de précurseurs N_0 et dépend de D , la dose accumulée de rayonnements γ selon la relation suivante⁸ :

$$[E'_\gamma] = N_0 [1 - \exp(-kD)] \quad (2.8)$$

où k est une constante. Plus récemment, Zhang *et al.*⁵⁵ ont montré que, dans la silice sèche, la présence de liaisons Si-O-O-Si conduit, sous rayonnement X, à la production de centre E'_γ et d'oxygène moléculaire :



La silice sèche contenant peu de précurseurs voit le nombre de E'_γ augmenter à part égale avec le nombre de NBOHC, ce qui peut s'expliquer par le mécanisme (2.5).

Le nombre de E'_γ augmente dans ce cas comme la racine carrée de la dose accumulée de rayonnement ionisant⁸. L'énergie sous forme d'ionisation nécessaire à la création d'un centre E'_γ varie entre 80keV et 600keV selon l'état de stress et le nombre de défauts précurseurs tels que des liens Si-Si des silices étudiées⁴¹.

Pour ce qui est des pertes par collision élastique, la production du centre E'_γ est indépendante des défauts ou des impuretés existantes⁸. Le centre E'_γ est formé par le déplacement d'un atome d'oxygène selon le mécanisme suivant :



Le déplacement d'atomes d'oxygène permet également la formation des liens Si-Si qui peuvent donner lieu à la production de centres E'_γ par ionisation. L'implantation d'argon à 150keV a montré que le nombre de centres E'_γ augmente linéairement avec la dose implantée et sature au-delà d'une concentration critique estimée⁵⁶ à 10^{19} ions/cm². Cette saturation serait due au chevauchement des cascades de collision qui équilibreraient la création et l'annihilation de centres E'_γ par déplacements atomiques.

Finalement, le centre E'_δ est observé dans de la silice contenant du chlore^{57,58} ou dans de la silice formée par implantation d'oxygène dans le silicium⁵⁹ (SIMOX). Ce centre serait dû à la présence d'agrégats formés d'un atome de silicium lié à quatre autres atomes de silicium. L'ionisation d'une des quatre liaisons Si-Si laisserait un électron non pairé sur un des quatre atomes de silicium périphériques (fig. 2.5b). La présence de chlore dans la silice pourrait favoriser la formation de ces agrégats de silicium.

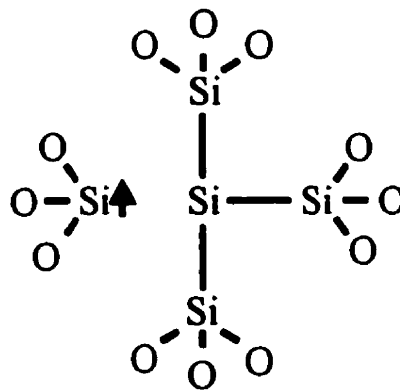


fig. 2.5b. Modèle structurel du centre E'_δ .

2.3.4.2. Le NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center - oxygène non liant ayant piégé un trou)

Stapelbroek *et al.*⁴² ont attribué le spectre ESR du NBOHC à un électron non pairé localisé sur un atome d'oxygène. Après enrichissement de la silice par l'isotope ^{17}O ($I=5/2$), la structure hyperfine du NBOHC indique que l'électron non pairé occupe une orbitale pure 2p de l'atome d'oxygène (fig. 2.6).

La formation du NBOHC est principalement due à l'ionisation de lien Si-O décrit par l'équation (2.4) et le nombre de NBOHC est proportionnel à la racine carrée de la dose accumulée de rayonnement ionisant⁸. Cependant, le NBOHC et le centre E' produits selon ce mécanisme ne seraient pas observés par ESR à cause de l'interaction dipôle/dipôle, ou encore à cause de l'interaction d'échange entre les deux électrons non pairés attachés à chacun de ces défauts. La détection d'un signal ESR du NBOHC implique donc qu'après ionisation du lien Si-O, le NBOHC et le centre E' s'éloignent l'un de l'autre sous l'effet du stress en tension présent dans le matériau ou induit par implantation. Devine *et al.*⁶⁰ montrent que le nombre de liens Si-O brisés est directement lié au stress en tension auquel la silice est soumise et que le nombre de NBOHC augmente dans les échantillons densifiés.

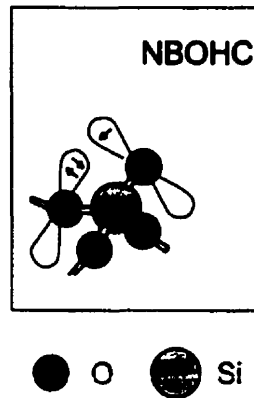


fig. 2.6. Modèle structurel du NBOHC [Courtoisie de L.N. Skuja]

Dans la silice humide, les groupements OH donnent également lieu à la formation de NBOHC produits par ionisation des liaisons O-H⁶¹ :



Néanmoins, ce mécanisme de formation n'est observé qu'en dessous de 130K. Au-delà de cette température, l'hydrogène devenu mobile se recombine avec les NBOHC. Donc, l'implantation ionique à la température de la pièce devrait produire des NBOHC principalement par ionisation des liens Si-O stressés et ce, quelle que soit la concentration en groupements OH.

2.3.4.3. Le POR (*peroxy radical* - radical peroxyde)

Le POR fut attribué par Friebele *et al.*⁶² à un électron non pairé partagé par deux atomes d'oxygène liés entre eux (fig. 2.7). Comme pour le NBOHC, on mesure la structure hyperfine du POR après enrichissement de la silice avec l'isotope ¹⁷O. La fonction d'onde du POR obtenue à partir de cette structure hyperfine prévoit que

l'électron non pa   est partagé par les deux atomes d'oxygène et occupe principalement une orbitale 2p.

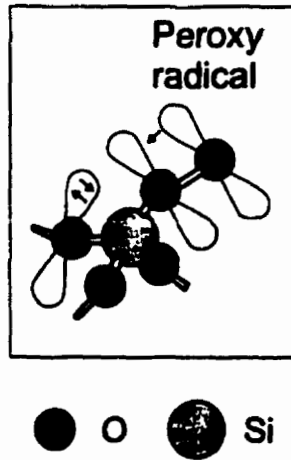
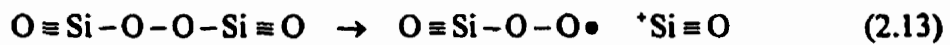
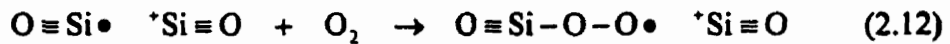


fig. 2.7. Modèle structurel du POR [Courtoisie de L.N. Skuja]

Les deux mécanismes couramment invoqués pour expliquer la formation de POR sont les suivants¹² :



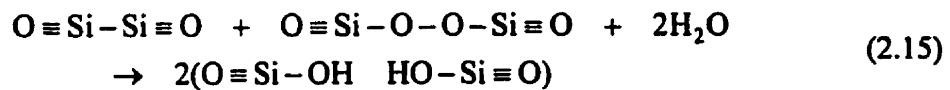
L'oxygène moléculaire apparaissant dans la réaction (2.12) a été observé dans la silice contenant peu de groupements OH¹² et peut diffuser dans la silice à partir de 250  C^{63,64}. Le coefficient de diffusion D de O₂ dans la silice est donné par⁶⁵:

$$D = A \exp(-E / kT) \quad (2.14)$$

avec $A = 2.88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ et l'énergie d'activation $E = 1.17 \text{ eV}$. Typiquement, la longueur de diffusion de l'oxygène moléculaire    250   C est de l'ordre de plusieurs

nanomètres pour une échelle de temps de l'ordre de la minute (longueur de diffusion $\approx (Dt)^{1/2}$ où t est le temps de diffusion).

Le mécanisme (2.13) nécessite la présence de liens O-O qui sont plus nombreux dans la silice contenant peu de OH ($[OH] < 5\text{ppm}$)⁹. Lorsque la concentration de groupements OH est de l'ordre de 1000 ppm, les liaisons Si-O-O-Si sont brisées, par la présence d'hydrogène par exemple, par la réaction suivante⁶⁶ :



Pour le type de silice étudié dans ce travail (Suprasil 2 ; $[OH] = 900\text{-}1200\text{ppm}$), les liens O-O, précurseurs de POR, seront produits par déplacement d'atome d'oxygène après collisions élastiques avec les ions incidents ou les cascades secondaires. Les pertes d'énergie par ionisation ne peuvent, dans ces conditions, créer à elles seules les centres POR par manque de précurseurs de POR. Par contre, une fois que des liaisons O-O sont produites par déplacement d'oxygène, la création de centres POR devient possible par ionisation.

2.3.4.4. Les STH (self trapped hole - trou auto-piégé)

Deux types de STH ont été observés⁶⁷. Le STH₁ est un trou piégé sur un atome d'oxygène en configuration standard dans la silice, c'est-à-dire lié à deux atomes de silicium. Ce défaut est stable en dessous de 180K. Le STH₂ est, quant à lui, formé d'un électron non païré délocalisé sur les orbitales 2p de deux atomes d'oxygène liés. Le STH₂ est stable en dessous de 140K. Les deux types de STH

disparaissent complètement à 200K. La diffusion d'hydrogène atomique observée à partir de 130K peut même faire disparaître ces centres à des températures plus basses que 200K. Les STH ont été associés⁶⁸ à une faible bande d'absorption autour de 2.25eV produite par rayonnements γ à 77K.

2.3.5. Absorption optique

On dénombre quatre contributions principales à l'absorption optique dans la silice :

1. Dans l'ultraviolet, l'excitation des électrons de valence vers la bande de conduction produit un seuil d'absorption autour de 140nm. Les électrons de cœur seront excités à plus haute énergie.
2. Dans l'infrarouge, les vibrations des atomes de silicium et d'oxygène induisent trois bandes d'absorption situées à 9.0, 12.5 et 21 μ m. Les modes de vibrations associés à chacune de ces bandes sont décrits par R. Bruckner³.
3. La concentration d'impuretés, principalement celle des ions métalliques, a été fortement réduite grâce aux progrès réalisés dans les procédés de fabrication de la silice. Il reste cependant deux impuretés : le chlore et les groupements OH. Le chlore ne semble pas produire de bande d'absorption mesurable. La présence de chlore pourrait donner lieu à une bande d'absorption optique autour de 3.8eV¹³. Par ailleurs, les groupements OH absorbent fortement la lumière autour de 2.7 et 1.4 μ m ; ces longueurs d'onde sont associées à la première et deuxième harmoniques de vibration de ces groupements .

4. Les défauts tels que liens pendants, liaisons Si-Si ou O-O sont également responsables de bandes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible dans la mesure où les niveaux d'énergie de ces défauts peuvent être situés dans le gap. Nous porterons une attention toute particulière à l'étude de ces défauts dans la mesure où ils sont associés au phénomène de photosensibilité dans les verres de silice. La majorité des bandes d'absorption associées à ces défauts et présentées dans ce paragraphe seront abondamment utilisées au cours de ce travail.

La figure 2.8 illustre bien les difficultés rencontrées lors de l'analyse des spectres d'absorption de la silice ultra-pure irradiée que l'on trouve sur le marché. D'une part, l'intensité des bandes créées dans ce cas par une dose équivalente de rayonnements γ varie nettement d'un type d'échantillon à l'autre.

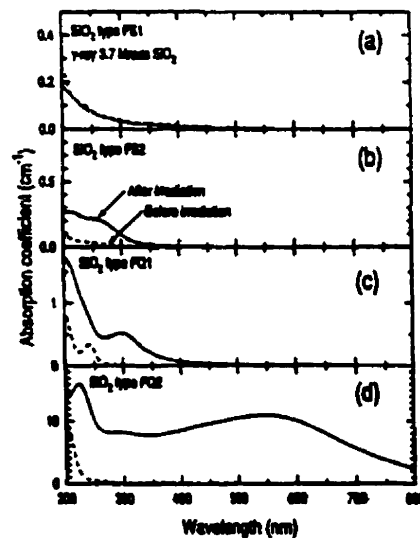


fig. 2.8. Spectres d'absorption dans l'ultraviolet des quatre types de silice commerciale avant et après irradiation γ . FS1 et FS2 sont des silices de types 3 et 4 respectivement alors que FQ1 et FQ2 des silices de types 2 et 1 [Réf. 11].

D'autre part, le chevauchement de ces bandes rend l'analyse de données délicate. L'élargissement inhomogène de ces bandes, qui résulte de l'état amorphe de la silice, contribue également à compliquer cette analyse. Néanmoins, on a observé un bon nombre de bandes d'absorption communes parmi les différents types de silice. La figure 2.9 présente les principales bandes d'absorption ainsi que leur spectre de photoluminescence respectif. Les intensités des bandes sur cette figure sont arbitraires. L'assignation de ces bandes à des défauts est toujours un domaine de recherche actif et ce, principalement parce que la plus puissante des techniques de caractérisation des défauts, la résonance paramagnétique électronique (ESR : electron spin resonance), n'a permis de détecter que trois défauts à ce jour : le centre E', le NBOHC et le POR.

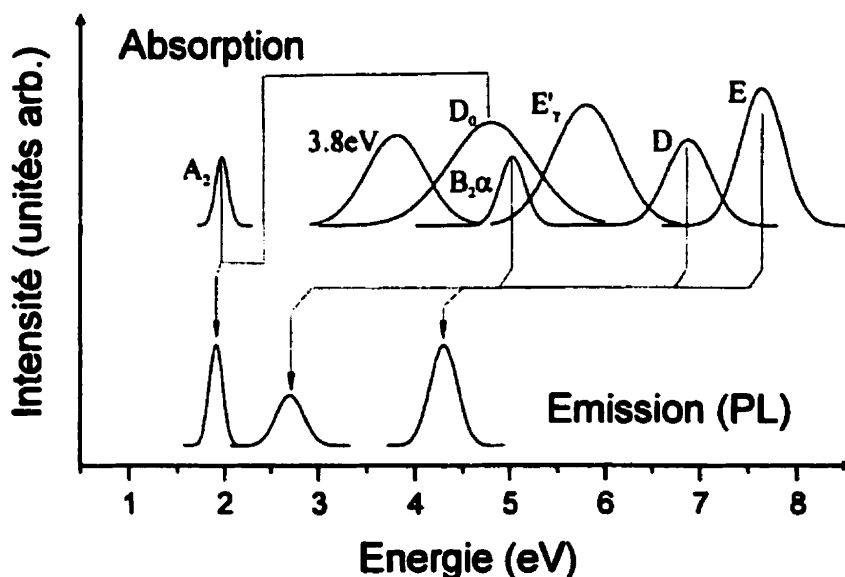


fig. 2.9. Principales bandes d'absorption et d'émission des défauts existants dans la silice ultra-pure [Réf. 69]

2.3.5.1. La bande A₂ (2.0 eV)

À cause de sa faible force d'oscillateur ($f = 4 \times 10^{-4}$), cette bande n'a été observée que dans les fibres optiques de silice pure ou dans des chantillons volumiques fortement irradiés⁷⁰. Dans une grande variété de silices, des recuits isochrones ont permis d'associer par mesures ESR⁷¹ la bande A₂ au NBOHC. Cependant, Kaiser⁷² montre qu'on peut obtenir la bande A₂ par étirage dans la silice ultra-pure ne contenant que quelques ppm de groupements OH (Suprasil W) et que, dans ce cas, cette corrélation entre le NBOHC et la bande A₂ ne tient plus. Par contre, la décroissance de la bande A₂ avec la température suit très bien l'évolution de la somme des centres ESR piégeant un trou.

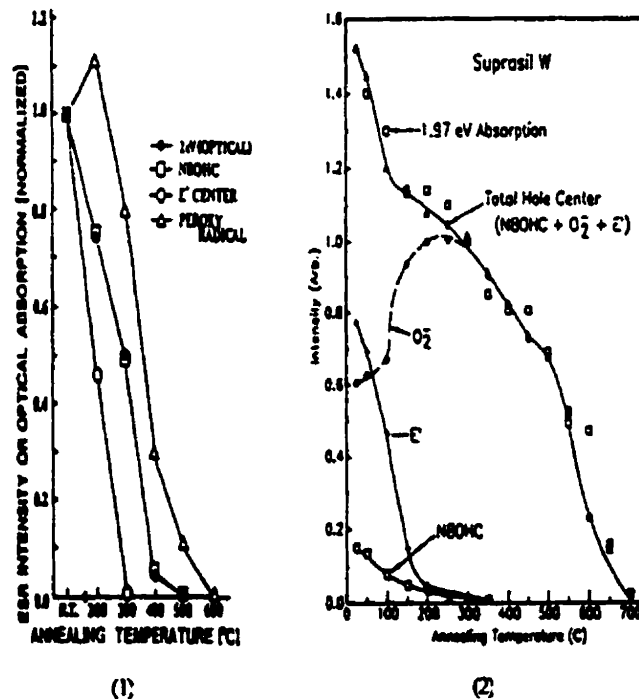


fig. 2.10. Intensités des signaux ESR des centres E', NBOHC et POR comparés à l'intensité de la bande d'absorption A₂ en fonction de la température : (1) dans une large gamme de silice; (2) dans le Suprasil W [réf. 70, 71]

Ceci suggère que la bande A_2 est produite par un centre diamagnétique ayant piégé un électron (fig. 2.10).

L. Skuja⁷³ propose un modèle de la structure électronique du NBOHC qui explique l'absorption à 2.0eV. Ce modèle est basé, d'une part, sur des mesures de photoluminescence à basses températures (de 8 à 300K) en fonction de la polarisation obtenues sur de la silice humide (Corning 7940) bombardée par des neutrons et, d'autre part, sur des mesures ESR^{42,74}. L'absorption à 2.0eV serait due à la transition entre l'état n_L (fig. 2.11), associé à un des deux électrons présents sur une orbitale 2p non liante d'un des trois atomes d'oxygène partageant le même tétraèdre que le NBOHC, et l'état n_y , associé à l'orbitale 2p occupé par l'électron non pairé du NBOHC.

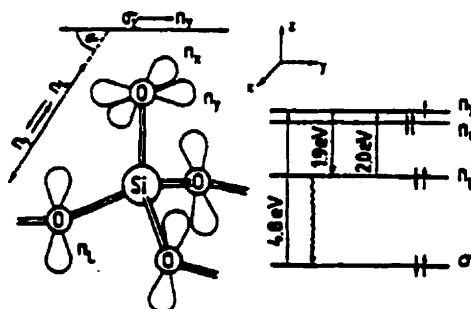


fig. 2.11. Modèle décrivant la transition optique à 2.0eV [réf. 73]

2.3.5.2. La bande à 3.8eV

Observée dans la silice de type 4 produite dans un plasma d'oxygène, la bande à 3.8eV fut attribuée à la présence de molécules de chlore (Cl_2) interstitielles⁷⁵. Cette attribution est basée sur le fait que la molécule de chlore en phase gazeuse possède

une bande d'absorption centrée autour de 3.8eV ⁷⁶ dont la forme est très similaire à la bande d'absorption observée dans la silice de type 4. De plus, Awazu *et al.*⁷⁷ ont montré que la silice produite par déposition axiale en phase vapeur (VAD : 'Vapor-phase Axial Deposition') présente une bande à 3.8eV qui augmente avec la pression partielle de chlore ajouté dans le réacteur lors de la fabrication de ce type de silice.

2.3.5.3. La bande D_0 (4.8eV)

Compton *et al.*⁷⁸ ont observé la bande D_0 pour la première fois dans la silice de type 3 soumise au bombardement d'électrons. Deux modèles principaux existent pour expliquer l'absorption à 4.8eV . Le premier modèle assigne la bande à 4.8eV au NBOHC mesuré par ESR au cours de recuits isochrones dans la silice sèche (Suprasil W) soumise à un rayonnement γ ⁷⁹. À partir de mesures de photoluminescence à basses températures (de 8 à 300K) en fonction de la polarisation obtenues sur de la silice humide (Corning 7940) bombardée par des neutrons, L. Skuja⁷³ suggère que l'absorption à 4.8eV provient de l'excitation d'un électron de liaison entre le NBOHC et l'atome de silicium situé au centre du tétraèdre vers l'état n_γ , occupé par l'électron non pairé (fig. 2.11). Néanmoins, la validité de ce modèle est mise en doute par Hosono *et al.*⁸⁰ qui n'ont pas observé cette corrélation dans le même type de silice exposée au laser KrF. Ce modèle est également infirmé par les résultats de Stathis *et al.*⁸¹ dans la silice sèche (Suprasil W) soumise au rayonnement d'un laser excimère à 7.9eV (F_2). Les photons incidents de 7.9eV produisant uniquement la bande à 4.8eV

dans l'ultraviolet, il est apparu que le signal ESR du NBOHC mesuré au cours de recuits isochrones ne suivait pas la diminution de l'intensité de la bande D_0 .

Le second modèle suggère que la bande à 4.8eV est due à la présence d'ozone moléculaire⁸². Le centre et la largeur de cette bande qui peut être particulièrement bien observée après illumination par laser excimère F_2 (7.9eV) sont très similaires à la bande de Hartley de l'ozone en phase gazeuse⁸³ (fig. 2.12).

L'ozone pourrait être produit par la même réaction photochimique créant l'ozone atmosphérique⁷⁶ :



Ce modèle implique la présence de molécules d'oxygène O_2 qui agissent comme précurseurs. Cet oxygène moléculaire est stable à la température de la pièce⁸⁴. On l'observe dans la silice contenant peu de groupement OH ¹².

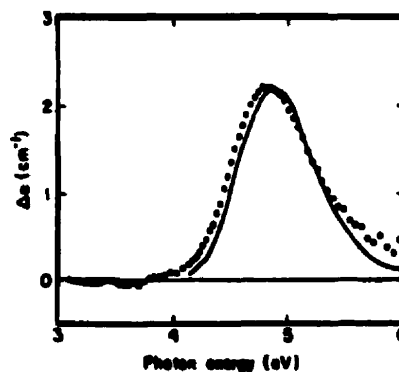
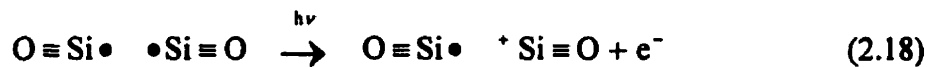


fig. 2.12. Absorption optique produite par exposition du Suprasil W1 au rayonnement d'un laser excimère F_2 (7.9eV) (pointillés) et bande de Hartley de l'ozone (traits pleins) [réf. 81, 85]

2.3.5.4. La bande B₂α (5.02eV)

Deux modèles basés sur des sites déficients en oxygène sont actuellement proposés pour l'assignation de la bande B₂α. Le premier modèle, ODC(II) (oxygen deficient center II), tente d'expliquer la diminution de la bande B₂α et la production de centre E' par exposition aux rayonnements du laser ArF⁸⁶. En se basant sur les résultats de simulation numérique sur agrégats de α-quartz⁸⁷, Imai et al.⁸⁶ suggèrent que ODC(II) est formé d'une lacune d'oxygène non relaxée. La production de centre E' serait alors décrite par la relation suivante :



Le second modèle est déduit de mesures de photoluminescence pour laquelle deux bandes d'émission, à 2.65eV et à 4.3 eV, sont associées à la bande B₂α⁸⁸. Ces résultats indiquent que le défaut responsable de la bande B₂α a une symétrie particulière dont la forme la plus simple est un site occupé par un atome de silicium lié à deux atomes d'oxygène, noté Si₂⁰. La transition optique a lieu entre l'orbitale hybride sp² et l'orbitale 3p de l'atome de silicium.

Récemment, les résultats de simulation *ab initio* sur α-quartz⁸⁹ mettent de l'avant un troisième modèle expliquant l'absorption optique à 5.02eV ainsi que la photoluminescence à 4.3eV. Ce modèle implique un centre E'_γ dans sa configuration 2 ayant piégé un second électron sur l'orbitale sp³ pointant vers la lacune d'oxygène. Un photon de 5.3eV induit un transfert de d'électron entre les deux atomes de silicium sous coordonnés se faisant face, produisant un centre ODC(II) dans l'état S'₂

(fig. 2.13). Le centre ODC(II) ainsi formé relaxe vers le minimum d'énergie de l'état S'_1 , pour ensuite émettre un photon de 4.3eV et finalement pour relaxer vers l'état S_0 dans la configuration ODC(I) décrite dans la suite de ce texte. Cette conversion de ODC(II) en ODC(I) est par ailleurs supportée par les mesures de Imai *et al.*⁸⁶. Cependant, la barrière de potentiel entre l'état S'_0 de ODC(II) et l'état S_0 de ODC(I) est estimée à 0.2-0.3eV, ce qui est trop faible pour expliquer la stabilité thermique de ODC(II). Selon Pacchioni *et al.*⁸⁹, la structure amorphe de la silice pourrait augmenter la hauteur de cette barrière. L'état amorphe pourrait également expliquer la différence entre l'énergie de transition de 5.3eV et l'énergie associée à la bande $B_2\alpha$, soit 5.02eV.

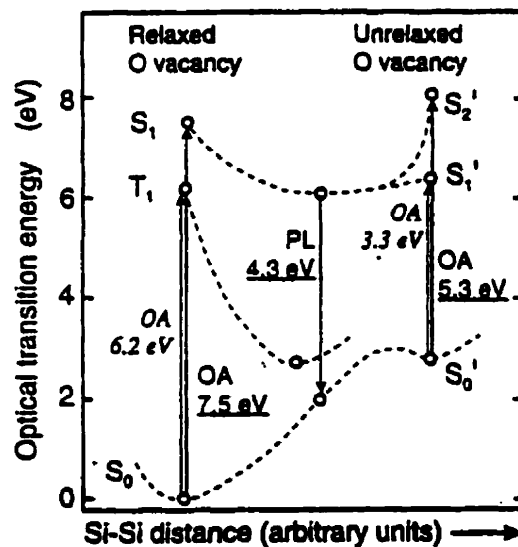


fig. 2.13. Diagramme d'énergie de ODC(I) et ODC(II) obtenu par calcul *ab initio* dans le SiO_2 [réf. 89]

2.3.5.5. La bande E'_1 (5.85eV)

On a clairement relié la bande E'_1 au signal ESR du centre E'_γ ⁹⁰ dans une vaste gamme de silices soumises aux rayonnements γ ⁹¹ ou aux rayonnements ultraviolets⁹² à 193nm. Griscom *et al.*⁹³ ont proposé un modèle dans lequel un transfert de charge entre deux atomes de silicium avoisinant une lacune d'oxygène explique l'absorption à 5.85eV. D'après ce modèle, l'électron non-pairé du centre E'_γ sous l'effet d'un photon de 5.85eV se déplace vers l'atome de silicium (chargé positivement) ayant relaxé en configuration planaire. Une fois le transfert de charge opéré, le silicium venant de perdre son électron relaxe en configuration planaire tandis que le silicium accepteur d'électron migre vers la lacune d'oxygène, prenant ainsi la configuration du centre E' . Cependant, ce modèle se heurte à plusieurs objections⁹⁴. D'abord, la largeur de cette bande d'absorption calculée par ce modèle est plus grande que la largeur de bande mesurée⁹³. D'autre part, le modèle de transfert de charge implique que l'énergie de la transition optique dépend de la distance entre les deux atomes de silicium entre lesquels le transfert de charge s'opère. Or, les divers modèles de centre E' présentent des distances Si-Si différentes. Par conséquent, ce transfert de charge devrait donner lieu à des énergies de transitions qui devraient, par exemple, dépendre de la température, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Les calculs de densité d'états de centre E' dans le α -quartz effectués par O'Reilly *et al.*⁸⁷ proposent un modèle alternatif selon lequel l'état fondamental du centre E' est situé à 5eV en dessous de la bande de conduction. Par conséquent, ces calculs suggèrent que l'absorption optique à 5.85eV est due à l'excitation de l'électron non pairé vers la bande de conduction de la silice.

2.3.5.6. La bande D (6.9-7.1eV)

La bande D est rarement évoquée dans la littérature, principalement parce qu'elle est voilée par l'intense bande E (7.6eV). À partir de mesures de photoluminescence excitée et des résultats de simulation de O'Reilly *et al.*⁸⁷, Nishikawa *et al.*⁹² suggèrent que la transition optique à 6.9eV est due à une transition singulet-singulet sur un site ODC(II). On observe d'ailleurs la corrélation de la bande D avec la bande B₂α dans de la silice implantée par des ions lourds, des protons et des électrons⁹⁵.

2.3.5.7. La bande E (7.6eV)

L'étude de la bande E est rendue difficile par la proximité du seuil d'absorption de la silice. Néanmoins, Imai *et al.*⁸⁶ ont montré, par des recuits sous atmosphères contrôlées (H₂ et O₂), que la bande E est liée à une lacune d'oxygène. Se basant sur des résultats de simulation numérique sur des agrégats de α-quartz⁸⁷, Imai *et al.*⁸⁶ proposent un modèle de lacune d'oxygène, appelée ODC(I) (oxygen deficient center), qui explique la production de centre E' par blanchissage de la bande E par laser ArF. Le centre ODC(I) serait une lacune d'oxygène vers laquelle les deux atomes de silicium ont relaxé pour former une liaison Si-Si. La simulation sur un agrégat de α-quartz⁸⁷ indique que les orbitales sp³ occupées par les deux électrons non paires interagissent pour former un état liant et un état anti-liant, situés respectivement à 1.2eV et à 8.9eV au-dessus de la bande de valence et qui expliqueraient la transition optique à 7.6 eV. Une étude *ab initio* récente sur des

agrégats de α -quartz⁸⁹ montre que la formation du lien Si-Si est associée à la relaxation des deux atomes de silicium vers la lacune d'oxygène ; la distance Si-Si passe de 3.06Å à 2.55Å (± 0.05 Å) après relaxation. À partir de cet état relaxé, la transition à 7.6eV serait due à une transition singulet-singulet (S_0 - S_1) (fig. 2.13). Dans l'état S_1 , un des deux électrons non pairés occupe l'état anti-liant permettant aux deux atomes de silicium de s'écarter l'un de l'autre en relaxant vers le minimum de l'état S_1 . Ce minimum est atteint lorsque les deux atomes de silicium se sont éloignés à 3.6Å de distance, au-delà de la distance normale Si-Si (3.06Å). La lacune d'oxygène réintègre le minimum de l'état S_0 lorsque l'électron revient dans l'état liant en émettant un photon de 4.3eV et que les deux atomes de silicium ont relaxé l'un vers l'autre. Les énergies de transition, mais également le temps de vie de la PL calculé dans ce travail (3ns), sont très proches de la valeur mesurée expérimentalement de 2.1ns⁹⁶.

