

2M11.2635.7

Université de Montréal

Effet de l'implantation des protons dans des systèmes des verres de
 SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$.

par

Anna Tchebotareva

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Avril, 1998

© Anna Tchebotareva, 1998



041103257

QC

3

U54

1998

V.021

Université de Montréal

Effect de l'implication des parents dans les apprentissages de

leurs enfants

par

Lucie Tremblay

Département de psychologie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des arts et des sciences

en vue de l'obtention du grade de

Maîtrise en psychologie (M.A.)

en psychologie

Avril 1998

Lucie Tremblay, 1998



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Effet de l'implantation des protons dans des systèmes des verres de
 SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$.

présenté par:

Anna Tchebotareva

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Sjoerd Roorda,	président-rapporteur
John L. Brebner,	directeur de recherche
Robert W. Cochrane,	membre du jury

Mémoire accepté le: 980923.....

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous utilisons l'implantation des protons à des doses de $10^{15} - 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ afin de modifier les propriétés optiques des systèmes des verres de la silice pure et dopée au germanium. Après l'implantation des protons dans des fibres optiques standard monomodes, une région guidant la lumière est observée au-dessous de la surface implantée. Lorsque cette région se chevauche avec le cœur de la fibre, nous observons une légère diminution de la photosensibilité de cette dernière. Les mécanismes possibles responsables de cette diminution sont discutés.

Nous présentons également les résultats de l'étude des effets de l'implantation des protons sur les propriétés des préformes des fibres optiques et dans des échantillons planaires de la silice pure et dopée au germanium. La déconvolution des spectres d'absorption et les mesures par spectroscopie de résonance des spins électroniques (ESR) permettent d'obtenir des renseignements sur l'évolution des concentrations de différents types des défauts induits par l'implantation des protons. Une diminution des concentrations de certains défauts est observée lorsque les échantillons sont laissés évoluer à la température ambiante. Cette diminution peut être expliquée par la passivation de ces défauts par les protons implantés lors de la diffusion thermique de ces derniers à l'intérieur des échantillons.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	vi
CHAPITRE 1: Introduction	1
1.1 Structure de la silice amorphe.	1
1.2 Methodes de caractérisation des défauts dans les verres à base de la silice.	3
1.3 Défauts induits dans les verres à base de la silice par des faisceaux d'ions ou de photons.	4
1.4 Propriété de photosensibilité.	8
CHAPITRE 2: Photosensibilité des fibres standards de télécommunications.	10
2.1 Propriété de la photosensibilité et ces applications en technologie d'aujourd'hui.	10
2.2 Détails expérimentaux et résultats.	12
2.3 Discussion et conclusions	18
CHAPITRE 3: Effet de l'implantation des protons sur les propriétés des préformes des fibres optiques.	22

3.1	Préformes des fibres optiques: propriétés en commun avec les fibres optiques.	22
3.2	Détails expérimentaux.	23
3.3	Résultats obtenus et discussion.	24
CHAPITRE 4: Echantillons planaires de la silice et de la silice dopée au germanium.		35
4.1	Guides d'onde planaires à base de la silice et de la silice dopée au germanium.	35
4.2	Détails expérimentaux et résultats.	35
4.2.1	Echantillons de la silice pure Suprasil-II.	36
4.2.2	Echantillons de la silice dopée au germanium, $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$	40
4.3	Discussion et conclusions.	45
CONCLUSION		47
REMERCIEMENTS		49
BIBLIOGRAPHIE		50

LISTE DES FIGURES

1	Structure de la silice amorphe. a) Unité tétraédrique SiO_4 . b) Deux tétraèdres adjacents partageant un ion d'oxygène du coin [2].	2
2	Modèles des centres ODC dans la silice pure et dans la silice dopée au germanium. a) ODC dans la silice dopée au germanium. Le centre NOV: un atome d'oxygène manquant entre deux atomes de Ge. Le centre GLPC: Deux électrons non-pairés de l'atome de Ge (donc, deux atomes d'oxygène qui manquent). b) ODC dans la silice pure. Le centre Si-NOV, et le centre SLPC [4, 5, 6, 7].	6
3	a) Ge(1) (GEC) dans la silice dopée au germanium. b) Ge(2) dans la silice dopée au germanium [8, 9, 10].	7
4	Structure d'une fibre optique.	11
5	La profondeur mesurée de la région guidante créée par l'implantation vs. l'énergie des protons incidents sur la fibre (o). Ici, ● représentent l'énergie incidente des protons, et ◇ représentent l'énergie des protons après leur passage à travers la fenêtre d'aluminium. Les lignes horizontales qui connectent ● et ◇ avec o indiquent les pertes d'énergie dans la feuille d'Al et dans l'air calculées [21]. La ligne en pointillé représente le parcours projeté des protons calculé à l'aide de TRIM.	13

6	Photographies de la lumière transmise à travers la section implantée des fibres. Ces photos montrent le guidage de la lumière dans la région avec indice de réfraction augmenté par l'implantation, et ce, pour des énergies différentes des protons incidents sur la fibre. a) $E_{inc} = 2.2 \text{ MeV}$. Les protons n'ont pas atteint le cœur. b) $E_{inc} = 2.6 \text{ MeV}$. Les protons se sont arrêté dans le cœur. c) $E_{inc} = 3.0 \text{ MeV}$. Les protons ont dépassé le cœur.	15
7	Profil de l'indice de réfraction des fibres implantées avec des protons et la fonction du pouvoir d'arrêt nucléaire des protons dans la fibre (selon la référence [22]).	16
8	Schema de l'appareil photolithographique utilisé pour l'écriture des réseaux de Bragg.	17
9	Le taux de changement de l'indice de réfraction de la fibre SMF-28 en fonction de la dose UV pour l'échantillon non-implanté (●) et pour l'échantillon implanté à $5 \cdot 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (○).	18
10	Le taux de changement de l'indice de réfraction de la fibre SMF-28 en fonction de la dose UV pour l'échantillon non-implanté (●) et pour l'échantillon implanté à $1.33 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (○).	19
11	Le taux de changement de l'indice de réfraction de la fibre SMF-28 en fonction de la dose UV pour l'échantillon non-implanté (●) et pour l'échantillon implanté à $5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (○).	20
12	Profil de l'indice de réfraction de l'échantillon fait de la préforme.	24

13	Spectres ESR typiques pour des centres GeE'. (a) Signal mesuré 1.78 heures après l'implantation de $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ et (b) signal mesuré sur le même échantillon 24.71 heures (<i>i.e.</i> environ 1 jour) après l'implantation.	25
14	Concentration des spins (des centres GeE') induits par l'implantation des protons en fonction du temps après l'implantation.	26
15	Spectre d'absorption de l'échantillon de préforme non-implanté. Les bandes d'absorption obtenues par déconvolution sont indiquées en lignes pointillées. Leur somme (ligne continue) reproduit bien le spectre mesuré (o).	28
16	Spectre d'absorption de l'échantillon de préforme implanté avec $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ après 72 heures d'évolution à la température ambiante. Les bandes d'absorption obtenues par déconvolution sont indiquées en lignes pointillées. Leur somme (ligne continue) reproduit bien le spectre mesuré (o).	29
17	Changement dans le spectre d'absorption de l'échantillon de préforme implanté à $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ en fonction du temps après l'implantation.	30
18	Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 5.15 eV (GLPC ou NODV) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.	31
19	Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 5.06 eV (GENOV ou NOMV) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.	32

20	Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 5.8 eV (Ge(2)) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.	32
21	Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 6.4 eV (GeE') pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.	33
22	Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 4.6 eV (GEC) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.	34
23	Spectre ESR de l'échantillon de SiO ₂ implanté à $5 \cdot 10^{15}$ H ⁺ /cm ² . Ce signal est caractéristique pour le centre E' [1].	37
24	Spectre d'absorption de l'échantillon de SiO ₂ implanté à la dose 10^{16} H ⁺ /cm ² (●); ○ correspondent au spectre d'absorption de l'échantillon non-implanté.	38
25	Effet de l'implantation de 10^{16} H ⁺ /cm ² sur le spectre d'absorption de l'échantillon de SiO ₂ . Les lignes en pointillé représentent les bandes d'absorption dont la somme (ligne pleine) correspond au changement dans le spectre d'absorption de l'échantillon induit par l'implantation (○).	39
26	Spectre ESR de l'échantillon de SiO ₂ :GeO ₂ implanté avec des protons. a) Le signal mesuré 1 semaine environ après l'implantation de $5 \cdot 10^{15}$ H ⁺ /cm ² . Ce signal est caractéristique pour le centre GeE' [31]. b) Le signal mesuré 37 jours après l'implantation des protons à la dose de $3.2 \cdot 10^{15}$ H ⁺ /cm ²	41

- 27 Spectre d'absorption de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ implanté à la dose $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (\bullet); \circ correspondent au spectre d'absorption de l'échantillon non-implanté. 42
- 28 Effet de l'implantation de $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ sur le spectre d'absorption de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$. Les lignes en pointillé représentent les bandes d'absorption dont la somme (ligne pleine) correspond au changement dans le spectre d'absorption de l'échantillon induit par l'implantation (\circ). 43
- 29 Changement du spectre d'absorption de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ implanté à la dose de $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ en fonction du temps d'évolution à la température ambiante. 44

CHAPITRE 1

Introduction

Des verres de la silice (SiO_2) et de la silice dopée au germanium ($\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$) ont été extensivement étudiés au cours de la dernière décennie. L'intérêt pour les propriétés optiques de ces matériaux est dû à leurs vastes applications en industrie et technologie, ainsi qu'à l'existence des méthodes bien élaborées de fabrication et de traitement de SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$. Les propriétés optiques induites par une exposition de ces matériaux à des faisceaux de photons (UV, gamma, visible) ou de particules (neutrons, ions) attirent actuellement une attention particulière. Cependant, l'étude de ces propriétés est rendue difficile par la présence de différentes impuretés et surtout par la complexité de la structure de SiO_2 .

1.1 Structure de la silice amorphe.

La structure de la silice amorphe idéale (ne contenant aucune impureté ni de défauts) est formée par des sites tétraédriques constitués de quatre atomes d'oxygène reliés à un atome de silicium (voir figure 1). Ces tétraèdres ont au moins un atome d'oxygène en commun, de sorte que chaque atome d'oxygène se retrouve lié à deux atomes de silicium. L'angle θ entre les deux tétraèdres adjacents est variable, sa valeur moyenne étant de $\simeq 145^\circ$. L'orientation d'un tétraèdre par rapport à l'autre peut changer (rotation autour de l'axe $S'O$). Ainsi un réseau continu aléatoire est généré, les distances entre des atomes de différents sites tétraédriques étant supérieures ou égales à celles du réseau de SiO_2 cristallin (quartz) [1].

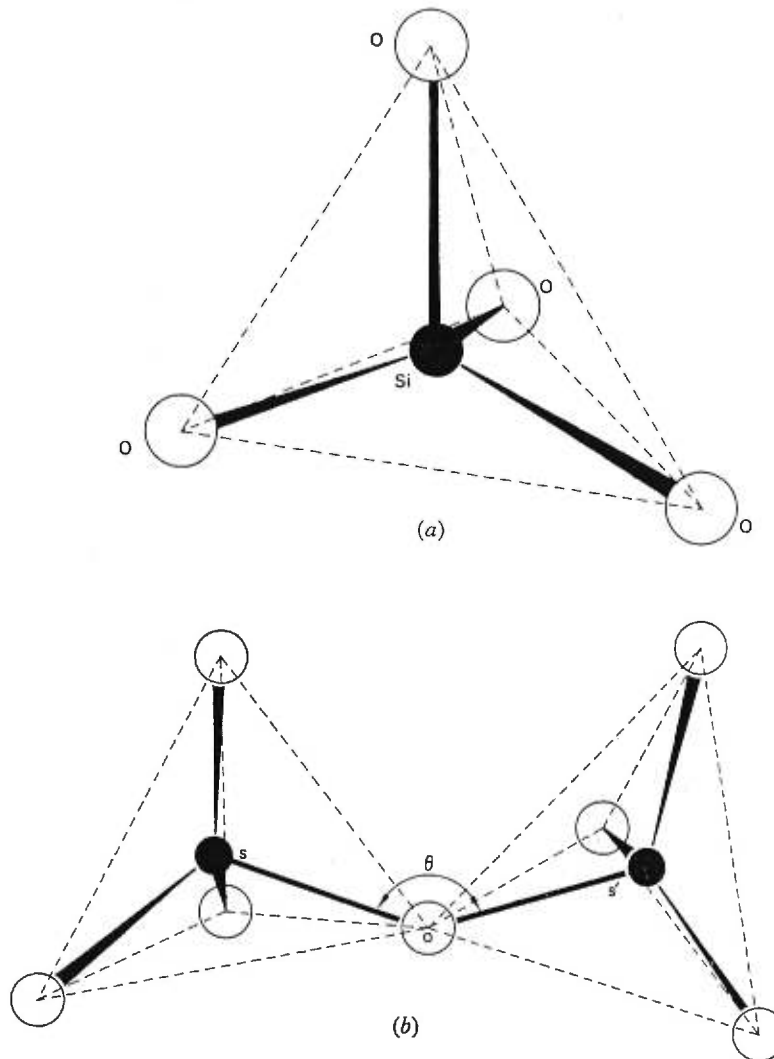


Figure 1. Structure de la silice amorphe. a) Unité tétraédrique SiO_4 . b) Deux tétraèdres adjacents partageant un ion d'oxygène du coin [2].

Parmi les défauts possibles dans une telle structure on peut nommer des lacunes de silicium ou d'oxygène, des “homobonds” de type Si–Si ou O–O, *etc.* Tous les défauts peuvent être subdivisés en deux catégories: diamagnétiques et paramagnétiques. La plupart des défauts paramagnétiques stables ont des bandes d'absorption qui leur sont associées [1]. Ces défauts représentent des niveaux à moitié occupés situés dans le gap d'énergie de SiO_2 . Donc, deux types de

transitions sont possibles: celles des électrons vers la bande de conduction et celles des trous vers la bande de valence [1]. Plusieurs défauts diamagnétiques engendrent, eux aussi, des bandes d'absorption qui sont associées à des transitions électroniques vers la bande de conduction [1].

1.2 Methodes de caractérisation des défauts dans les verres à base de la silice.

Plusieurs méthodes sont employées afin d'identifier et caractériser les défauts dans les verres à base de la silice SiO_2 . Parmi les plus importantes, on peut nommer la spectroscopie par absorption optique, la spectroscopie par résonance des spins électroniques (ESR) et la spectroscopie par excitation de photoluminescence (PLE). Dans ce travail, les deux premières méthodes ont été utilisées.