Dans les chapitres 4 et 5, le comportement de ces bandes d'absorption optiques associées à des défauts sera étudié en détail dans la silice humide (Suprasil 2) suite à l'implantation ionique de silicium et l'exposition aux rayonnements laser. En particulier, on caractérisera le phénomène de photosensibilité afin de déterminer la relation entre la création de défauts, la densification et les changements d'indice de réfraction de ce type de silice.

¹ J. Wong, C.A. Angell, *Glass : Structure by Spectroscopy*, M. Dekker, 1976

² A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press (1994)

³ R.Bruckner, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 123 (1970)

-
- ⁴ W.H. Zacharisen, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932)
- ⁵ R.L. Mozzi, B.E. Warren, J. Appl. Crystallogr. **2**, 164 (1969)
- ⁶ R.H. Doremus, *Glass Science*, J. Wiley & Sons (1994)
- ⁷ D.H. Hooloway, *The Physical Properties of Glass*, Springer-Verlag (1973)
- ⁸ H. Imai, H. Hirashima, J. Non-Cryst. Solids **179**, 202 (1994)
- ⁹ D.L. Griscom, Nucl. Instr. and Meth. B **46**, 12 (1990)
- ¹⁰ W.G. French, R.E. Jaeger, J.B. Macchesney, S.R. Nagel, K. Nassau, A.D. Pearson, *Optical Fiber Telecommunication*, Academic Press, pg 241 (1979)
- ¹¹ C.D. Marshall, J.A. Speth, S.A. Payne, J. Non-Cryst. Solids **212**, 59 (1997)
- ¹² D.L. Griscom, J. of the Ceramic Society of Japan **99**, 899 (1991)
- ¹³ K. Awazu, H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids **179**, 215 (1994)
- ¹⁴ W.R. Runyan et K.E. Bean, *Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology*, Addison-Wesley, pg 140
- ¹⁵ R.L. Pfeffer, J. Appl. Phys. **57**, 5176 (1985)
- ¹⁶ J.C. Bourgoin, P. Ludeau, B. Massarani, Rev. Phys. Appl. **11**, 279 (1976)
- ¹⁷ J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, 1985
- ¹⁸ T.E. Tsai, D.L. Griscom, Phys. Rev. Lett. **67**, 2517 (1991)
- ¹⁹ G. Petite, P. Daguzan, S. Guizard, P. Martin, Sci. Techn. Appl. **275**, 223 (1995)
- ²⁰ A.J. Fisher, W. Hayes, A.M. Stoneham, J. Phys. Condens. Matter **2**, 6707 (1990)
- ²¹ A. Sluher, E. Stefanovitch, Phys. Rev. B **42**, 9664 (1990)
- ²² N. Itoh, T. Shimizu-Iwayama, T. Fujita J. Non-Cryst. Solids **179**, 194 (1994)
- ²³ N. Itoh, Nucl. Instr. and Meth. B **116**, 33 (1996)
- ²⁴ J.P. Biersack, *Ion Beam Modification in Insulators*, Chap. 1, P. Mazzoldi and G.W. Arnold ed., Elsevier (1987)
- ²⁵ E.P. Eermisse, J. Appl. Phys. **45**, 167 (1974)
- ²⁶ R.A.B. Devine, Nucl. Instr. and Meth. B **91**, 378 (1994)
- ²⁷ J.B. Bates, R.W. Hendricks, L.B. Shaffer, J. Chem. Phys. **61**, 4163 (1974)
- ²⁸ F.L. Galeener, Solid State Commun. **44**, 1037 (1982)
- ²⁹ L.W. Hobbs, J. Non-Cryst. Solids **182**, 27 (1995)
- ³⁰ A.P. Webb, P.D. Townsend, J. Phys D **9**, 1343 (1976)
- ³¹ P.W. Leech, M. Faith, P.C. Kemeny, M.C. Ridgway, R.G. Elliman, G.K. Reeves, W. Zhou, Nucl. Instr. and Meth. B **106**, 442 (1995)
- ³² P.D. Townsend, Nucl. Instr. and Meth. B **46**, 18 (1990)
- ³³ B. Poumellec, A. Traverse, S. Artigaud, J. Hervo, Nucl. Instr. and Meth. B **86**, 279 (1994)
- ³⁴ A.P. Webb, P.D. Townsend, J. Phys. D: Appl. Phys. **9**, 1343 (1976)
- ³⁵ A.B. Faik, P.J. Chandler, P.D. Townsend, R. Webb, Radd. Eff. **98**, 233 (1986)
- ³⁶ M.L. von Bibra, Ann Roberts, J. Lightwave Technol. **15**, 1695 (1997)
- ³⁷ H.M. Presby, W.L. Brown, Appl. Phys. Letters **24**, 511 (1974)
- ³⁸ U. Katzenkamp, H. Karge, R. Prager, Rad. Eff. **48**, 31 (1980)
- ³⁹ I.K. Naik, Appl. Phys. Lett. **43**, 519 (1983)
- ⁴⁰ K.F. Heidemann, Phil. Mag. B **44**, 465 (1981)
- ⁴¹ D.L. Griscom, Phys. Rev. B **20**, 1823 (1979)

-
- ⁴² M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 313 (1979)
- ⁴³ R.A. Weeks, *J. Appl. Phys.* **27**, 1376 (1956)
- ⁴⁴ D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel Jr., *Sol. State Comm.* **15**, 479 (1974)
- ⁴⁵ D.L. Griscom, M. Stapelbroek, E.J. Friebele, *J. Chem. Phys.* **78**, 1638 (1983)
- ⁴⁶ D.L. Griscom, *Nucl. Instr. and Meth. B* **1**, 481 (1984)
- ⁴⁷ D.L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **68**, 301 (1984)
- ⁴⁸ F.J. Feigl, W.B. Fowler, K.L. Yip, *Solid State Comm.* **14**, 225 (1974)
- ⁴⁹ Allan, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3247 (1990)
- ⁵⁰ J.K. Rudra, W.B. Fowler, *Phys. Rev. B* **35**, 8223 (1987)
- ⁵¹ C. Bray, *Dictionary of Glass*, A&C Black (1995)
- ⁵² D.L. Griscom, M. Cook, *J. Non-Cryst. Solids* **182**, 119 (1995)
- ⁵³ R.A.B. Devine, J. Arndt, *Phys. Rev. B* **42**, 2617 (1990)
- ⁵⁴ R.A.B. Devine, J. Arndt, *Phys. Rev. B* **39**, 5132 (1989)
- ⁵⁵ L. Zhang, V.A. Mashkov, R.G. Leisure, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1605 (1995)
- ⁵⁶ R.A.B. Devine, *J. Appl. Phys.* **54**, 3833 (1983)
- ⁵⁷ D.L. Griscom, E.J. Friebele, *Phys. Rev. B* **34**, 7524 (1986)
- ⁵⁸ H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Okhi, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 179 (1994)
- ⁵⁹ K. Vanheusden, A. Stesmans, *J. Appl. Phys.* **74**, 275 (1993)
- ⁶⁰ R.A.B. Devine, J. Arndt, *PR B* **39**, 5132 (1989)
- ⁶¹ D.L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **68**, 301 (1984)
- ⁶² E.J. Friebele, D.L. Griscom, M. Stapelbroek, R.A. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1346 (1979)
- ⁶³ A.H. Edwards, W.B. Fowler, *Phys. Rev. B* **26**, 6649 (1982)
- ⁶⁴ R.L. Pfeffer, *The Physics and Chemistry of SiO₂ Interface and the Si-SiO₂ Interface*, edited by C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1988) p 169
- ⁶⁵ F. Norton, *Nature* **191**, 701 (1961)
- ⁶⁶ R.A.B. Devine, *Nucl. Instr. and Meth. B* **46**, 244 (1990)
- ⁶⁷ D.L. Griscom, *Phys. Rev. B* **40**, 4224 (1989)
- ⁶⁸ P.V. Chernov, E.M. Dianov, V.N. Karpechev, S. Kornienko, I.O. Morozova, A.O. Rybaltovski, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov, *Phys. Stat. Sol. B* **115**, 663 (1989)
- ⁶⁹ Communication privée, L.N. Skuja
- ⁷⁰ K. Nagasawa, Y. Hoshi, Y. Okhi, K. Yahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 464 (1986)
- ⁷¹ E.J. Friebele, D.L. Griscom, M.J. Marrone, *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 133 (1985)
- ⁷² Kaiser, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 475 (1974)
- ⁷³ L. Skuja, *Solid State Comm.* **84**, 613 (1992)
- ⁷⁴ D.L. Griscom, E.J. Friebele, *Phys. Rev. B* **24**, 4896 (1981)
- ⁷⁵ K. Awazu, H. Kawazoe, K. Muta, T. Ibuki, K. Tabayashi, K. Shobatake, *J. Appl. Phys.* **69**, 1849 (1991)
- ⁷⁶ H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley-Interscience, New York, 1978) pg 282
- ⁷⁷ K. Awazu, H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 214 (1994)
- ⁷⁸ W.D. Compton, G.W. Arnold, *Discuss. Faraday Soc. No.* **31**, 130 (1961)

-
- ⁷⁹ R.A.B. Devine, C. Fiori, J. Robertson, Defects in Glasses, Mater. Res. Soc. **61**, ed. by F.L. Galeener, D.L. Griscom, M.J. Weber, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, pg 177 (1986)
- ⁸⁰ H. Hosono, R.A. Weeks, J. Non-Cryst. Solids **116**, 289 (1990)
- ⁸¹ J.H. Stathis, M.A. Kastner, Phys. Rev. B **29**, 7079 (1984)
- ⁸² K. Awazu, H. Kawazoe, J. Appl. Phys. **68**, 354 (1990)
- ⁸³ J.H. Stathis, M.A. Kastner, Phys. Rev. B **29**, 7079 (1984)
- ⁸⁴ R.A.B. Devine, J.J. Capponi, J. Arndt, Phys. Rev. B **35**, 770 (1987)
- ⁸⁵ D.L. Griscom, J. of the Ceram. Soc. Of Jap. **99**, 899 (1991)
- ⁸⁶ H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, Phys. Rev. B **38**, 12772 (1988)
- ⁸⁷ E.P. O'Reilly, J. Robertson, Phys. Rev. B **27**, 3780 (1983)
- ⁸⁸ L.N. Skuja, A.N. Streletsky, A.B. Pakovich, Solid State Comm. **50**, 1069 (1984)
- ⁸⁹ G. Pacchioni, G. Ierano, Phys. Rev. Lett. **79**, 753 (1997)
- ⁹⁰ R. A. Weeks, E. Sonder, *Paramagnetic Resonance*, Vol. 2, W. Low, Ed (Academic Press, New York, 1963), pg. 869
- ⁹¹ R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone, Nucl. Instr. and Meth. B **116**, 373 (1996)
- ⁹² H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Ohki, J. Non-Cryst. Solids **179**, 179 (1994)
- ⁹³ D.L. Griscom, W.B. Fowler, 'The Physics of MOS Insulators', ed. G. Lucovsky, S.T. Pantelides, F.L. Galeener, Pergamon Press, New York (1980), pg 97
- ⁹⁴ D.L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids **73**, 51 (1985)
- ⁹⁵ M. Antonini, P. Camagni, P. N. Gibson, A. Manara, Radiotekh. Elektron **65**, 41 (1982)
- ⁹⁶ H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Okhi., Phys. Rev. Lett. **72**, 2102 (1994)

Chapitre 3

Méthodologie expérimentale

3.1. Échantillons de silice

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des échantillons de Suprasil 2 (Heraeus Amersil), une silice parmi les plus pures disponibles commercialement. Produite par déposition chimique en phase vapeur, le Suprasil 2 fait partie des silices de type 3 avec une concentration en groupements OH entre 900 et 1200ppm. Le lecteur intéressé par un complément d'informations concernant les propriétés optiques, mécaniques et électriques du Suprasil 2 est invité à consulter les spécifications du manufacturier présentées en annexe.

Avant l'implantation, chaque échantillon a été nettoyé à l'acétone dans un bain à ultrason pendant plusieurs minutes. Les traces d'acétone laissées sur nos échantillons ont ensuite été éliminées par un rinçage au propanol, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et désionisée. Finalement, chaque échantillon a été séché à l'aide d'un jet d'azote pur.

3.2. Implantation ionique

L'implantation ionique a été effectuée avec un accélérateur Tandem Van de Graaf de 6MeV. Nos échantillons ont été implantés à la température de la pièce, dans

une enceinte à vide sous une pression inférieure à 10^{-6} Torr. Le faisceau d'ions avait un diamètre de quelques millimètres et fut déplacé sur la cible par un système de déflecteurs électrostatiques croisés asynchrones, de façon à assurer l'uniformité de la dose implantée dans nos échantillons de silice. La mesure de la dose implantée fut obtenue par l'intégration du courant d'électrons secondaires produit par un filament de métal traversant périodiquement le faisceau d'ions accélérés et recueilli par une électrode cylindrique entourant le faisceau. Avant chaque implantation, le courant produit par ces électrons secondaires a été calibré avec le courant mesuré dans la coupe de Faraday (*Faraday cup*) se trouvant au bout de la ligne d'implantation. Pour un même courant mesuré dans la coupe de Faraday, on observe des variations du courant d'électrons secondaires de l'ordre du pour cent. Cette calibration a été répétée plusieurs fois au cours de chaque implantation afin de compenser les fluctuations de géométrie du faisceau en cours d'implantation. La surface balayée par le faisceau d'ions sur le porte échantillon était de 1 cm^2 ; la surface de silice implantée était limitée à un rectangle de $3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ par un masque de contact en aluminium de 1 mm d'épaisseur, tenu par une pince métallique sur chaque échantillon. Nos échantillons ont été implantés sous incidence normale.

Des ions de silicium et des ions de germanium ont été implantés à 5 MeV . La simulation Monte-Carlo TRIM (J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ion in Solids* (Pergamon, New York, 1985)) prédit une distance moyenne d'arrêt (*projected range*, R_p) de $3.3 \mu\text{m}$ pour les ions de silicium à 5 MeV avec un étalement longitudinal (*longitudinal straggling*, ΔR_p) de $0.25 \mu\text{m}$. En ce qui concerne les ions de germanium, la distance moyenne d'arrêt est de $2.7 \mu\text{m}$ avec un

étalement longitudinal de $0.29\mu\text{m}$. La dose d'ions de silicium implantée varie de 3×10^{13} ions/cm² à 3×10^{17} ions/cm². Le courant d'implantation était inférieur ou égal à 200 nA, afin de limiter l'échauffement produit par l'implantation. Pour des doses au-delà de 10^{16} ions/cm², le courant d'implantation était de 500nA.

3.3. Attaque chimique

La silice utilisée dans cette étude (Suprasil 2) possède un seuil d'absorption situé autour de 150nm. Dans cette région spectrale, le substrat de silice, d'une épaisseur de l'ordre $500\mu\text{m}$, contribue de façon significative à l'absorbance mesurée ; l'absorbance du substrat de silice vierge est de 1.5 alors que l'absorbance totale de la couche implantée supportée par le substrat de silice vaut typiquement 2.4. L'absorbance maximum mesurable par notre spectrophotomètre étant proche de 2.5, nous avons aminci le substrat de silice par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF) grâce au dispositif mis au point par K. Laaziri pour la fabrication de membranes de silicium amorphe. Une surface située du côté non implanté de chaque échantillon et délimitée par un joint circulaire de viton a été plongée dans une solution de HF(48.8%) et d'eau (51.2%) donnant un taux d'attaque d'approximativement $1\mu\text{m}$ par minute à la température de la pièce (fig. 3.1).

Un micromètre a mesuré l'épaisseur moyenne des régions attaquées après un certain nombre de traitement, jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'échantillon de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Les variations d'épaisseur de la couche de silice traitée sont de l'ordre du micromètre. Dans certains cas, nous sommes parvenus à amincir nos

échantillons jusqu'à 20 μm . Cependant, de tels échantillons sont trop délicats à manipuler par rapport au faible avantage qui est obtenu pour les mesures d'absorption.

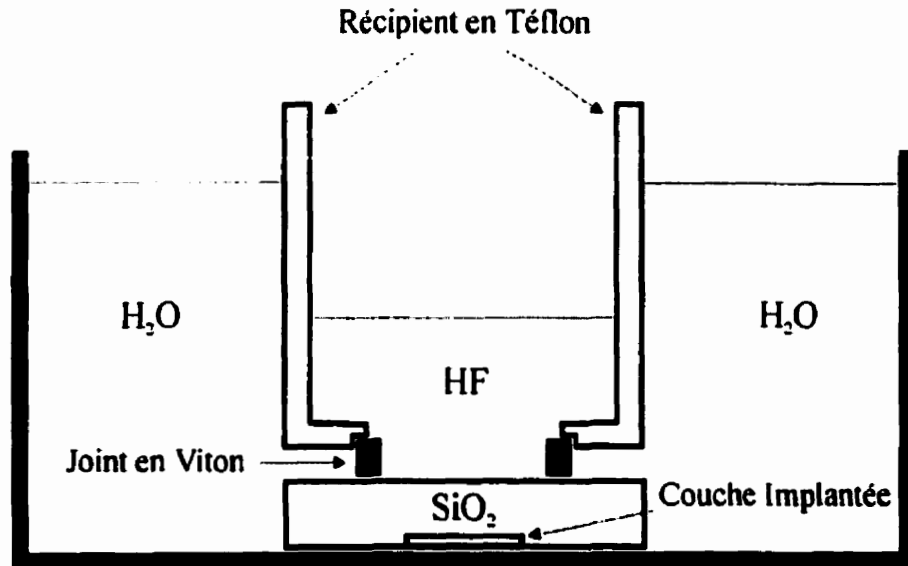


fig. 3.1. Vue en coupe du dispositif d'attaque chimique

Notons que la rugosité de la surface de silice attaquée est également accrue par la solution acide.

3.4. Exposition aux lasers KrF et ArF

Nos échantillons de silice implantée ont été soumis aux rayonnements du laser Excimer EX500 (Lumonics) contenant un mélange gazeux d'argon et de fluor (ArF), qui émet des photons de 6.4eV (193nm), ou un mélange de krypton et de fluor (KrF), qui émet des photons de 5.0eV (248nm). Dans les deux cas, la durée des impulsions

lumineuses (estimée par le constructeur) est de 20ns. L'énergie des impulsions laser a été mesurée par un détecteur pyroélectrique 818J-50B (Newport) couplé à un oscilloscope numérique à mémoire (Tektronik). La densité d'énergie par impulsion utilisée dans ce travail est de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$. La stabilité de l'énergie des impulsions lumineuses délivrées par le laser est de l'ordre de 20%. À la sortie du laser excimère, le faisceau lumineux a les dimensions d'un rectangle d'approximativement 20mm de large et 10mm de hauteur. Le profil d'intensité horizontal est uniforme avec des flancs gaussiens, alors que le profil vertical est relativement gaussien. Une ouverture rectangulaire ajustable était placée à quelques centimètres du miroir de sortie du laser, afin de sélectionner une section du faisceau laser d'intensité uniforme. Une lentille biconvexe de quartz imageait le faisceau laser sur nos échantillons. Le profil d'intensité du laser sur notre porte échantillon a également été grossièrement estimé en laissant du papier foncer sous l'effet du faisceau lumineux.

3.5. Recuit sous atmosphère contrôlée

Les recuits de nos échantillons de silice implantée ont été réalisés dans une fournaise électrique munie d'une enceinte cylindrique traversant la fournaise de part en part (Lindberg Heavi-Duty). Les échantillons ont été placés dans un tube de quartz soumis à un flux d'argon de grande pureté (UHP), afin d'éviter la présence d'oxygène, d'hydrogène ou de tout autre élément pouvant interagir avec la silice. Un thermocouple fixé sur la paroi extérieure du tube de quartz, à proximité des échantillons, mesurait la température du four dans cette section. La stabilité

temporelle de la température ainsi mesurée est de l'ordre de quelques degrés sur une période de trois heures.

3.6. Spectrophotométrie d'absorption

Au cours de cette étude, nous avons mesuré la densité optique de nos échantillons entre 150 nm et 400 nm avec une résolution en longueur d'onde de 1 nm. Deux spectrophotomètres ont été nécessaires pour couvrir cette région spectrale. Le spectrophotomètre CARY-5 (Varian) a mesuré la densité optique entre 190nm et 400nm. Entre 150nm et 230nm, nous avons eu recours à un spectrophotomètre fonctionnant sous vide, le VM-502 (Acton Research Corp.).

Le spectrophotomètre CARY-5 est muni d'une lampe au deutérium pour les mesures dans l'ultraviolet et d'une lampe tungstène halogène pour le visible et l'infrarouge. Ce spectrophotomètre dispose également d'un faisceau lumineux de mesure et d'un faisceau de référence, ainsi que de deux monochromateurs hors-axe de 400mm de longueur focale. L'intensité lumineuse est mesurée de façon synchrone par un tube photomultiplicateur. La précision de la mesure de l'intensité lumineuse est de l'ordre de 0.4 % (pour une absorbance typique de 0.5) et assure donc une excellente reproductibilité. La plage spectrale couverte par le CARY-5 s'étend de 190 nm à 3.3 μ m avec une précision sur la longueur d'onde de 0.1nm dans le visible et l'ultraviolet et de 0.4nm dans le proche infrarouge.

Le spectrophotomètre VM-502 possède une lampe au deutérium et un monochromateur de 200mm de longueur focale placé dans une enceinte sous un vide

de 10^{-6} Torr en opération. Le mode d'opération sous vide permet au monochromateur de couvrir la région spectrale allant de 130nm à 550nm avec une résolution maximale de 0.1nm. La mesure de l'intensité lumineuse est également réalisée par un tube photomultiplicateur.

3.7. Mesure d'indice de réfraction

Nous avons utilisé un réfractomètre de Abbe (Spencer 1334) pour mesurer l'indice de réfraction des deux modes supportés par le guide d'onde plan de silice formé par implantation. La mesure de l'indice des modes guidés permet de déterminer l'indice de réfraction du guide ainsi que son épaisseur, à condition que le profil d'indice du guide soit connu^{1,2}. Dans notre cas, ces informations ne sont malheureusement pas directement accessibles étant donné que le profil d'indice produit par bombardement ionique n'est pas constant (voir section 2.3.3). Nous tenterons néanmoins de modéliser le profil d'indice à partir de ces mesures dans le chapitre 4 (section 4.1.2). L'échantillon à mesurer est placé sur un prisme d'indice connu élevé ($n_p=1.740$) sur lequel une mince couche de liquide d'indice n_i a été déposée (Iodure de méthylène ; $n_i=1.748$). La mesure d'indice est obtenue directement par la mesure de l'angle de réfraction maximum de la lumière injectée dans l'échantillon et réfractée par le prisme d'indice élevé selon la loi de Snell-Descartes. Notre instrument permettait de mesurer des indices allant de 1.3 à 1.47 avec une précision de 2×10^{-4} sur la valeur de l'indice mesuré. Malgré l'utilisation d'une source de lumière blanche, l'indice mesuré par le réfractomètre est obtenu à 589.3nm, la raie

d'émission D du sodium, grâce à un compensateur de dispersion formé de deux prismes et placé entre le prisme d'indice élevé et l'oculaire de mesure de l'angle de réfraction.

3.8. Profilométrie de surface

L'implantation ionique de la silice produit une densification du matériau qui se traduit notamment par la présence d'une dénivellation entre la région implantée et la région non implantée de nos échantillons. Nous avons mesuré le profil de ce dénivelé grâce à un profilomètre de surface DEKTAK 3030ST (Sloan). La longueur de la région balayée était de $300\mu\text{m}$ et la force appliquée sur la pointe de mesure était de 0.1 mN . La résolution du profilomètre (1 \AA selon les spécifications du fabricant) est nettement suffisante étant donné que les fluctuations des mesures dues aux irrégularités de surface de nos échantillons sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. L'estimation de la hauteur de la marche entre les deux régions a été obtenue en prenant la différence entre les moyennes des niveaux haut et bas de la marche.

¹ P.P. Hermann, Appl. Opt. **19**, 3261 (1980)

² W. Lukosz, P.Pliska, Opt. Comm. **85**, 381 (1991)

Chapitre 4

Effet de l'implantation ionique sur les propriétés optiques de la silice

Le phénomène de photosensibilité étant le thème central de ce travail, la mesure de l'indice de réfraction nous apparaît comme une propriété optique incontournable des guides d'ondes de silice produits par implantation ionique. Par conséquent, ce chapitre se propose de présenter, dans un premier temps, les mesures de l'indice effectif du mode fondamental TE_0 du guide plan en fonction de la dose d'ions de silicium implantée à 5MeV. La variation de l'indice effectif sera également comparée avec la densification de la couche implantée. Dans un second temps, nous présenterons les résultats de la modélisation du profil d'indice de réfraction produit par l'implantation à partir de la mesure des indices effectifs de deux modes guidés, soit TE_0 et TE_1 , et ce, pour différentes épaisseurs de guides plans.

L'indice de réfraction est également affecté par les variations de l'absorption optique qui résultent de la production de défauts lors de l'implantation ionique. Ces défauts optiquement actifs semblent jouer un rôle dans le phénomène de photosensibilité et, par conséquent, nous exposerons les résultats de spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide en fonction de la dose d'ions implantée ; nous prendrons cependant soin auparavant de détailler les différents facteurs considérés et les approximations effectuées pour obtenir ces résultats. Ensuite, nous présenterons l'évolution des différentes bandes d'absorption en fonction de la dose implantée,

évolution obtenue par lissage de nos mesures d'absorption. Enfin, dans la dernière section, nous rappellerons brièvement les résultats significatifs de ce chapitre.

4.1. Indice effectif de guides plans produits par implantation ionique dans la silice

L'implantation ionique produit, dans la silice, une augmentation de l'indice de réfraction qui permet la fabrication de guides d'onde plans ou en canaux. Dans notre cas, l'implantation de la silice avec des ions de silicium de 5MeV produit un changement d'indice positif de l'ordre de 10^{-2} , dans une région qui s'étend de la surface du substrat à la fin de la trajectoire des ions. La distance moyenne d'arrêt, R_p , des ions de silicium, ainsi que l'étalement longitudinal de la distribution des ions dans la matrice de silice, ΔR_p , ont été estimés par le logiciel de simulation Monte-Carlo TRIM¹ (*Transport of Ions in Matter*). Les ions accélérés transfèrent leur énergie au substrat cible en ionisant les liaisons existantes ou en déplaçant les atomes présents dans la matrice implantée. Avec une énergie incidente de 5MeV, les ions de silicium perdent principalement leur énergie par ionisation alors que, vers la fin de leur parcours, ces mêmes ions transfèrent leur énergie à la matrice de silice sous forme de processus collisionnel. Nous avons également calculé par la simulation TRIM les fractions de l'énergie de l'ion incident perdue par ionisation et par processus collisionnel. Les résultats de cette simulation sont résumés dans le tableau 4.1.

Ion	Énergie (MeV)	R_p (μm)	ΔR_p (μm)	Déplacements/Ion	Ionisation	Collisions
Si	5	3.33	0.25	7075	96.9 %	3.1 %

tableau 4.1. Paramètres d'implantation des ions de silicium implantés à 5 MeV dans la silice obtenus par simulation TRIM

Les guides plans produits dans nos échantillons par implantation ionique supportent deux modes transverses électriques (TE) et deux modes transverses magnétiques (TM) à 589nm, la longueur d'onde de nos mesures d'indice de réfraction. Les modes TE_0 et TM_0 sont cependant très proches les uns des autres ; la différence entre les indices effectifs de ces modes est inférieure à 2.5×10^{-4} , la résolution de notre réfractomètre. Par contre, le mode TE_1 est plus élevé que TM_1 d'une valeur de l'ordre de 8×10^{-4} . L'analyse qui suit est basée sur les mesures d'indice effectif des modes TE, bien qu'elle ait pu être réalisée à partir des modes TM.

4.1.1. Indice effectif et densification en fonction de la dose implantée

Nous avons calculé la variation de densité de la couche implantée de nos échantillons à partir de la mesure de la hauteur de la marche qui apparaît entre la région implantée et la région non implantée de la silice. Dans ce calcul, nous supposons que la variation de densité, $\Delta\rho$, se traduit principalement par une variation de l'épaisseur de la couche implantée Δh , soit :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta h}{h} \quad (4.1)$$

La valeur de la densité ρ est fournie par le fabricant de nos échantillons ($\rho = 2.201$) et l'épaisseur de la couche implantée, h , est estimée par la simulation TRIM à $R_p + \Delta R_p$. Nous avons également intégré dans ce calcul l'effet de la pulvérisation des atomes à la surface de l'échantillon par le bombardement ionique et la contribution du matériau ajouté par implantation à la variation de l'épaisseur de la couche. Par contre, la courbure produite par implantation dans nos échantillons n'a pas été mesurée et par conséquent ne peut être considérée dans notre calcul.