La spectroscopie par absorption optique permet de déterminer l'absorbance d'un matériau. A partir des mesures de l'absorbance, on peut déduire le coefficient d'absorption optique de ce matériau. La relation entre l'amplitude d'une bande d'absorption, la force d'oscillateur f de la transition qui lui donne lieu, et la concentration N des défauts correspondants est établie par la formule de Smacula [3]:

$$N \left(\frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 f = n A \alpha_{max} \Delta \left(\frac{c m_e}{2 \pi^2 e^2 \hbar} \right), \quad (1.1)$$

où n est l'indice de réfraction du matériau, e et m_e représentent la charge et la masse d'un électron, c représente la vitesse de la lumière dans le vide, et \hbar est la constante de Planck. Les valeurs α_{max} et Δ sont l'amplitude de la bande d'absorption et sa largeur à mi-hauteur, respectivement. La constante A caractérise la forme de la bande ($A \simeq 1.064$ pour des bandes de la forme Gaussienne). Le rapport (E_{eff}/E_0) représente "la correction effective du champ" due au changement du champ électrique agissant sur des défauts, ce changement étant causé par la polarisabilité du milieu entourant les défauts [3]. La valeur de

ce facteur peut être déterminée par la formule de Lorentz-Lorentz

$$\left(\frac{E_{eff}}{E_0}\right) = \frac{(n^2 + 2)}{3} \quad (1.2)$$

ou par la formule de Onsager

$$\left(\frac{E_{eff}}{E_0}\right) = \frac{3n^2}{(2n^2 + 1)}, \quad (1.3)$$

qui impliquent l'indice de réfraction du milieu, n . La seconde formule donne des résultats plus exacts dans la plupart des cas, mais la première est historiquement plus populaire et est employée dans la plupart des travaux sur les défauts dans la silice [3].

La spectroscopie par ESR consiste en une étude de l'absorption des microondes de fréquence fixe par des défauts paramagnétiques en fonction de la valeur absolue du champ magnétique appliqué, H . La valeur de H à laquelle la résonance a lieu, est donnée par:

$$H_{res} \simeq \frac{1}{\beta g} h \nu, \quad (1.4)$$

si on ne tient pas compte de termes dépendant de la constante de structure hyperfine. Cette équation exprime l'interaction Zeeman d'un électron non-pairé avec le champ magnétique. Ici, h est la constante de Planck, ν est la fréquence des microondes, β est le magnéton de Bohr et g est le facteur de séparation spectroscopique. La valeur de ce facteur est caractéristique de chaque type de défaut. Elle a été déterminée expérimentalement pour plusieurs types de défauts paramagnétiques et on peut utiliser ces données afin d'identifier ces défauts. Les défauts diamagnétiques ne peuvent pas être détectés par cette technique [1].

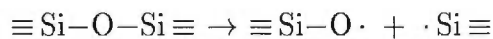
1.3 Défauts induits dans les verres à base de la silice par des faisceaux d'ions ou de photons.

L'exposition des verres à base de la silice à des faisceaux de particules ou de photons induit des changements structuraux consistant, en particulier, en

l'apparition de différents types des défauts ponctuels. Plusieurs de ces défauts sont optiquement actifs et leur présence modifie les propriétés optiques des verres.

Le défaut le mieux connu que l'on retrouve dans toutes les formes de la silice SiO_2 est le centre E' . Ce centre consiste en un spin non-pairé d'un atome de silicium, ce dernier étant lié seulement à trois atomes d'oxygène. Le centre E' est schématiquement représenté comme $\equiv \text{Si} \cdot$, où " \equiv " note les trois liens de Si avec d'autres atomes (d'oxygène), et " \cdot " représente le spin non-pairé du lien manquant. La bande d'absorption correspondant à ce défaut est centrée à $5.7 - 5.8 \text{ eV}$ environ [1, 3]. On observe parfois une bande d'absorption centrée à $\sim 6.0 - 6.3 \text{ eV}$. Elle est attribuée au centre E' se trouvant à la surface du matériau [3]. Dans la silice dopée au germanium, on trouve les défauts de type $\equiv \text{Ge} \cdot$, qui sont notés GeE' et sont analogues aux centres E' de la silice pure. La bande d'absorption correspondant au centre GeE' est centrée à $\sim 6.4 - 6.6 \text{ eV}$ [1, 3]. Les centres E' et GeE' sont paramagnétiques, ce qui permet de les observer par ESR. Les centres E' dans SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$, et GeE' dans $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ sont d'habitude induits par ionisation lors de l'exposition de ces matériaux à des radiations de hautes énergies (lumière, faisceaux d'ions).

Un autre défaut important est le "Nonbridging oxygen hole center" (NBOHC) représenté par $\equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$. Les centres de ce type peuvent se former lors de la brisure du lien $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ [1]:



Ce processus donne lieu à l'apparition d'un défaut NBOHC et d'un centre E' . La bande d'absorption correspondant au défaut NBOHC est centrée en 4.8 eV (bande D_0). Ce centre est paramagnétique et peut être détecté par les mesures de spectroscopie ESR à la température inférieure à 130 K [1].

Dans la silice pure SiO_2 , on observe souvent une bande d'absorption centrée

à 5 eV. Il existe plusieurs modèles pour le centre responsable de cette bande: $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, $=\text{Si}:$ et $\equiv\text{Si}'\backslash\text{Si}\equiv$, où “/ \” représente une lacune d’oxygène non-relaxée. Aucun de ces modèles n’est pour le moment acceptée généralement. Ce centre est diamagnétique et ne peut pas être observé par ESR [1].

Une des classes importantes des défauts diamagnétiques qu’on observe dans les silices pure et dopée au germanium, sont des des lacunes d’oxygène (“oxygen deficiency centers”, ou ODC) des deux types. Les centres du premier type sont des lacunes d’oxygène appelés “silicon lone pair center” (SLPC) et “germanium lone pair center” (GLPC), appelé aussi “neutral oxygen divacancy”, NODV. Ils sont schématiquement représentés sur la figure 2(a,b). Les bandes d’absorption engendrées par les centres SLPC et GLPC sont centrées à $\sim 5.14\text{ eV}$ [4, 5].

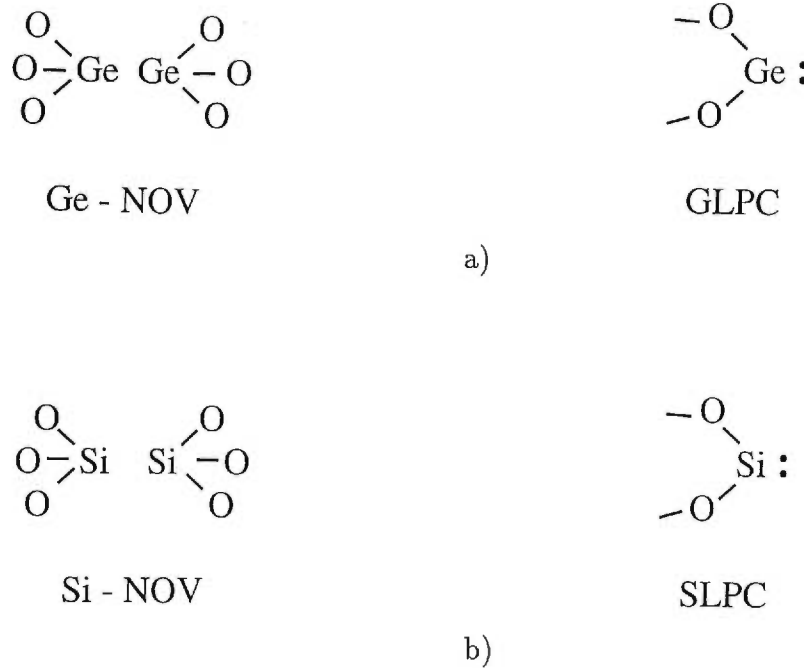


Figure 2. Modèles des centres ODC dans la silice pure et dans la silice dopée au germanium. a) ODC dans la silice dopée au germanium. Le centre NOV: un atome d’oxygène manquant entre deux atomes de Ge. Le centre GLPC: Deux électrons non-pairés de l’atome de Ge (donc, deux atomes d’oxygène qui manquent). b) ODC dans la silice pure. Le centre Si-NOV, et le centre SLPC [4, 5, 6, 7].

Les centres du deuxième type sont des lacunes neutres d'oxygène (NOV), appelés également "neutral oxygen monovacancy", NOMV (figure 2). Les bandes d'absorption correspondant à Si-NOV et à Ge-NOV sont centrées à 5.06 eV [6, 7]. Parmi les centres ODC, il faut aussi mentionner les lacunes d'oxygène relaxées dans la silice pure, *i.e.* des liens de type $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$. Ces centres donnent lieu à une bande d'absorption centrée à 7.6 eV. Les centres ODC sont souvent créés lors de la fabrication de la silice dopée au germanium, par exemple, dans des préformes des fibres optiques (Chapitre 4).

Un autre type important des défauts que l'on rencontre dans la silice dopée avec du germanium est représenté par des électrons piégés sur des sites de Ge. Ces centres sont optiquement actifs. L'énergie à laquelle les bandes d'absorption correspondants sont centrées, dépend de l'environnement microscopique du site sur lequel un électron est piégé. On distingue deux cas principaux: dans le premier cas, tous les deuxièmes voisins du site de Ge sur lequel un électron est piégé, sont des atomes de silicium (figure 3.) Ce type de défauts est appelé GEC ("Germanium electron center"), ou Ge(1) [8, 9]. Dans le deuxième cas, au moins un atome de germanium se trouve parmi les deuxièmes voisins. Les défauts de ce type sont appelés centres Ge(2) [8]. Les modèles de ces centres sont représentés sur la figure 3. Les centres Ge(1) (GEC) et Ge(2) donnent lieu à des bandes d'absorption

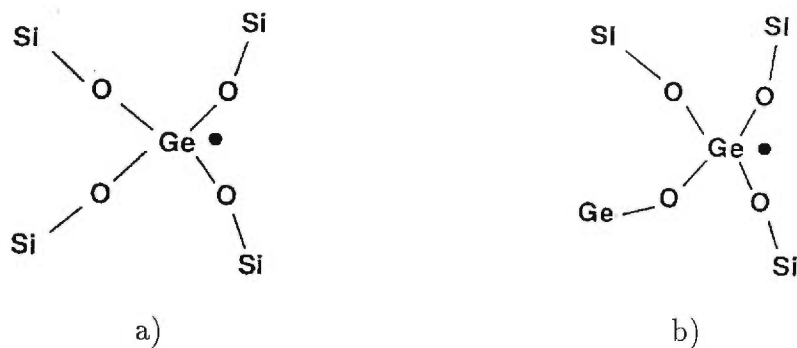


Figure 3. a) Ge(1) (GEC) dans la silice dopée au germanium. b) Ge(2) dans la silice dopée au germanium [8, 9, 10].

centrées à 4.6 eV et à 5.8 eV, respectivement [8, 9]. Les centres de ce type sont créés habituellement lors de l'irradiation de la silice dopée avec du germanium par des faisceaux des particules énergétiques.

1.4 Propriété de photosensibilité.

La photosensibilité est une des propriétés les plus importantes reliées aux verres à base de la silice SiO_2 . Cette propriété consiste en une capacité d'un matériau de changer son indice de réfraction sous l'effet d'illumination (par la lumière d'un laser, par exemple) de façon permanente. En fait, la silice pure SiO_2 n'est pas photosensible, mais elle peut être rendue photosensible (*i.e.* photosensibilisée) par l'implantation des ions [11, 25] ou par dopage. Les dopants les plus répandus sont le germanium et le phosphore. Il existe d'autres techniques basées sur l'hydrogénisation et utilisées afin de photosensibiliser des fibres optiques (Chapitre 2). La photosensibilité ainsi induite est souvent associée à l'effet chimique de la présence d'hydrogène (Chapitre 2).

Il existe deux types de la photosensibilité: le premier est relié à une diminution de l'indice de réfraction induite par la lumière, et le deuxième est caractérisé par une augmentation de l'indice de réfraction. Par exemple, l'indice de réfraction de la silice dopée au germanium ou au phosphore augmente lors de l'exposition de ces matériaux à la lumière UV. L'effet de l'implantation ionique est contraire à l'effet du dopage. L'implantation induit des défauts structuraux dont les plus importants ont été décrits précédemment. Les bandes d'absorption qui leur sont associées, donnent lieu à l'augmentation de l'indice de réfraction n , qui est relié au coefficient d'absorption α par les relations de Kramers-Kronig:

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (1.5)$$

$$\alpha(\omega) = -1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{n(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (1.6)$$

où P note la valeur principale de Cauchy, et ω est la fréquence de l'onde électromagnétique incidente.

La lumière UV d'un laser excimer affecte la structure de plusieurs types de défauts ponctuels induits par l'implantation. L'absorption d'un photon UV par un défaut peut induire des reconfigurations des liens atomiques sur le site de ce défaut. Cela peut donner lieu à la reconstruction complète du défaut ou à une transformation de ce défaut en un défaut d'un autre type. Cela implique une diminution de l'amplitude des bandes d'absorption correspondant aux défauts reconfigurés ("blanchissage" des bandes d'absorption). Cette diminution d'absorption donne lieu à une diminution de l'indice de réfraction (*cf.* équations 1.5, 1.6). Donc, la photosensibilité induite par l'implantation est reliée à une diminution de l'indice de réfraction du matériau exposé à la lumière UV.

La propriété de photosensibilité permet de fabriquer plusieurs systèmes et dispositifs optiques basés sur des guides d'onde planaires de SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ (Section 3.1). Plusieurs dispositifs à base des fibres optiques couramment utilisés en télécommunications sont fabriqués en exploitant la propriété de photosensibilité (Section 2.1).

CHAPITRE 2

Photosensibilité des fibres standards de télécommunications.

2.1 Propriété de la photosensibilité et ces applications en technologie d'aujourd'hui.

Les fibres optiques faites de la silice et silice dopée au germanium sont couramment utilisées en industrie et en télécommunications d'aujourd'hui. La structure d'une telle fibre est schématiquement représentée sur la figure 4. La lumière est guidée dans le cœur fait de la silice dopée au germanium. Le cœur est entouré du "cladding" fait de la silice pure. Le guidage est dû à la différence des indices de réfraction de ces deux matériaux.

Il est connu que les fibres optiques à base de la silice dopée au germanium sont photosensibles à la lumière UV [12, 13]. Cette propriété permet d'écrire un réseau de Bragg dans le cœur photosensible de la fibre. Plusieurs dispositifs optoélectroniques utilisés dans la technologie sont fabriqués par cette méthode, tels que réseaux rétroreflecteurs de Bragg, réseaux-convertisseurs de modes *etc.* [14].

Les fibres standards de télécommunications avec la concentration de GeO_2 dans le cœur de l'ordre de 3 mole-% sont faiblement photosensibles. Habituellement les changements de l'indice de réfraction induites par l'exposition de la fibre à la lumière UV, n'excèdent pas $\sim 10^{-4}$, à moins qu'un faisceau intense d'un laser excimère ArF soit utilisé [15]. Des techniques telles que "hydrogen

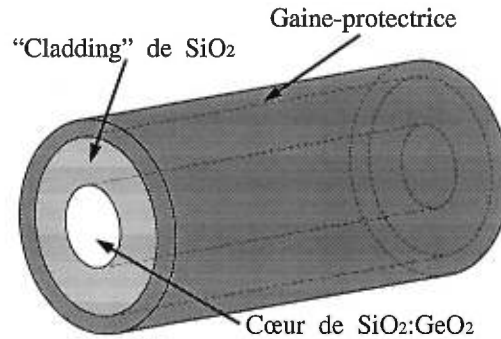
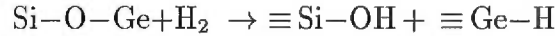


Figure 4. Structure d'une fibre optique.

loading" [16] et "flame brushing" [17] permettent d'augmenter considérablement la photosensibilité des fibres optiques. La méthode de "hydrogen loading" consiste à introduire de l'hydrogène dans le cœur d'une fibre en faisant un recuit de celle-ci dans une atmosphère d'hydrogène de haute pression, et ce, pendant une période de 1 semaine environ. La fibre ainsi traitée contient beaucoup d'hydrogène moléculaire (jusqu'à 10^{21} H₂/cm²). La technique de "flame brushing" permet d'introduire de l'hydrogène dans la fibre en la chauffant par une flamme riche en hydrogène moléculaire. L'hydrogène ainsi introduit dans le cœur de la fibre est la clef de l'augmentation de sa photosensibilité. La photosensibilité des fibres a été longtemps attribuée à l'existence de la bande d'absorption autour de 5 eV, cette bande étant associée à la présence des défauts ODC dans la matrice SiO₂:GeO₂. Mais il a été observé que dans certaines fibres chargées d'hydrogène moléculaire et fortement photosensibles la bande autour de 5 eV n'apparaît pas [18].

P. J. Lemaire *et al.* ont proposé le modèle suivant pour le processus photochimique qui possiblement a lieu lors de l'illumination des échantillons chargés d'hydrogène par la lumière intense de longueur d'onde plus petite que 248 nm

[19]:



La formation des sites de type $\equiv\text{Si-OH}$ et des défauts reliés à l'atome de germanium donne lieu à l'apparition des pics l'absorption en bas de 600 nm et autour de $1.39 \mu\text{m}$, respectivement [19]. Il en résulte que l'indice de réfraction du cœur est augmenté. Les changements de l'indice de réfraction induits par la lumière UV dans des fibres chargées de l'hydrogène à l'aide d'une de ces deux techniques, peuvent atteindre 10^{-3} .

Puisque l'implantation ionique est une des puissantes techniques de photosensibilisation des verres de SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ [20] et permet d'introduire des ions localement, il est intéressant d'examiner des effets de l'implantation sur la photosensibilité des fibres optiques.

2.2 Détails expérimentaux et résultats.

Nous avons étudié l'effet de l'implantation des protons sur les propriétés optiques de la fibre standard SMF-28 de Corning. Le cœur de cette fibre de $9 \mu\text{m}$ de diamètre est fabriqué de la silice dopée au germanium, $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$, la concentration de GeO_2 étant égale à 3 mole-%. Le cœur est entouré du cladding de la silice pure SiO_2 de $125 \mu\text{m}$ de diamètre.

Des échantillons de la fibre ont été implantés à la température ambiante avec des protons dont l'énergie d'incidence sur l'échantillon variait entre 1.4 MeV et 3.3 MeV. Les implantations ont été effectuées à l'aide de l'accélérateur 6 MV **Tandem de Van der Graaf** de l'Université de Montréal.

Certains échantillons ont été implantés avec un faisceau externe des protons. Dans ce cas les protons sortaient du système à vide à travers une mince fenêtre

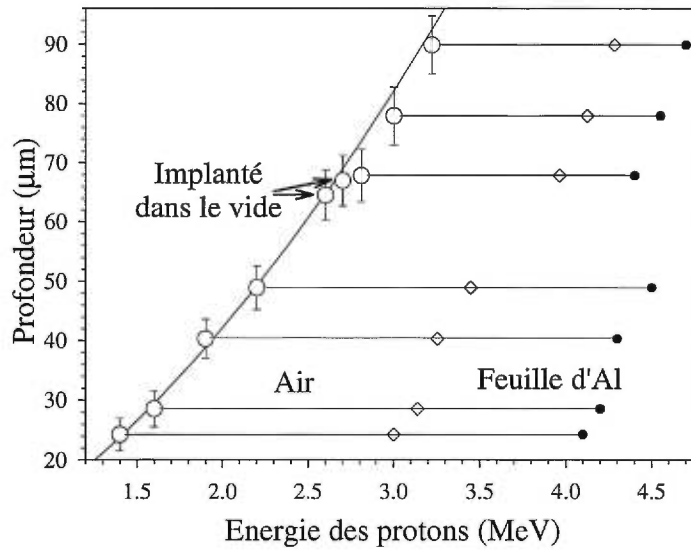


Figure 5. La profondeur mesurée de la région guidante créée par l'implantation vs. l'énergie des protons incidents sur la fibre (\circ). Ici, \bullet représentent l'énergie incidente des protons, et \diamond représentent l'énergie des protons après leur passage à travers la fenêtre d'aluminium. Les lignes horizontales qui connectent \bullet et \diamond avec \circ indiquent les pertes d'énergie dans la feuille d'Al et dans l'air calculées [21]. La ligne en pointillé représente le parcours projeté des protons calculé à l'aide de TRIM.

d'aluminium (son épaisseur était égale à $55 \mu\text{m}$ pour les quatre premiers échantillons et à $25 \mu\text{m}$ pour les deux derniers échantillons). Ensuite des protons parcouraient une distance de 10 cm environ dans l'air avant d'atteindre la surface de l'échantillon. Les pertes d'énergie dans la feuille d'Al et dans l'air ont été calculées à l'aide du logiciel TRIM [21]. Elles sont indiquées sur la figure 5 et ont servi à déduire l'énergie des protons incidents sur la fibre. D'autres échantillons ont été implantés dans la chambre à vide, le vide étant de $\simeq 10^{-7}$ torr.

Les photographies de la lumière blanche transmise par les sections transverses des fibres optiques implantées à des énergies différentes sont représentées

sur la figure 6(a,b,c).

Le cercle lumineux au centre de chaque photo correspond à la lumière guidée par le cœur de la fibre. L'arc lumineux qui passe à travers la fibre, correspond à la région où l'implantation a induit une augmentation considérable de l'indice de réfraction. Cette augmentation a donné lieu à la formation de la région guidant la lumière au-dessous de la surface implantée. La distance entre cette région et la surface de la fibre est constante. Cela est montré sur la figure 6(b). Le cercle en pointillé sur cette figure a le même diamètre que le cercle blanc qui représente la surface de la fibre. Leurs centres sont séparés par une distance égale à la profondeur de la région guidant la lumière. Cette profondeur a été mesurée sur les photos. Elle est tracée sur la figure 5 en fonction de l'énergie des protons incidents. Ces données sont en accord avec les valeurs du parcours projeté des protons, R_p , calculées avec le logiciel TRIM et représentées sur la même figure.

Les figures 5 et 6 démontrent que la plus grande augmentation de l'indice de réfraction a lieu vers la fin du parcours des protons centré à la même profondeur que le pouvoir d'arrêt nucléaire. Ce résultat est en accord avec des mesures du profil d'indice de réfraction dans les fibres optiques implantées avec des protons (voir figure 7) qui ont été effectuées pour la première fois par Presby et Brown [22].

Afin d'étudier l'effet de l'implantation des protons sur la photosensibilité de la fibre, trois échantillons de longueur ~ 1 m chacun ont été implantés au milieu sur une longueur de ~ 1 cm avec des protons de 2.6 MeV. Le parcours projeté correspondant à cette énergie des H^+ est $R_p \simeq 64.8 \mu\text{m}$, de sorte que les protons se sont arrêtés dans le cœur de la fibre (voir figure 5b). Les doses d'implantation pour des échantillons implantés avec des protons de 2.6 MeV étaient $5 \cdot 10^{14} H^+/\text{cm}^2$, $1.33 \cdot 10^{15} H^+/\text{cm}^2$, et $5 \cdot 10^{15} H^+/\text{cm}^2$. La concentration moyenne $\langle C \rangle$ des ions implantés à l'intérieur de la région implantée peut être calculée selon la formule

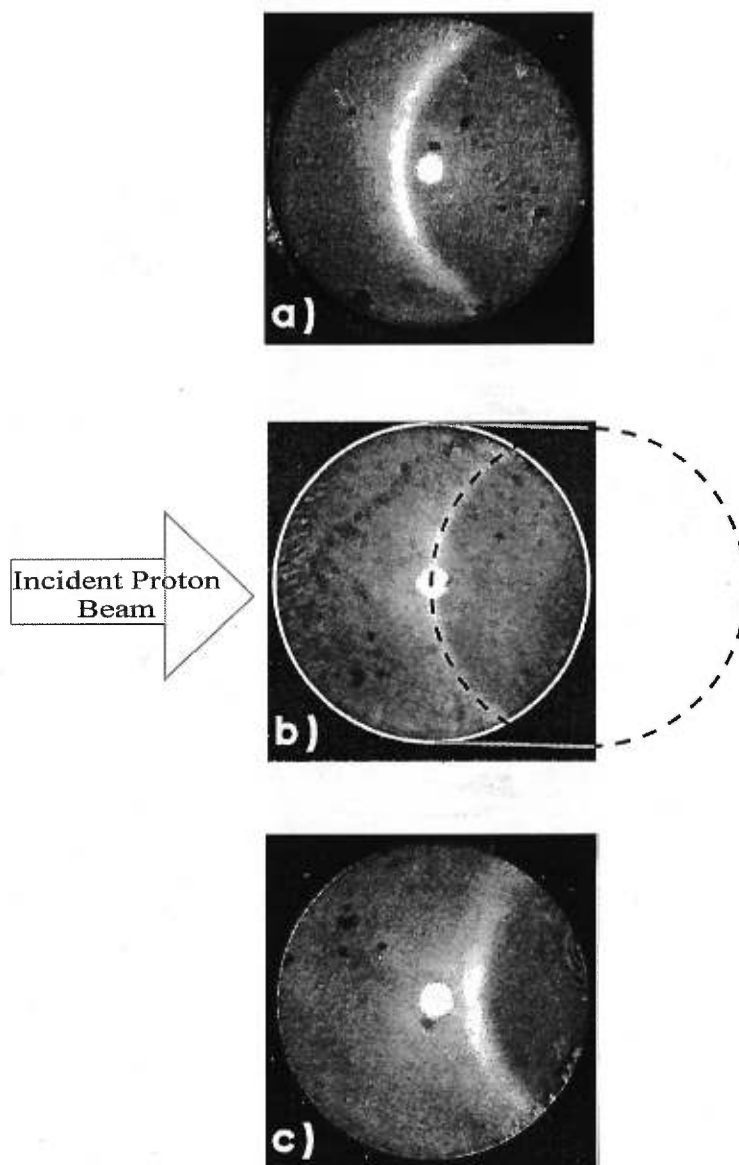


Figure 6. Photographies de la lumière transmise à travers la section implantée des fibres. Ces photos montrent le guidage de la lumière dans la région avec indice de réfraction augmenté par l'implantation, et ce, pour des énergies différentes des protons incidents sur la fibre. a) $E_{inc} = 2.2 \text{ MeV}$. Les protons n'ont pas atteint le cœur. b) $E_{inc} = 2.6 \text{ MeV}$. Les protons se sont arrêtés dans le cœur. c) $E_{inc} = 3.0 \text{ MeV}$. Les protons ont dépassé le cœur.

[23] :

$$\langle C \rangle = \frac{\phi_{tot}}{2.5 \Delta R_p}, \quad (2.1)$$

où ϕ_{tot} est la dose totale implantée (en ions/cm²), et ΔR_p est le “longitudinal straggling” des ions implantés. Les concentrations moyennes des protons à l’intérieur de la région implantée ainsi calculées pour les doses mentionnées ci-dessus sont alors: environ $8 \cdot 10^{17}$ H⁺/cm³ pour l’échantillon implanté à $5 \cdot 10^{14}$ H⁺/cm², environ $1.7 \cdot 10^{18}$ H⁺/cm³ pour l’échantillon implanté à $1.33 \cdot 10^{15}$ H⁺/cm², et environ $8 \cdot 10^{18}$ H⁺/cm³ pour celui implanté à $5 \cdot 10^{15}$ H⁺/cm².

Par la suite la photosensibilité des échantillons implantés a été étudiée à l’aide de la méthode d’écriture des réseaux de Bragg de l’indice de réfraction à travers un masque de phase, développée par K. O. Hill et al. [24]. Cette méthode consiste en une illumination d’une fibre optique photosensible par la lumière UV d’un laser Excimer à travers un masque de phase (voir figure 8).

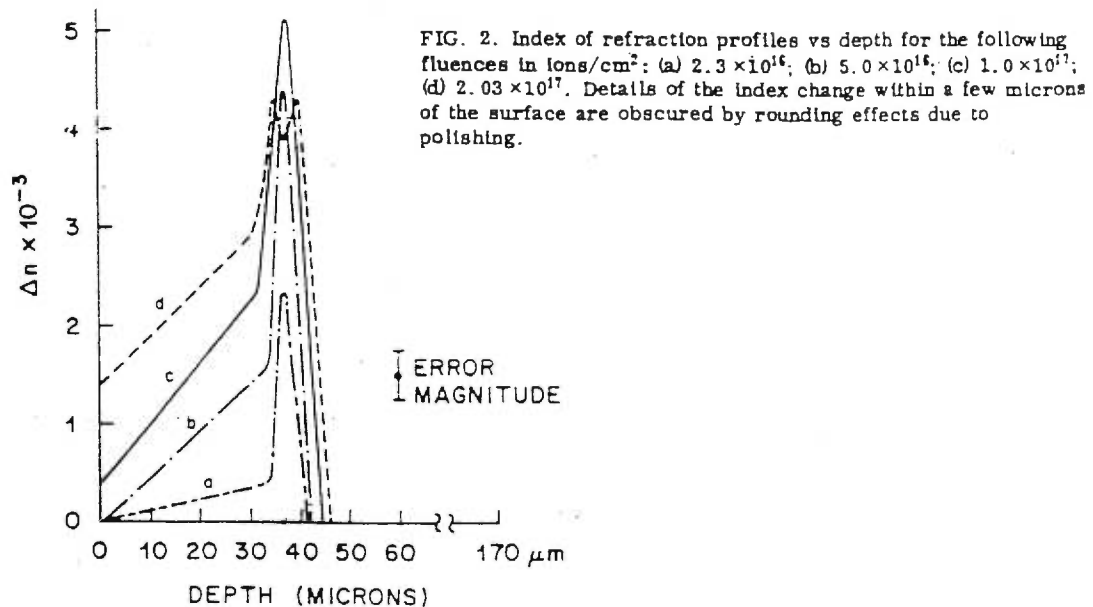


Figure 7. Profil de l’indice de réfraction des fibres implantées avec des protons et la fonction du pouvoir d’arrêt nucléaire des protons dans la fibre (selon la référence [22]).

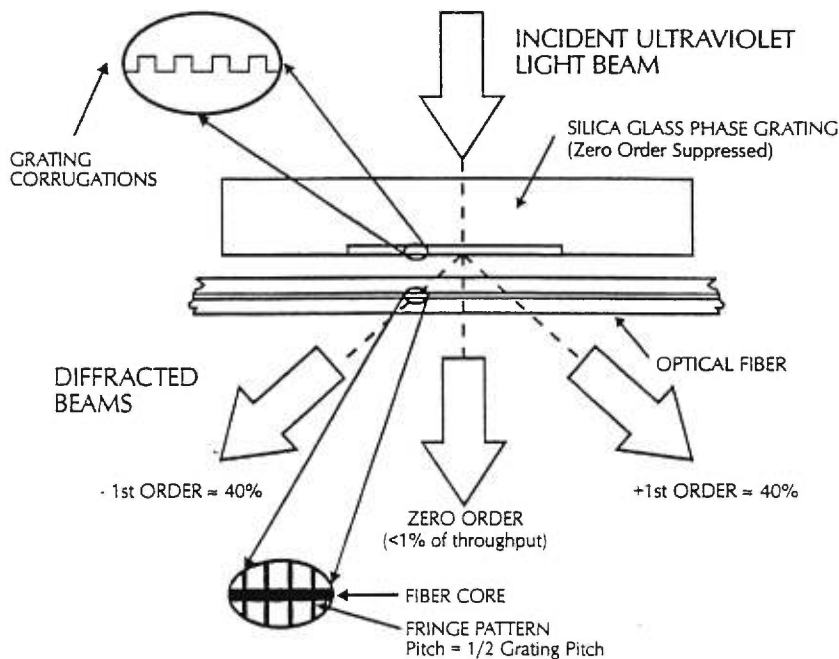


Figure 8. Schema de l'appareil photolithographique utilisé pour l'écriture des réseaux de Bragg.