Le taux de pulvérisation des atomes de surface a été calculé par la simulation TRIM. Pour cent ions de silicium qui entrent dans la silice à 5MeV, 1.7 atomes de silicium et 2.5 atomes d'oxygène en moyenne quittent la surface du substrat. Dans nos conditions d'implantation, l'effet de la pulvérisation sur la variation d'épaisseur est donc moins important, de deux ordres de grandeur, que la contribution du matériau ajouté par implantation. Pour estimer la contribution du matériau ajouté sur la hauteur de marche mesurée par profilométrie de surface, nous avons considéré en première approximation que les atomes de silicium implantés occuperaient dans la silice un volume constant valant le tiers du volume occupé par une unité SiO_2 , soit, $1.51 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ ($2.2 \times 10^{22} \text{ SiO}_2/\text{cm}^3$). Notre seconde hypothèse de travail consiste à considérer que le déplacement principal de la matrice de silice sous l'effet du silicium ajoutée par implantation se fera dans le sens inverse de la direction d'implantation, étant donné que seule la face par laquelle entrent les ions de silicium est capable de se déformer librement.

L'implantation de silicium à 5MeV densifie la silice sur une profondeur d'environ $3.6 \mu\text{m}$ ($R_p + \Delta R_p$). Il est donc naturel d'observer une augmentation de l'indice

de réfraction dans cette région. La figure 4.1 montre la variation de l'indice effectif du premier mode plan guidé, TE_0 , en fonction de la dose d'ions de silicium implantée à 5MeV dans le Suprasil 2. Le guidage de la lumière à 589nm est observé à partir de $1 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$.

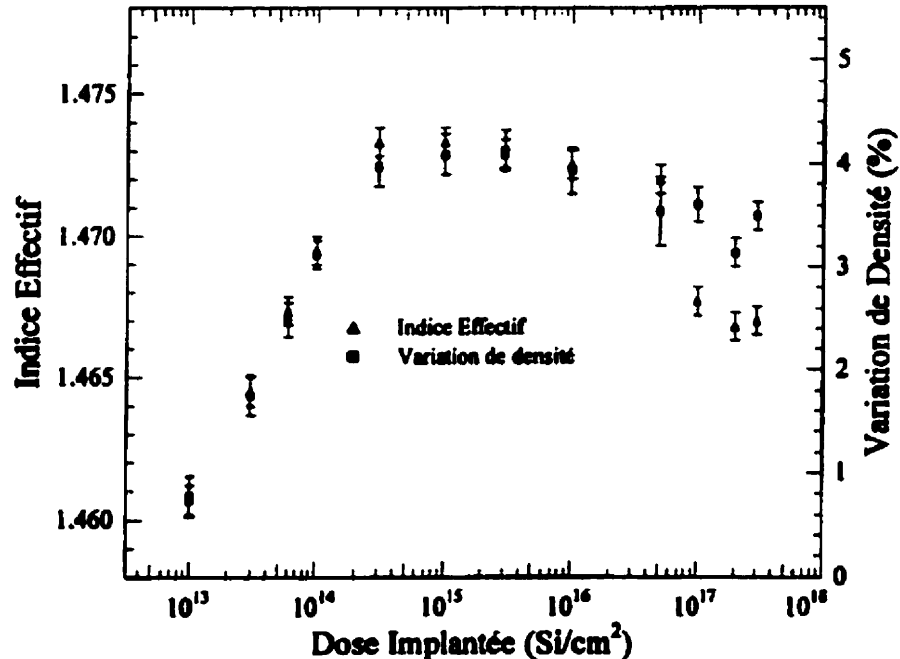


fig. 4.1. Indice effectif du mode TE_0 et variation de densité de la silice en fonction de la dose d'ions de silicium implantée à 5MeV dans la silice (Suprasil 2). L'indice de réfraction du substrat vierge vaut 1,4584.

Jusqu'à $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$, l'indice effectif de TE_0 augmente de manière logarithmique avec la dose implantée et atteint sa valeur de saturation à partir de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Finalement, l'indice effectif décroît significativement pour les doses dépassant $5 \times 10^{16} \text{ions/cm}^2$ c'est-à-dire lorsque la concentration d'ions de silicium ajoutés au substrat de silice dépasse 2%. Ce résultat est étonnant dans la mesure où, pour une telle quantité d'ions implantés, on peut s'attendre à ce que la couche implantée voie sa composition changer en SiO_2 sous stœchiométrique et, par conséquent, voie son indice de réfraction augmenter.

La variation d'indice effectif suit de façon remarquable la variation de la densité induite par implantation pour une large gamme de doses (fig. 4.1). Cette corrélation confirme les résultats présentés au chapitre 2 (section 2.3.2.), selon lesquels la variation d'indice de réfraction est principalement une conséquence de la densification de la couche implantée. La dose à laquelle la densification atteint sa valeur maximale correspond à une densité d'énergie déposée par processus collisionnel de l'ordre de $2.6 \times 10^{20} \text{keV/cm}^3$ ($\approx 5 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ à 5MeV), ce qui est inférieur à la valeur publiée par Devine², soit $1 \times 10^{21} \text{keV/cm}^3$ dans le cas de l'implantation d'argon à 150keV. Cette différence tient vraisemblablement au fait qu'une grande partie de l'énergie de l'ion de silicium à 5MeV est dissipée sous forme d'ionisation. EerNisse³ a d'ailleurs montré que les pertes d'énergie par ionisation produisent dans la silice de type 1 et 2 une densification qui est cependant moins efficace de deux ordres de grandeur par rapport à la densification produite par processus collisionnel. Dans notre cas, 4.85MeV est dissipé sous forme d'ionisations et peut contribuer à la densification de la silice. Pour les doses implantées supérieures ou égales à $1 \times 10^{17} \text{ions/cm}^2$, le volume occupé par les ions de silicium implantés produit une diminution de la hauteur de la marche entre la région implantée et la région non implantée. Néanmoins, sur la base des hypothèses émises pour le calcul de l'effet du matériau ajouté sur la hauteur de marche, cette diminution de la hauteur de marche ne devrait pas entraîner de changement de densité de la couche implantée, alors que l'indice effectif du mode fondamental, TE_0 , diminue. L'origine de la diminution de l'indice effectif n'est pas claire.

4.1.2. Modélisation du profil d'indice de réfraction

La détermination du profil d'indice de réfraction à partir de mesure d'indice effectif n'est pas un problème simple. Mis à part le cas de profil d'indice particulier, il n'existe pas de solution analytique à ce problème. Nous avons donc utilisé une simulation numérique développée par Albert *et al*⁴, basée sur une méthode variationnelle, pour reproduire nos mesures d'indice effectif à partir d'un profil d'indice présumé. Le problème posé est de résoudre l'équation d'onde d'un guide bi-dimensionnel de lumière pour les modes TE dont la forme générale est donnée par :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + k_0^2 (n^2(x) - N_{\text{eff}}^2) E_y = 0 \quad (4.2)$$

où E_y est la composante transverse du champ électrique du mode considéré ; k_0 est la grandeur du vecteur d'onde associé à ce champ électrique dans le vide ; $n(x)$ est le profil d'indice le long de la direction d'implantation ; N_{eff} est l'indice effectif associé au mode considéré.

L'équation (4.2) est résolue par la méthode variationnelle de Raleigh-Ritz avec une base de fonctions d'Hermite-Gauss⁵. Le choix de la base est motivé par le fait que les premiers éléments de cette base sont très semblables aux premiers modes guidés dans un guide planaire à saut d'indice. La valeur propre la plus élevée correspond à l'indice effectif du mode TE_0 . L'indice effectif du mode TE_1 correspond à la seconde valeur propre la plus élevée et ainsi de suite pour les modes d'ordre plus élevé. Pour calculer ces valeurs propres nous avons choisis pour des raisons pratiques évidentes de limiter le nombre d'éléments de la base aux vingt-et-une premières fonctions de Hermite-Gauss.

Le nombre d'éléments de la base assure une précision de l'ordre de 10^{-5} sur la valeur de l'indice effectif. L'indice effectif, N_{eff} , du mode TE_0 est obtenu en calculant le champ E_y qui maximise l'expression suivante :

$$N_{\text{eff}}^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx (n^2(x) E_y^2 - (\nabla^2 E_y) / k_0^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx E_y^2} \quad (4.3)$$

Notre modélisation du profil d'indice est basée sur les mesures d'indice effectif des modes TE_0 et TE_1 obtenues à différents stades de l'attaque chimique d'un échantillon de silice implanté avec $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Les trois attaques chimiques réalisées sur notre échantillon ont successivement enlevé des épaisseurs de 510nm, 630nm, et 690nm. Le premier profil d'indice de réfraction envisagé pour reproduire nos mesures d'indice effectif s'inspirait du profil de lacunes produites par implantation, profil donné par la simulation TRIM ainsi que le suggèrent plusieurs auteurs^{6,7}. Cependant, comme le montre la figure 4.2, ce profil d'indice ne permet pas de décrire nos mesures d'indice effectif. Ce profil semble souffrir de deux inconvénients. Premièrement, le profil d'indice suivant la distribution de lacunes possède un pic qui est beaucoup trop étroit pour supporter les deux modes TE_0 et TE_1 avec des indices effectifs tels que nous les avons mesurés par réfractométrie. En effet, considérons le cas où l'épaisseur du guide vaut $3.6 \mu\text{m}$. Notre simulation basée sur le profil de lacune indique une différence d'indice entre TE_0 et TE_1 de l'ordre de 1.3×10^{-3} , alors que la différence mesurée entre ces deux indices est au moins deux fois plus petite (5×10^{-4}) dans ce cas. Ce résultat suggère que les modes sont guidés dans un guide dont le profil d'indice est plus large que le profil d'indice suivant les lacunes. Deuxièmement, le profil suivant la distribution

de lacunes implique que les deux modes sont guidés à environ $3\mu\text{m}$ en dessous de la surface et, par conséquent, lorsque 510nm (et ensuite 630nm) de substrat sont enlevés par attaque chimique, l'indice effectif des deux modes guidés ne devrait être que peu ou pas modifié, ce qui va à l'encontre de nos mesures. Nous avons donc cherché un profil d'indice suffisamment large et qui s'étende suffisamment jusqu'à la surface implantée pour résoudre les deux inconvénients du profil d'indice suivant le profil de lacune calculé par TRIM.

Par conséquent, nous avons comparé nos mesures d'indice effectif avec les indices effectifs des deux modes guidés dans un guide d'onde plan s'étendant à partir de la surface jusqu'à $3.3\mu\text{m}$ de profondeur et dont l'indice de réfraction est constant. Pour un tel guide plan, les indices effectifs des modes TE_0 et TE_1 sont les solutions de l'équation suivante⁸ :

$$k_0 \sqrt{n_r^2 - N_{\text{eff}}^2} T = (m + 1) \pi - \tan^{-1} \left(\frac{k_0 \sqrt{n_r^2 - N_{\text{eff}}^2}}{k_0 \sqrt{N_{\text{eff}}^2 - n_s^2}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{k_0 \sqrt{n_r^2 - N_{\text{eff}}^2}}{k_0 \sqrt{N_{\text{eff}}^2 - n_c^2}} \right) \quad (4.4)$$

où k_0 est la grandeur du vecteur d'onde associé à ce champ électrique dans le vide ; n_r l'indice de réfraction du guide ; n_s et n_c les indices des milieux de part et d'autre du guide ; N_{eff} est l'indice effectif associé au mode m considéré et T l'épaisseur du guide. L'indice effectif des modes TE_0 et TE_1 du guide à profil d'indice constant de $3.3\mu\text{m}$ de profondeur présenté en trait plein à la figure 4.3 se compare bien avec l'indice effectif des modes du guide implanté. Nous avons donc fait varier le profil d'indice constant afin de reproduire au mieux nos mesures d'indice effectif. Le profil d'indice de réfraction le plus satisfaisant est semblable au profil mesuré par ellipsométrie dans la silice implantée avec des ions de bismuth à 2MeV ⁹.

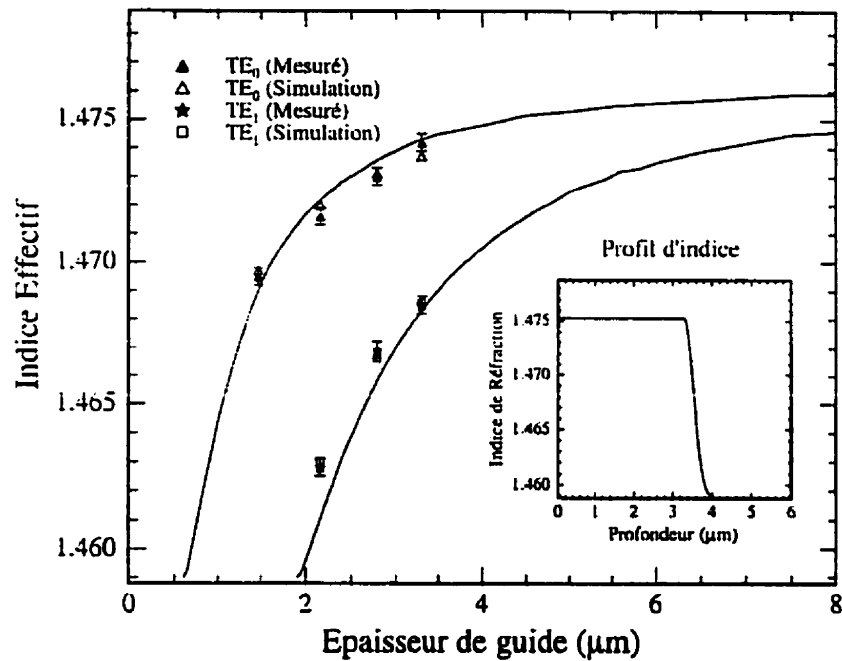


fig. 4.2. Comparaison entre l'indice effectif des modes TE mesurés par réfractométrie et calculés par simulation numérique en fonction de l'épaisseur du guide d'onde produit par implantation de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Le profil d'indice utilisé est présenté en trait plein dans l'encadré et suit le profil de lacune calculé par TRIM.

À partir de la surface jusqu'à R_p , la distance moyenne d'arrêt des ions ($3.3 \mu\text{m}$), le profil d'indice utilisé dans notre simulation est constant. Au-delà de R_p , l'indice suit le profil de lacune produit par implantation et calculé par TRIM. Une gaussienne de demi-largeur de $0.32 \mu\text{m}$ reproduit cette partie du profil d'indice. La figure 4.3. présente les valeurs d'indice effectif TE_0 et TE_1 calculées pour un profil d'indice $3.3 \mu\text{m}$, $2.79 \mu\text{m}$, $2.16 \mu\text{m}$ et $1.47 \mu\text{m}$ de profondeur ; les trois dernières profondeurs de guide sont calculées à partir des mesures obtenues par profilométrie après chaque attaque chimique. Le profil d'indice de $3.3 \mu\text{m}$ de profondeur est présenté dans l'encadré de la figure 4.3. Les mesures d'indice effectif concordent quantitativement avec notre simulation pour chaque

épaisseur de guide, ce qui nous indique que notre profil d'indice est un candidat raisonnable pour expliquer nos mesures d'indice effectif.

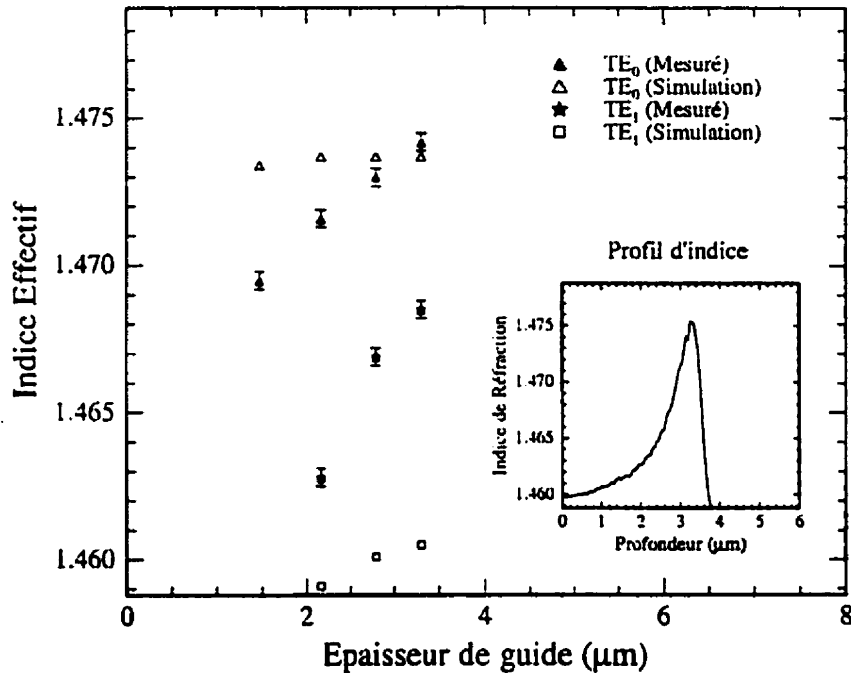


fig. 4.3. Comparaison entre l'indice effectif des modes TE mesurés par réfractométrie et calculés par simulation numérique en fonction de l'épaisseur du guide d'onde produit par implantation de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Les deux courbes en trait plein représentent l'indice effectif des modes TE pour un profil d'indice constant. Le profil d'indice utilisé est présenté dans l'encadré.

Ce résultat semble supporter le fait que les pertes d'énergie par ionisation produisent un réarrangement structural permanent dans une région proche de la surface alors que le profil de lacune produit par processus collisionnel est au maximum à $3.3 \mu\text{m}$ en dessous de la surface. Il est donc vraisemblable que le profil d'indice de réfraction soit le résultat des processus de pertes d'énergie par collision et par ionisation.

Ce résultat amène naturellement la question suivante : quels paramètres de l'implantation ionique déterminent si le profil d'indice de réfraction suit le profil de lacunes produit par pertes d'énergie nucléaire comme l'observent Presby *et al.*⁷ ou si ce

même profil d'indice comporte une composante significative due aux pertes d'énergie par ionisation? Un premier élément de réponse à cette question est que les profils d'indice suivant le profil de lacunes sont à notre connaissance produits par implantation d'ions légers comme des ions d'hydrogène⁶. En règle générale, plus l'ion est léger, plus la fraction de l'énergie qu'il dissipe sous forme d'ionisation dans le matériau cible est importante par rapport à l'énergie dissipée par processus collisionnel. Néanmoins, pour une énergie donnée, les ions légers parcourent une beaucoup plus grande distance dans le matériau cible que les ions lourds, si bien que les pertes d'énergie sous forme d'ionisation par unité de longueur (dE_{elec}/dx) sont plus grandes pour les ions lourds que pour les ions légers. Or, Meftah *et al.*¹⁰ ont montré que du dommage structurel permanent pouvait être produit dans le quartz lorsque les pertes d'énergie par unité de longueur, dE/dx , dépassaient 2keV/nm. Il est vraisemblable qu'un tel seuil existe également dans la silice. Dans le cas de silice implantée avec des ions de silicium accélérés à 5MeV, la simulation TRIM indique que dE_{elec}/dx est de l'ordre de la valeur seuil de 2keV/nm (fig. 4.4) ce qui renforce l'idée que le profil d'indice produit dans ces conditions d'implantation implique une contribution liée aux pertes d'énergie par ionisation.

La simulation TRIM indique également que pour des ions légers (hydrogène et hélium) dont les énergies d'implantation ont été choisies pour produire la même distance d'arrêt que le silicium à 5MeV, les valeurs de dE_{elec}/dx sont largement en dessous du seuil de dommage permanent par ionisation, ce qui est compatible avec le fait que, pour ces ions, le profil d'indice est principalement déterminé par les pertes par collisions.

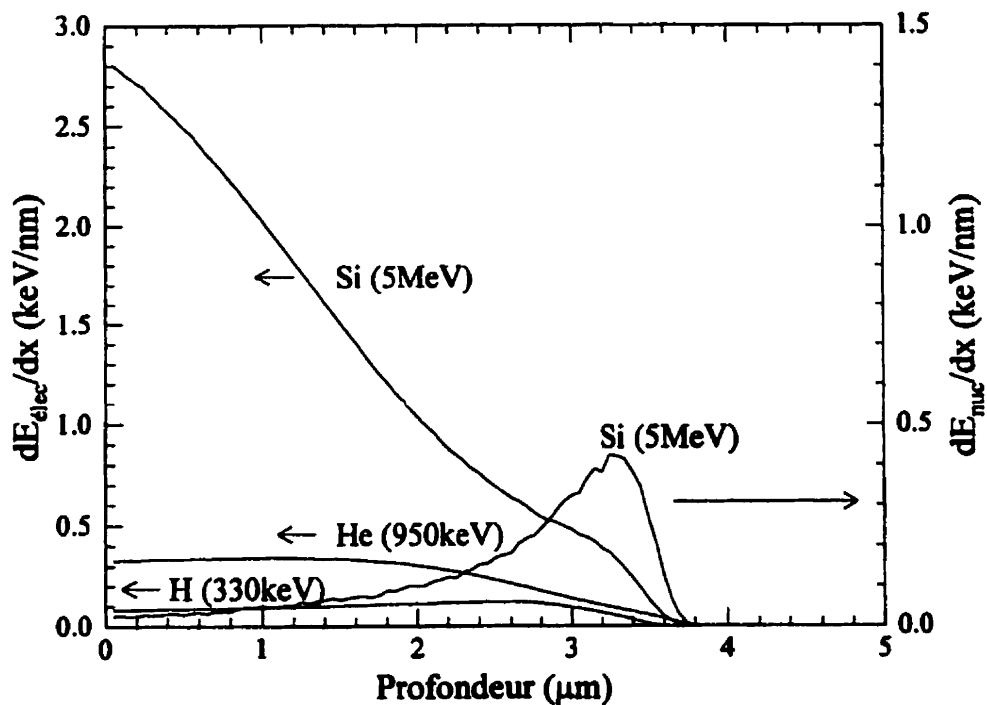


fig. 4.4. Pertes d'énergie dissipée sous forme d'ionisation par unité de longueur (dE_{elec}/dx) pour Si (5MeV) et deux ions légers H (330keV) et He (950keV). Les pertes d'énergie dissipée sous forme de collision par unité de longueur (dE_{nuc}/dx) pour Si (5MeV) sont présentées à titre d'information.

Ajoutons enfin qu'il existe d'autres indications qui supportent le profil d'indice présenté à la figure 4.3. Les mesures de spectroscopie par annihilation de positrons réalisées par Knights *et al.*¹¹ dans la silice implantée avec des ions de silicium à 1.5MeV révèlent que le spectre d'émission des photons gamma provenant de la désintégration de positrons avec des électrons liés à des défauts structuraux ne peut être modélisé qu'en supposant un profil de défauts similaire au profil d'indice par implantation avec des ions de silicium à 5MeV. Knights *et al.* indiquent qu'un tel profil de défauts ne peut être uniquement produit par processus collisionnel et qu'une partie significative de ce profil est le résultat des pertes d'énergie par ionisation.

Une seconde hypothèse basée sur la saturation du dommage par pertes collisionnelles peut être avancée pour expliquer ce profil d'indice de réfraction. Pour cette mesure de profil d'indice, on a considéré un échantillon dont la dose implantée coïncidait avec la dose pour laquelle l'indice de réfraction atteint un palier de saturation soit $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Il se pourrait donc que, pour cette dose, les pertes par collisions soient suffisamment élevées même dans le voisinage de la surface implantée pour que le profil de dommage ait atteint son niveau de saturation sur toute l'épaisseur de la couche implantée.

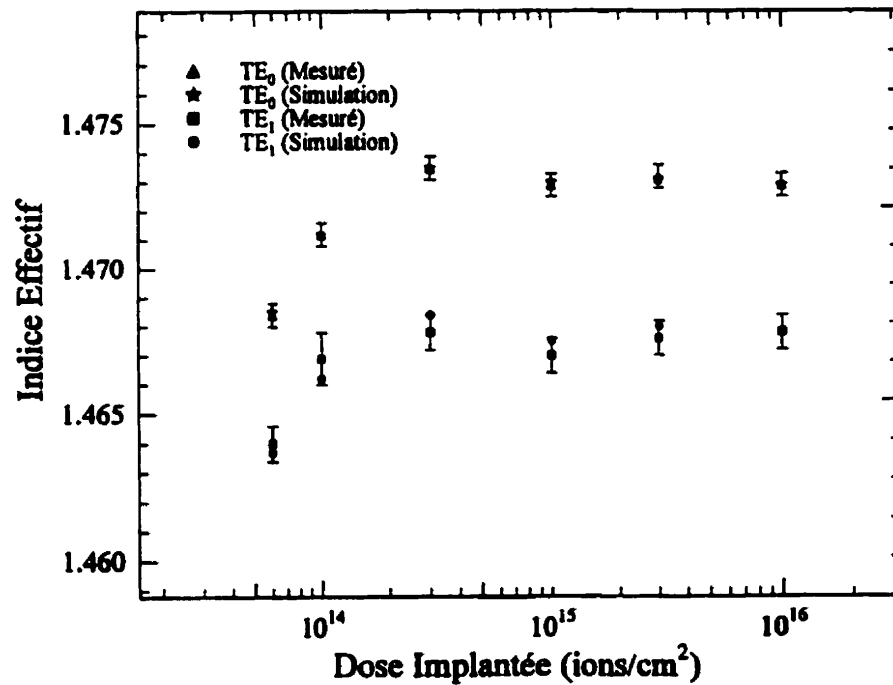


fig. 4.5. Comparaison entre l'indice effectif des modes TE mesurés par réfractométrie et calculés par simulation numérique en fonction de la dose de silicium implantée à 5MeV dans la silice pure (Suprasil 2). L'indice de réfraction du substrat vierge vaut 1,4584.

À partir de ce profil d'indice présumé, nous avons déterminé l'indice de réfraction maximum reproduisant nos mesures d'indice effectif et ce, en fonction de la dose d'ions implantée. Ces résultats montrent à la figure 4.5 que notre simulation donne de très bon résultats pour toutes les différentes doses considérées. Ce résultat renforce le fait que notre profil d'indice postulé est un candidat valable pour décrire nos mesures expérimentales. Les profils d'indice utilisés pour les trois plus faibles doses implantées sont présentés à la figure 4.6. Les profils associés aux doses supérieures étant très semblables au profil obtenu avec 3×10^{14} ions/cm², ils ne sont pas présentés sur cette figure par souci de clarté.

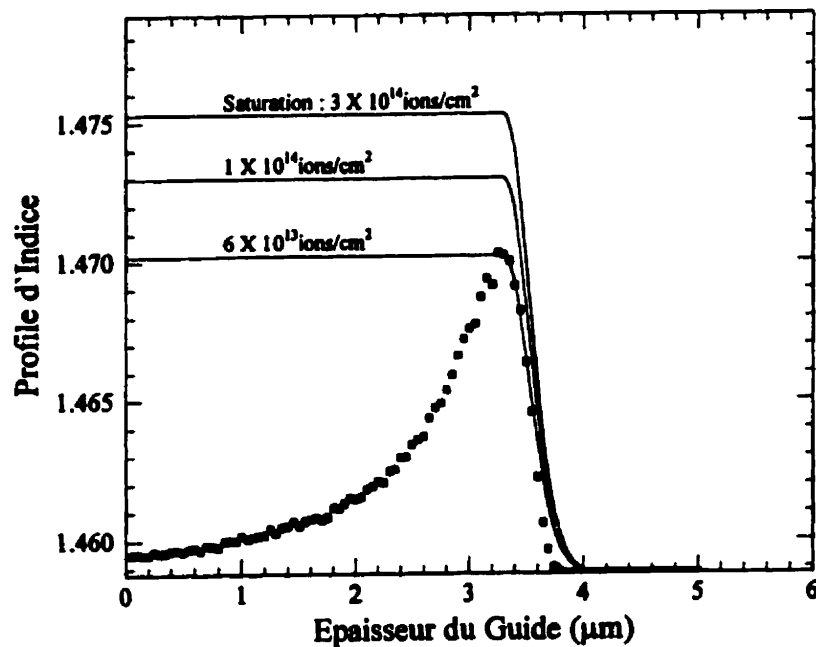


fig. 4.6. Profils d'indice utilisés pour le calcul des indices effectifs des modes TE en fonction de la dose de silicium implantée à 5MeV dans la silice (Suprasil 2). Le profil de lacune calculé par TRIM est présenté en pointillés à titre comparatif.

4.2. Spectrophotométrie d'absorption

L'implantation ionique induit un certain nombre de bandes d'absorption dans la silice dans le visible, l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide. Ces bandes d'absorption sont associées à des défauts qui pourraient être responsables du phénomène de photosensibilité. Toutefois, avant d'aborder ce sujet, nous présentons, dans cette section, les mesures d'absorption de la silice en fonction de la dose de silicium implantée.

4.2.1. Calcul du coefficient d'absorption de la couche implantée

Le coefficient d'absorption décrit la diminution d'intensité d'un faisceau lumineux traversant un matériau d'épaisseur donnée. Si I_e est l'intensité de la lumière de longueur d'onde λ qui entre dans un matériau d'épaisseur d et I_d l'intensité lumineuse ayant traversé le matériau, le coefficient d'absorption, α , est donné par la loi de Lambert-Beer :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_e(\lambda)}{I_d(\lambda)}\right) \quad (4.5)$$

En pratique, le spectrophotomètre mesure l'intensité incidente I_0 et l'intensité sortant du matériau I_t en fonction de la longueur d'onde, ce qui permet de déterminer la densité optique, O.D. (ou coefficient d'extinction) :

$$\text{O.D.}(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)}\right) \quad (4.6)$$

À cause des réflexions aux faces d'entrée et de sortie, l'intensité entrante I_e vaut $I_0(1-R)$ où R est la réflectivité du matériau, alors que l'intensité ayant traversé l'épaisseur d , I_d vaut $I_t/(1-R)$. Par conséquent, le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln(10) \text{ O.D.}(\lambda) + \frac{1}{d} \ln(1 - R(\lambda))^2 \quad (4.7)$$

Le coefficient d'absorption des couches implantées est calculé de la manière suivante : nous avons mesuré la densité optique dans la région implantée (O.D._i) et dans la région non implantée (O.D._{ni}) d'un même échantillon. La réflectivité de la surface implantée est notée R_i ; R_{ni} désigne la réflectivité de la surface non implantée. La figure suivante présente schématiquement la coupe transverse de la région implantée et de la région non implantée.