Alors le profil d'indice (dû aux franges d'intensité du patron de diffraction) est imprimé sur l'échantillon placé directement après le masque. Ce masque de phase est fabriquée de la silice fondue pure de haute qualité, qui est transparente pour les rayons UV. Le profil de surface du masque a une forme d'un réseau rectangulaire périodique. L'amplitude du réseau est telle que la phase du faisceau incident est modulée de π . Ce choix de l'amplitude résulte en une suppression du faisceau de l'ordre zéro (celui de l'incidence normale). La modulation de l'indice de réfraction du cœur de la fibre illuminée est calculée à partir de sa réflectivité. Plus la fibre est photosensible, plus la modulation de l'indice est grande.

Les tests par écriture des réseaux de Bragg sur les échantillons implantés aux protons, ont été effectués plus de 7 jours après l'implantation. Le faisceau du laser Excimer ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$, 100 pulses/s, $0.35 \text{ J/cm}^2/\text{pulse}$) a été utilisé. Les

résultats obtenus sont présentés sur les figures 9-11.

2.3 Discussion et conclusions

On voit que le taux de changement d'indice de réfraction des fibres optiques implantées sous l'effet de l'irradiation par la lumière UV du laser Excimer est moins grand que celui de la fibre non-implantée. Donc, dans tous les trois échantillons l'implantation des H^+ dans le cœur a induit une diminution de la photosensibilité comparé à l'échantillon non-implanté exposé dans les mêmes conditions. De plus, les longueurs d'onde centrales des réseaux de Bragg inscrits dans les échantillons implantés sont plus grandes que dans l'échantillon non-implantée. Cela indique que l'implantation a induit une augmentation de l'indice de réfraction dans le cœur de ~ 0.001 .

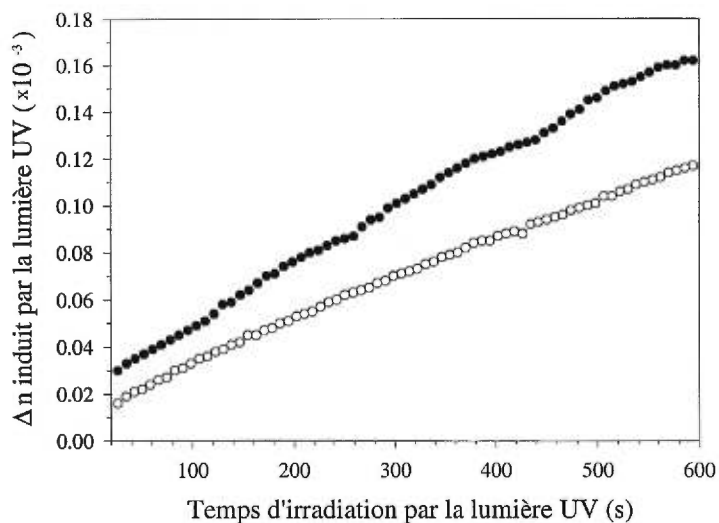


Figure 9. Le taux de changement de l'indice de réfraction de la fibre SMF-28 en fonction de la dose UV pour l'échantillon non-implanté (●) et pour l'échantillon implanté à $5 \cdot 10^{14} H^+ / cm^2$ (○).

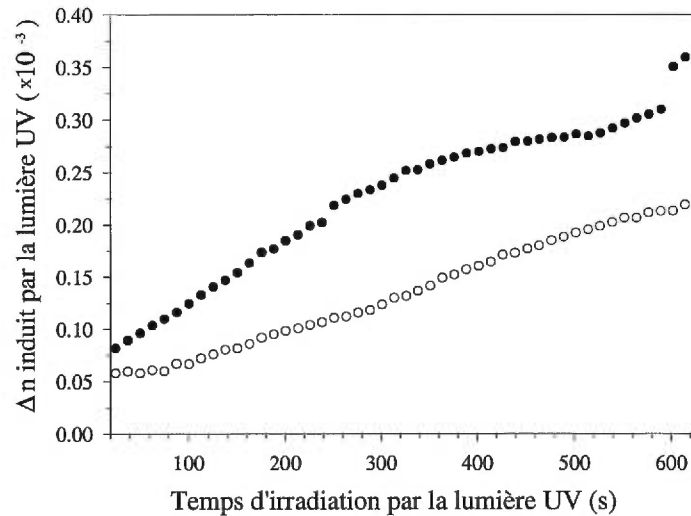


Figure 10. Le taux de changement de l'indice de réfraction de la fibre SMF-28 en fonction de la dose UV pour l'échantillon non-implanté (●) et pour l'échantillon implanté à $1.33 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (○).

Il faut mentionner que les mesures sur les trois échantillons implantés à des doses différentes ont été effectuées dans des conditions différentes. En particulier, le masque de phase utilisé n'était pas le même dans tous les cas. De là viennent les différences dans le changement d'indice induit par l'exposition des échantillons au faisceau de la lumière UV. Il n'est donc pas possible de comparer ces résultats quantitativement. La seule conclusion que l'on peut tirer de ces mesures est une diminution de photosensibilité des fibres après l'implantation.

Sous l'effet de l'implantation des protons dans des doses de $5 \cdot 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ou moins dans le cœur, la photosensibilité des fibres optiques SMF-28 diminue légèrement. Il y a au moins deux explications possibles de cet effet. Premièrement, l'implantation induit une augmentation de l'absorption dans la région UV le long du parcours des protons entre la surface et la région où ils s'arrêtent [25, 26]. Alors, moins de lumière UV parviendrait jusqu'au cœur de la fibre, à moins que le

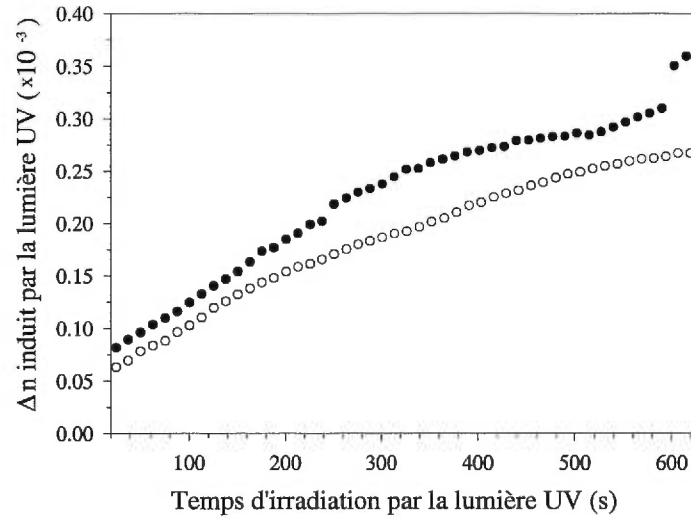


Figure 11. Le taux de changement de l'indice de réfraction de la fibre SMF-28 en fonction de la dose UV pour l'échantillon non-implanté (●) et pour l'échantillon implanté à $5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (○).

faisceau de la lumière UV utilisé pour écrire le réseau soit incident sur la surface exactement opposée à la surface implantée. Une autre explication possible est que la contribution de l'implantation à la photosensibilité et la photosensibilité due à la présence de Ge sont de signes opposés. Il a été démontré que dans des échantillons implantés de la silice pure et dopée au germanium les changements de l'indice de réfraction induits par la lumière UV sont négatifs et sont dûs au blanchissage des bandes d'absorption induites par l'implantation [25, 26]. Puisque le changement total de l'indice observé dans nos expériences est positif (ce qui est connu du décalage vers le rouge de la longueur d'onde de Bragg), une petite contribution négative de l'implantation au changement de l'indice induit par la lumière UV expliquerait la diminution nette de la photosensibilité.

Un autre effet doit être considéré comme une contribution possible à la photosensibilité: l'effet chimique de l'hydrogène [16]. Quand les fibres similaires à

celles utilisées dans nos expériences sont chargées d'hydrogène moléculaire à des concentrations de l'ordre de 10^{20} H_2/cm^3 , leur photosensibilité à la lumière UV augmente considérablement. Cependant, cet effet semble ne pas être important à des concentrations implantées ici (de l'ordre de $10^{18} - 10^{19}$ H^+/cm^3). Les résultats obtenus ici montrent que l'implantation des protons n'est pas un moyen efficace pour charger une fibre avec de l'hydrogène dans le but d'augmenter sa photosensibilité, et ce, à cause de la contribution négative due aux effets spécifiques à l'implantation.

Les résultats de cette expérience démontrent que des protons peuvent être implantés directement dans le cœur d'une fibre standard de télécommunications et que cela modifie les propriétés optiques de la fibre. Cette technique pourrait être utilisée afin de photosensibiliser des fibres avec le cœur fait de la silice pure SiO_2 . De plus, les recherches récentes [27, 28] démontrent que l'implantation des protons à des doses $\sim 10^{17} - 10^{19}$ H^+/cm^2 dans des échantillons de la silice dopée au germanium induit la formation des nanocristaux de germanium. Ainsi, l'implantation des protons à des doses élevées dans le cœur des fibres optiques pourrait être utilisée afin de créer des régions avec des propriétés optiques fortement nonlinéaires.

CHAPITRE 3

Effet de l'implantation des protons sur les propriétés des préformes des fibres optiques.

3.1 Préformes des fibres optiques: propriétés en commun avec les fibres optiques.

L'étude des effets de l'implantation sur les propriétés des fibres optiques est rendue difficile par la petite taille de ces dernières. Ainsi, il est extrêmement difficile d'effectuer des mesures d'absorption optique sur des échantillons des fibres optiques. Dans ce cas, la difficulté majeure consiste à assurer le couplage de la lumière dans le cœur de la fibre de la même façon toutes les fois que l'on désire étudier son spectre d'absorption. Une autre difficulté est représentée par la longueur de la zone implantée qui est très petite comparé à la longueur totale de l'échantillon. Les mesures par ESR sont, elles aussi, difficiles à effectuer à cause de la petite taille des fibres. En effet, le nombre des défauts paramagnétiques induits par l'implantation dans une fibre de $\sim 100 \mu\text{m}$ de diamètre est très petit et ne peut pas assurer un signal d'intensité suffisante pour être détectée par le spectromètre ESR. Compte tenu de ces difficultés, il est beaucoup plus facile d'étudier des processus ayant lieu dans une préforme utilisée pour la fabrication des fibres optiques. Une préforme représente typiquement un cylindre ayant la même structure qu'une fibre optique (*cf.* Section 2.2). Le diamètre du cœur des préformes est de l'ordre de 1 mm, et celui du "cladding" est de l'ordre de 1 cm. Des fibres optiques sont fabriquées par étirement d'une préforme chauffée à une température suffisante ("fiber drawing"). Il faut remarquer que tous les défauts présents dans les préformes sont également présents dans les fibres faites à partir

de ces préformes. Par contre, d'autres types des défauts apparaissent lors du processus de fabrication ("drawing defects"). Donc, bien que les préformes et les fibres optiques aient plusieurs propriétés en commun, la structure des préformes n'est pas entièrement identique à celle des fibres optiques. D'autre part, les propriétés structurelles et optiques des préformes et des fibres optiques diffèrent considérablement de celles des échantillons planaires. Pour voir cela, il suffit de comparer les spectres d'absorption d'un échantillon planaire de $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ non-implanté (figure 29) avec celui d'un échantillon non-implanté fait d'une préforme décrite dans la Section 3.2 (figure 15). Or, malgré certaines différences entre les propriétés des fibres et celles des préformes, l'étude des préformes contribue de façon significative à la compréhension des propriétés des fibres optiques.

3.2 Détails expérimentaux.

La préforme utilisée pour faire des échantillons a été fabriquée par la méthode de déposition axiale en phase vapeur. Le "cladding" de cette préforme fait de la silice pure SiO_2 était de 21 mm de diamètre. Le cœur de 5 mm de diamètre était fait de la silice dopée au GeO_2 , la concentration de GeO_2 étant 3–3.5 mole-%. La variation de l'indice de réfraction mesurée le long du diamètre de la préforme est représentée sur la figure 12. Ces mesures ont été effectuées par Dr. Y. Morishita de Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd, qui a fourni les échantillons.

La préforme a été découpée dans le plan perpendiculaire à son axe de symétrie cylindrique et des échantillons ainsi obtenus, chacun de 0.5 mm d'épaisseur, ont été optiquement polis par la suite. Ces échantillons ont été implantés dans le cœur avec des protons à la température ambiante dans le vide de 10^{-7} torr en utilisant l'accélérateur 1.7 MV **Tandetron** de l'Université de Montréal. L'énergie des protons était 360 keV dans tous les cas. Le parcours projeté correspondant à cette énergie est $R_p \simeq 3.3 \mu\text{m}$. Trois échantillons ont été implantés à des doses $3.17 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, et $3.0 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. L'aire de la surface implantée était $2.25 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ environ pour le premier échantillon, et $4.62 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$

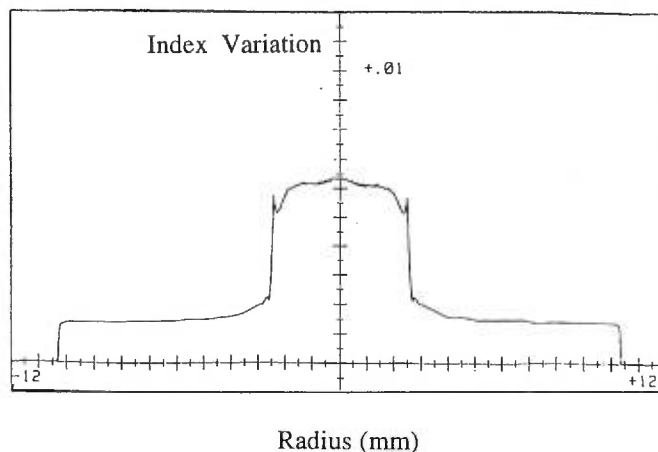


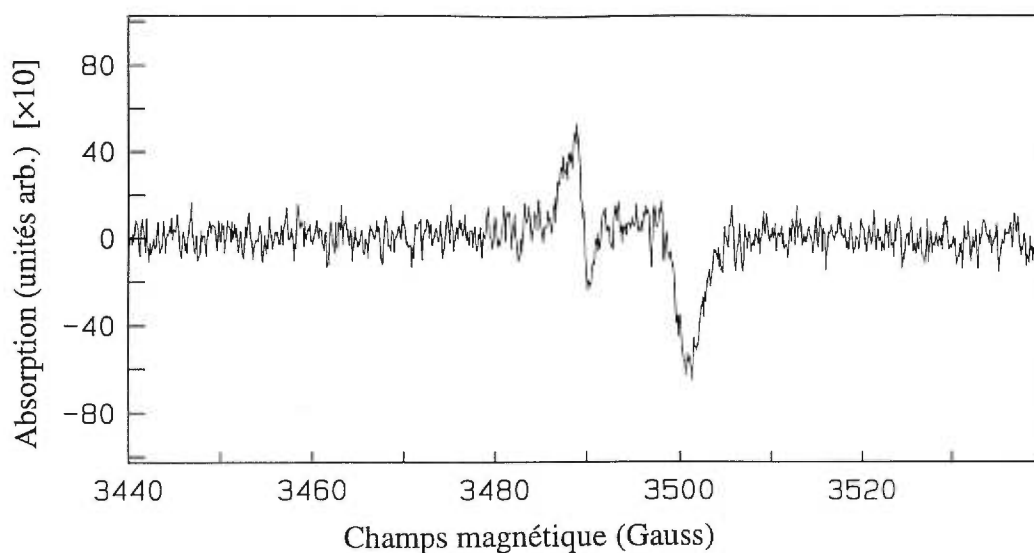
Figure 12. Profil de l'indice de réfraction de l'échantillon fait de la préforme.

environ pour le deuxième et le troisième échantillons. Après l'implantation, tous les échantillons ont été laissés évoluer à la température ambiante (~ 300 K).