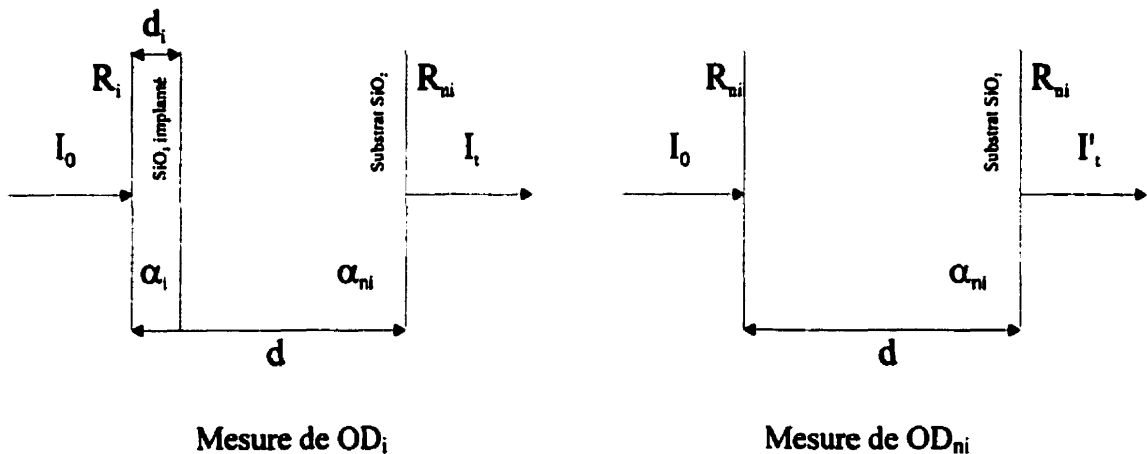


fig 4.7. Coupe transverse de la région implantée et de la région non implantée

Si α_i et α_{ni} sont les coefficients d'absorption respectivement de la couche implantée et de la couche non implantée, alors :

$$I_d = I_e \exp(-\alpha_i d_i) \exp(-\alpha_{ni}(d - d_i)) \quad (4.8)$$

$$I'_d = I'_c \exp(-\alpha_{ni} d) \quad (4.9)$$

où d_i est l'épaisseur de la couche implantée. En terme des intensités mesurées I_0 et I_t , les relations (4.8) et (4.9) s'écrivent sous la forme suivante :

$$\frac{I_t}{(1 - R_{ni})} = I_0(1 - R_i) \exp(-(\alpha_i - \alpha_{ni}) d_i) \exp(-\alpha_{ni} d) \quad (4.10)$$

$$\frac{I'_t}{(1 - R_{ni})} = I_0(1 - R_{ni}) \exp(-\alpha_{ni} d) \quad (4.11)$$

On néglige, dans l'expression (4.10), la réflexion de la lumière à l'interface couche implantée et couche non implantée. Étant donné que les indices des deux milieux sont proche de 1,5 et différent de l'ordre de 10^{-2} seulement, la réflectivité à cette interface sera de l'ordre de 10^{-5} . D'autre part, l'examen de nos échantillons implantés par microscopie optique ne révèle pas de changement majeure à l'état de surface de la couche implantée. On peut par conséquent penser que la diffusivité de la surface implantée n'est pas bien différente de la diffusivité de la surface d'un échantillon non implanté.

À partir des équations (4.6), (4.7), (4.10) et (4.11), on trouve que :

$$O.D._i - O.D._{ni} = (\ln 10)^{-1} \left[\alpha_i d_i - \alpha_{ni} d_i + \ln \left(\frac{1 - R_{ni}}{1 - R_i} \right) \right] \quad (4.12)$$

Montrons à présent que la différence entre la réflectivité de la surface implantée R_i et la réflectivité de la surface non implantée R_{ni} est suffisamment faible pour négliger le second terme du membre de droite de l'équation 4.12. La réflectivité $R(\lambda)$ sous incidence normale est donnée par l'équation de Fresnel :

$$R(\lambda) = \left[\frac{n(\lambda) - n_{inc}(\lambda)}{n(\lambda) + n_{inc}(\lambda)} \right]^2 \quad (4.13)$$

où $n(\lambda)$ est l'indice de réfraction du matériau et $n_{inc}(\lambda)$ est l'indice du milieu dans lequel se propage le faisceau incident. Dans notre cas, $n_{inc}(\lambda)$ est l'indice de l'air sera considéré constant ($n_{air}(\lambda) \equiv 1$). La courbe de dispersion peut être obtenue à partir de l'expression donnée par Sellmeier¹² :

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{j=1}^3 \frac{a_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (4.14)$$

où les a_j et λ_j sont des paramètres ajustables.

Nous avons calculé la réflectivité du Suprasil 2 non implanté en lissant les valeurs d'indice fournies par le fabricant pour différentes longueurs d'onde avec une courbe de dispersion de Sellmeier. La réflectivité de la couche implantée est estimée à partir de la courbe de dispersion de la silice vierge à laquelle nous avons ajouté deux contributions. La première contribution est la densification du matériau produite par implantation. La variation d'indice associée à ce phénomène est de l'ordre de 10^{-2} à 589nm. Cette contribution ne varie que de quelques pour-cent dans la région spectrale considérée¹². La seconde contribution à la réflectivité est reliée à la production de centres colorés dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide. La variation d'indice produite par chaque bande d'absorption a été estimée par une analyse de Kramers-Kronig. Cette variation d'indice est de l'ordre de 10^{-3} au maximum entre 3eV et 8.2 eV pour une dose implantée de $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$, soit un ordre de grandeur inférieur à la variation d'indice liée à la densification de la matrice de silice. La réflectivité de la silice vierge et de la silice

implantée est présentée à la figure 4.8. La différence entre les deux réflectivités est de l'ordre de 0.2% dans la gamme spectrale considérée. Par conséquent, nous négligeons le dernier terme de l'équation (4.12) qui s'écrit alors comme :

$$\alpha_i = \frac{\ln 10 (O.D._i - O.D._{ni}) + \alpha_m d_i}{d_i} \quad (4.15)$$

L'épaisseur de la zone implantée, d_i , est estimée par la simulation TRIM à $3.6 \mu\text{m}$ ($R_p + \Delta R_p$). Cependant, le coefficient d'absorption ainsi obtenu est moyenné sur toute l'épaisseur de la couche implantée ; la création des défauts optiquement actifs n'est pas uniforme au cours du trajet d'ions énergétiques dans le matériau¹.

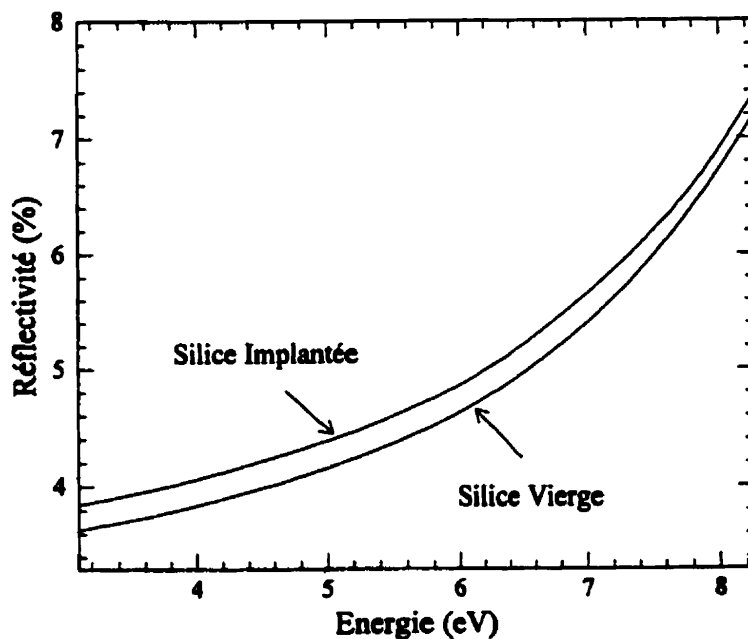


fig. 4.8. Réflectivité calculée de la silice (Suprasil 2) avant et après implantation avec $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ à 5MeV

4.2.2. Absorption optique en fonction de la dose implantée

Nos échantillons ont été implantés avec des doses allant de $1 \times 10^{12} \text{Si/cm}^2$ à $3 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$. L'absorption optique de ces échantillons a ensuite été mesurée entre 3eV

(400nm) et 8eV (155nm). L'absorption optique des échantillons dont la dose implantée dépassait $3 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$ n'a été mesurée que jusqu'à 6.4eV (190nm) étant donné que l'absorbance de cet échantillon était trop importante dans l'ultraviolet du vide. Le coefficient d'absorption de couches implantées à différentes doses est présenté à la figure 4.9. Dans la gamme des faibles doses, soit de $1 \times 10^{12} \text{Si/cm}^2$ à $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$, le coefficient d'absorption croît de façon monotone, traduisant le fait que le nombre de centres colorés croît à mesure que le nombre d'ions incidents augmente. Entre $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$ et $3 \times 10^{15} \text{Si/cm}^2$, le spectre d'absorption de la silice implantée ne change pratiquement pas, sauf autour de 8eV. La dose de $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$, où la production de centres colorés cesse d'augmenter, correspond selon TRIM à un déplacement par atome (dpa) de l'ordre de 0.1 si l'on ne tient compte que des déplacements induits par processus collisionnel. Rappelons cependant que 97% de l'énergie de l'ion incident est dissipée par ionisation selon la simulation TRIM, bien que le nombre de défauts produits par ionisation reste difficile à estimer.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la production de défauts optiquement actifs atteint un palier autour de $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$, alors que la densification continue d'augmenter jusqu'à $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Ce résultat confirme l'hypothèse avancée par Devine¹³, selon laquelle la densification serait principalement reliée à une diminution des angles entre les tétraèdres qui forment la structure de la silice plutôt qu'à la production de défauts.

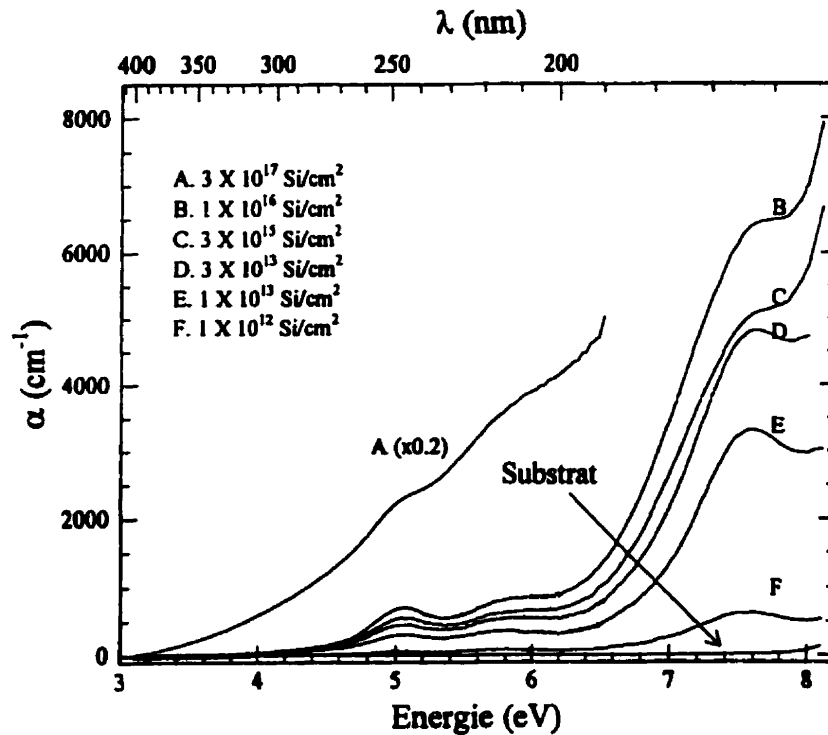


fig. 4.9. Spectres d'absorption de la silice (Suprasil 2) implantée avec différentes doses de silicium à 5MeV. Pour 3×10^{17} ions/cm², le spectre d'absorption a été divisé par 5.

Au-delà de 8eV, l'absorption pourrait être associée à un centre coloré dont la bande d'absorption aurait son centre situé au-delà de 8.2eV. Il est malheureusement difficile de mesurer l'absorption optique au-delà de 8.2eV étant donné la proximité du seuil d'absorption de la silice qui est autour de 9eV. Cependant, le nombre de défauts optiquement actifs atteint un plateau autour de 3×10^{13} Si/cm² alors que l'absorption autour de 8eV continue d'augmenter de façon monotone avec la dose implantée. Ce résultat indique qu'il est peu probable que l'absorption autour de 8eV soit produite par une bande d'absorption liée à un défaut. Par contre, le décalage vers les longueurs d'onde élevées du seuil d'absorption de la silice amorphe par rapport à la silice cristalline¹⁴ suggère que l'augmentation du désordre produit par implantation d'absorption pourrait être à l'origine de la queue d'absorption à haute énergie. Cette

augmentation du désordre se traduit par la diminution de la taille des anneaux de tétraèdres¹⁵ mesurés par spectroscopie Raman.

La position du seuil d'absorption est également affectée par la stœchiométrie de la silice comme le montre la figure 4.10. À $1 \times 10^{16} \text{Si/cm}^2$, la concentration des ions de silicium implantés est de l'ordre du pour-cent. Le changement de composition du substrat pourrait expliquer l'augmentation de l'absorption dans l'ultraviolet du vide¹⁶ pour $1 \times 10^{16} \text{Si/cm}^2$ et même dans l'ultraviolet pour des doses très élevés comme $3 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$.

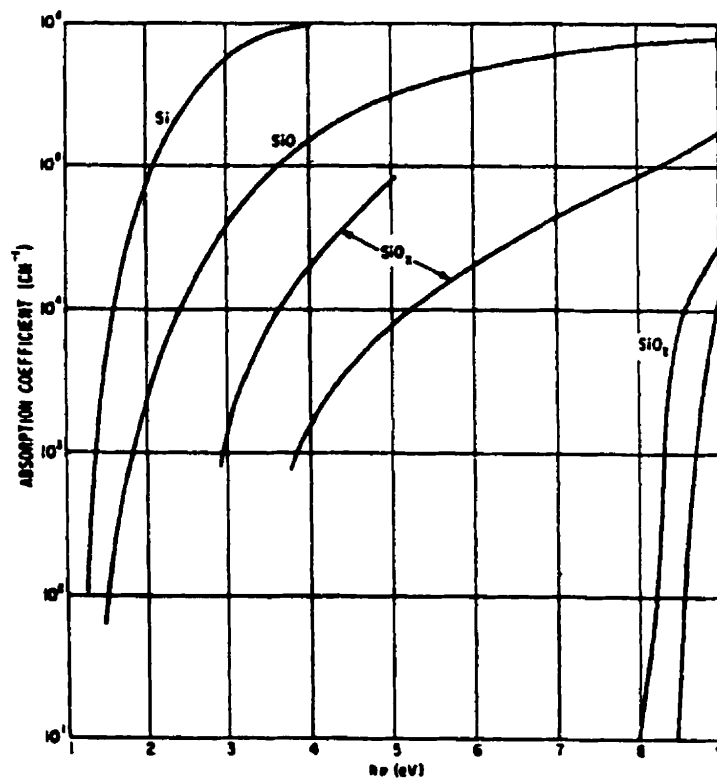


fig. 4.10. Seuil d'absorption pour le SiO, SiO₂ et SiO_x [réf. 16]

K.Awazu *et al.*¹⁷ proposent une troisième contribution possible à l'absorption optique autour de 8eV. La présence d'oxygène moléculaire, O₂, produirait un continuum

d'absorption dans l'ultraviolet du vide à partir de 7eV, continuum d'absorption similaire à celui de Schumann-Runge observé dans l'oxygène moléculaire en phase gazeuse^{18,19}.

Notons finalement que la diffusion Rayleigh due à la présence d'agglomérats de silicium après implantation dans la silice a été envisagée. Néanmoins, puisqu'elle est proportionnelle à la quatrième puissance de l'énergie des photons, la diffusion Rayleigh ne permet de reproduire que nos spectres d'absorption de silice implantée avec des doses supérieures ou égales à $1 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$ à 5MeV.

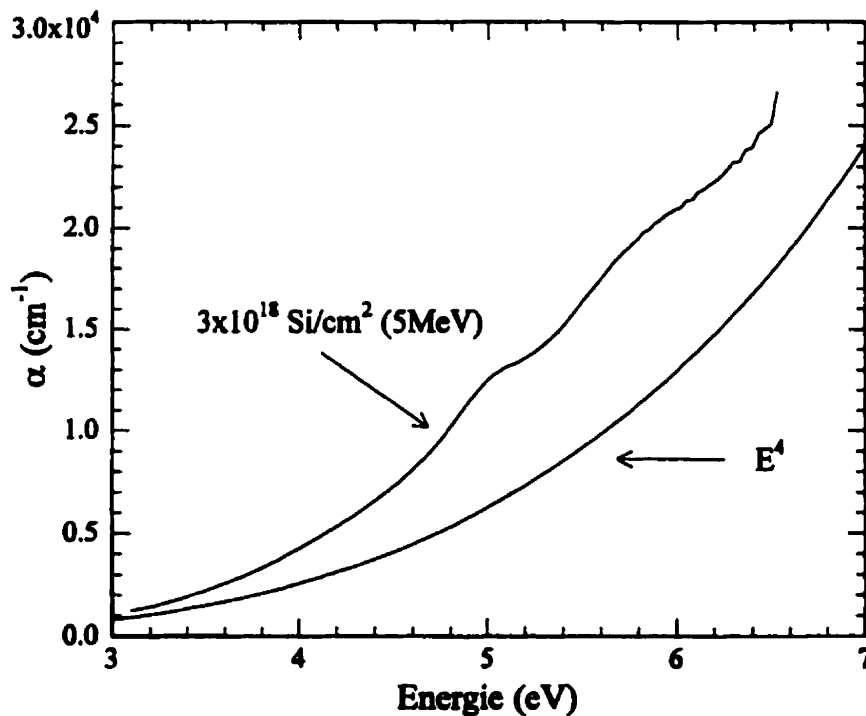


fig. 4.11. Absorption d'un échantillon de silice implanté à haute dose ($3 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$) comparée à l'absorption liée à la diffusion Rayleigh de la lumière sur des agglomérats de silicium.

4.2.3. Lissage des spectres d'absorption

Les spectres d'absorption présentés à la section précédente révèlent clairement la présence de trois bandes d'absorption : $B_2\alpha$ (5.02eV), E'_1 (5.85eV) et E (7.6eV). Deux

autres bandes d'absorption présentées dans la littérature^{20,21,22} sont utilisées lors du lissage : la bande D₀ (4.8eV) reproduit la queue d'absorption à faible énergie et la bande D (7.1eV) a été mesurée dans nos échantillons implantés soumis à un rayonnement ultraviolet (voir chapitre 5). Chaque bande d'absorption est représentée par une gaussienne dont la largeur et le centre sont gardés constant. Seul l'amplitude des gaussiennes varie au cours du lissage. La valeur des largeurs et des centres de gaussiennes utilisés dans cette thèse est consignée dans le tableau 4.2. Ces valeurs sont comparables aux valeurs présentées dans la littérature^{20,21,22}.

Bandes d'absorption	Largeur à mi-hauteur (eV)	Centre (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV) ^{20,21,22}	Centre (eV) ^{20,21,22}	Force d'oscillateur ^{20,22}
D ₀	1.01	4.8	0.85-0.95	4.8	0.2
B ₂ α	0.35	5.02	0.35	5.02-5.035	0.15
E' ₁	1.08	5.85	0.6-0.8	5.79-5.85	0.14
D	1.06	7.1	0.8	7.15	0.1-0.3
E	0.82	7.6	0.5-0.65	7.6	0.65

tableau 4.2. Paramètres des pics gaussiens utilisés pour le lissage des spectres d'absorption

Enfin, nous avons choisi de reproduire le seuil d'absorption optique au-delà de 8eV par une simple fonction exponentielle de type :

$$\alpha (E > 8\text{eV}) = \exp\left[(E - E_0) / w \right] \text{ cm}^{-1} \quad (4.16)$$

où E₀ est un paramètre ajustable et w = 0.33eV.

Les différentes fonctions gaussiennes et la fonction exponentielle utilisées pour le lissage reproduisent de façon satisfaisante les spectres d'absorption, comme on peut le voir à la figure 4.12.

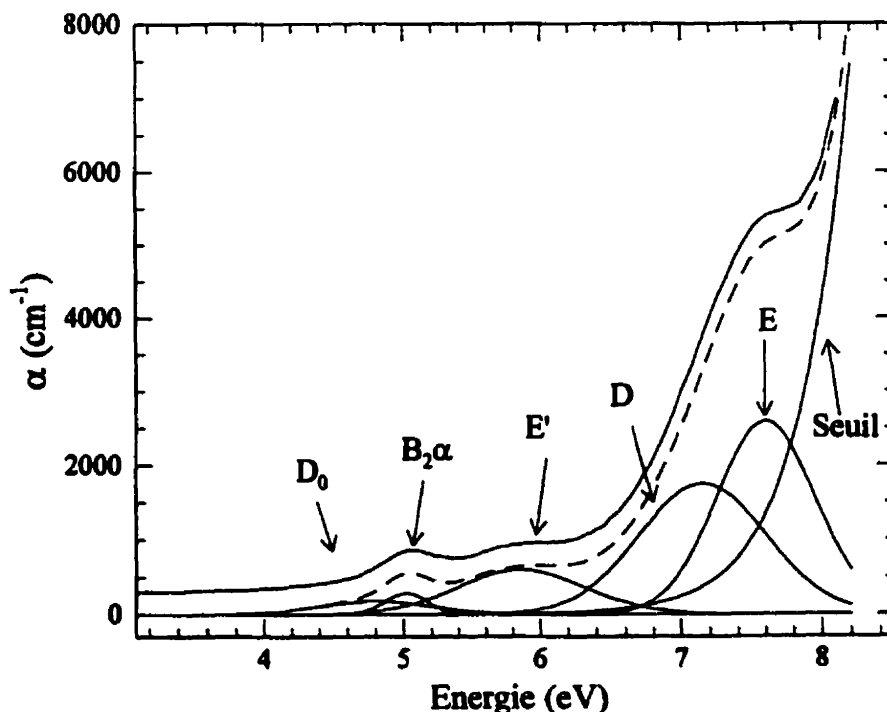


fig. 4.12. Bandes et seuil d'absorption utilisés pour le lissage de nos mesures d'absorption entre 3 et 8.2eV. La courbe en trait plein représente l'absorption d'un échantillon de silice implanté avec $3 \times 10^{15} \text{Si/cm}^2$ alors que la courbe en traits pointillés représente le lissage de la mesure d'absorption. La courbe en trait plein a été décalée de quelques centaines de cm^{-1} par souci de clarté.

La surface intégrée des bandes D_0 , $B_2\alpha$, E'_1 et E est présentée à figure 4.13 en fonction de la dose implantée. Par souci de clarté, l'évolution de la bande D , qui est très semblable à l'évolution des bandes $B_2\alpha$, E'_1 et E , n'apparaît pas sur cette figure. De manière générale, la croissance de chaque bande d'absorption est monotone avec la dose implantée pour ensuite atteindre un seuil entre $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$ et $1 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$. Ce résultat est en accord avec le résultat de Devine² selon lequel la dose de saturation des défauts est un ordre de grandeur plus faible que la dose de saturation de la densification de la silice.

Au-delà de $3 \times 10^{15} \text{Si/cm}^2$, l'absorption optique augmente de nouveau et de façon significative dans la gamme spectrale considérée. Ce comportement est probablement dû à la concentration élevée de silicium implanté, qui est de l'ordre du pour-cent pour $1 \times 10^{16} \text{Si/cm}^2$. En particulier, à $1 \times 10^{16} \text{Si/cm}^2$, les bandes $B_{2\alpha}$, E'_1 , D et E, recommencent à croître alors que la bande d'absorption située à plus faible énergie, D_0 (4.8eV) ne varie pas.

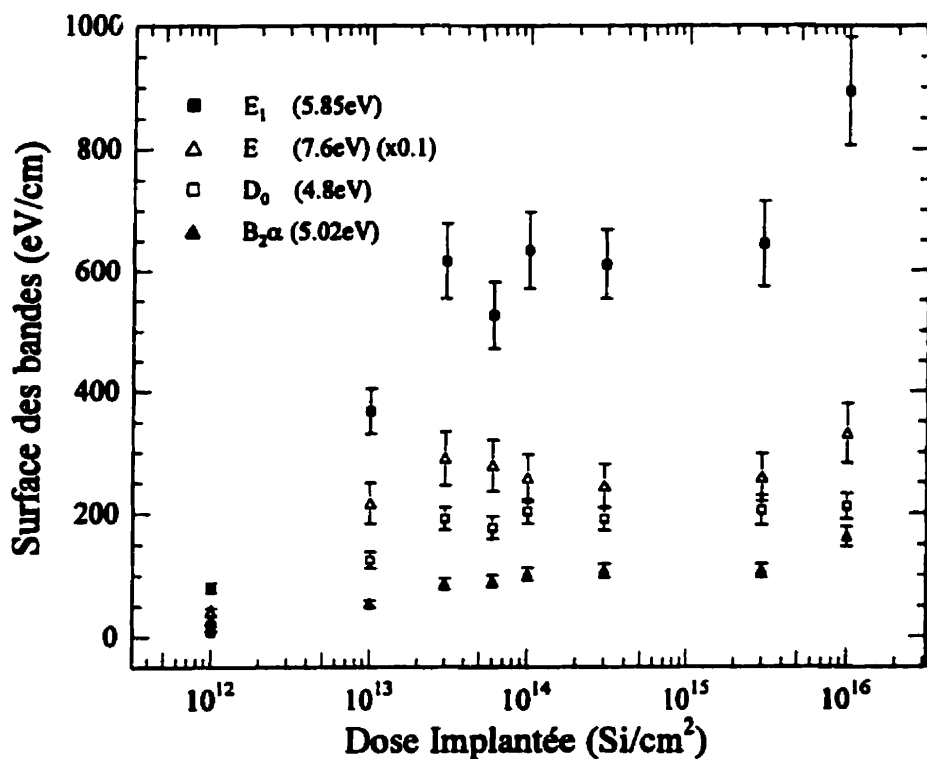


fig. 4.13. Évolution de la surface des bandes D_0 , $B_{2\alpha}$, E'_1 et E en fonction de la dose de silicium implantée à 5MeV dans la silice (Suprasil 2)

Par contre, pour une dose de $3 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$, toutes les bandes considérées ici, y compris la bande D_0 , subissent l'influence de ce déplacement du seuil. Dans ce régime de haute dose (à partir de $1 \times 10^{16} \text{Si/cm}^2$) où la composition de la silice est affectée par la quantité d'ions de silicium implantés, deux contributions liées à une concentration

importante (quelques %) de silicium implanté sont susceptibles d'augmenter considérablement l'absorption optique : la diffusion Rayleigh provenant de la formation d'aggrégats de silicium et la modification de la stoechiométrie du SiO_2 en SiO_x avec $x < 2$.

4.3. Récapitulation du chapitre

L'implantation d'ions de silicium à 5MeV dans la silice pure produit une couche mince d'indice de réfraction supérieur à l'indice de la silice non implantée. Cette augmentation d'indice permet la création d'un guide d'onde plan supportant les modes TE_0 et TE_1 ainsi que les modes TM_0 et TM_1 . Dans ce chapitre, nous avons montré que la variation de l'indice effectif du mode TE_0 suit la variation de densité de la silice en fonction de la dose implantée. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse présentée à la section 2.3.2 selon laquelle la variation d'indice de réfraction est principalement une conséquence de la densification de la couche implantée.

Nous avons également observé que la dose à laquelle l'indice effectif du mode TE_0 atteint son maximum pour un déplacement par atome est de l'ordre de 0.1 ($3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$) si l'on ne tient compte que des déplacements induits par processus collisionnel. Ce résultat suggère que les pertes d'énergie par ionisation contribuent à la variation de densité observée lors de l'implantation de silicium à 5MeV.

À partir des mesures d'indice effectif des modes TE_0 et TE_1 d'un échantillon de silice implanté à $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ et dont l'épaisseur de la couche implantée a été progressivement réduite par attaque chimique, nous avons modélisé le profil d'indice de

réfraction produit par implantation. Les résultats de cette modélisation montrent qu'en utilisant un profil d'indice proche du profil d'un guide plan à saut d'indice, nos mesures d'indice effectif pouvaient être reproduites de manière très satisfaisante. Ce profil d'indice ne suit pas le profil des lacunes produites par processus collisionnel comme dans le cas de profil d'indice résultant de l'implantation d'ions légers comme l'hydrogène ou l'hélium. Par contre, le profil d'indice reproduisant le mieux nos mesures d'indice effectif suggère qu'à la contribution du processus collisionnel vient s'ajouter une contribution liée aux pertes d'énergie par ionisation.

Finalement, nos mesures d'absorption optique entre 3eV et 8eV ont mis en évidence la croissance de bandes d'absorption avec la dose d'ions de silicium implantée. En particulier, la croissance des différentes bandes atteint un seuil à partir de $3 \times 10^{13} \text{Si/cm}^2$, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la densification serait principalement reliée à une diminution des angles entre les tétraèdres qui forment la structure de la silice plutôt qu'à la production de défauts.

¹ J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ion in Solids* (Pergamon, New York, 1985)

² R.A.B. Devine, Nucl. Instr. And Meth.in Phys. Res. B **91**, 378 (1994)

³ E.P. EerNisse, J. Appl. Phys. **45**, 167 (1974)

⁴ J.Albert, G. L. Yip, J. Lightwave Technol. **6**, 552 (1988)

⁵ M. Masuhara, J. Opt. Soc. Amer. **QE-12**, 1514 (1976)

⁶ M.L. von Bibra, A. Roberts, J. Lightwave Technol. **15**, 1695 (1997)

⁷ H.M. Presby, W.L. Brown, Appl. Phys. Lett. **24**, 511 (1974)

⁸ *Intagrated Optics*, ed. T. Tamir, Springer Verlag (2^e ed. New York), pg 12 (1979)

⁹ A.P. Webb, P.D. Townsend, J. Phys. D : Appl. Phys., **9**, 1343 (1976)

¹⁰ A. Metah, F. Brisard, J.M. Constantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Ervieu, J.P. Stoquet, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B **48**, 920 (1993)

-
- ¹¹ A.P. Knights, P.J. Simpson, L.B. Allard, J.L. Brebner, J. Albert, *J. Appl. Phys.* **79**, 9023 (1996)
- ¹² H.Bach, N. Neuroth, *The properties of optical glass*, Springer-Verlag, 1995, pg 24
- ¹³ R.A.B. Devine, *Nucl. Instr. And Methods B* **91**, 378 (1994)
- ¹⁴ G.H. Sigel, Jr., *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 2373 (1971)
- ¹⁵ F.L. Galeener, *Solid State Commun.*, **44**, 1037 (1982)
- ¹⁶ H.R. Philipp, *J. Phys.Chem. Solids*, **32**, 1935 (1971)
- ¹⁷ K. Awazu, H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 214 (1994)
- ¹⁸ K. Watanabe, E. Inn, M Zelikoff, *J. Chem. Phys.* **21**, 1026 (1953)
- ¹⁹ H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley-Interscience, New York, 1978), p. 178
- ²⁰ E.J. Friebele, *Optical Properties of Glass*, D.R. Uhlman and N.J. Kreidl ed., The American Ceramic Society Publ.
- ²¹ M. Antonini, P. Camagni, P.N. Gibson, A. Manara, *Rad. Effects*, **65**, 41 (1982)
- ²² L. Skuja, Communication privée

Chapitre 5

Photosensibilité dans la silice implantée

La photosensibilité a été pour la première fois observée par K. Hill¹ *et al.* dans une fibre de silice dopée au germanium. En couplant le faisceau d'un laser à argon ($\lambda=488\text{nm}$) de haute intensité dans la fibre optique, une partie de l'intensité lumineuse est réfléchiée par la face de sortie de la fibre et interfère avec l'onde incidente pour former une onde stationnaire dans le cœur du guide d'onde. La présence de cette onde stationnaire produit une modulation d'indice de l'ordre de 10^{-5} suffisante pour produire un réseau de Bragg dans le cœur de la fibre. Malheureusement, l'écriture de réseaux de Bragg par une onde stationnaire ne permettait pas la fabrication de tels réseaux aux longueurs d'onde utilisées dans le domaine des télécommunications, soit $1.3\ \mu\text{m}$ et $1.55\ \mu\text{m}$. Il faudra attendre une dizaine d'années plus tard pour que Meltz *et al.*² proposent une technique d'écriture des réseaux aux longueurs d'onde désirées. Dans cette technique, les fibres photosensibles sont exposées de côté à deux faisceaux ultraviolets qui interfèrent dans le cœur de la fibre et dont l'angle d'incidence détermine le pas du réseau.

Cependant, le mécanisme de photosensibilité n'est pas clairement établi. Par ailleurs, obtenir un modèle unique pour décrire la photosensibilité devient une tâche ardue. Les verres de silice photosensibles sont produits selon quatre procédés différents qui déterminent la température fictive, la composition et l'état de stress du matériau. Les

différents procédés permettant d'augmenter la photosensibilité tendent à rendre l'existence d'un modèle unique encore moins probable. Néanmoins, nous tenterons, dans ce chapitre, d'apporter un éclairage nouveau sur les mécanismes de photosensibilité de la silice, en traitant le cas de la silice implantée. Nous espérons ainsi fournir des informations utiles pour la compréhension de la photosensibilité dans les autres verres à base de silice.

Avant tout, nous présenterons dans la section 5.1 différents mécanismes invoqués pour expliquer la variation d'indice de réfraction produite par exposition lumineuse. Ensuite, dans la section 5.2, nous examinerons le phénomène de photosensibilité dans la silice implantée avec des ions de haute énergie sous trois aspects. Nous examinerons d'abord la photosensibilité produite par un laser excimère à deux longueurs d'onde, soit 193nm/6.4eV (ArF) et 248nm/5.0eV (KrF) (section 5.2.1). Les variations de l'absorption optique produites par l'illumination à ces deux longueurs d'onde et mesurées entre 3.1eV et 6.5eV permettront de vérifier la validité du modèle basé sur la relation de Kramers-Kronig dans cette gamme spectrale. Par la même occasion, nous verrons comment la longueur d'onde d'exposition influence l'efficacité avec laquelle la variation d'indice de réfraction est induite. Le second aspect envisagé dans cette section concerne la variation du spectre optique dans l'ultraviolet du vide et jusqu'à quel point cette variation d'absorption permet d'expliquer la variation d'indice de réfraction produite par exposition au laser ArF (section 5.2.2). Nous verrons que plusieurs composantes dans l'ultraviolet du vide contribuent de manière significative à la variation d'indice de réfraction, mais que ces composantes ne permettent pas d'expliquer les variations d'indice produites par une illumination prolongée. Nous concluons la

section 5.2 par l'examen de la variation de la photosensibilité en fonction de la dose implantée (section 5.2.3).

Dans la section 5.3, l'élévation de température produite par une impulsion laser dans un échantillon de silice implantée sera estimée par un modèle simple de diffusion de la chaleur, afin de déterminer si les variations d'indice de réfraction produites par laser excimère sont liées à un phénomène de recuit.

Finalement, dans la section 5.4, nous présenterons nos mesures d'absorption optique, d'indice de réfraction et de profilométrie de surface d'échantillons de silice implantés et recuits sous atmosphère contrôlée.

5.1. Mécanismes de photosensibilité

Le mécanisme responsable du phénomène de photosensibilité reste toujours un sujet de recherche. Le germanium est d'abord apparu comme un élément nécessaire à la photosensibilisation des fibres. Par la suite, d'autres dopants comme le phosphore font leur apparition dans les fibres photosensibles. Différentes techniques permettent également d'augmenter la photosensibilité de plusieurs ordres de grandeur. Ces techniques impliquent l'entreposage de fibre dans une enceinte à haute pression d'hydrogène pendant plusieurs jours (*hydrogen loading*) ou le passage de fibre dans une flamme d'hydrogène et d'oxygène (*flame brushing*). La technique utilisée dans le cadre de cette thèse, l'implantation ionique, est unique au sens où elle est la seule technique capable de rendre photosensible la silice pure.

Un des modèles proposés repose sur la présence de centres colorés dans les matériaux photosensibles. Ces centres colorés sont des défauts ponctuels auxquels sont associées des bandes d'absorption qui confèrent une coloration particulière aux matériaux. Les défauts invoqués pour expliquer le phénomène de photosensibilité sont caractérisés par des bandes d'absorption situées dans l'ultraviolet ($200\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$) et l'ultraviolet du vide ($\lambda < 200\text{nm}$). Selon ce modèle, la lumière incidente ionise ces centres colorés. Il s'ensuit un transfert de charge entre les différentes populations de défauts et, par conséquent, une modification du spectre d'absorption optique. À partir des relations de Kramers-Kronig, on peut relier l'indice de réfraction et l'absorption optique. Ces deux relations lient la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité χ :

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu' \chi''(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (5.1a)$$

$$\chi''(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \chi(\nu')}{\nu^2 - \nu'^2} d\nu' \quad (5.1b)$$

Par ailleurs,

$$n - i \frac{\alpha}{2k_0} = (1 + \chi)^{1/2} = (1 + \chi' + i\chi'')^{1/2} \quad (5.2)$$

Dans le cas d'un milieu faiblement absorbant, on a que :

$$n = 1 + \frac{1}{2}\chi' \quad (5.3a)$$

$$\alpha = -k_0 \chi'' \quad (5.3b)$$

En injectant (5.3a) et (5.3b) dans (5.1a) et il vient :

$$n(\nu) = 1 - \frac{c}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (5.4)$$

Le changement d'absorption $\Delta\alpha$ produit un changement d'indice Δn donné par :

$$\Delta n(\nu) = \frac{c}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (5.5)$$

où P est la partie principale de l'intégrale et $\Delta\alpha(\lambda)$ est le changement du coefficient d'absorption moyenné sur l'épaisseur du matériau pour une longueur d'onde λ donnée. Dans des fibres dopées au germanium, Hand *et al.*³ suggèrent que la variation d'indice produite par exposition au rayonnement d'un laser argon (488nm) vient du changement de population de défauts entre des sites contenant du germanium et implique une transition à deux photons dans la mesure où l'illumination par le laser argon affecte une bande d'absorption à 240nm. L'absorption autour de 240nm associée au site GODC (*Germanium Oxygen Deficiency Center*) serait le résultat de la superposition de deux bandes situées à 241nm et 245nm ; ces deux bandes d'absorption sont associées respectivement à des sites contenant du germanium lié à deux atomes d'oxygène et ayant deux électrons non liants⁴ (GLPC : *Germanium Lone Pair Center*) et à des sites neutres contenant des lacunes d'oxygènes (NOMV : *Neutral Oxygen Monovacancy*)⁵. Après seulement quelques impulsions de laser émettant dans l'ultraviolet, la bande à 245nm diminue au profit de deux bandes situées à 281nm et 213nm. Sous l'effet de la radiation ultraviolette, les sites NOMV sont ionisés et les électrons libérés sont piégés par des sites contenant du germanium, formant ainsi les centres Ge(1) (281nm) et Ge(2) (213nm)⁶. La seconde composante de la bande à 240nm nécessite une intensité par impulsion et un nombre d'impulsions plus élevé. Dans ce cas, l'exposition lumineuse

produit une diminution du nombre de sites GLPC. Parallèlement, on observe l'augmentation de centres Ge(E') dont l'absorption se situe autour de 195nm et qui est associée à l'augmentation d'indice⁷.

Une deuxième voie de recherche implique un réarrangement structural du matériau photosensible sous exposition lumineuse. Ce modèle est basé sur la densification induite par la lumière ultraviolette dans les matériaux à base de silice. Dans ce cas, la densification du substrat serait à l'origine de la variation d'indice. Cette densification se produirait suite à un écrasement de la structure interne constituée par des anneaux de tétraèdres d'ordre élevé. L'augmentation du nombre d'anneaux de plus petites tailles constitués de trois et quatre tétraèdres a été observée⁸ par spectroscopie Raman dans la silice dopée au germanium soumise au rayonnement d'un laser Nd :YAG (1064nm) de forte puissance. De récentes mesures de microscopie électronique en transmission⁹ (TEM : *Transmission Electron Microscopy*) réalisées dans le cœur de fibres dopées au germanium montrent la présence de régions de densités différentes qui suivent le patron d'intensité produit par un faisceau laser KrF (248nm). Cependant, la présence de ces régions de densités variables n'expliquerait que partiellement le phénomène de photosensibilité : les mesures TEM obtenues sur des fibres hydrogénées montrent une diminution du profil de densité, alors que l'augmentation d'indice produite dans ces fibres est plus importante que dans les fibres ne contenant que du germanium. Des mécanismes différents sont vraisemblablement à l'origine de la photosensibilité de la silice dopée au germanium et de la photosensibilité des fibres hydrogénées.

5.2. Photosensibilité de la silice implantée : Résultats expérimentaux

Observée initialement dans les fibres dopées au germanium, la photosensibilité peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur par un certain nombre de techniques telles que l'hydrogénation¹⁰ (*hydrogen loading*), le passage de la fibre dans une flamme contenant un mélange d'hydrogène et d'oxygène¹¹ (*flame brushing*) ou l'implantation ionique¹². Cependant, l'implantation ionique semble être la seule technique capable de produire des guides d'onde plans fortement photosensibles ($\Delta n \sim 10^{-3}$) dans la silice pure non dopée. Par conséquent, la silice implantée est le matériau photosensible présentant la composition chimique la plus simple, ce qui devrait faciliter l'étude de la photosensibilité.

5.2.1. Photosensibilité sous rayonnement des lasers KrF et ArF

La variation d'indice de réfraction induite initialement par un laser Ar⁺ (488nm) implique des transitions optiques à plusieurs photons. Il est donc naturel que les sources de lumière ultraviolette aient été utilisées dans le domaine de la photosensibilité. Quel que soit le modèle utilisé pour expliquer la photosensibilité, la présence de défauts dans la matrice photosensible semble être un élément déterminant dans ce modèle. C'est pourquoi nous avons examiné le comportement des défauts par spectrophotométrie d'absorption. Dans ce paragraphe, nous étudierons plus particulièrement l'effet du rayonnement ultraviolet à 5.0 (248nm) et à 6.4eV (193nm) sur le coefficient d'absorption de la silice implantée entre 3.1eV (400nm) et 6.5eV (190nm). Ces deux types de rayonnement sont produits par un laser excimère fonctionnant avec deux

mélanges gazeux : KrF (5.0eV) et ArF (6.4eV). Les changements d'indice produits par irradiation aux lasers ArF et KrF seront comparés avec les changements d'indice dus aux variations de l'absorption optique entre 3.1eV et 6.5eV à partir d'une analyse de Kramers-Kronig.

Les deux échantillons utilisés pour l'exposition au laser excimère ont été implantés à la même dose (1×10^{14} ions/cm²) et avec des ions de même énergie (5 MeV); l'un des échantillons a été implanté avec des ions de silicium et l'autre avec des ions de germanium. Les spectres d'absorption optique des deux échantillons après implantation ne montrent pas de différence significative entre 3.1eV et 6.5eV (courbes A, figures 5.1 et 5.2.). En particulier, les bandes d'absorption liées à des défauts impliquant des atomes de germanium dans la silice, comme les bandes situées à 5.14eV ou à 6.4eV, ne sont pas observées¹³. Par ailleurs, la plupart des ions implantés occupent une couche dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. La concentration d'ions implantés, de l'ordre de 1×10^{18} ions/cm³, est négligeable par rapport à la concentration de groupements SiO₂, qui est de 2.2×10^{22} ions/cm³. On peut par conséquent raisonnablement penser qu'à cette dose (1×10^{14} ions/cm²), le dommage produit dans la silice par le passage de l'ion implanté est un effet dominant comparé au changement de composition de la silice par implantation d'ions de silicium ou de germanium. Rappelons à ce propos que nous avons montré dans la section 4.2.3 que la présence des ions commence à modifier l'absorption optique dans l'ultraviolet à partir de 1×10^{16} ions/cm² dans le cas d'ions de silicium.

L'évolution du coefficient d'absorption de la silice implantée après différents nombres d'impulsions KrF et ArF est présentée respectivement aux figures 5.1 et 5.2.

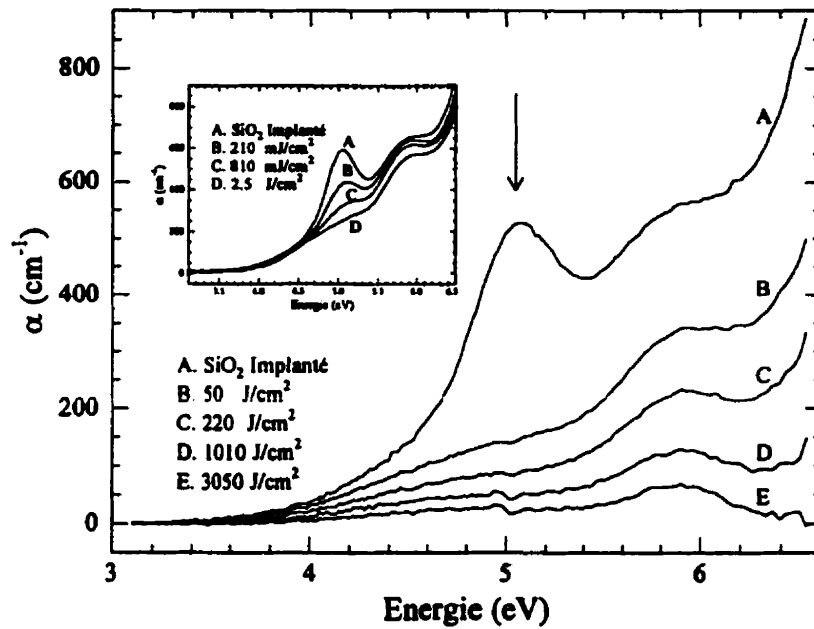


fig. 5.1. Spectres d'absorption d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $1 \times 10^{14} \text{ Ge/cm}^2$ (5 MeV) et soumis à des impulsions de 100 mJ/cm^2 de laser KrF (5.0 eV). Les densités d'énergie cumulatives incidentes sont indiquées dans la légende. L'encadré présente la diminution de la bande $B_2\alpha$ produite par les premières impulsions de laser KrF pour des énergies de 210 mJ/cm^2 , 810 mJ/cm^2 et 2.5 J/cm^2 . La flèche indique l'énergie de photons incidents.

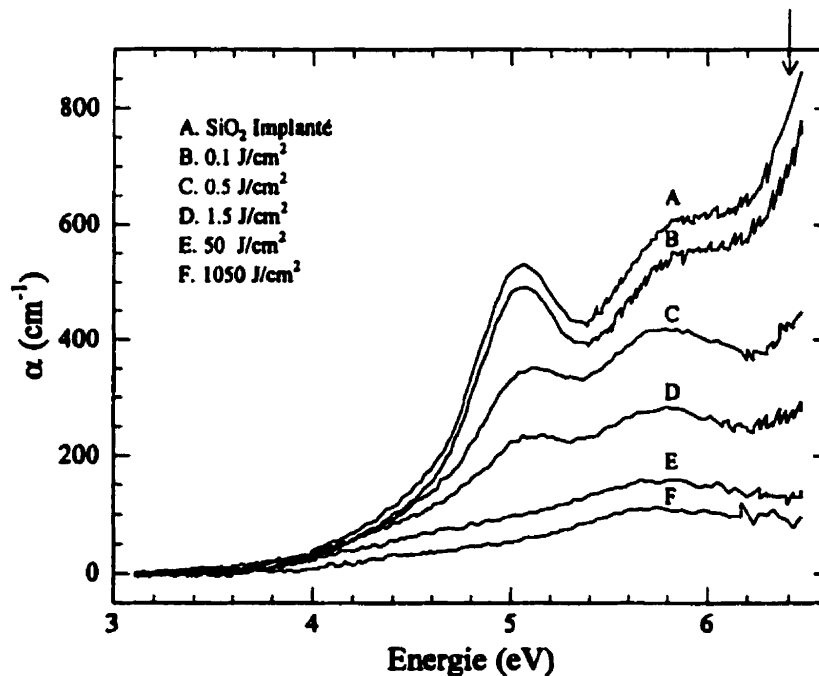


fig. 5.2. Spectres d'absorption dans l'ultraviolet d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $1 \times 10^{14} \text{ Si/cm}^2$ (5 MeV) et soumis à des impulsions de 100 mJ/cm^2 de laser ArF (6.4 eV). Les densités d'énergie cumulatives incidentes sont indiquées dans la légende. La flèche indique l'énergie de photons incidents.

Pour les deux longueurs d'onde utilisées, le coefficient d'absorption diminue en fonction de la quantité d'énergie lumineuse envoyée par impulsion de 100mJ/cm^2 : dans la suite de ce texte, cette diminution d'intensité des bandes d'absorption sera également appelée blanchissage. Cette diminution est monotone, ce qui indique que chaque population de centres colorés présents dans cette gamme spectrale diminue. Aucune population optiquement active ne croît, contrairement à ce qui est observé, par exemple, dans la silice dopée au germanium exposée au rayonnement KrF ou ArF.

Cependant, l'évolution de ces spectres d'absorption diffère selon la longueur d'onde d'exposition. La comparaison des spectres d'absorption obtenus après une même illumination de 50J/cm^2 par le laser KrF (courbe B, figure 5.1.) et par le laser ArF (courbe E, figure 5.2.) montre que le laser ArF réduit l'absorption optique avec plus d'efficacité que le laser KrF. Par ailleurs, l'encadré de la figure 5.1 montre que quelques impulsions de laser KrF seulement suffisent à blanchir complètement la bande $B_2\alpha$ centrée autour de 5.0eV . Après une exposition de vingt cinq impulsions de 100mJ/cm^2 de laser KrF, la bande $B_2\alpha$ est blanchie alors que le reste du spectre d'absorption est pratiquement resté inchangé. Cette diminution rapide de l'intensité de la bande $B_2\alpha$ est probablement liée à un phénomène résonnant étant donné la coïncidence entre la longueur d'onde du laser KrF et le centre de la bande $B_2\alpha$. Notons que ce blanchissage préférentiel de la bande $B_2\alpha$ n'est pas observé par Hosono *et al.*¹⁴ au cours de l'exposition à un rayonnement à 5.0eV d'échantillons de silice pure implantés avec $3 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$ à 160keV : l'ensemble du spectre d'absorption dans l'ultraviolet diminue au cours de l'exposition lumineuse. Cependant, ces auteurs utilisent une lampe de Hg/Xe qui, combinée avec un filtre passe bande à 5.0eV , développe une puissance de

8mW/cm^2 , alors que notre laser KrF délivre des impulsions lumineuses dont la puissance crête est de l'ordre de 5MW/cm^2 .

Afin d'extraire des informations quantitatives de ces mesures d'absorption, nous avons réalisé un lissage de chaque spectre en utilisant quatre gaussiennes qui correspondent aux bandes, D_0 (4.8eV), $B_2\alpha$ (5.02eV), E'_1 (5.85eV) et D (7.1eV) (les largeurs de ces gaussiennes sont reprises dans le tableau 4.2 du chapitre précédent). La gamme spectrale considérée dans ces mesures ne permet pas d'étudier le comportement de la bande E située à 7.6eV dans l'ultraviolet du vide. De plus, seule la partie de la bande D à faible énergie est observable, ce qui a pour conséquence que l'incertitude sur la détermination de l'intensité de la bande D est de l'ordre de 50% au minimum. Les figures 5.3 et 5.4 présentent l'évolution des intensités des quatre bandes d'absorption en fonction de l'énergie lumineuse incidente délivrée par les lasers KrF et ArF respectivement. Les énergies incidentes nécessaires pour diminuer l'intensité de chaque bande d'un facteur e^{-1} sont données dans la légende des figures 5.3 et 5.4. La comparaison des deux figures montre clairement que le blanchissage des trois bandes D_0 , E'_1 et D est plus efficace avec le laser ArF qu'avec le laser KrF. Quelques dizaines d'impulsions de 100mJ/cm^2 de laser ArF suffisent pour diminuer l'intensité des bandes D_0 , E'_1 et D de 65% alors que ce même résultat nécessite environ 200 J/cm^2 (deux mille impulsions) d'exposition au laser KrF.

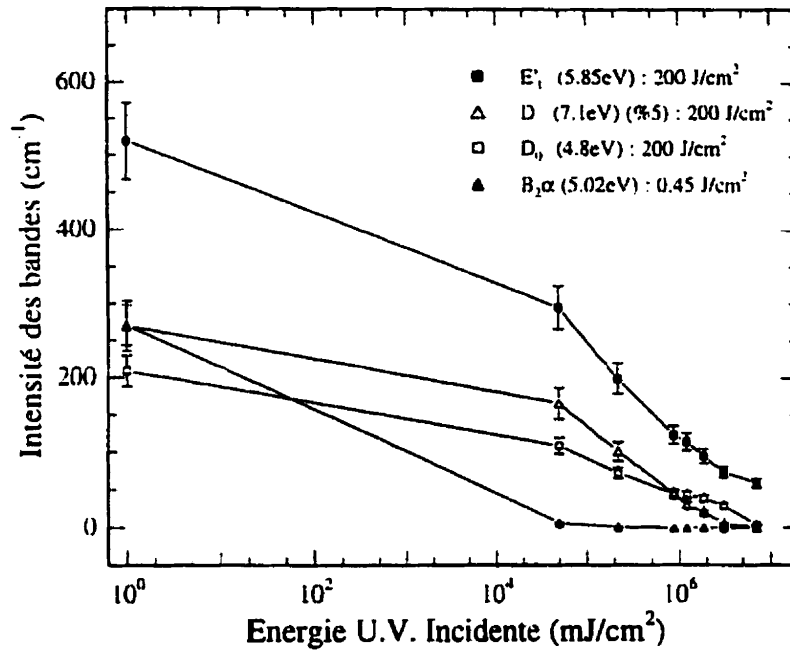


fig. 5.3. Intensité des bandes d'absorption D_0 , E'_1 et D en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser KrF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 5.0eV). La densité d'énergie nécessaire à la diminution d'un facteur $1/e$ de l'intensité est donnée dans la légende pour chaque bande.

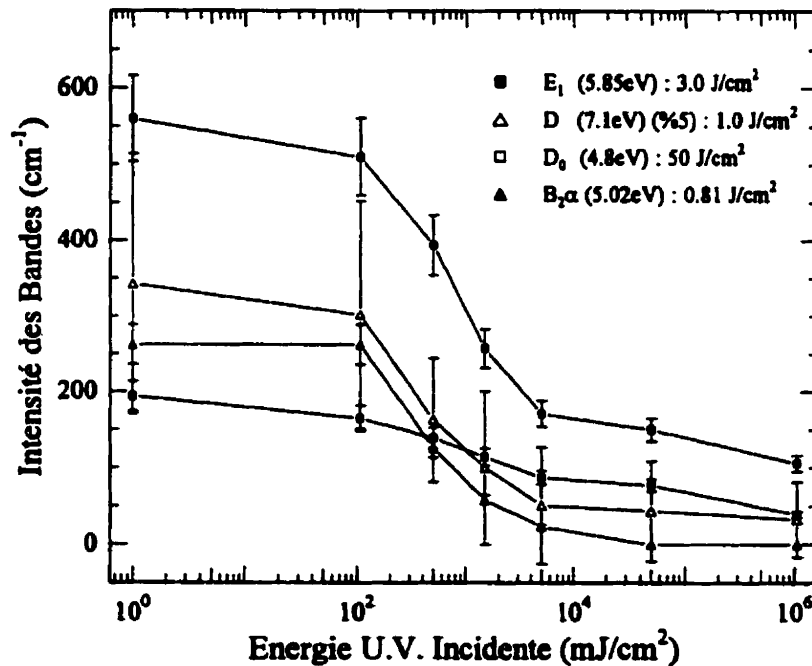


fig. 5.4. Intensité des bandes d'absorption D_0 , $B_2\alpha$, E'_1 et D en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV). La densité d'énergie nécessaire à la diminution d'un facteur $1/e$ de l'intensité est donnée dans la légende pour chaque bande.

Le caractère résonnant du blanchissage de la bande $B_2\alpha$ par le laser KrF est également mis en évidence par notre opération de lissage : seulement 450mJ/cm^2 sont nécessaires pour diminuer l'intensité de bande $B_2\alpha$ d'un facteur e^{-1} contre 810mJ/cm^2 lors de l'exposition au laser ArF. Dans le cas de l'exposition au laser ArF, les bandes $B_2\alpha$ et D voient leur intensité diminuer de e^{-1} après la même exposition d'environ 1J/cm^2 .

Antonini *et al.*¹⁵ observent également une relation entre les bandes $B_2\alpha$ et D et mesurent une croissance conjointe de ces deux bandes avec la dose implantée d'ions lourds, de protons et d'électrons. Cependant, le blanchissage rapide par exposition au laser KrF de la bande $B_2\alpha$ comparé au blanchissage du reste du spectre élimine l'hypothèse selon laquelle la bande $B_2\alpha$ et la bande D proviennent de transition optique entre différents niveaux de lacune d'oxygène de type ODC(II).

Le changement d'indice effectif du mode TE_0 produit par rayonnements KrF et ArF est mesuré à 589nm et présenté aux figures 5.5 et 5.6 respectivement. La première caractéristique notable est que, comme pour la photosensibilité de type IIa¹⁶, l'indice effectif de la silice implantée diminue avec l'exposition lumineuse alors que tous les autres matériaux photosensibles voient leur indice augmenter dans les mêmes conditions d'exposition. Sous l'effet des deux types de rayonnement, l'amplitude du changement d'indice est de l'ordre de 10^{-3} . Cependant, l'efficacité de ce changement d'indice est bien supérieure sous exposition ArF que sous exposition KrF. Ce résultat est similaire au résultat obtenu avec nos mesures d'absorption optique et, par conséquent, indiquerait que le changement d'indice est relié à la variation d'absorption associée aux centres

colorés produits par implantation. En lissant les mesures d'indice effectif avec une fonction exponentielle, on obtient l'énergie lumineuse nécessaire pour diminuer l'indice effectif d'un facteur e^{-1} . Dans le cas de l'exposition KrF, cette énergie est de l'ordre de $1000\text{J}/\text{cm}^2$ alors que seulement $3\text{J}/\text{cm}^2$ sont nécessaires dans le cas de l'exposition au laser ArF. Ces mesures d'indice effectif sont comparées au changement d'indice de réfraction associé au blanchissage des quatre bandes D_0 , $B_2\alpha$, E'_1 et D , changement calculé par une analyse de Kramers-Kronig. Cette analyse indique que la diminution de l'absorption entre 3.1eV et 6.5eV n'est pas suffisante pour expliquer les variations d'indice produites dans le cas de l'exposition avec les lasers KrF et ArF. L'indice effectif calculé par l'analyse Kramers-Kronig ne constitue que 20 à 30% de l'indice effectif mesuré.