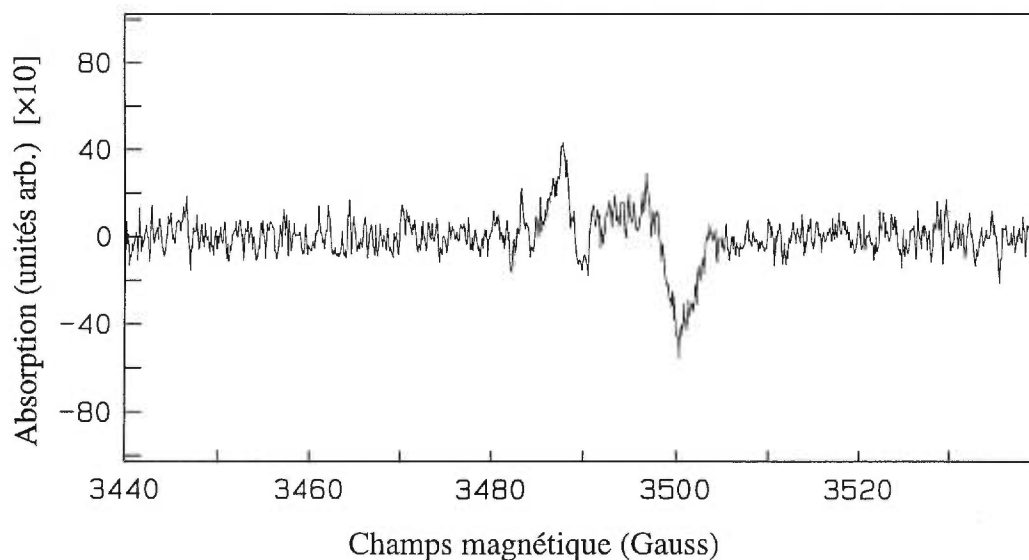
Des mesures d'absorption optique des échantillons implantés ont été faites dans l'intervalle de longueur d'onde entre 190 nm et 400 nm (intervalle d'énergie correspondant étant de 3.1 eV à 6.5 eV) à l'aide du spectromètre à deux faisceaux **Cary-5** (VARIAN). Des mesures par effet de résonance paramagnétique des spins électroniques ESR ont été faites en utilisant le spectromètre **X-band ESP-300E** de Bruker. La concentration des spins a été déterminée en comparant la deuxième intégrale du spectre des échantillons avec celui de l'échantillon de calibration ("strong pitch"). Ces deux types des mesures ont été utilisés afin d'étudier le comportement des défauts induits par l'implantation en fonction du temps d'évolution à la température ambiante.

3.3 Résultats obtenus et discussion.

Dans les échantillons non-implantés, les mesures par spectroscopie ESR n'ont pas détecté des centres GeE'. Cela permet de conclure que même si ces centres sont



a)



b)

Figure 13. Spectres ESR typiques pour des centres GeE' . (a) Signal mesuré 1.78 heures après l'implantation de $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ et (b) signal mesuré sur le même échantillon 24.71 heures (*i.e.* environ 1 jour) après l'implantation.

présents, leur concentration est très faible (au-delà de la limite de résolution du spectromètre utilisé). Des spectres ESR typiques pour les échantillons implantés sont représentés sur la figure 13(a,b). Le signal observé correspond au défaut

de type GeE' auquel est associée la bande d'absorption centrée à 6.4 eV (cf. section 1.3). Le spectre sur la figure 13(a) a été pris 1.78 heures après la fin de l'implantation. On voit que l'intensité du signal dans ce cas est légèrement plus grande que dans le cas du signal mesuré 24.71 heures (*i.e.* 1 jour environ) après la fin de l'implantation (spectre sur la figure 13(b)). Cela suggère que le nombre des centres GeE' change légèrement lorsque l'on laisse l'échantillon évoluer à la température ambiante ($\sim 300\text{K}$).

Une série des mesures par ESR a été effectuée afin d'étudier le changement du nombre des spins non-pairés des centres GeE' en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'implantation. La figure 14 représente le nombre des spins par unité de surface de la région implantée en fonction du temps après l'implantation pour tous les échantillons implantés. La droite sur ce graphique représente la régression linéaire par la méthode des moindres carrés. On voit une légère tendance de

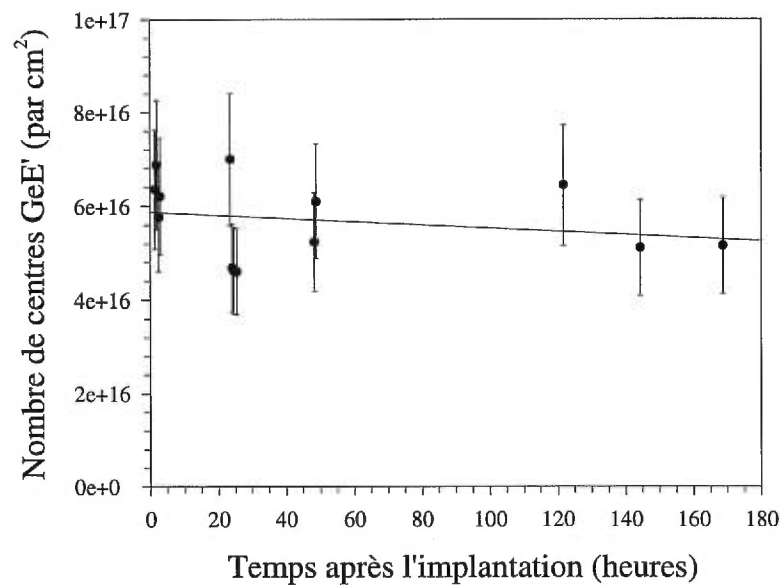


Figure 14. Concentration des spins (des centres GeE') induits par l'implantation des protons en fonction du temps après l'implantation.

diminution du nombre des spins avec le temps. Cependant, le nombre des spins créés par l'implantation des protons est petit (de l'ordre de $10^{16}/\text{cm}^2$ seulement). Donc, les barres d'erreur sur des résultats des mesures ESR sont grandes comparativement au signal lui-même (environ 20%). Cela se traduit par une erreur de 24% environ sur la valeur de la pente de la droite de régression linéaire. Par conséquent, il est impossible de conclure avec certitude que le nombre des centres E' change avec le temps en se basant sur les résultats obtenus par des mesures ESR.

La déconvolution des spectres d'absorption permet d'analyser les défauts présents dans les échantillons (*cf.* Section 1.4). Pour plusieurs défauts optiquement actifs, la position et la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption correspondantes sont connues dans la littérature (voir, par exemple, les articles de revue [1, 3, 8]). Ces valeurs ont été utilisées afin de déconvoluer les spectres d'absorption des échantillons implantés et non-implantés.

Les figures 15 et 16 représentent la déconvolution du spectre d'absorption d'un échantillon de préforme non-implanté et du spectre d'absorption typique pour les échantillons implantés avec des protons, respectivement. Afin d'obtenir un bon lissage du spectre d'absorption il est nécessaire d'introduire une bande à 5.4 eV. Cette bande est engendrée par un centre de type GODC [8], mais aucun modèle précis n'est généralement accepté pour ce centre [3, 8]. La bande à 7.0 – 7.1 eV est parfois observée dans les spectres d'absorption de SiO_2 et de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ [3, 29], mais dans le cadre de l'analyse des mesures d'absorption décrites ci-haut cette bande a été introduite dans le seul but d'obtenir un bon lissage de la queue du spectre d'absorption. Les mesures dans la région VUV du spectre sont nécessaires afin de pouvoir étudier l'absorbance à $E > 6.4$ eV. La bande intense observée autour de 5 eV est en fait composée de deux bandes situées à 5.14 – 5.16 eV et à 5.06 eV correspondant aux défauts de types GLPC et GeNOV, respectivement (*cf.* Section 1.3). La présence de la bande centrée à 6.4 eV indique que, dans l'échantillon tel que fabriqué, il existe un certain nombre des

centres GeE'. La faible intensité de cette bande permet de conclure que ce nombre est très petit, ce qui est en accord avec les mesures par ESR. En analysant les spectres d'absorption des échantillons implantés on remarque que l'implantation a augmenté l'amplitude des bandes correspondant aux centres GLPC, Ge-NOV et GeE'. Elle a également induit une bande de faible intensité à 4.6 eV (centres GEC également appelés Ge(1), *cf.* Section 1.3) et une bande à 5.8 eV. Cette dernière bande semble correspondre aux centres Ge(2) (*cf.* Section 1.3) induits par l'implantation des protons. L'intensité de ces deux bandes est très faible et donc les concentrations des défauts GEC et Ge(2) sont très faibles, elles aussi. Cela explique le fait que ni les centres GEC, ni les centres Ge(2) n'ont été détectés par les mesures ESR.

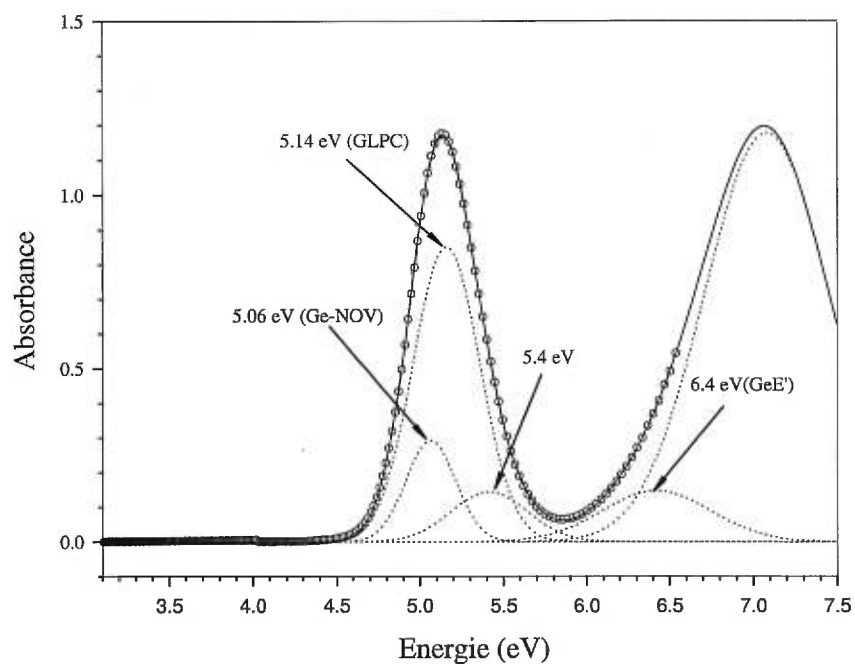


Figure 15. Spectre d'absorption de l'échantillon de préforme non-implanté. Les bandes d'absorption obtenues par déconvolution sont indiquées en lignes pointillées. Leur somme (ligne continue) reproduit bien le spectre mesuré (o).

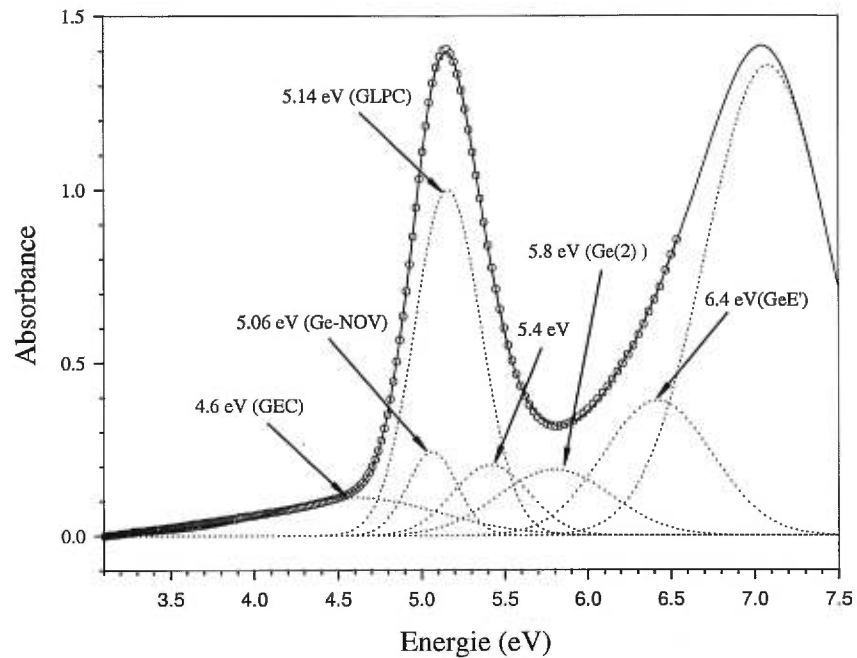


Figure 16. Spectre d'absorption de l'échantillon de préforme implanté avec $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ après 72 heures d'évolution à la température ambiante. Les bandes d'absorption obtenues par déconvolution sont indiquées en lignes pointillées. Leur somme (ligne continue) reproduit bien le spectre mesuré (o).

Le graphique de la figure 17 représente l'évolution typique du spectre d'absorption d'un échantillon implanté avec des protons (pour l'échantillon implanté à $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$) en fonction du temps d'évolution à la température ambiante (*i.e.* la différence entre les spectres de l'échantillon mesurés à des temps différents après l'implantation et le spectre de l'échantillon non-implanté).

L'évolution des amplitudes des différentes bandes d'absorption en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'implantation est indiquée sur les figures 18-22 pour des échantillons implantés à des doses différentes.