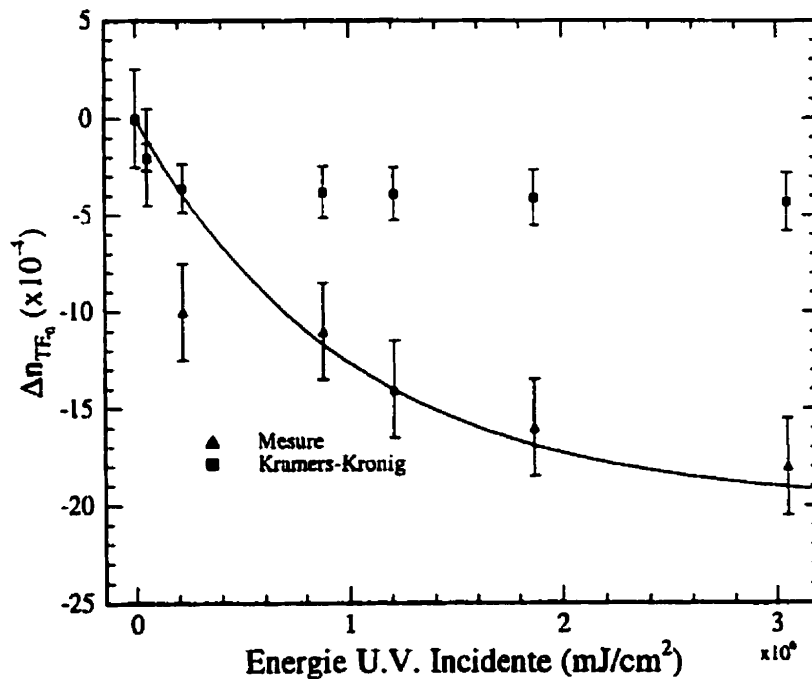


fig. 5.5. Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser KrF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 5.0eV).

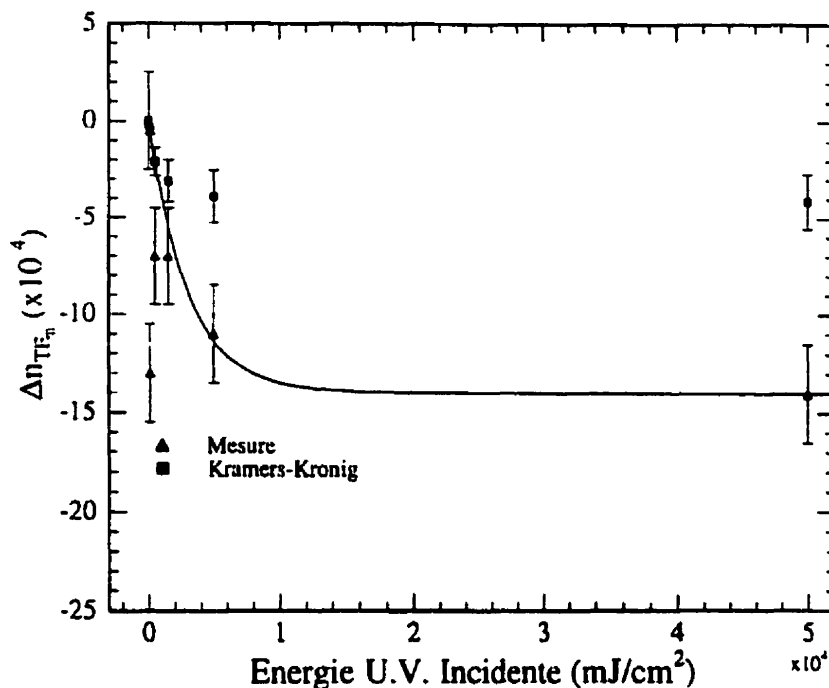


fig. 5.6. Variation de l'indice effectif du mode TE₀ à 589nm en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF (100mJ/cm²/impulsion à 6.4eV).

5.2.2. Variation de l'indice de réfraction de la silice implantée par illumination au laser ArF : Contribution des centres colorés dans l'ultraviolet du vide

Les mesures de spectrophotométrie présentées dans la section précédente indiquent que l'absorption optique augmente au-delà de 6.5eV (190nm). Grâce à notre spectrophotomètre muni d'une enceinte à vide, nous avons étendu notre gamme spectrale de mesure à l'ultraviolet du vide jusqu'à 8.1eV, dans le but de relier les variations de l'indice effectif aux variations de l'absorption au-delà de 6.5eV. La figure 5.7. présente le coefficient d'absorption d'un échantillon de silice implanté avec 3×10^{15} Si/cm² et exposé à un nombre croissant d'impulsions de 100mJ/cm² de laser ArF. La fréquence de répétition des impulsions a été gardée à une ou deux impulsions par

seconde pour éviter un échauffement significatif de nos échantillons au cours de l'exposition lumineuse (voir sections 5.2.4 et 5.2.5). Sur cette figure, on distingue clairement trois bandes : $B_2\alpha$ (5.02eV), E'_1 (5.85eV) et E (7.6eV). L'absorption en dessous de 5eV est bien reproduite par une quatrième bande, la bande D_0 (4.8eV). Une cinquième bande d'absorption est mise en évidence par l'épaulement des spectres différentiels autour de 7 eV (encadré, figure 5.7). Le candidat le plus plausible pour expliquer l'absorption dans cette région spectrale est la bande D observée initialement par Antonini *et al.*¹⁵ dans la silice bombardée avec des ions lourds (Ni ; 46MeV), des protons et des électrons.

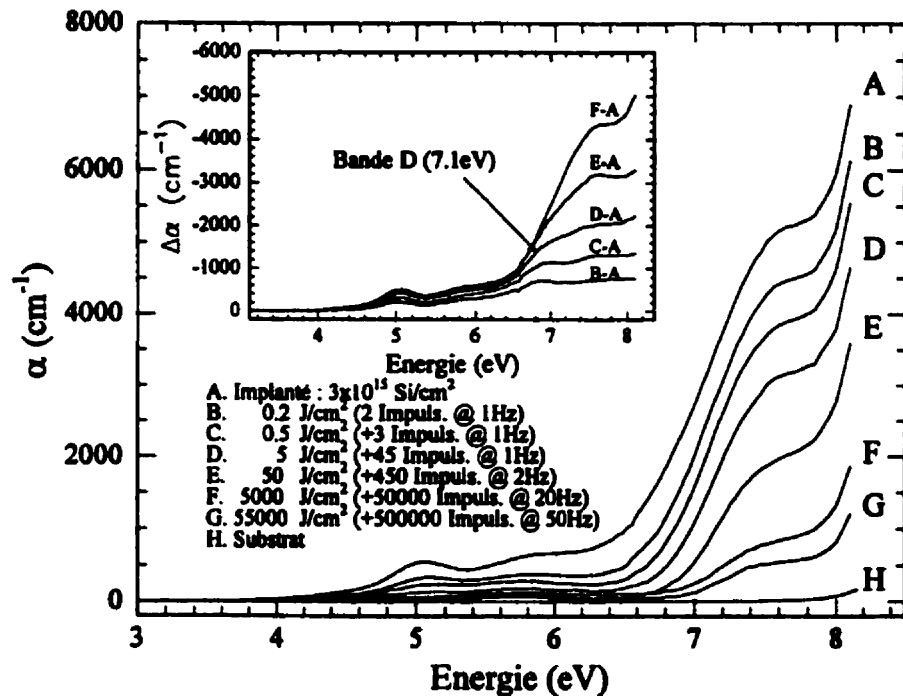


fig. 5.7. Spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec $3 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$ (5MeV) et soumis à des impulsions de 100 mJ/cm^2 de laser ArF (6.4eV). Les densités d'énergie cumulatives incidentes sont indiquées dans la légende. L'encadré présente les spectres obtenus en soustrayant le spectre de l'échantillon implanté des spectres d'échantillons blanchis par le laser ArF.

Il n'est évidemment pas exclu que d'autres bandes soient présentes dans le voisinage de 7eV. Le spectre intitulé B-A dans l'encadré de la figure 5.7 montre d'ailleurs un pic faible mais observable centré à 6.9eV. Il est cependant très difficile d'observer ces bandes étant donné l'intense bande E (7.6eV). Au-delà de 8eV, l'absorption pourrait être associée à un centre coloré dont la bande d'absorption aurait son centre situé au-delà de 8.2eV. Il est cependant difficile de mesurer l'absorption optique au-delà de 8.2eV étant donné la proximité du seuil d'absorption de la silice, situé autour de 9eV.

Le blanchissage du spectre d'absorption dans l'ultraviolet du vide est décrit par une diminution monotone sous exposition au laser ArF ; les populations de défauts optiquement actifs semblent toutes décroître sous l'effet du rayonnement laser. Le blanchissage de l'absorption dans l'ultraviolet du vide se distingue cependant du blanchissage dans l'ultraviolet car nous pouvons mesurer l'absorption optique de part et d'autre de l'énergie des photons du laser ArF, soit 6.4eV. Après 500 impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, l'absorption en dessous de 6.4eV, l'énergie des photons incidents, est presque complètement blanchie alors que, au-dessus de 6.4eV, la bande E et la queue d'absorption à haute énergie sont encore clairement observables. À 6.4eV, un minimum local apparaît à mesure que le nombre d'impulsions incidentes augmente.

Malgré que le coefficient d'absorption à 6.4eV soit de l'ordre de quelques cm^{-1} (une fraction de pour-cent de l'intensité incidente est absorbée par la couche implantée), l'intensité de la bande E continue à diminuer à mesure que l'exposition au laser ArF se poursuit. Parallèlement, la queue d'absorption à haute énergie est atténuée au cours de l'exposition lumineuse. Ces mesures au-delà de 6.4eV suggèrent que le blanchissage de

la bande E et la diminution de la queue à haute énergie font intervenir une transition à deux photons.

En utilisant la procédure de lissage décrite dans le paragraphe 4.3.3., on obtient l'évolution de chaque bande d'absorption en fonction de l'énergie lumineuse incidente (figure 5.8). Les trois bandes d'absorption dont le centre est inférieur à 6.4eV, l'énergie des photons incidents, voient leur intensité diminuer de façon semblable. Bien que située au-delà de 6.4eV, la bande D (7.1eV) décroît de la même façon que les trois bandes situées dans l'ultraviolet. Ce comportement s'explique par le fait que la bande D possède une largeur à mi-hauteur (FWHM=0.8eV) proche de la différence entre l'énergie des photons incidents et le centre de la bande D.

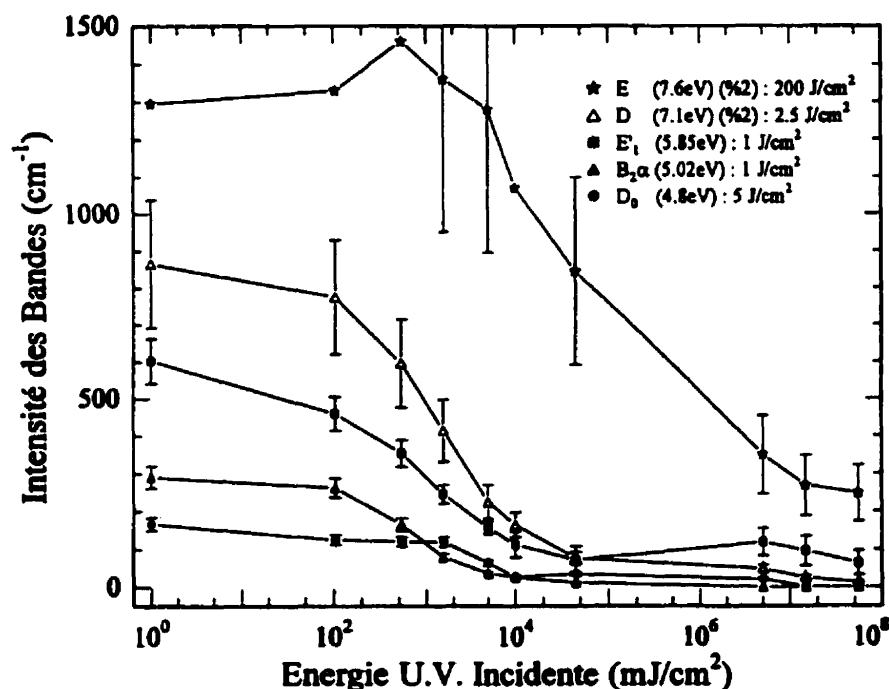


fig. 5.8. Intensité des bandes d'absorption D_0 , $B_{2\alpha}$, E' , D et E en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV). La densité d'énergie nécessaire à la diminution d'un facteur 1/e de l'intensité est indiquée dans la légende pour chaque bande.

Les énergies incidentes nécessaires pour diminuer l'intensité de chaque bande d'un facteur e^{-1} sont indiquées dans la légende de cette figure. L'efficacité de blanchissage des bandes D_0 (4.8eV), $B_2\alpha$ (5.02eV), E'_1 (5.85eV) et D (7.1eV) est de l'ordre de quelques J/cm^2 . La valeur à e^{-1} de la bande D est plus fiable dans ce cas que dans le cas où seul l'absorption ultraviolette était mesurée étant donné que seul une partie de la bande D était visible dans ce cas (fig. 5.2). Cette détermination plus précise de la valeur à e^{-1} de la bande D entraîne la modification de la valeur à e^{-1} de la bande E'_1 . Nous n'arrivons cependant pas à expliquer pourquoi la valeur à e^{-1} de la bande D_0 diffère tant entre les mesures prises uniquement dans l'ultraviolet (fig. 5.2) et dans l'ultraviolet du vide (fig. 5.7). Par ailleurs, nous n'observons pas la diminution conjointe des bandes D et $B_2\alpha$ contrairement à Antonini *et al*¹⁵, ce qui indique que ces deux centres ne sont pas dus aux mêmes types de lacunes ODC(II). Cependant, ce résultat ne peut constituer une preuve convaincante quant à l'existence d'une relation entre ces deux bandes d'absorption ; la réserve reste de rigueur car il est possible que d'autres bandes d'absorption soient présentes entre 6.5eV et 7eV et que, par conséquent, un lissage avec un ou deux pics supplémentaires dans cette région spectrale change la relation entre l'intensité des bandes $B_2\alpha$ et D.

De son côté, la bande E centrée à 7.6eV, soit 1.2eV au-dessus de l'énergie des photons incidents, nécessite quelques centaines de J/cm^2 pour voir son intensité diminuer de façon significative. Ceci se traduit par une efficacité de blanchissage de deux ordres de grandeur plus faible que les quatre autres bandes d'absorption observées et pourrait être dû au fait que le blanchissage de la bande E nécessite une transition

impliquant plusieurs photons. Par ailleurs, le lissage des spectres confirme clairement que les bandes $B_{2\alpha}$ (5.02eV) et E (7.6eV) ne suivent pas la même évolution au cours de l'exposition au laser ArF. Ces deux bandes ne peuvent donc être associées au même type de défaut, contrairement à l'hypothèse de Tohmon *et al*¹⁷. Par contre, ce résultat est en accord avec le modèle proposé par Imai *et al.*¹⁸, selon lequel les bandes $B_{2\alpha}$ et E sont associées à deux sites différents contenant des lacunes d'oxygène non relaxées ODC(II) et relaxées ODC (I), respectivement.

Comme dans la section 5.2.1, le changement d'indice effectif du mode TE_0 a été mesuré avec notre réfractomètre en fonction de l'énergie cumulative délivrée sous forme d'impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ de laser ArF (figure 5.9). L'encadré de la figure 5.9 montre la variation de l'indice de réfraction obtenue après une exposition à un grand nombre d'impulsions : le changement d'indice maximum est de l'ordre de 4×10^{-3} après 5×10^5 impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$. En appliquant la relation de Kramers-Kronig aux cinq pics gaussiens décrits ci-dessus ainsi qu'à la fonction exponentielle tronquée représentant la queue d'absorption jusqu'à 8.1eV, nous constatons que les variations d'indice de réfraction calculées à partir de nos mesures d'absorption sont quantitativement en accord avec nos mesures jusqu'à $50\text{J}/\text{cm}^2$ d'énergie lumineuse incidente soit, 500 impulsions de laser ArF de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ (figure 5.9).

Pour une exposition de 500 impulsions de laser ArF, l'analyse de Kramers-Kronig indique également que 70% de la variation d'indice provient du blanchissage de l'absorption dans l'ultraviolet du vide. Les deux contributions principales au changement d'indice sont la bande D (~30%) et la queue d'absorption à haute

énergie (~30%) ; la contribution de la bande E est de l'ordre de 10%. La contribution des trois bandes dans l'ultraviolet représente 30% de la variation d'indice : D_0 (7%), $B_2\alpha$ (4%) et E'_1 (18%).

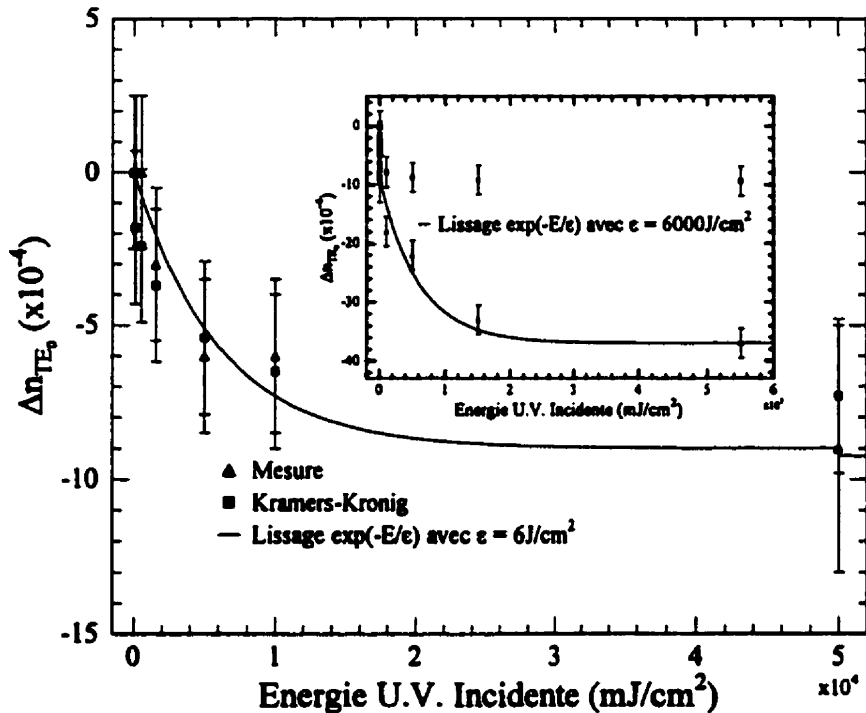


fig. 5.9. Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF ($100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ à 6.4eV). L'encadré présente la variation de l'indice effectif du mode TE_0 pour une exposition supérieure à $50\text{J}/\text{cm}^2$ d'énergie lumineuse cumulative incidente.

Au-delà de 500 impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ($50\text{J}/\text{cm}^2$), l'analyse de Kramers-Kronig réalisée entre 3eV et 8.1eV ne prédit plus qu'une variation d'indice de 2×10^{-4} alors que l'indice mesuré diminue de 28×10^{-4} , passant de 9×10^{-4} à 37×10^{-4} après 5×10^5 impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ (voir encadré, figure 5.9). Les variations de l'absorption optique entre 3eV et 8.1eV pour des énergies cumulatives lumineuses supérieures à $50\text{J}/\text{cm}^2$ ne suffisent plus à expliquer quantitativement les variations mesurées de l'indice effectif du mode TE_0 . L'analyse de Kramers-Kronig ne peut plus décrire

l'augmentation d'indice pour des doses cumulatives élevées d'énergie lumineuse car l'intensité de toute les bandes, à l'exception de la bande E, a fortement diminué après une exposition de $50\text{J}/\text{cm}^2$ dans la gamme spectrale considérée, comme le montrent les figures 5.7. et 5.8. Deux fonctions exponentielles ont été utilisées pour décrire l'évolution de l'indice de réfraction produite par la laser ArF. La première fonction exponentielle décrit la diminution de l'indice effectif du mode TE_0 jusqu'à -10×10^{-4} pour une énergie ultraviolette incidente allant jusqu'à $50\text{J}/\text{cm}^2$. La seconde fonction exponentielle décrit la diminution de l'indice effectif du mode TE_0 entre -10×10^{-4} et -37×10^{-4} pour une énergie ultraviolette incidente allant de $50\text{J}/\text{cm}^2$ jusqu'à $50\text{kJ}/\text{cm}^2$.

Le lissage de nos mesures d'indice à l'aide de ces deux exponentielles nous permet de déterminer que la variation d'indice obtenue au-delà de $50\text{J}/\text{cm}^2$ nécessite un bien plus grand nombre d'impulsions que dans la situation où la variation d'indice est quantitativement décrite par l'analyse de Kramers-Kronig. L'énergie nécessaire pour diminuer l'indice de réfraction d'un facteur e^{-1} est de l'ordre de $6\text{J}/\text{cm}^2$ jusqu'à $50\text{J}/\text{cm}^2$, alors qu'il est trois ordres de grandeur plus élevé au-delà de $50\text{J}/\text{cm}^2$.

Une première indication permettant d'expliquer les fortes variations d'indice après une exposition de $50\text{kJ}/\text{cm}^2$ d'énergie lumineuse cumulative est fournie par la mesure de la hauteur de marche entre la région implantée et la région non implantée de notre échantillon (figure 5.10). La hauteur de marche diminue faiblement, quoique de manière significative, pour des énergies cumulatives entre $50\text{J}/\text{cm}^2$ et $50\text{kJ}/\text{cm}^2$.

Cette diminution de hauteur de marche indique une relaxation de la couche implantée sous l'effet d'une illumination prolongée au laser ArF. Après $50\text{kJ}/\text{cm}^2$

d'énergie ultraviolette incidente, la hauteur de marche a diminué de 20nm. En supposant que la relaxation de la couche implantée se fait principalement selon la direction des ions implanté, le volume recouvert représente 14% de la diminution totale de volume due à l'implantation (hauteur de marche après implantation = 140nm), soit une diminution de densité de 14% également. Le recouvrement de l'indice de réfraction est de 3×10^{-3} , soit 20% de la variation d'indice produite par implantation.

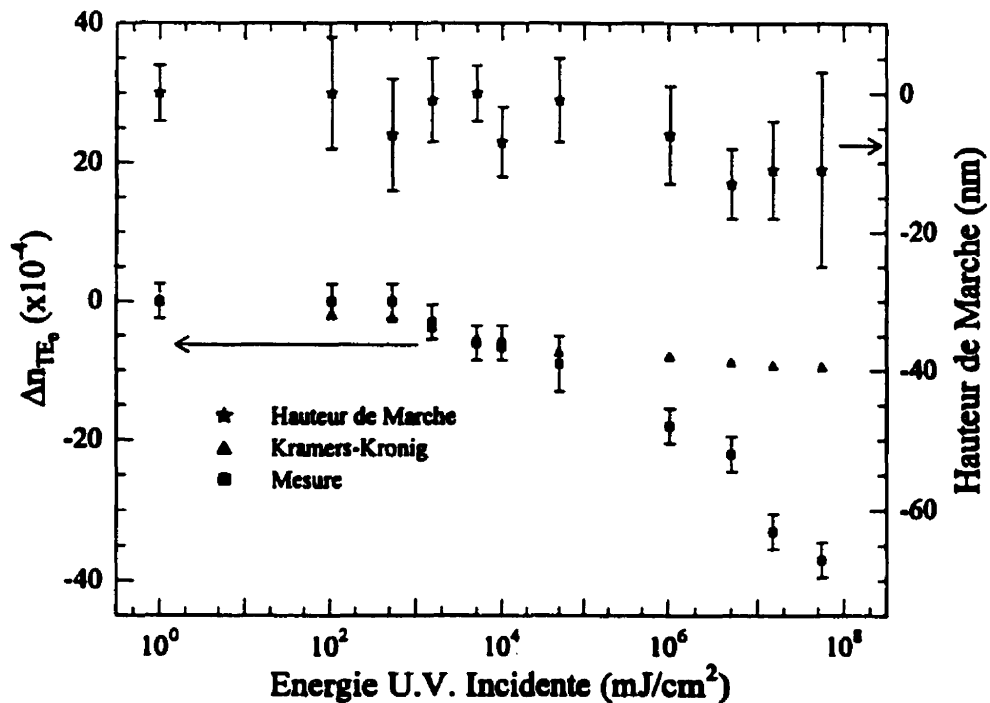


fig. 5.10. Variation de l'indice effectif du mode TE₀ à 589nm et hauteur la marche en fonction de la densité d'énergie lumineuse cumulative incidente délivrée par le laser ArF (100mJ/cm²/impulsion à 6.4eV).

La diminution de densité est donc du même ordre de grandeur que la diminution de l'indice de réfraction. Les photons incidents de 6.4eV pourraient exciter des électrons de liaisons et briser des liens chimiques permettant une réorganisation de la structure dans la couche implantée dans lequel un état de stress est produit par implantation. L'absorption optique étant de l'ordre de quelques cm⁻¹ à 6.4eV dans cette gamme

d'énergie lumineuse cumulative, et la valeur du gap de la silice étant de l'ordre de 9eV, l'excitation des électrons de liaisons implique une transition à plusieurs photons. On sait bien par ailleurs que la silice pure se densifie sous l'effet de radiations ultraviolettes^{19,20}. Récemment, Shenker *et al.*²¹ ont montré que l'augmentation de densité du Suprasil 2 soumis aux rayonnements d'un laser ArF (193nm) était proportionnelle au carré de l'intensité des impulsions lumineuses. La relaxation structurelle que nous observons lors de nos expositions prolongées pourrait également être le résultat d'une transition à deux photons, quoique dans notre cas, l'illumination par laser ArF produit une diminution de densité. Cette diminution de densité plutôt qu'une augmentation de densité observée habituellement peut s'expliquer par le fait qu'avant d'être soumis à la lumière ultraviolette, nos échantillons subissent une densification importante suite à l'implantation ionique.

Les variations d'indice de réfraction sont donc le résultat de deux contributions. La première contribution à la diminution de l'indice est caractérisée par une variation rapide en fonction du nombre d'impulsions de laser ArF incidentes et est de l'ordre de 1×10^{-3} après 50 J/cm^2 d'énergie lumineuse. L'analyse de Kramers-Kronig réalisée à partir de nos mesures d'absorption entre 3.1eV et 8.1eV indique que cette variation rapide est due à la diminution des populations de centres colorés présents dans cette gamme spectrale, ainsi qu'à la diminution de la queue d'absorption à haute énergie. La seconde contribution nécessite un investissement mille fois plus élevé d'énergie lumineuse mais fournit une variation d'indice de 3×10^{-3} , soit le triple de la contribution due aux centres colorés. L'énergie lumineuse délivrée par le laser ArF produisant cette variation de 3×10^{-3} est de l'ordre de 50 kJ/cm^2 .

5.2.3. Photosensibilité en fonction de la dose d'ions implantés

L'implantation de silicium dans la silice révèle un comportement différent de la silice en fonction de la dose implantée quant à la production de défauts optiquement actifs de 3.0eV à 8.2eV et à la densification de la matrice de silice. En effet, la production de ces défauts cesse de croître autour de 3×10^{13} Si/cm², alors que la densification s'accroît jusqu'à 3×10^{14} Si/cm² (voir section 4.3.2). À partir de ce fait expérimental, il nous semble intéressant d'étudier la photosensibilité de la silice implantée en fonction du nombre d'ions de silicium implantés. Pour ce faire, on a mesuré la variation de l'indice effectif du mode TE₀ en fonction de la dose implantée à différentes étapes de l'exposition lumineuse (voir figure 5.11.). Pour une même quantité d'impulsions de laser ArF délivrée, la variation de l'indice effectif augmente en valeur absolue de façon monotone avec la dose implantée avant d'atteindre une valeur maximum. En particulier, la variation rapide de l'indice effectif associée au blanchissage des bandes d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide obtenue après 50J/cm² (500 impulsions de 100mJ/cm²) d'exposition ArF atteint son maximum autour de 6×10^{13} Si/cm².

Cette dose est proche de 3×10^{13} Si/cm², la dose à laquelle le nombre de défauts optiquement actifs produits par ionisations et par processus collisionnels atteint son maximum. Ce résultat confirme que la variation rapide de l'indice effectif est liée au blanchissage des bandes d'absorption associées aux défauts produits par implantation ionique. D'autre part, lors d'exposition lumineuse impliquant un nombre d'impulsions de l'ordre de 10^5 , la variation d'indice effectif atteint son maximum autour de

$3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$, comme le suggèrent les courbes obtenues par lissage de nos données avec une fonction exponentielle.

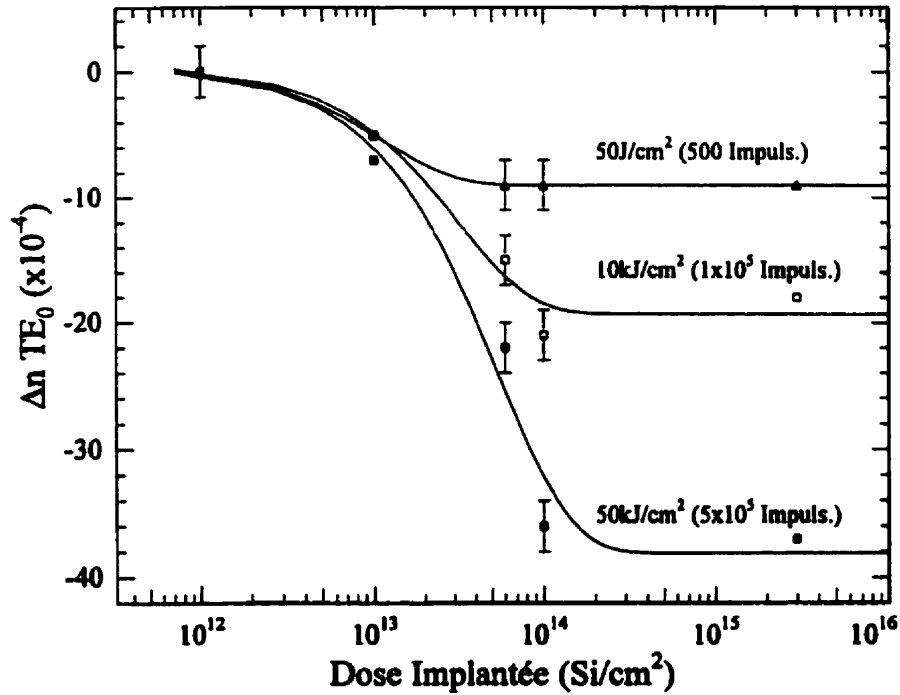


fig. 5.11. Variation de l'indice effectif du mode TE₀ à 589nm en fonction de la dose d'ions de silicium implantés à 5MeV pour différentes valeurs de la densité d'énergie cumulative lumineuse délivrée par le laser ArF (100mJ/cm²/impulsion à 6.4eV).

C'est également après $3 \times 10^{14} \text{Si/cm}^2$ que la densification de la silice cesse d'augmenter. La similitude des doses auxquelles la variation d'indice effectif et la densification de la silice par implantation atteignent leur maxima nous amène à l'idée que la photosensibilité de la silice implantée est liée à un réarrangement structural de la matrice densifiée lorsqu'une exposition prolongée au laser ArF (10^5 impulsions de 100mJ/cm^2) est utilisée pour produire un changement d'indice. Ce résultat est en accord avec les mesures obtenues par profilométrie de surface et pour lesquelles nous observons une diminution faible mais mesurable de la hauteur de marche entre la zone non

implantée et la zone implantée soumise à un grand nombre d'impulsions de laser ArF (voir section 5.2.2).

5.3. Élévation de température produite par exposition au laser ArF

Dans ce paragraphe, nous présenterons le résultat d'une simulation numérique qui vise à estimer l'augmentation de température produite dans la silice implantée par une seule impulsion de laser ArF. Le but de ce calcul est de vérifier si la diminution des bandes d'absorption après illumination par le laser ArF peut être attribuée à un processus de recuit de la couche implantée. Pour ce faire, nous avons résolu l'équation de diffusion standard :

$$\nabla^2 T(x,y,z,t) = D \frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} \quad \text{avec } D = \frac{\rho C}{K} \quad (5.6)$$

où $T(x,y,z,t)$ est la température à un point (x,y,z) donné à l'instant t et D le coefficient de diffusion thermique de la silice. Les quantités ρ , C et K sont respectivement la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique de la silice. Le temps τ , nécessaire pour que la variation de température se propage à travers l'épaisseur λ de nos échantillons est donné par²² :

$$\tau = 4 \frac{\lambda^2}{D} \quad (5.7)$$

L'épaisseur minimale de nos échantillons étant de $100\mu\text{m}$, le temps de parcours τ est de l'ordre de 12ms . La résolution de (5.6) sur une durée inférieure à 12ms permet de considérer nos échantillons comme un milieu semi-infini à une dimension délimité par la

face implantée de nos échantillons. Dans ces conditions, l'équation de diffusion (5.6) se ramène à l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = D \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad (5.8)$$

Pour résoudre (5.8), nous avons imposé que le flux de chaleur à la surface de l'échantillon soit nul, c'est à dire :

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = 0 \quad |_{x=0} \quad (5.9)$$

Le profil initial de température utilisé est le profil produit juste après que le substrat de silice ait été exposé à une impulsion lumineuse de 20ns de laser ArF. Ce profil est donné par²³ :

$$T(x,t = 20\text{ns}) = \frac{(1-R)I_0}{K\alpha} f(x,t = 20\text{ns}) + T_0 \quad (5.10)$$

où R est la réflectivité sous incidence normale de la silice à 6.4eV ; I_0 est l'intensité moyenne incidente de l'impulsion laser ; α est le coefficient d'absorption linéaire de la silice à 6.4eV ; T_0 est la température de la silice avant exposition. Dans nos conditions expérimentales, le coefficient d'absorption lié à l'absorption à deux photons dans la silice est de l'ordre de $2 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$. L'absorption linéaire étant de l'ordre de 1000cm^{-1} à 6.4eV, nous négligerons l'absorption due aux effets non linéaires. La fonction $f(x,t)$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
f(x, t) = & 2\alpha(Dt)^{\frac{1}{2}} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right) - \exp(-\alpha x) \\
& + \frac{1}{2} \exp(D\alpha^2 t + \alpha x) \operatorname{erfc}\left[\alpha(Dt)^{\frac{1}{2}} + \frac{x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right] \\
& + \frac{1}{2} \exp(D\alpha^2 t - \alpha x) \operatorname{erfc}\left[\alpha(Dt)^{\frac{1}{2}} - \frac{x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right]
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Les deux fonctions erreur complémentaires ierfc et erfc sont définies par :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \tag{5.12}$$

et

$$\operatorname{ierfc}(x) = \int_x^{\infty} \operatorname{erfc}(\xi) d\xi \tag{5.13}$$

Pour calculer le profil initial de température, on considère une couche de silice implantée de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur avec un coefficient d'absorption de l'ordre de 1000cm^{-1} à 6.4eV . Cette valeur est la valeur maximale du coefficient d'absorption mesuré dans tous nos échantillons implantés ; nous espérons par conséquent calculer une augmentation de température surestimée. La densité de la couche implantée vaut $2.266 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, soit 3% de plus que la densité de la silice non implantée. Cette couche implantée repose sur un substrat de silice vierge dont le coefficient d'absorption mesuré à 6.4eV est de l'ordre du cm^{-1} , ce qui est proche de la valeur minimum détectable par notre dispositif de mesure. Précisément, la valeur de l'absorption à 6.4eV fournie par le fabricant (Heraeus Amersil) est de 0.1cm^{-1} . En première approximation, la chaleur spécifique et la conductivité thermique sont considérées semblables dans la couche implantée et dans le substrat

vierge ($C = 772\text{J/kg K}$ et $K = 1.46\text{W/m K}$). On considérera enfin la réflectivité de la surface implantée comme étant proche de la valeur de la réflectivité de la surface non implantée, comme nous l'avons démontré dans la section 4.2.1. Cette approximation a un effet négligeable sur le résultat final puisque l'indice de réfraction ne change que de quelques pour-cent après implantation.

L'évolution temporelle du profil de température a été obtenue par la résolution numérique standard²² de l'équation de diffusion (5.4). La résolution spatiale de notre profil, Δx , était de 0.2mm et un incrément de temps, Δt , de 1ns fut choisi afin de satisfaire le critère de stabilité de la résolution numérique donné par la relation suivante :

$$\frac{2D \Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1 \quad (5.14)$$

La figure 5.12 présente l'évolution temporelle du profil de température jusqu'à 1ms après la fin de l'impulsion du laser ArF. Le maximum du profil initial de température est de l'ordre de 70°C et se situe à la surface de la couche implantée alors que la chaleur produite dans le substrat vierge est négligeable. Une microseconde après la fin de l'impulsion lumineuse, le profil de température a à peine varié. Au-delà de cette période, la température moyenne dans la couche implantée diminue rapidement pour atteindre 23°C après 1ms. Le taux de répétition des impulsions lumineuses étant de l'ordre de quelques Hertz, il est peu plausible que la chaleur produite par chaque impulsion n'aie pas eu le temps de se dissiper par contact avec le porte échantillon métallique avant l'impulsion suivante. De plus, nous avons vu dans la section 5.2.1. que l'absorption diminuait au fur à mesure que le nombre d'impulsions incidentes augmentait.

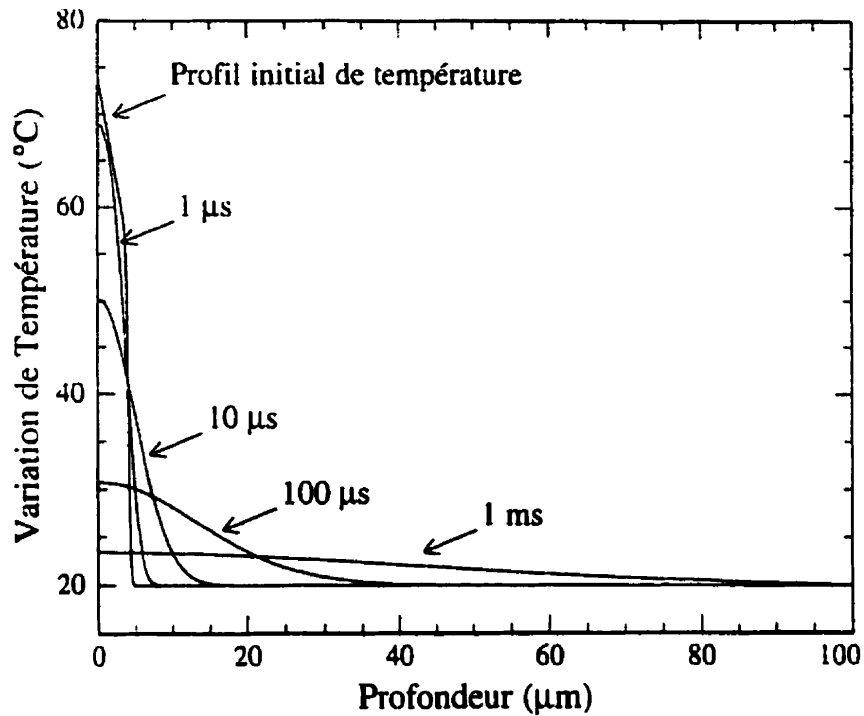


fig. 5.12. Évolution temporelle du profil longitudinal de température produit par exposition d'un substrat de silice possédant une couche implantée de $4\mu\text{m}$ de profondeur avec une impulsion de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ de laser ArF (6.4eV).

La chaleur produite dans la couche implantée diminue donc également après chaque impulsion laser. Par conséquent, l'augmentation de température de 70°C durant $1\ \mu\text{s}$ constitue une borne supérieure à la température à laquelle serait soumise la couche implantée au cours d'une exposition prolongée ; d'autant plus que ce calcul ne tient pas compte des échanges de chaleur entre la face d'entrée de l'échantillon et l'air ambiant du laboratoire à 20°C . Comme nous le verrons dans la section concernant le recuit d'échantillons implantés, une élévation de température de 70°C n'est pas suffisante pour diminuer l'absorption optique de manière significative, *a fortiori* lorsque cette élévation de température ne dure que quelques microsecondes.

5.4. Recuit de silice implantée sous atmosphère contrôlée

Il nous a paru intéressant d'étudier l'effet du recuit sur l'absorption optique, la variation d'indice et la densification de nos échantillons de silice implantés et de les comparer aux résultats obtenus par irradiation au laser ArF. L'échantillon utilisé pour cette expérience a été implanté dans les mêmes conditions que l'échantillon considéré dans le paragraphe 5.2.2., avec le même courant d'implantation et la même dose d'ions de silicium à 5 MeV soit 3×10^{15} Si/cm². Au cours du recuit, notre échantillon implanté était placé dans un tube de silice dans lequel circulait un flux continu d'argon afin d'éviter que de l'oxygène ou de l'hydrogène atmosphérique ne diffuse dans la silice implantée et n'affecte nos résultats expérimentaux. La durée de chaque recuit a été déterminée de la façon suivante : après une heure de traitement, l'absorption optique, les variations d'indice effectifs et les hauteurs de marche entre la surface implantée et la partie non vierge de notre échantillon ont été mesurées. Ensuite, notre échantillon a subi une nouvelle période de recuit d'au moins une heure. Suite à ce second traitement, les mesures optiques et les mesures de profilométrie n'ont présenté aucune différence dans la limite de précision de nos caractérisations avec les mesures obtenues après une heure de recuit.

Le coefficient d'absorption de la silice implantée avec 3×10^{15} Si/cm² (5MeV) a été mesuré entre 3.1eV et 8.1eV en fonction de la température de recuit (figure 5.13). La décroissance monotone de l'absorption optique en fonction de la température rappelle l'évolution de l'absorption produite par laser ArF, à la différence que la queue d'absorption au-delà de 8eV diminue plus fortement que la bande à 7.6eV. Cependant, les températures nécessaires à la diminution des bandes d'absorption sont largement

supérieures à 70°C, la température maximale estimée à laquelle un échantillon de silice implantée est amené après une impulsion de laser ArF.

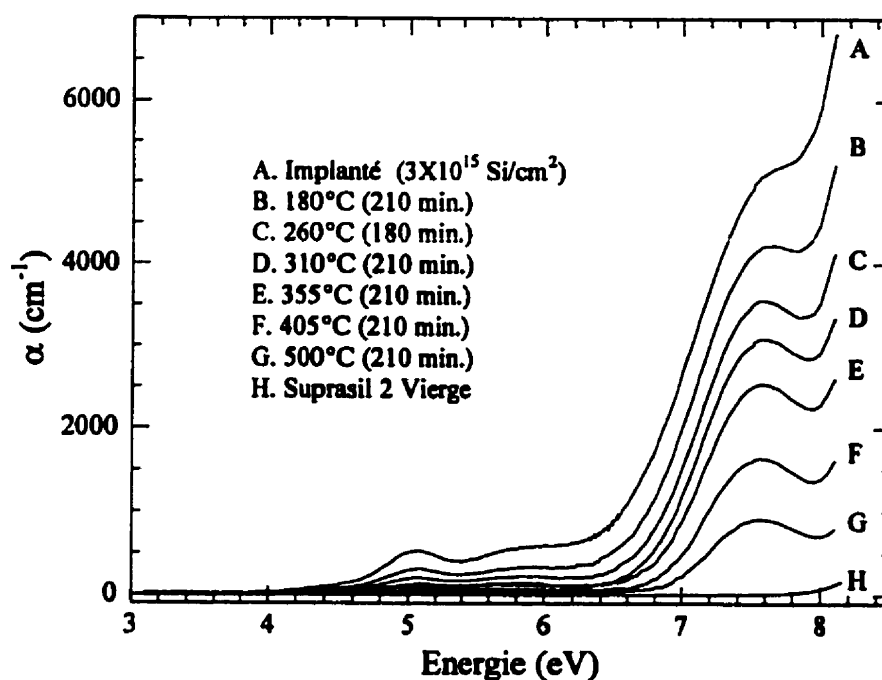


fig. 5.13. Spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide d'un échantillon de Suprasil 2 implanté avec 3×10^{15} Si/cm² (5MeV) et recuit à différentes températures sous atmosphère d'argon.

Ce résultat montre que la diminution des bandes d'absorption dans la silice implantée par illumination au laser ArF n'est pas un processus de recuit mais plutôt un processus dans lequel interviennent des transitions électroniques à un ou plusieurs photons. Par ailleurs, ces températures de recuit correspondent à des énergies inférieures à 1eV (0.7eV à 500°C), ce qui est trop faibles pour impliquer des transitions entre les niveaux de défauts et la bande de valence ou la bande de conduction. Dans ces gammes de températures, on est amené à considérer des mécanismes de diffusion d'atomes ou de molécules²⁴. L'implantation produit dans le Suprasil-2 un certain nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène interstitiels qui peuvent exister sous forme atomique ou sous

forme de groupements moléculaires de types H_2 , O_2 , OH , H_2O . L'hydrogène atomique et moléculaire (H_2) sont des candidats diffuseurs peu probables pour expliquer la diminution des bandes d'absorption dans cette gamme de température ; l'hydrogène atomique est mobile à partir de 130K alors que l'hydrogène moléculaire diffuse sur des dizaines de nanomètres à 200K en seulement quinze minutes²⁴. Par contre, les molécules contenant de l'oxygène comme O_2 ou H_2O deviennent mobiles entre 250°C et 500°C. Des mesures ESR en fonction de la température réalisées sur des échantillons de Suprasil W1 (faible concentration en groupements OH) soumis à un rayonnement γ montrent que la diminution de centres E'_γ et l'augmentation de radical peroxy peut s'expliquer par la réaction entre ces centres E'_γ et les molécules de O_2 interstitielles qui diffusent à partir de 250°C²⁵. À ce propos, nous avons constaté dans la section 2.3.4.3. que les molécules de O_2 diffusent sur une longueur de l'ordre du nanomètre pendant une minute à 250°C.

La diminution de l'indice effectif du mode TE_0 en fonction de la température a également été mesurée après chaque étape du recuit et est présentée à la figure 5.14. La variation d'indice effectif produite par recuit ne peut être expliquée par la diminution de l'absorption entre 3.1eV et 8.1eV, contrairement au résultat obtenu après exposition au rayonnement ultraviolet. Après un recuit durant trois heures et demie à 180°C, la diminution de l'indice effectif est de 10^{-3} alors que l'absorption optique n'a diminué que faiblement (voir figure 5.13). Il n'est donc pas étonnant de constater que l'analyse Kramers-Kronig est loin de reproduire les variations d'indice effectif mesurées. La diminution du nombre de défauts optiquement actifs dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide contribuent pour 10% au maximum à la variation d'indice entre 180°C et 500°C.

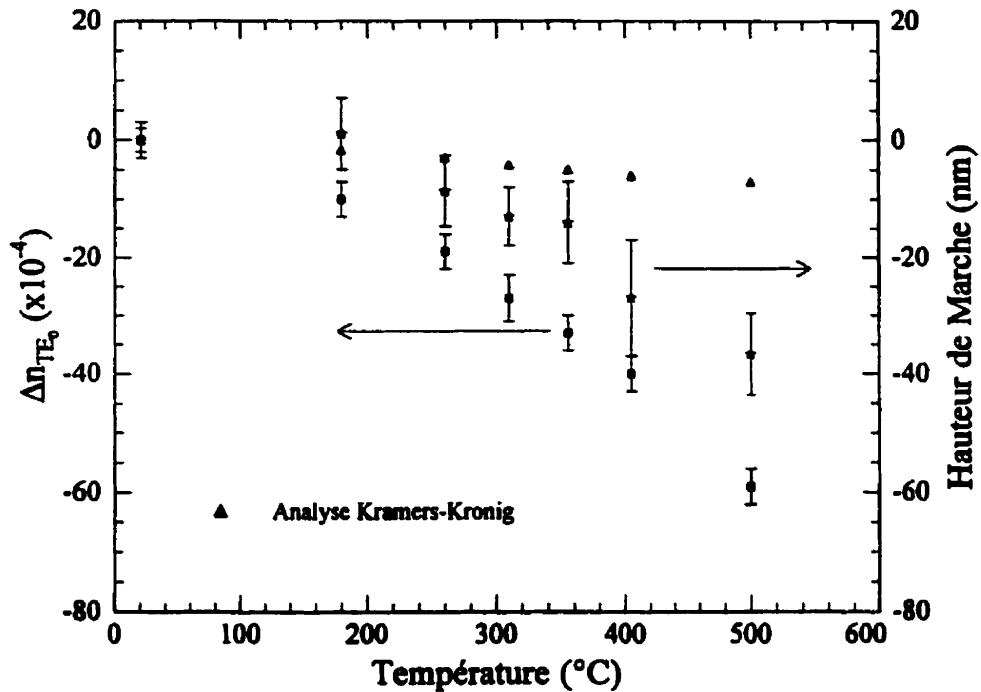


fig. 5.14. Variation de l'indice effectif du mode TE_0 à 589nm et hauteur la marche en fonction de la température de recuit sous atmosphère d'argon.

Au-delà de 500°C, on s'attend à ce que cette contribution s'amenuise encore étant donné que l'absorption est pratiquement tombée à zéro, alors que la variation d'indice ne semble pas montrer de signe de saturation. Parallèlement à la diminution de l'indice effectif, nous observons une diminution de la hauteur de marche entre la zone implantée et la zone non implantée. Ce résultat indique une relaxation structurelle considérable de la couche de silice implantée produite par l'élévation de température. À 500°C pendant trois heures et demie, la couche implantée a recouvré 30% du volume perdu suite à l'implantation. L'indice effectif recouvre 40% de la variation d'indice produite par implantation. Il est donc raisonnable de penser que la relaxation structurelle induite par le recuit est une contribution majeure à la diminution d'indice mesurée.

5.5 Récapitulation du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé un nombre de résultats expérimentaux permettant une meilleure connaissance du phénomène de photosensibilité dans la silice implantée avec des ions de haute énergie ainsi qu'une meilleure compréhension du mécanisme de photosensibilité. Nous avons ainsi montré que la variation d'indice produite dans la silice implantée par illumination ultraviolette était négative et que l'efficacité de cette diminution d'indice dépendait fortement de la longueur d'onde d'exposition. En effet, l'exposition à la longueur d'onde de 248nm (KrF) nécessite trois cent fois plus d'énergie lumineuse pour produire une diminution d'indice comparable que l'exposition à la longueur d'onde de 193nm (ArF). Nous avons également montré que le modèle des centres colorés présenté dans la section 5.1 ne permet pas de décrire les variations d'indice produites dans la silice implantée par exposition à 248nm et à 193nm en considérant uniquement la variation de l'absorption optique des centres colorés dont les bandes se situent entre 3.0eV et 6.4eV. Dans cette gamme spectrale, la diminution de l'absorption produite par illumination ultraviolette ne décrit qu'une fraction (20% à 30%) de la variation d'indice mesurée. Par contre, en étendant nos mesures d'absorption à l'ultraviolet du vide, il apparaît que la variation d'absorption permet d'expliquer les variations d'indice initiales jusqu'à 1×10^{-3} , variations produites par exposition à 193nm (ArF). L'analyse de nos mesures d'absorption indique que 70% de ces variations d'indice initiales sont produites par la diminution de l'absorption dans l'ultraviolet du vide. Trois contributions ont été identifiées dans cette région spectrale : l'intense bande E (7.6eV), la queue d'absorption à haute énergie et une contribution autour de 7eV que nous avons attribuée à la bande D (7.1eV). Il est important de noter

que cette diminution initiale de l'indice de réfraction de 1×10^{-3} est obtenue après seulement 500 impulsions de 100 mJ/cm^2 de laser ArF, ce qui est une caractéristique obtenue dans les meilleurs matériaux photosensibles.

Cette variation initiale d'indice est suivie d'une seconde variation d'indice qui apparaît après une illumination ultraviolette prolongée. Cette seconde variation d'indice également négative est plus importante que la variation d'indice initiale (3×10^{-3}) mais nécessite mille fois plus d'impulsions, soit 5×10^5 impulsions de 100 mJ/cm^2 . Cependant, la variation d'absorption ne permet plus d'expliquer cette seconde variation d'indice ; les changements d'absorption sont trop faibles pour décrire les variations d'indice mesurées. Par contre, dans ce régime d'illumination prolongée, une faible mais mesurable diminution de la hauteur de marche entre la région implantée et la région non implantée de nos échantillons plans suggère que la seconde variation d'indice serait liée à une relaxation structurelle induite par les photons de 6.4 eV émis par le laser ArF. Par ailleurs, les modifications produites après une exposition lumineuse prolongée, soit la diminution de la bande E et de la queue d'absorption à haute énergie, mais aussi la relaxation structurelle, impliquent des transitions à plusieurs photons étant donné que l'absorption à 6.4 eV est pratiquement nulle dans ce régime d'exposition.

L'étude de la photosensibilité en fonction de la dose d'ions implantés renforce le fait que la photosensibilité de la silice implantée est due à deux contributions : la première contribution est liée à la diminution de l'absorption des centres colorés et a lieu lors des premières impulsions du laser ArF ; la seconde contribution est due à une relaxation structurelle impliquant une transition à plusieurs photons et a lieu au cours d'une exposition prolongée au laser ArF.

Nous avons également montré à partir d'un modèle simple que l'élévation de température produite par une impulsion de 100 mJ/cm^2 de laser ArF ne dépasse pas 70°C dans la couche de silice implantée et que la quantité de chaleur générée par cette impulsion lumineuse diffuse rapidement dans le reste du substrat de silice comparativement à l'intervalle de temps séparant deux impulsions laser successives. Les résultats expérimentaux obtenus lors de recuit de la silice implantée montrent d'ailleurs qu'une élévation de température de 70°C pendant plusieurs dizaines de minutes est incapable de produire les variations d'indice de réfraction ni les variations d'absorption mesurées après exposition lumineuse. Par conséquent, la photosensibilité de la silice implantée n'impliquerait pas de processus activé thermiquement mais impliquerait plutôt des transitions électroniques. La différence entre la photosensibilité induite par le laser ArF et le recuit sous atmosphère contrôlée se marque également par le fait que les variations d'absorption produites par recuit ne peuvent décrire que 10% de la variation d'indice mesurée. Par contre, on observe une relaxation importante de la couche de silice implantée du même ordre de grandeur que la variation d'indice mesurée et ce, à des températures relativement basses comparativement à la température de ramollissement de la silice, qui se situe autour de 1200°C . Ce résultat suggère que les variations d'indice induites par recuit sont principalement causées par une relaxation structurelle plutôt que par une diminution des populations de centres colorés.

¹ K.Hill, , Y. Fujii, D.C. Johnson et, B.S. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 647 (1978)

² G. Meltz, W.W. Morey, W.H. Glenn, *Opt. Lett.* **14**, 823 (1989)

³ D.P. Hand et, P.St.J. Russell, *Opt. Lett.* **15**, 102 (1990)

⁴ M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe, M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids* **95-96**, 679 (1997)

-
- ⁵ H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, K. Muta, H. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **46**, 11445 (1992)
- ⁶ E.J. Freibele, D.L. Griscom, *Defects in Glasses*, F.L. Galeener, D.L. Griscom, M.J. Weber, Eds., (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1986) pg. 319
- ⁷ K.D. Simmons, S. Larochele, V. Mizrahi, G. Stegeman, et D.L. Griscom *Opt. Lett.* **15**, 102 (1991)
- ⁸ J.M. Gabriagues et, H. Fevrier, *Opt. Lett.* **12**, 720 (1987)
- ⁹ P. Cordier, S. Dupont, M. Douay, G. Martinelli, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon et , L.Dong, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1204 (1997)
- ¹⁰ F. Bilodeau, B. Malo, J. Albert, D.C. Johnson, K.O. Hill, Y. Hibino, M. Abe et, M. Kawachi, *Opt. Lett.* **18**, 953 (1993)
- ¹¹ P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi et, W.A. Reed, *Electron. Lett.* **29**, 1191 (1993)
- ¹² J. Albert, B. Malo, K.O. Hill, D.C. Johnson, J.L. Brebner et, R. Leonelli, *Opt. Lett.* **17**, 1652 (1992)
- ¹³ E. Mourad, J.L. Brebner, J. Albert et, K. Awazu, *Nucl. Instr. And Methods B* **141**, 616 (1998)
- ¹⁴ H. Hosono, K. Kawamura, N. Ueda, H. Kawazoe, S. Fujitsu, N. Matsunami, L343 (1995)
- ¹⁵ M. Antonini, P. Camagni, P.N. Gibson et, A. Manara, *Radiotekh. Electron.* **65**, 41 (1982)
- ¹⁶ P. Niay, P. Bernage, S. Legoubin, M. Douay, W.X. Xie, J.F. Bayon, T. Georges, M. Monerie, B. Pommellec, *Optics Comm.* **113**, 176 (1994)
- ¹⁷ R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Okhi, K. Sasagane, K. Nagasawa, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **39**, 1337 (1989)
- ¹⁸ H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono et, Y. Abe, *Phys. Rev. B* **38**, 12772 (1988)
- ¹⁹ M. Rothchild, D.J. Ehrlich, D.C. Shaver, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1278 (1989)
- ²⁰ D.J. Krajnovich, I.K. Pour, A.C. Tam, W.P. Leung, M.V. Kulkarni, *Opt. Lett.* **18**, 453 (1993)
- ²¹ R.E. Shenker, W.G. Oldham, *J. Appl. Phys.* **82**, 1070 (1997)
- ²² W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, 2nd ed., Cambridge University Press
- ²³ H.S. Carslaw et J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed, Oxford University Press (1959)
- ²⁴ Griscom, *J. Appl. Phys.* **58**, 2524 (1985)
- ²⁵ R.L. Pfeffer, *The Physics and Chemistry of SiO₂ Interface and the Si-SiO₂ Interface*, edited by C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1988) p 169

Chapitre 6

Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'apporter un éclairage nouveau sur le phénomène de photosensibilité en étudiant ce phénomène dans la silice pure rendue photosensible par l'implantation d'ions de haute énergie. Cette étude nous a amené à considérer les variations d'indice de réfraction, d'absorption optique et de densité dans la silice pure dans diverses conditions.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la silice implantée. Cela nous a permis de montrer que l'implantation d'ions de silicium de 5MeV modifie l'indice de réfraction principalement en densifiant une couche mince dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns. Cette implantation crée aussi, par là même, un guide plan supportant les modes TE_i et TM_i ($i=0,1$). Cette densification semble liée à une modification structurelle pour laquelle on observe une diminution des angles des tétraèdres de SiO_4 constituant la matrice de silice.

Nous avons proposé un profil d'indice en profondeur produit par l'implantation ionique, profil obtenu par une modélisation basée sur des mesures d'indices effectifs des modes guidés réalisées après amincissements successifs, par attaque chimique, de la couche implantée. Ce profil calculé suggère que l'augmentation d'indice n'est pas uniquement le résultat des collisions produites par les ions incidents et par les cascades subséquentes mais que les pertes d'énergie par

ionisation des atomes de la silice contribuent de façon marquée à cette augmentation d'indice. La contribution des pertes par ionisation influence de manière significative le profil d'indice pour des valeurs de pertes d'énergie par unité de longueur (dE/dx) de l'ordre de $2keV/nm$.