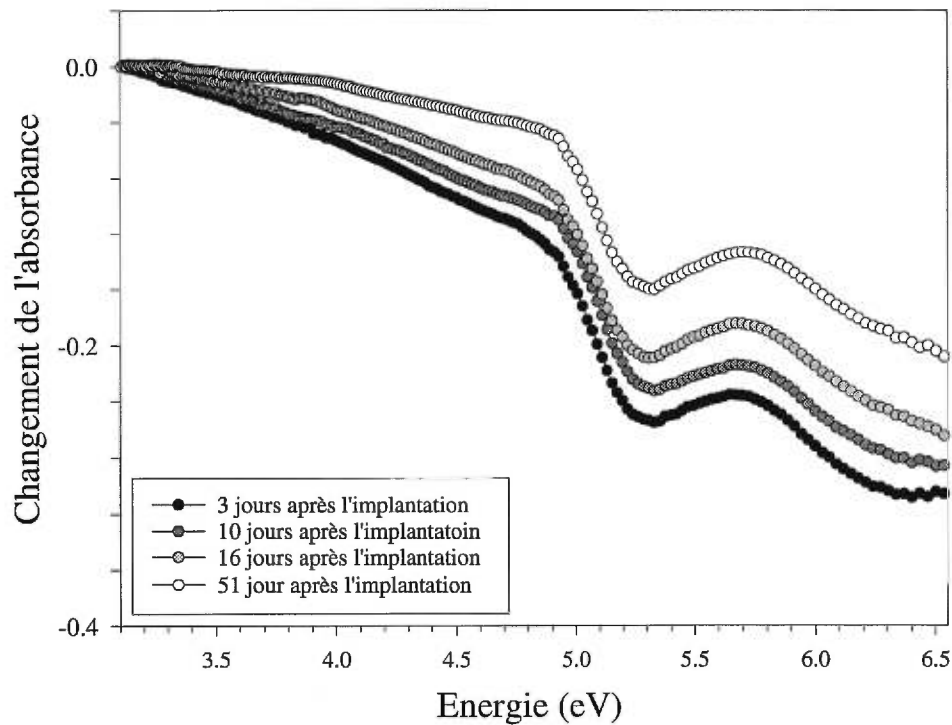
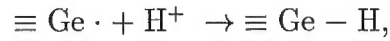
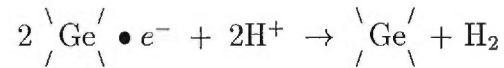


Figure 17. Changement dans le spectre d'absorption de l'échantillon de préforme implanté à $3.7 \cdot 10^{16} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$ en fonction du temps après l'implantation.

Les figures 18-22 montrent que les amplitudes des bandes à 4.6 eV et à 5.8 eV et celle de la bande à 6.4 eV diminuent avec le temps, tandis que celles des bandes à 5.14 eV et à 5.06 eV ne subissent aucun changement. Puisque l'amplitude des bandes est étroitement corrélée avec le nombre des défauts correspondants, on peut conclure que le nombre des défauts de type GEC diminue en fonction du temps, de même que le nombre des défauts de types Ge(2) et GeE'. Cette diminution pourrait être due à la diffusion thermique des protons implantés. Lorsqu'ils se déplacent à l'intérieur de l'échantillon, ils peuvent interagir avec certains types des défauts présents dans l'échantillon. Dans le cas des centres GeE', le processus suivant peut avoir lieu:



i.e. il peut y avoir une passivation des défauts GeE' par les protons, ce qui expliquerait la diminution du nombre des GeE' en fonction du temps après l'implantation. Les centres de types GEC et Ge(2) portent une charge négative (*cf.* Section 1.3). Le déplacement des protons vers les centres GEC pourrait être dû non seulement à la diffusion thermique des protons mais aussi à l'attraction coulombienne entre l'électron piégé (GEC) et les protons H^+ . Le processus suivant pourrait être à l'origine de la diminution de l'amplitude des bandes à 4.6 eV et à 5.8 eV:



Le fait que l'amplitude des autres bandes observées n'augmente pas avec le temps permet de conclure que c'est la passivation des défauts GeE' par les protons et

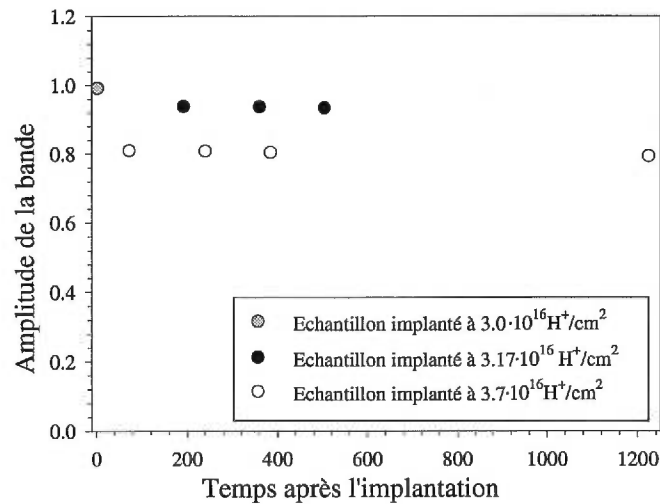


Figure 18. Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 5.15 eV (GLPC ou NODV) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.

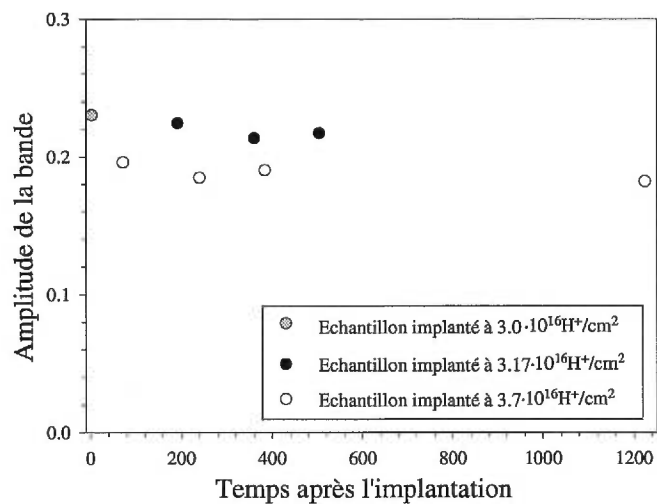


Figure 19. Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 5.06 eV (Ge-NOV ou NOMV) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.

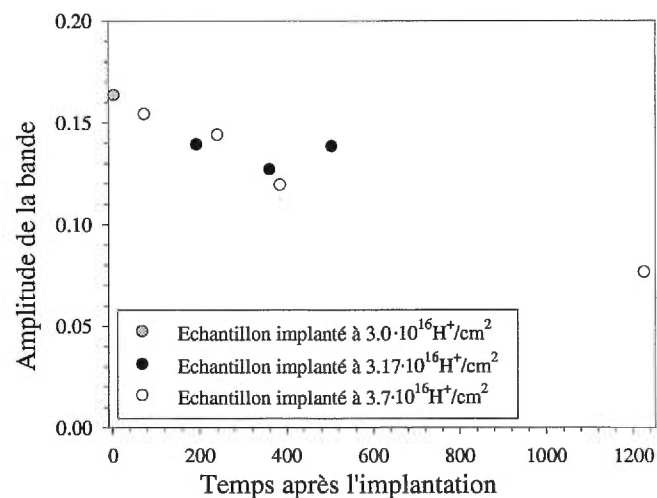


Figure 20. Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 5.8 eV (Ge(2)) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.

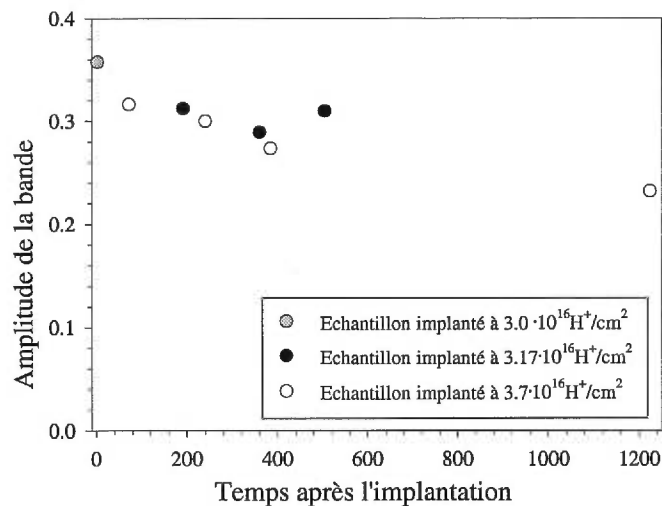


Figure 21. Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 6.4 eV (GeE') pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.

l'annihilation des centres GEC qui se produit et non pas une transformation de ces centres en des centres d'autres types. On peut supposer que dans le cas de l'implantation des ions plus lourds, comme Si^{2+} ou Ge^{3+} , dans des échantillons du même type, le spectre d'absorption des échantillons implantés ne change pas avec le temps dû au fait que la mobilité de ces ions est inférieure à celle des protons.

On remarque que la concentration des défauts GeE' évolue avec le temps. Il se peut donc que les plus grands changements du nombre des spins ont lieu au cours de la première heure après la fin de l'implantation. Or, le délai minimal possible entre la fin de l'implantation et le début des mesures ESR ou d'absorption dans les expériences décrites ci-dessus était de 1 à 2 heures. Il est donc possible que les plus importants changements du nombre des spins n'ont pas pu être détectés.

En conclusion, les résultats du présent travail démontrent que l'implantation des protons crée des défauts de plusieurs types dans les préformes dopées avec du

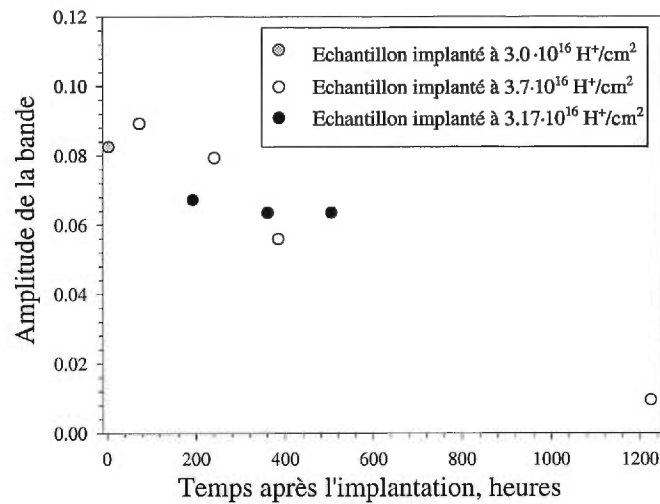


Figure 22. Evolution de l'amplitude de la bande d'absorption à 4.6 eV (GEC) pour les échantillons implantés à des doses différentes en fonction du temps après l'implantation.

germanium. Les centres des types Ge-NOV et GLPC semblent ne pas être affecté par la présence des protons. Dans le cas de défauts Ge-NOV cela peut être expliqué par le fait que ces centres (*i.e.* $\equiv Ge Ge \equiv$) représentent des lacunes d'oxygène relaxées (*cf.* Section 1.3) et donc n'interagissent pas avec les protons. Remarquons que les centres Ge-NOV tout comme les centres GLPC sont diamagnétiques. L'amplitude des bandes d'absorption correspondant aux défauts de types GEC, Ge(2) et GeE' diminue lorsque l'échantillon est laissé évoluer à la température ambiante après l'implantation. Cette diminution est due à une diminution du nombre des défauts correspondants. La passivation des défauts GEC, Ge(2) et GeE' par les protons suite à la diffusion de ces derniers dans l'échantillon semble être le principal facteur responsable de la diminution du nombre des centres GEC, Ge(2) et GeE'. Il est à remarquer que tous ces défauts sont paramagnétiques. Il est donc possible que la présence d'un spin non-pairé (d'un seul électron) rende possible le processus de passivation puisque la passivation implique des échanges électroniques entre le défaut et les protons implantés.

CHAPITRE 4

Echantillons planaires de la silice et de la silice dopée au germanium.

4.1 Guides d'onde planaires à base de la silice et de la silice dopée au germanium.

Les guides d'onde planaires à base des verres de la silice pure et dopée au germanium sont des composantes essentielles des systèmes optiques de communications. La photosensibilité qui peut être induite dans ces matériaux, permet de fabriquer des différents circuits photoniques intégrés par écriture directe à la lumière UV. L'implantation ionique est une des techniques les plus importantes dans la recherche sur la photosensibilisation des verres à base de la silice. Comme il est mentionné dans le Chapitre 1, elle induit des bandes d'absorption dans ces matériaux, qui peuvent être blanchies par exposition à la lumière UV en donnant lieu à une diminution de l'indice de réfraction (*cf.* relations de Kramers-Kronig 1.5,1.6). L'effet de l'implantation sur des propriétés des matériaux dépend beaucoup de la nature des ions implantés. Dans les sections qui suivent, on présente les résultats de l'étude des effets de l'implantation des protons sur des échantillons planaires de la silice pure et de la silice dopée au germanium.

4.2 Détails expérimentaux et résultats.

Deux types d'échantillons planaires ont été étudiés. Les échantillons du premier type sont ceux de la silice pure SiO_2 (Suprasil-II de Amersil). Les échan-

tillons du deuxième type consistent en une couche mince ($20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) de la silice dopée au germanium à 7% ($93\text{SiO}_2:7\text{GeO}_2$) déposée sur une matrice de la silice pure SiO_2 . La couche de la silice dopée au germanium contient également $\sim 5\%$ de B. Ces échantillons sont produits par la compagnie PIRI.

Des échantillons de la silice pure SiO_2 et de la silice dopée au germanium ont été implantés avec des protons à la température ambiante dans le vide de 10^{-7} torr en utilisant l'accélérateur 6 MV **Tandem Van der Graaf** de l'Université de Montréal. Après l'implantation, les échantillons ont été laissés évoluer à la température ambiante.

Des mesures d'absorption optique des échantillons implantés ont été faites dans la région visible-UV proche (*i.e.* dans l'intervalle $\sim 3.1\ \text{eV} - 6.5\ \text{eV}$) à l'aide du spectromètre à deux faisceaux **Cary-5** (VARIAN). Les mesures d'absorption optique dans la région UV-VUV du spectre ($5.0\ \text{eV} - 8.2\ \text{eV}$) ont été effectuées dans le vide de $\sim 10^{-6}$ torr à l'aide du spectromètre **VM-502** (Acton Research Corp.). Des mesures par spectroscopie de résonance paramagnétique des spins électroniques ESR ont été faites en utilisant le spectromètre **X-band ESP-300E** de Bruker.

4.2.1 Echantillons de la silice pure Suprasil-II.

Des échantillons de la silice pure SiO_2 ont été implantés avec des protons de 2.6 MeV à la dose de $10^{16}\ \text{H}^+/\text{cm}^2$ (le parcours projeté correspondant $R_p \simeq 64.8\ \mu\text{m}$) et des protons de 1.1 MeV à la dose de $5 \cdot 10^{15}\ \text{H}^+/\text{cm}^2$ ($R_p \simeq 16.2\ \mu\text{m}$). A la distance $\sim R_p$ au-dessous de la surface l'implantation a induit une augmentation de l'indice de réfraction du matériau. Il était impossible de mesurer ce changement à l'aide du réfractomètre d'Abbé. Cela semble être dû au fait que la région de l'indice augmenté se trouve à une trop grande profondeur pour que le changement d'indice dans cette région puisse être observé à l'aide du

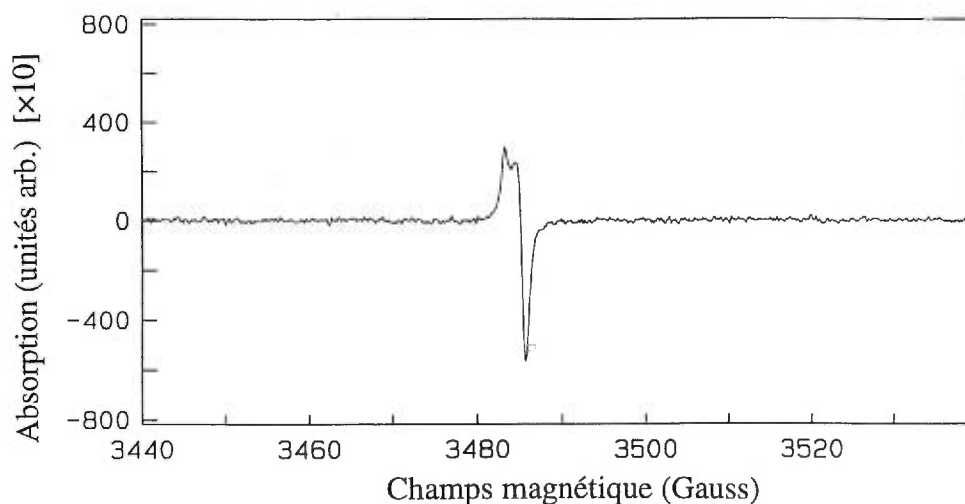


Figure 23. Spectre ESR de l'échantillon de SiO_2 implanté à $5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Ce signal est caractéristique pour le centre E' [1].

réfractomètre d'Abbé.