Nos mesures d'absorption optique entre $3eV$ et $8eV$ ont mis en évidence la croissance de bandes d'absorption avec la dose d'ions de silicium implantée. En particulier, la croissance des différentes bandes atteint un seuil à partir de $3 \times 10^{14} Si/cm^2$, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la densification serait principalement reliée à une diminution des angles entre les tétraèdres qui forment la structure de la silice plutôt qu'à la production de défauts.

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé la silice implantée lorsque cette dernière est exposée aux rayonnements ultraviolets. La diminution de l'indice de réfraction résultant de cette exposition ultraviolette est de l'ordre de 10^{-3} et l'efficacité de ce changement d'indice dépend fortement de la longueur d'onde d'exposition utilisée. Il faut trois cent fois plus d'impulsions lumineuses de $100mJ/cm^2$ à $248nm$ (KrF) afin de produire la même diminution d'indice que celle produite par l'exposition à des impulsions de $100mJ/cm^2$ à $193nm$ (ArF).

Nos mesures d'absorption dans l'ultraviolet et l'ultraviolet du vide en fonction du nombre d'impulsions du laser ArF ont permis de montrer que le modèle des centres colorés explique la variation initiale d'indice de réfraction de 10^{-3} . L'analyse de Kramers-Kronig appliquée à nos mesures d'absorption est quantitativement en accord avec les variations d'indice effectif jusqu'à 10^{-3} mesurées par réfractométrie. Cette variation d'indice de 10^{-3} est obtenue après un faible nombre d'impulsions, soit

500 impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, ce qui est comparable avec les meilleurs résultats de variation d'indice obtenus à ce jour avec d'autres matériaux photosensibles.

L'analyse de Kramers-Kronig indique également que 70% de cette variation d'indice de 10^{-3} est produite par la diminution de trois contributions à l'absorption dans l'ultraviolet du vide : la bande D (7.15eV) associée à des lacunes d'oxygène de type ODC (II), la bande E liée à des lacunes d'oxygène de type ODC (I), et la queue d'absorption à haute énergie dont une contribution pourrait être due à la présence d'oxygène moléculaire.

Un second régime d'exposition lumineuse de la silice implantée a également été observé. Ce second régime se différencie du premier par les caractéristiques suivantes :

- Un changement d'indice plus important de 3×10^{-3} peut être produit après une exposition impliquant 5×10^5 impulsions de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ de laser ArF, soit mille fois plus d'impulsions que pour produire une diminution d'indice de 1×10^{-3} .
- Le modèle des centres colorés n'est plus valide : les changements d'absorption sont trop faibles pour décrire les variations d'indice mesurées.
- Une diminution faible mais mesurable de la hauteur de marche entre la région implantée et la région non implantée de nos échantillons plans suggère que les photons de 6.4eV émis par le laser ArF ont induit une relaxation structurelle. Cette conclusion est d'ailleurs renforcée par l'étude

de la photosensibilité en fonction de la dose d'ions implantée. Dans ce second régime, les modifications observées, soit la diminution de la bande E et de la queue d'absorption à haute énergie, mais aussi la relaxation structurelle, impliquent des transitions à plusieurs photons, étant donné que l'absorption à 6.4eV est pratiquement nulle dans ce régime d'exposition.

En calculant l'élévation de température produite par une impulsion de 100mJ/cm² de laser ArF dans la silice implantée et en caractérisant la silice implantée en fonction de la température (sous atmosphère inerte), nous avons montré que la photosensibilité de la silice implantée n'est pas reliée à un effet thermique mais qu'elle implique des transitions électroniques.

Finalement, le recuit sous atmosphère contrôlée montre que les modifications structurelles de la silice produites par implantation sont peu stables thermiquement, dans la mesure où l'on observe l'effacement des bandes d'absorption ainsi qu'une relaxation de la couche implantée à partir de 250°C, température relativement basse en comparaison de la température de ramollissement de la silice (1200°C).

Nous croyons que cette thèse est une contribution utile dans l'étude du phénomène de photosensibilité. Ce phénomène, utilisé dans de toujours plus nombreuses applications, n'avait pourtant bénéficié que de peu de recherche spécialisée et rigoureuse qui aurait permis de clarifier les principes qui sont à sa base. Or, malgré les avancées technologiques qui lui sont déjà associées, il nous apparaît incontestable que l'on ne pourra vraiment optimiser les possibilités de la

photosensibilité que si l'on éclaircit davantage ses fondements, ce qui était précisément l'objet de cette thèse.

En étudiant la photosensibilité dans la silice implantée, nous avons voulu examiner ce phénomène dans un matériau simple dans l'espoir de recueillir, à son sujet, des résultats qui pourraient être exportés à d'autres matériaux photosensibles. L'une des avancées les plus importantes de notre travail a sans aucun doute été de démontrer que ni la présence de défauts, ni la relaxation ne pouvaient à elles seules éclaircir tout le phénomène de la photosensibilité. En montrant que, dans les cas d'illumination ultraviolette prolongée, la relaxation structurelle est le facteur déterminant de la variation d'indice, alors qu'avec seulement quelques centaines d'impulsions lumineuses, le rôle fondamental revient à la présence de défauts, nous avons réussi à établir la pertinence réelle des deux modèles, et non d'un seul, pour expliquer le phénomène de la photosensibilité, tout en déterminant les conditions de leur pertinence. Contrairement à ce que l'on pouvait donc croire avant la publication de ces résultats, la présence de défauts et la relaxation ne sont pas des explications du phénomène de photosensibilité qui s'excluent mutuellement. De plus, nous avons également démontré que la photosensibilité n'est pas produite par une hausse de température : elle n'est pas un effet thermique. Les résultats mis à jour dans cette thèse permettent donc d'éliminer un rapprochement possible entre illumination et chauffage dans ce phénomène, et ainsi d'écarter les théories qui l'ont soutenu. Toutes ces découvertes nous apparaissent très importantes dans l'explication du phénomène de sensibilité, et peut-être seront-elles également d'une grande valeur dans son exploitation future.

Enfin, il faut mentionner la découverte d'une bande d'absorption à 7.1eV qui n'avait jamais été, à ce jour, invoquée dans les développements traitant de photosensibilité, et qui a pourtant, dans la silice implantée, une importance certaine dans le phénomène de photosensibilité liée aux défauts. De plus, nos expérimentations ont permis, chemin faisant, de faire des mesures originales sur le profil d'indice produit par implantation ionique, qui serviront à mieux comprendre l'origine des changements d'indice de réfraction après implantation. De telles mesures existent déjà, mais notre travail aura permis de les confirmer par le biais d'une méthode expérimentale originale.

Bref, ce travail aura servi à apporter des éclaircissements nouveaux, et surtout nécessaires, sur les fondements du phénomène de la photosensibilité. Ces explications, croyons-nous, sont indispensables dans un contexte technologique où la photosensibilité est appelée à jouer un rôle marqué et de plus en plus prépondérant.

Soulignons pour terminer que cette thèse laisse ouverte un certain nombre de questions concernant notamment les mécanismes de blanchissage des bandes d'absorption participant à la photosensibilité. Une hypothèse intéressante explorerait la possibilité que le blanchissage des bandes associées à des lacunes d'oxygène soit une conséquence d'une réaction photolytique observée dans l'oxygène en phase gazeuse. La réaction photolytique auquel on fait allusion ici est la dissociation de l'oxygène moléculaire (O_2) en oxygène atomique produite par illumination avec des photons ultraviolets d'énergie supérieure à 5.1eV. Cet oxygène moléculaire stable dans la silice proviendrait d'atomes d'oxygène déplacés par implantation ionique. L'oxygène moléculaire ne diffuse dans la silice qu'à partir de 250°C, alors qu'il est

possible que l'oxygène atomique diffuse à la température de la pièce après dissociation due aux rayonnements ultraviolets. Cette hypothèse nous semble séduisante dans la mesure où elle permet d'expliquer la différence d'efficacité du blanchissage des bandes d'absorption en fonction de la longueur d'onde d'exposition.

Annexe

Quartz Glass for Optics Optical Properties

Bubbles and Inclusions ①						
1	2	3	4	5	6	7
Grade	Bubble class as per DIN 58927	Sum of the cross sectional area (in mm ²) of all bubbles within a piece normalized to a volume of 100 cm ³ (TBCS Value)	Maximum bubble diameter (mm)/ up to piece size (kg)	Sum of the cross sectional area (in mm ²) of all inclusions within a piece normalized to a volume of 100 cm ³	Striae grade as per MIL-G 174 B ②	Layers ① ③
SUPRASIL® 1	0	≤ 0.03	0.1 / ≤ 6	0	A	none
SUPRASIL® 2	0	≤ 0.03	0.15 / ≤ 6 0.4 / ≤ 30	0	A	none
SUPRASIL® 3	0...1	≤ 0.1	0.2 / ≤ 6 0.5 / ≤ 30	0	A	none
SUPRASIL® Standard	0	≤ 0.03	0.2 / ≤ 6 0.5 / ≤ 30	0	B-C	n.sp.
SUPRASIL® 311	0	≤ 0.03	0.1 / ≤ 6	0	A	none
SUPRASIL® 312	0	≤ 0.03	0.15 / ≤ 6 0.4 / ≤ 30	0	A	none
SUPRASIL® 300	0	≤ 0.03	0.2 / ≤ 6	0	n.sp.	n.sp.
HOMOSIL®	0	≤ 0.03	0.1 / ≤ 6	0	A	none
HERASIL® 1	0	≤ 0.03 ●	0.2 / ≤ 6 0.5 / ≤ 30	≤ 0.03 ●	A	none
HERASIL® 2	0...1	≤ 0.1 ●	0.3 / ≤ 6 0.6 / ≤ 30	≤ 0.1 ●	A	practically layer free
HERASIL® 3	2...3	≤ 0.4	0.5 / ≤ 6 1 / ≤ 30	≤ 0.4	A...C	weak layers
INFRASIL® 301	0	≤ 0.03	0.15 / ≤ 6	0	A-C	none
INFRASIL® 302	0...1	≤ 0.06	0.2 / ≤ 6 0.5 / ≤ 30	0	A	none
HOQ 310	3	≤ 0.5	1 / ≤ 30	≤ 0.5	B-C	weak layers
SUPRASIL® 300	0	≤ 0.03	0.2 / ≤ 6	0	n.sp.	n.sp.

☐ = Homogeneity and striae characteristics apply to all 3 directions.

☐ = Homogeneity and striae characteristics apply to one direction, normally the functional direction. For plates, the functional direction is taken to be 90° to the large faces. For other cases, please specify the functional direction.

- ① Bubbles or inclusions ≤ 0.08 mm diameter are not counted.
- ② With non-circular bubbles the diameter is averaged.
- ③ Layers are nearly flat, colorless striae. They are detected by the shadow graph method. In the table below, quartz glass grades with the blue highlight are completely layer free. Those with the grey highlight may contain layers, but since their position is 90° to the functional direction, they are insignificant.
- ④ The Δn value is the maximum permissible lateral variation in refractive index (measured by interferometer at 632.8 nm). The edge zone (outer 10%) is not measured.
- ⑤ The residual strain values refer to the measured stress induced birefringence per cm light path. The edge zone is defined as the outer 10% (with raw formed ingots and rods, the edge zone is defined as the outer 15%).

- ⓑ Quartz glass is free from visible fluorescence at excitation wavelength λ ≥ 290 nm.
- Ⓒ The values in columns 3 and 5 should not be added together.
- Ⓓ Does not apply to drawn rods.
- Ⓔ Lower values available on request.

n.sp. = not specified

Homogeneity			Residual Strain ⑤		Fluorescence ③	OH Content	Maximum Size		
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Δn Value ④			Granularity	In the center ⑥	At the edges	With excitation at λ = 254 nm	ppm (μg/g)	Standard production (larger sizes available on request)	
Typical range (across a 150 mm dia test aperture)	Maximum value (across a 150 mm dia test aperture)	By special request						kg	mm Ø
5...8·10 ⁻⁶	10·10 ⁻⁶	≤ 2·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...15	free	ca. 1000	6	300
5...8·10 ⁻⁶	10·10 ⁻⁶	≤ 2·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...15	free	ca. 1000	80	690
10...15·10 ⁻⁶	20·10 ⁻⁶	—	none	≤ 5	5...15	free	ca. 1000	80	690
n.sp.	n.sp.	—	none	≤ 10	10...30	free	ca. 1000	80	690
1...4·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	≤ 1·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...15	free	ca. 200	6	300
1...4·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	≤ 1·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...15	free	ca. 200	50	690
n.sp.	—	—	none	≤ 5	5...15	free	<1	50	690
1...2·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	≤ 1·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...10	blue-violet	ca. 150	6	250
2...3·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	≤ 1·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...10	blue-violet	ca. 150	80	690
3...6·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	—	none	≤ 5	5...10	blue-violet	ca. 150	80	690
4...8·10 ⁻⁶	10·10 ⁻⁶	—	very slight	≤ 10	10...15	blue-violet	ca. 150	80	690
1...3·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	≤ 1·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...15	blue-violet	≤ 8	6	300
1...3·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶	≤ 2·10 ⁻⁶	none	≤ 5	5...15	blue-violet	≤ 8	80	690
n.sp.	—	—	very slight	≤ 10	10...20	blue-violet	≤ 30	100	250

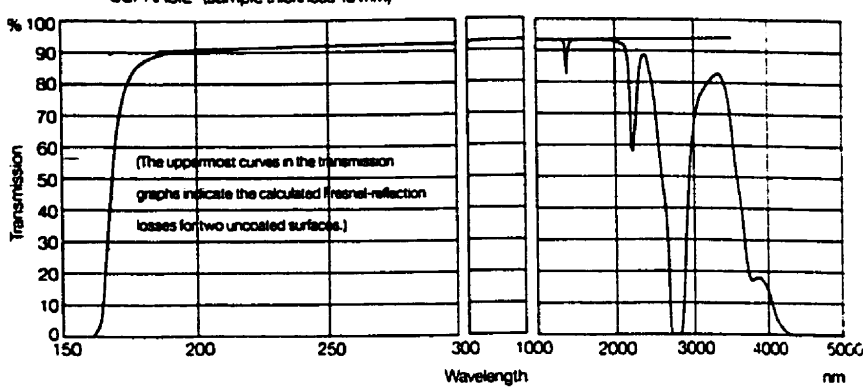
Refractive index

at 20°C and 1 bar

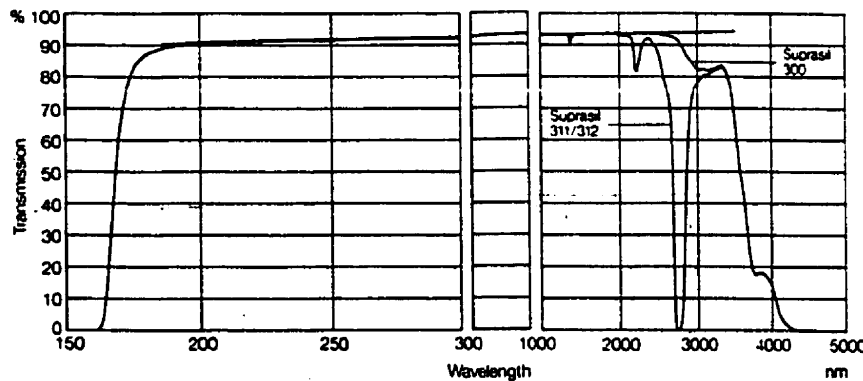
The given values are interpolated from measured values having an accuracy of $\pm 3 \cdot 10^{-5}$.

In contrast to other optical glasses, quartz glass shows very little difference in refractive index from melt to melt.

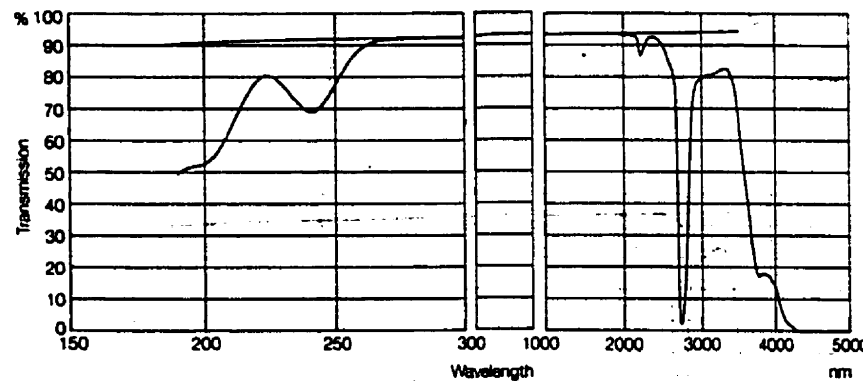
Wavelength	Suprasil	Homosil/Herasil/ Infrasil/HOQ
190 nm	1.56572	-
200	1.55051	-
202.54	-	1.54729
210	1.53836	-
220	1.52845	-
230	1.52024	-
232.94	-	1.51834
240	1.51333	-
250	1.50745	-
260	1.50239	-
270	1.49800	-
274.87	-	1.49634
280	1.49416	-
290	1.49079	-
300	1.48779	-
320	1.48274	-
340	1.47865	1.47881
360	1.47529	1.47544
(n _v) 365.48	1.47447	1.47462
380	1.47248	1.47262
400	1.47012	1.47025
(n _v) 404.65	1.46962	1.46975
(n _d) 435.83	1.46669	1.46681
450	1.46557	1.46568
(n _f) 486.13	1.46313	1.46324
500	1.46233	1.46243
(n _d) 546.07	1.46008	1.46018
550	1.45991	1.46001
(n _d) 587.56	1.45846	1.45856
600	1.45804	1.45814
650	1.45653	1.45663
(n _d) 656.27	1.45637	1.45646
700	1.45529	1.45539
750	1.45424	1.45433
800	1.45332	1.45341
850	1.45250	1.45259
900	1.45175	1.45185
1.00 μm	1.45042	1.45051
1.10	1.44920	1.44930
1.20	1.44805	1.44815
1.30	1.44692	1.44702
1.40	1.44578	1.44589
1.50	1.44462	1.44473
1.60	1.44342	1.44353
1.70	1.44217	1.44229
1.80	1.44087	1.44099
1.90	1.43951	1.43964
2.00	1.43809	1.43821
2.10	1.43659	1.43672
2.20	1.43501	1.43515
2.30	1.43336	1.43350
2.40	1.43163	1.43177
2.50	1.42980	1.42995
2.60	1.42789	1.42804
2.70	1.42588	1.42604
2.80	1.42377	1.42393
2.90	1.42156	1.42172
3.00	1.41925	1.41941
3.10	1.41682	1.41698
3.20	1.41427	1.41444
3.30	1.41161	1.41177
3.40	1.40881	1.40897
3.50	1.40589	1.40605



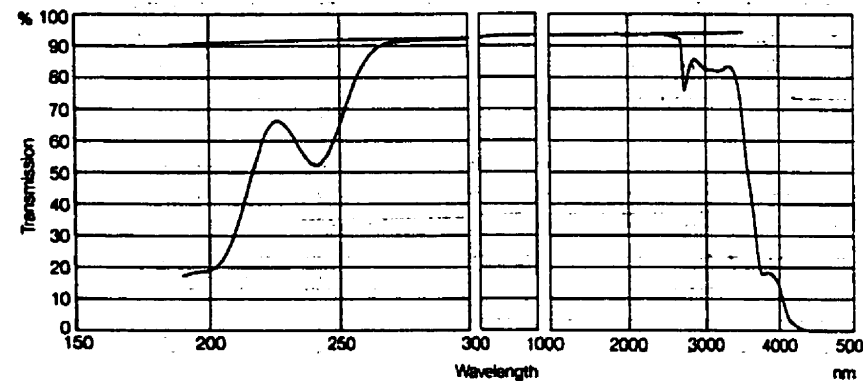
SUPRASIL® 300 and 311/312 (sample thickness 10 mm)



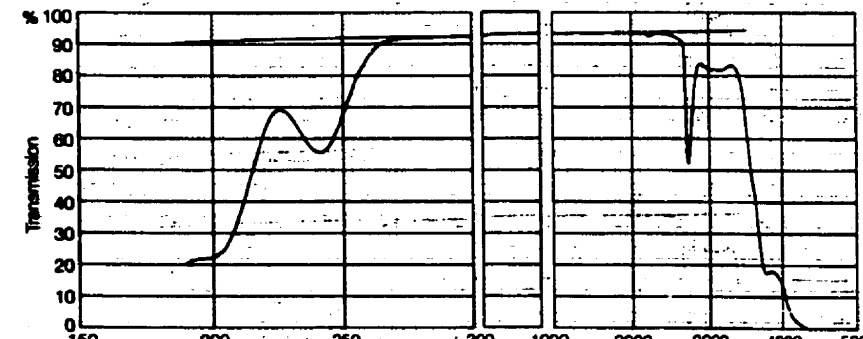
HOMOSIL® and HERASIL® (sample thickness 10 mm)



INFRASIL® (sample thickness 10 mm)



HOQ (sample thickness 10 mm)



HOQ (sample thickness 10 mm)

Refractive index of SUPRASIL at selected laser wavelengths

Laser	Wavelength nm	Refractive index
ArF	193	1.56077
KrF	248	1.50855
4 x Nd:YAG	266	1.49968
XeCl	308	1.48564
HeCd	325	1.48164
N ₂	337	1.47921
XeF	351	1.47672
3 x Nd:YAG	355	1.47607
N ₂	427	1.46745
HeCd	441.6	1.46622
Ar	488	1.46301
Ar	514.5	1.46156
2 x Nd:YAG	532	1.46071
HeNe	632.8	1.45702
Kr	447.1	1.45661
Ruby	694.3	1.45542
Kr	752.5	1.45419
GaAs	905	1.45168
Nd:YAG	1064	1.44963
HeNe	1153	1.44859
Nd:YAG	1319	1.44670

Temperature coefficients of the refractive index in 10⁻⁶ K⁻¹

Wavelength nm	Suprasil		Homosil/Herasil/Infrasil/HOQ	
	0...20°C	20...40°C	0...20°C	20...40°C
237.8	14.6	14.9	15.2	15.3
365.0	11.0	11.2	11.5	11.6
546.1	9.9	10.1	10.6	10.7
587.6	9.8	10.0	10.5	10.6
643.8	9.6	9.8	10.4	10.5

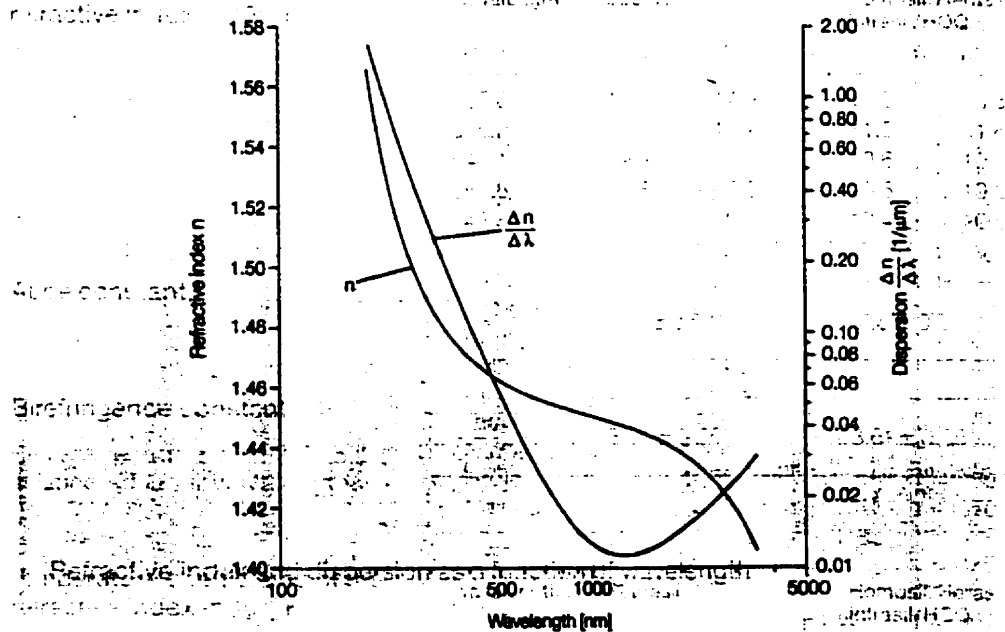
Abbe constant

$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$	678 ± 0.5	676 ± 0.5
-----------------------------------	-----------	-----------

Birefringence constant

$\frac{nm}{cm \cdot bar}$	3.54 ± 0.05	3.61 ± 0.05
---------------------------	-------------	-------------

Refractive index and dispersion as a function of wavelength



Technical properties		Suprasil	Homosil/Herasil/ Infrasil/HOQ
Mechanical data			
Density	g/cm ³	2.201	2.203
Möhs hardness			5.5...6.5
Micro hardness	N/mm ²		8600...9800
Knoop hardness	N/mm ²		5800...6200
Modulus of elasticity	N/mm ²		
(at 20°C)		7.0·10 ⁴	7.25·10 ⁴
(at 1000°C)			7.95·10 ⁴
Modulus of torsion	N/mm ²	3·10 ⁴	3.1·10 ⁴
Poisson's ratio		0.17	0.17
Compressive strength	N/mm ²	1150	1150
Tensile strength	N/mm ²	50	50
Bending strength	N/mm ²	67	67
Torsional strength	N/mm ²	30	30
Sound velocity	m/s	5720	5720
Thermal data			
Softening temperature	°C	1600	1730
Annealing temperature	°C	1120	1180
Strain temperature	°C	1025	1075
Max. working temperature	°C		
continuous		950	1150
short-term		1200	1300
Mean	0...100°C		772
specific heat	0...500°C		964
J/kg·K	0...900°C		1052
Heat conductivity	20°C		1.38
W/m·K	100°C		1.46
	200°C		1.55
	300°C		1.67
	400°C		1.84
	950°C		2.68
Mean	0...100°C		5.1·10 ⁻⁷
expansion	0...200°C		5.8·10 ⁻⁷
coefficient	0...300°C		5.9·10 ⁻⁷
K ⁻¹	0...600°C		5.4·10 ⁻⁷
Thermal data	0...900°C		4.8·10 ⁻⁷
	-50...0°C		2.7·10 ⁻⁷
	0...-160°C		0

Electrical data of quartz glass

Resistivity in Ω·m

20°C	10 ¹⁶
400°C	10 ⁸
800°C	6.3·10 ⁴
1200°C	1.3·10 ³

Dielectric strength in kV/mm

(sample thickness ≥ 5 mm)

20°C	25...40
500°C	4...5

Dielectric loss angle (tg δ)

1 kHz	0.0005
1...1000 MHz	0.0001
3·10 ⁴ MHz	0.0004

Dielectric constant (ε)

20°C	0...1 MHz	3.70
23°C	9·10 ² MHz	3.77
23°C	3·10 ⁴ MHz	3.81

Typical trace impurities in quartz glass

Impurity	Suprasil ppm	Homosil/Herasil/ Infrasil/HOQ ppm
Al	0.05	20
Ca	0.05	1
Cr	0.005	0.1
Cu	0.01	0.1
Fe	0.02	0.8
K	0.01	0.8
Li	0.01	1
Mg	0.005	0.1
Na	0.05	1
Ti	0.05	1

SI units and their conversion		
In the SI system there are 7 base units:	SI Unit	
	Name	Symbol
Length	Meter	m
Mass	Kilogram	kg
Time	Second	s
Electrical current	Ampere	A
Thermodynamic temperature	Kelvin	K
Amount of substance	Mol	mol
Luminous intensity	Candela	cd

Conversion between SI and former units:	
1 N = 0.1019716 kp	
1 J = 0.1019716 kp·m = 0.238846 cal = 6.2416·10 ¹⁸ eV	
1 W = 0.1019716 kp·m/s = 0.859865 kcal/h	
1 Pa = 10 ⁻⁵ bar = 1.01970·10 ⁻⁴ kp/cm ²	
1 atm = 1.033 kp/cm ² = 760 Torr = 1.01325·10 ⁵ Pa = 1.01325 bar	
Temperature:	
T = 273.15 + t	T = temperature in Kelvin
t = 5/9 (T - 273.15)	t = temperature in °Celsius
T = 1.8 t + 459.67	T = temperature in °Fahrenheit

Quantity	Unit		Definition
	Name	Symbol	
Force	Newton	N	1 N = 1 kg·m/s ²
Work	Joule	J	1 J = 1 W·s = 1 Nm
Energy			
Heat quantity			
Power	Watt	W	1 W = 1 J/s = 1 Nm/s = 1 V·A
Pressure	Pascal (bar)	Pa (bar)	1 Pa = 1 N/m ² = 1 kg/(m·s ²) 10 ⁵ Pa = 1 bar
Mechanical stress			
Strength			
Temperature	Kelvin (°Celsius)	K °C	1 K (base unit) 1°C = 273.15 K

Conversion between American, British and SI units	
1 m	= 39.3701 in = 3.281 ft = 1.0936 yd
1 m ³	= 61.023·10 ³ in ³ = 3.3814·10 ⁴ fluid ounces = 264.172 US Gallons
1 N	= 0.22481 lb.wt.
1 J	= 9.4805·10 ⁻⁴ BTU (mean) = 0.73756 ft.lb.wt.
1 W	= 3.413 BTU/h = 2.65522·10 ³ lb·ft/h
1 Pa	= 1.4503·10 ⁻⁴ lb.wt./in ² (psi) = 2.0885·10 ⁻² lb./ft ²

Modifications of data reserved.

Heraeus
AMERSIL

Heraeus Amersil, Inc.
3473 Satellite Boulevard
Duluth, GA 30136-5821
USA

Telephone: 404-623-6000
Telefax: 404-623-5640

Printed in Germany

E 3C 6.92/VN T&D