Les mesures par spectroscopie ESR montrent l'apparition d'un très fort signal après l'implantation (voir figure 23). Ce signal est dû à la présence des centres E' (*cf.* Chapitre 1) formés au cours de l'implantation. L'intensité de ce signal ne change pas avec le temps, ce qui signifie que le nombre de centres E' reste constant lorsque l'échantillon est laissé évoluer à la température de la pièce.

Dans le spectre d'absorption des échantillons, l'implantation des protons a induit des bandes d'absorption centrées à 4.8 eV, à 5.8 eV, et à 6.3 eV, de même que deux bandes dans la région VUV du spectre, centrées à 7.1 eV et à 7.6 eV. La figure 24 représente les spectres caractéristiques d'absorption de l'échantillon avant et après l'implantation des protons. La montée rapide de l'absorbance ayant lieu au voisinage de 8 eV est due au seuil d'absorption de la silice pure, lequel se situe à 8.9 eV environ.

La déconvolution de la différence entre les spectres d'absorption de l'échantillon implanté et non-implanté (effet net de l'implantation) est représenté sur la figure 25. Les bandes d'absorption mentionnées ci-haut et indiquées sur la figure en lignes pointillées décrivent bien les changements induits par l'implantation des protons dans le spectre d'absorption de l'échantillon. La bande centrée à 5.8 eV correspond aux centres E' à l'intérieur du volume du matériau [3], la bande centrée à 6.3 eV pourrait correspondre au centre E' de surface (cf. Chapitre 1) . Des lacunes d'oxygène relaxées (centres de type $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$) engendrent la bande centrée à 7.6 eV [1, 3]. Il n'existe pas de modèle structural pour le défaut responsable de la bande centrée à 7.0 – 7.1 eV, mais ce centre semble être de type Si-ODC [3]. Le défaut $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ absorbant à 7.6 eV est diamagnétique, de même que le défaut ODC responsable de la bande à 7.1 eV. Par conséquent, ces défauts

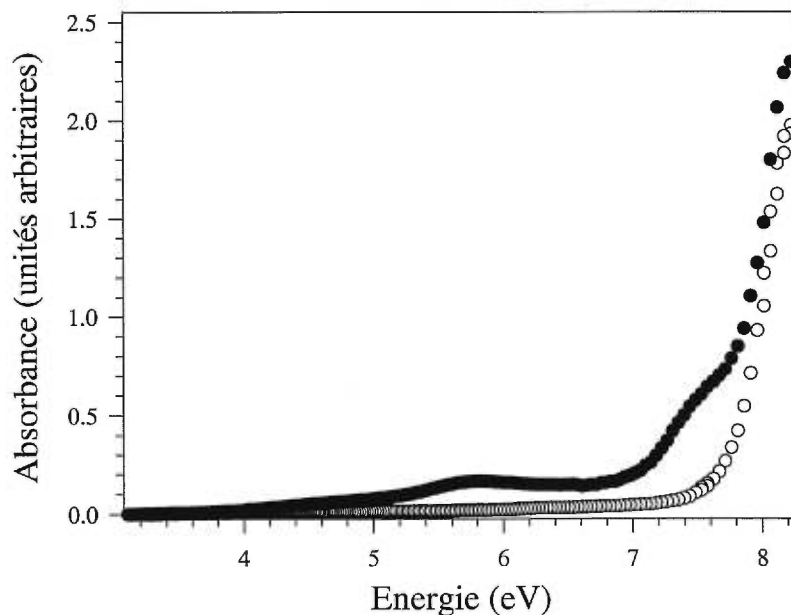


Figure 24. Spectre d'absorption de l'échantillon de SiO_2 implanté à la dose $10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ (●); ○ correspondent au spectre d'absorption de l'échantillon non-implanté.

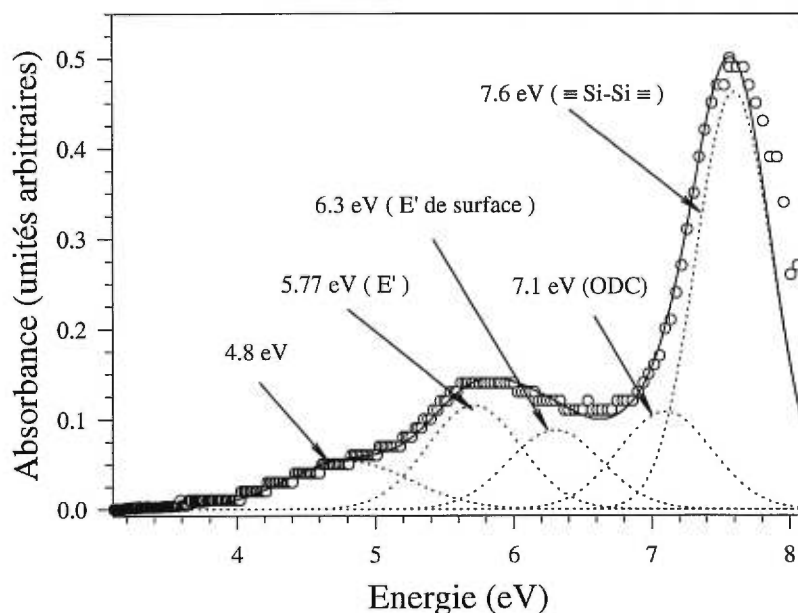


Figure 25. Effet de l'implantation de 10^{16} H⁺/cm² sur le spectre d'absorption de l'échantillon de SiO₂. Les lignes en pointillé représentent les bandes d'absorption dont la somme (ligne pleine) correspond au changement dans le spectre d'absorption de l'échantillon induit par l'implantation (o).

ne peuvent pas être détectés par la spectroscopie ESR (*cf.* Chapitre 1). La bande à 4.8 eV est engendrée par des centres de type NBOHC (section 1.3). Ces centres sont paramagnétiques, mais afin de les observer par la spectroscopie ESR des mesures à basse température sont nécessaires (*cf.* Chapitre 1). Cela explique le fait que seul le signal dû aux centres E' apparaît sur le graphique de la figure 23.

Les mesures du spectre d'absorption après 56 jours d'évolution des échantillons à la température ambiante n'ont pas révélé de changements de l'intensité des bandes d'absorption. En particulier, le fait que l'intensité de la bande E' n'a pas changé, est en accord avec les données obtenues par les mesures ESR indiquant que le nombre des centres E' ne change pas à la température ambiante

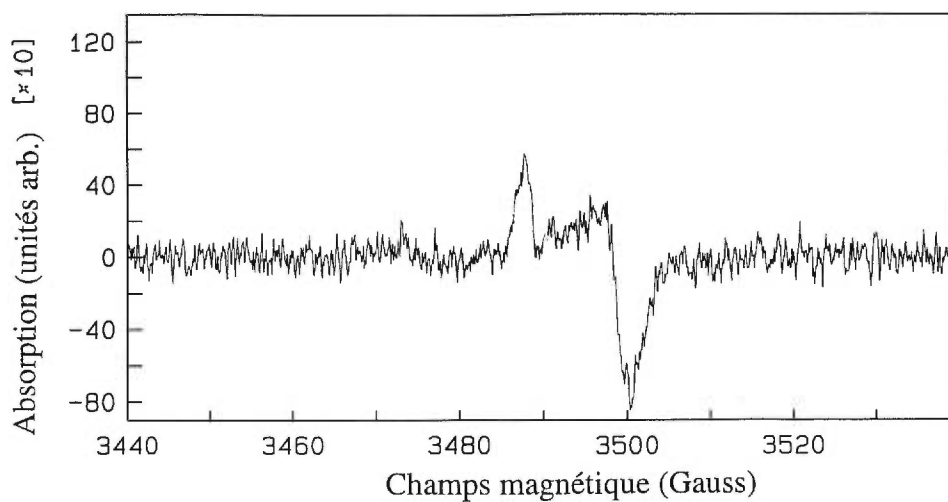
en fonction du temps. On peut conclure également que les concentrations des autres défauts (POR, ODC à 7.1 eV et $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$) ne changent pas, elles non plus, à la température ambiante.

4.2.2 Echantillons de la silice dopée au germanium, $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$.

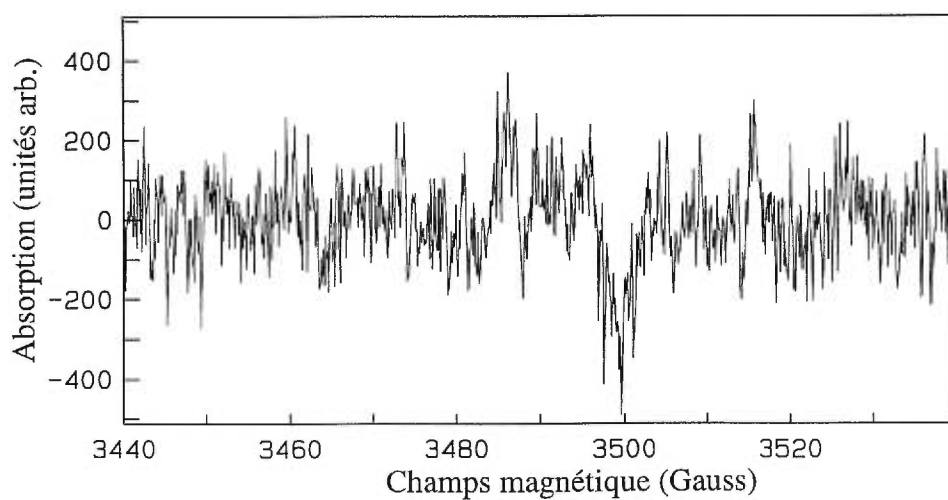
Les échantillons de la silice dopée au germanium $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ ont été implantés avec des protons de 1.1 MeV. Le parcours projeté correspondant à cette énergie est $R_p \simeq 16.2 \mu\text{m}$, de sorte que les protons se sont arrêtés à l'intérieur de la couche dopée au germanium. Les doses de l'implantation étaient $3.2 \cdot 10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$ et $5 \cdot 10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$. A la distance $\sim R_p$ au-dessous de la surface l'implantation a induit une augmentation de l'indice de réfraction du matériau. Tout comme dans le cas de l'implantation dans des échantillons de la silice pure, il était impossible de mesurer ce changement à l'aide du réfractomètre d'Abbé. Cela s'explique par le fait que la région de l'indice augmentée se trouve trop profondément pour être détectée à l'aide du réfractomètre d'Abbé.

Les mesures par ESR montrent l'apparition d'un fort signal qui est dû à la présence des centres GeE' [31] formés au cours de l'implantation. Ce signal est représenté sur la figure 26 (a). Après 37 jours d'évolution de l'échantillon à la température ambiante, on observe une diminution appréciable de l'intensité de ce signal (figure 26 (b)). Cette diminution est due à la diminution du nombre des centres GeE' lorsque l'échantillon est laissé évoluer à la température ambiante. Aucun autre centre n'a été détecté par la spectroscopie ESR.

Le spectre d'absorption de l'échantillon implanté aux protons diffère considérablement du celui de l'échantillon non-implanté. Les spectres caractéristiques de l'échantillon avant et après l'implantation sont représentés sur la figure 27). On voit que dans le spectre d'absorption des échantillons, l'implantation des protons a induit des bandes d'absorption centrées en 4.6 eV, 5.16 eV et 6.4 eV et



a)



b)

Figure 26. Spectre ESR de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ implanté avec des protons.
 a) Le signal mesuré 1 semaine environ après l'implantation de $5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Ce signal est caractéristique pour le centre GeE' [31]. b) Le signal mesuré 37 jours après l'implantation des protons à la dose de $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

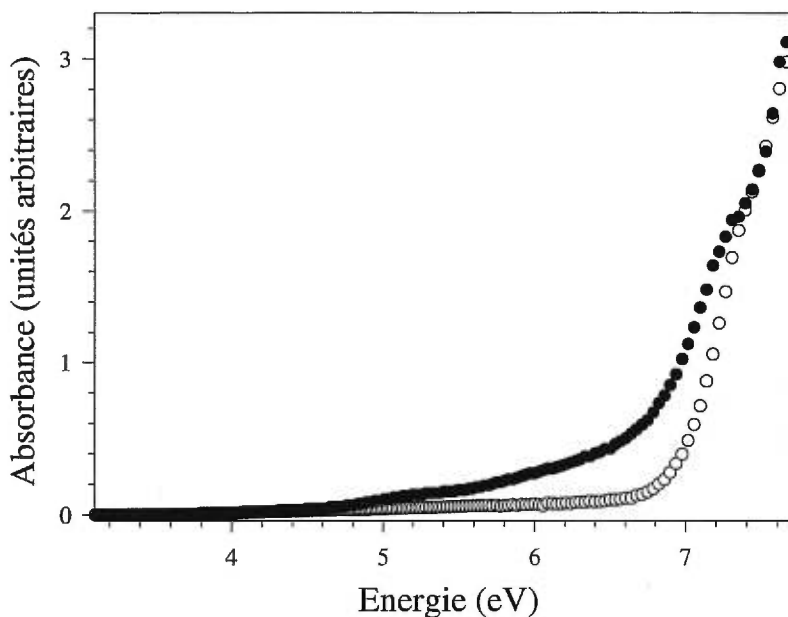


Figure 27. Spectre d'absorption de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ implanté à la dose $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (●); ○ correspondent au spectre d'absorption de l'échantillon non-implanté.

dans la région VUV du spectre (à 7.1eV), comme il est montré sur la figure 28, qui représente la différence entre les spectres de l'échantillon implantée et non-implantée. La première de ces bandes est due aux défauts GEC, la deuxième est engendrée par des défauts GLPC, et la troisième est due aux centres GeE' (cf. Chapitre 1). La bande centrée à 7.1 eV a été observée dans les spectres d'absorption des échantillons de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ identiques à ceux utilisés dans la présente étude [29]. Cette bande est supposée être engendrée par un centre de type GODC [29]. Le seuil d'absorption de la silice dopée au germanium se situe autour de 7.8 eV, soit environ 1.1 eV plus bas que le seuil d'absorption de la silice pure ($\sim 8.9 \text{ eV}$). Il est connu que ce déplacement du seuil d'absorption vers des plus basses énergies est dû au dopage avec du germanium [32]. La figure 29 représente le spectre d'absorption de l'échantillon non-implanté et de l'échantillon implanté à

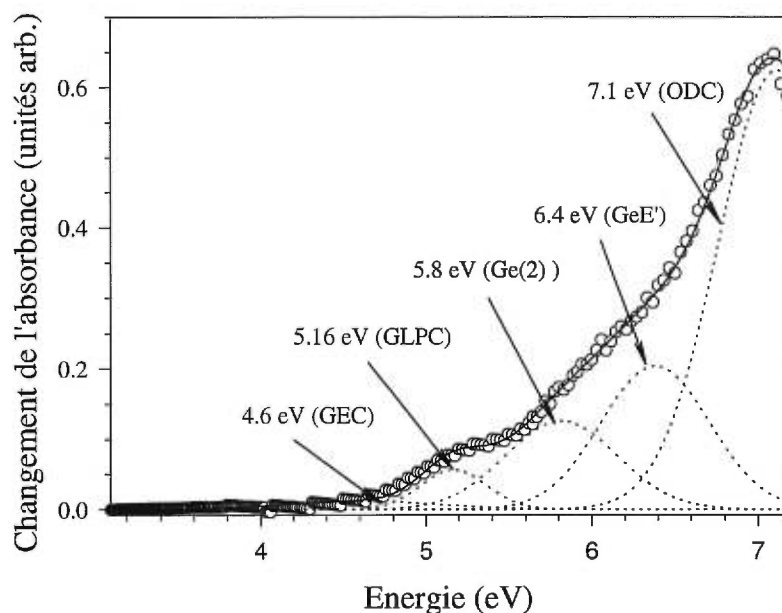


Figure 28. Effet de l'implantation de $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ sur le spectre d'absorption de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$. Les lignes en pointillé représentent les bandes d'absorption dont la somme (ligne pleine) correspond au changement dans le spectre d'absorption de l'échantillon induit par l'implantation (\circ).

$3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ après des différents temps d'évolution à la température ambiante. On remarque que l'absorbance de l'échantillon implanté a diminué avec le temps. Tous ces spectres peuvent être lissés en utilisant les mêmes bandes que dans le cas du spectre sur la figure 28. Les lissages des spectres d'absorption de la figure 29 démontrent que les changements observés sont dûs à la diminution de l'intensité des bandes centrées à 4.6 eV (centres GEC), 5.16 eV (GLPC), 5.8 eV (Ge(2)) et 6.4 eV (GeE'). Les changements de l'amplitude de ces bandes comparé aux amplitudes des bandes observées 3 jours après l'implantation sont représentés dans le tableau suivant:

Bande (défaut et position)	Diminution de l'amplitude	
	après 56 jours	après 13 mois
GEC (4.6 eV)	5%	71%
GLPC (5.16 eV)	8%	30%
Ge(2) (5.8 eV)	12.7%	31%
GeE' (6.4 eV)	17.6%	21%

Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par les mesures ESR qui montrent une diminution du nombre de centres GeE' lorsque l'échantillon est laissé évoluer à la température ambiante. Les mesures par ESR n'ont pas permis de détecter les centres GEC. Cela peut être dû au fait que le nombre de ces

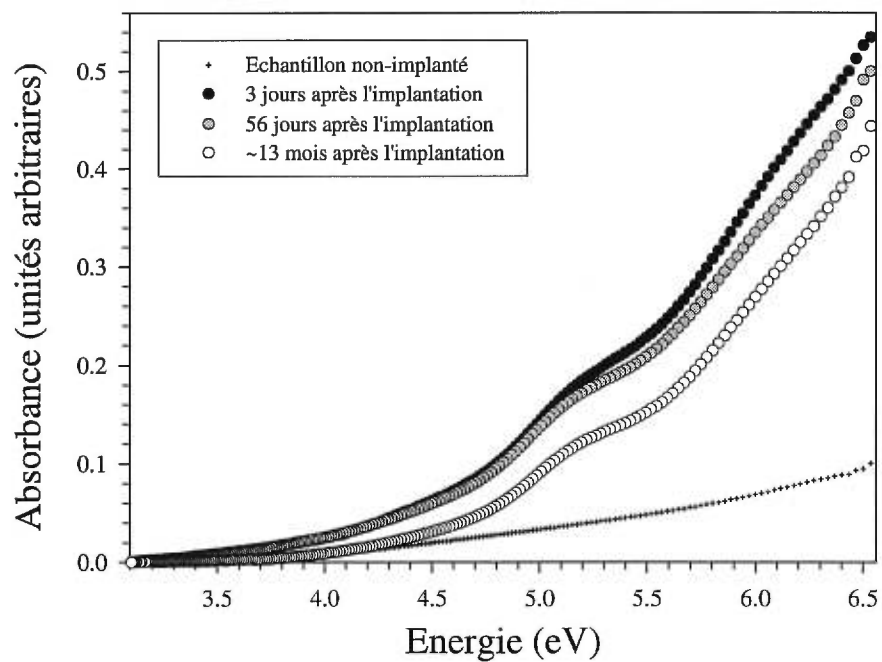


Figure 29. Changement du spectre d'absorption de l'échantillon de SiO₂:GeO₂ implanté à la dose de $3.2 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ en fonction du temps d'évolution à la température ambiante.

centres est trop petit et le signal dû à leur présence se trouve au-delà de la limite de résolution du spectromètre utilisé.

4.3 Discussion et conclusions.

Les résultats décrits ci-dessus démontrent que l'implantation des protons induit des bandes d'absorption dans les échantillons planaires de la silice pure et dopée au germanium. Par conséquent, l'indice de réfraction de ces matériaux est augmenté (équations 1.5, 1.6). L'effet de l'implantation des protons est différent de celui de l'implantation des ions plus lourds comme Si^{2+} et Ge^{3+} . Par exemple, l'implantation des protons n'a pas induit de bande d'absorption $B_2\alpha$ centrée à 5.02 eV et correspondant aux défauts Si-NOV (*cf.* Chapitre 1), contrairement à l'implantation de Si^{2+} et de Ge^{3+} [26, 11]. Cela est dû au fait que les centres de ce type sont créés principalement par collisions nucléaires. Puisque la masse des protons est très petite comparé à la masse des ions Si^{2+} et Ge^{3+} , le nombre des déplacements induits par les protons est également petit comparé au nombre des déplacements nucléaires induits par les ions Si^{2+} et Ge^{3+} . En première approximation cela est confirmé par des simulations TRIM [21], qui indiquent que les protons de 2.6 MeV et de 1.1 MeV d'énergie produisent ~ 20 lacunes/atome, tandis que les ions Si^{2+} de 5 MeV utilisés dans le travail [26], produisent ~ 5000 lacunes/atome [21].

Les populations des défauts induits par l'implantation des protons dans la silice pure ne changent pas lorsque l'échantillon est laissé évoluer à la température ambiante. Au contraire, dans les échantillons de la silice dopée au germanium, on observe une diminution de la concentration des défauts de types GeE', de même que des concentrations de GEC, Ge(2) et GLPC. Cet effet s'expliquerait par la présence des protons. Ces derniers peuvent diffuser dans l'échantillon à la température ambiante et interagir avec les défauts nommés ci-haut par des processus décrits dans le Chapitre 3. Dans le cas de l'implantation des ions Si^{2+}

et Ge^{3+} la mobilité de ces ions est très petite à cause de leur grande masse et par conséquent la diffusion de ces ions à la température ambiante est négligeablement petite.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de ce travail démontrent que l'implantation des protons induit des changements importants dans les propriétés optiques et structurales des systèmes à base des verres de la silice et de la silice dopée au germanium.

Dans les échantillons planaires de la silice pure et dopée au germanium, ainsi que dans les échantillons de la préforme fabriquée par déposition axiale en phase vapeur, nous observons une apparition des bandes d'absorption après l'implantation. Dans les échantillons de la silice pure, les concentrations des défauts induits par l'implantation restent constantes à la température ambiante. Dans les échantillons planaires de la silice dopée au germanium, les concentrations des défauts GEC, GLPC et Ge(2) diminuent avec le temps. Dans les préformes, l'intensité des bandes GeE', Ge(2) et GEC diminue lorsque l'on laisse les échantillons évoluer à la température ambiante. La diminution des concentrations des défauts paramagnétiques reliés au germanium avec le temps pourrait être dû à la passivation de ces défauts par les protons lors de la diffusion thermique de ces derniers dans le matériau. La concentration des défauts diamagnétiques dans les préformes ne change pas avec le temps, ce qui s'expliquerait par le fait qu'ils n'interagissent pas avec des protons.

L'effet de l'implantation des protons est différent de celui de l'implantation des ions plus lourds (Si^{2+} , Ge^{3+}). En particulier, l'implantation des protons n'induit pas de bande $\text{B}_2\alpha$ dans la silice pure. Cela est dû au fait que les défauts responsables de cette bande (*i.e.* Si-NOV) sont produits par collisions nucléaires. Puisque la masse des protons est très petite comparé aux masses de Si^{2+} et Ge^{3+} ,

les protons produisent beaucoup moins de déplacements nucléaires que ces ions.

Nous avons démontré qu'il est possible d'implanter des protons directement dans le cœur d'une fibre optique. La diminution de la photosensibilité de la fibre optique standard observée après l'implantation des protons dans le cœur est due principalement à la compétition entre la photosensibilité intrinsèque de la silice dopée au germanium et photosensibilité induite par l'implantation, ces photosensibilités étant reliées aux changements d'indice de réfraction de signes opposés. L'implantation des protons directement dans le cœur d'une fibre optique pourrait être utilisée afin de photosensibiliser les fibres dont le cœur est fait de la silice pure.

REMERCIEMENTS

Je suis profondément reconnaissante à mon directeur de recherche, le professeur John L. Brebner, d'avoir accepté de diriger mes travaux. Son aide et ses conseils m'étaient très précieux, son intérêt pour mes travaux, sa confiance et sa patience m'ont encouragé tout au long de mes études.

Un très grand merci au professeur Sjoerd Roorda pour toute son aide lors des longues heures de l'implantation ionique et pour ses suggestions toujours originales et intéressantes et commentaires très utiles et pertinentes. J'aimerais remercier Dr. Jacques Albert de CRC (Ottawa), qui a fait une série de mesures sur la photosensibilité des fibres optiques implantées. Des discussions avec lui m'ont aidé à mieux comprendre les phénomènes physiques observés. Je remercie Dr. Koichi Awazu dont l'expertise en spectroscopie ESR m'était de grande aide. Merci à la professeure Susanne Lacroix et à Nicolas Godbout pour leur aide lors de la préparation des fibres optiques et analyse de ces dernières par microscopie en transmission. Un grand merci à Marc Verhaegen, qui a fait des mesures d'absorption optique des échantillons planaires dans la région VUV du spectre, et à Mourad Essid, qui ont partagé leurs connaissances et expertise avec moi. Je remercie Abderrahmane Ait-Ouali d'avoir lu et commenté certaines parties de ce mémoire. Merci à MM. Pierre Bérichon, Réal Gosselin, Germain Rinfret et Robert Rinfret pour leur aide technique. Merci à mes amis et collègues, Martin, François, Gwendoline, Khalid, Zorka, Teodor, Mokhtar, Virginie. Mes remerciements à nos bibliothécaires, Mme Francine Senez et M. Daniel Lefèvre-Sory de rendre toute information scientifique si accessible. J'aimerais aussi remercier mon directeur de recherche pour le support financier qu'il m'a accordé.

Je remercie tout particulièrement mes parents de m'avoir toujours encouragé et appuyé en tout ce que je faisais, et d'être toujours là pour moi.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. L. Griscom, *Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass*, Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition, vol. **99**, pp. 899-916.
- [2] D. G. Holloway, *The Physical Properties of Glass*, Wykeham Publications, London (1973).
- [3] L. Skuja, *The nature of optically active defect centers in vitreous silicon dioxide*, à être publié.
- [4] M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe and M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids **95-96**, 679 (1987).
- [5] A. R. Silin and L. N. Skuja, J. Non-Cryst. Solids **71**, 443 (1985).
- [6] M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe and M. Yamane, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 622 (1989).
- [7] H. Imai, K. Arai, H. Hosono, Y. Abe and H. Imagawa, Phys. Rev. B, **38** 12772 (1988).
- [8] V. B. Neustruev, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 6901 (1996).
- [9] E. J. Friebele, and D. L. Griscom, *Defects in Glasses*, eds. F. L. Galeener, D. L. Griscom and M. J. Weber (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1986) Mat. Res. Soc. Proc. Vol. **61**, pp. 319-331.
- [10] B. Poumellec and F. Kherbouche, J. Phys. III France **6**, 1595 (1996).
- [11] J. Albert, K. O. Hil, B. Malo, D. C. Johnson, J. L. Brebner, Y. B. Trudeau, and G. Kajrys, Appl. Phys. Lett. **60**, 148 (1992).

- [12] K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, and B. S. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 647 (1978).
- [13] G. Meltz, W. W. Morey, and W. H. Glenn, *Opt. Lett.* **14**, 823 (1989).
- [14] *J. Lightwave Technol.*, **15**(8) 1997 (Special Issue on Fiber Gratings, Photosensitivity, and Poling).
- [15] B. Malo, J. Albert, K. O. Hill, F. Bilodeau, D. C. Johnson, and S. Thériault, *Electron. Lett.* **31**, 879 (1995).
- [16] P. J. Lemaire, R. M. Atkins, V. Mizrahi, and W. A. Reed, *Electron. Lett.* **29**, 1191 (1993).
- [17] F. Bilodeau, B. Malo, J. Albert, D. C. Johnson, K. O. Hill, Y. Hibino, M. Abe, and M. Kawachi, *Opt. Lett.* **18**, 953 (1993).
- [18] R. M. Atkins, P. J. Lemaire, T. Erdogan, and V. Mizrahi, *Electron. Lett.* **29**, 1234 (1993).
- [19] P. J. Lemaire, R. M. Atkins, V. Mizrahi, and W. A. Reed, *Electron. Lett.* **29**, 1191 (1993).
- [20] J. Albert, B. Malo, K. O. Hill, D. C. Johnson, J. L. Brebner, and R. Leonelli, *Opt. Lett.* **17**, 1652 (1992).
- [21] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985).
- [22] H. M. Presby and W. L. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 511 (1974).
- [23] P. D. Townsend, P. J. Chandler and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [24] K. O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D. C. Johnson, and J. Albert, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1035 (1993).

- [25] M. Essid, M. Verhaegen, L. B. Allard, J. L. Brebner, and J. Albert, *1995 OSA Technical Digest Series*, vol. **22**, paper SuB16-1, pp. 152-155.
- [26] M. Verhaegen, J. L. Brebner, L. B. Allard, and J. Albert, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3084 (1996).
- [27] H. Hosono, N. Matsunami, A. Kudo, and T. Ohtsura, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1632 (1994).
- [28] H. Hosono, K. Kawamura, Y. Kameshima, H. Kawazoe, N. Matsunami, and K. Muta, *J. Appl. Phys.* **82**, 4232 (1997).
- [29] M. Essid, J. L. Brebner, J. Albert, K. Awazu, accepté pour publication à *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B* (1998).
- [30] K. Awazu and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* **68**, 2713 (1990).
- [31] E. J. Friebele, D. L. Griscom, and G. H. Sigel Jr., *J. Appl. Phys.* **45**, 3424 (1974).
- [32] J. Nishii, A. Chayahara, K. Fukumi, K. Fujii, H. Yamanaka, H. Hosono, H. Kawazoe, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B* **116**, 150 (1996).
- [33] D. Kyle, B. L. Weiss, and G. D. Maxwell, *J. Appl. Phys.* **77**, 1207 (1995).