



HAL
open science

Nouvelles approches technologiques pour la fabrication de Lasers à émission verticale dans le moyen infrarouge

Youness Laaroussi

► **To cite this version:**

Youness Laaroussi. Nouvelles approches technologiques pour la fabrication de Lasers à émission verticale dans le moyen infrarouge. Electromagnétisme. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00781795

HAL Id: tel-00781795

<https://theses.hal.science/tel-00781795>

Submitted on 28 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : *Micro-Ondes, Electromagnétisme et Optoélectronique*

Présentée et soutenue par *Youness LAAROUSI*

Le Jeudi 25 Octobre 2012

Titre : *Nouvelles approches technologiques pour la fabrication de Lasers à émission verticale dans le moyen infrarouge*

JURY

M. Philippe ARGUEL - Président

M. Xavier LETARTRE - Rapporteur

Mme. Anne TALNEAU - Rapporteur

M. Jean-Pierre VILCOT - Examineur

M. Frédéric GENTY - Membre invité

Ecole doctorale : *GEET : Génie Electrique, Electronique et Télécommunications*

Unité de recherche : *LAAS-CNRS UPR 8001*

Directeur(s) de Thèse : *M. Guilhem ALMUNEAU*

Co-Directeur(s) de Thèse : *M. Laurent CERUTTI*

Remerciements

Il faudra dire que durant mes 3 années de thèse j'ai connu 3 directeurs du LAAS. Je remercie tout d'abord le premier directeur Monsieur Raja Chatila de m'avoir accueilli au labo, ensuite Monsieur Jean Louis Sanchez qui a succédé à Raja et qui nous a malheureusement quitté très tôt, et pour finir le directeur actuel du LAAS Monsieur Jean Arlat. Merci à vous.

Je tiens en premier lieu à remercier Messieurs Guilhem ALMUNEAU et Laurent CERUTTI, directeur et co-directeur de thèse qui m'ont encadré pendant la durée de cette thèse. Guilhem a toujours su m'indiquer de bonnes directions de recherche quand il le fallait, me laisser chercher seul quand il le fallait, et a ce talent de savoir expliquer les concepts les plus techniques en des termes très intuitifs. Je pense avoir énormément appris à son contact, j'ai sincèrement apprécié de travailler avec lui ainsi qu'avec Laurent, et je leur suis profondément reconnaissant pour le temps qu'ils m'ont consacré et toutes les opportunités qu'ils m'ont données au cours de cette thèse.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Xavier Letartre et Madame Anne Talneau d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'aux autres membres du jury, Messieurs Jean Pierre Vilcot, Frédérique Genty et le président de jury Philippe Arguel pour toutes leurs questions, remarques et suggestions.

Mes remerciements vont également à Messieurs Olivier Gauthier-lafaye, Antoine Monmayrant et Stéphane Calvez qui, sans être mes directeurs de thèse, ont grandement contribué à ma formation en répondant avec patience à mes questions de jeune naïf et inculte. Merci aussi à Mesdames Françoise Loze, Sophie Bonnefont et Chantal Fontaine. Je suis également reconnaissant à Madame Véronique Bardinal et Monsieur Thierry Camps pour les discussions riches en idées.

Un grand merci à nos collaborateurs de l'IES et spécialement à M. Thierry Taliercio pour les caractérisations de nos Miroirs à réseaux. Christyves Chevallier et Nicolas Fressengeas de Supélec Metz pour les designs et les conceptions. Je tiens aussi à remercier M. Adnen Mlayah

de CEMES pour les manips sur la spectroscopie RAMAN. Merci aussi à Christophe Levallois de Laboratoire FOTON (INSA Rennes).

La partie expérimentale de ma thèse n'aurait pas été possible sans l'efficacité et les compétences de certaines personnes de l'équipe TEAM. En particulier, un grand merci à Laurent Bouscayrol « Boubou », Bernard Rousset, Stéphane Aouba, Emmanuelle Daran, Jean Baptiste Doucet, Pierre-François Calmon, Laurent Mazenq, Adrien Laborde, Djaffar Belharet, Sébastien Pinaud, Ludovic Salvagnac, pour leur aide, conseil et disponibilité. Grâce à eux, le travail en salle blanche n'en a été que plus agréable. Merci également à Christian Tourte et Alexandre Rumeau pour leur aide technique.

Je tiens à remercier les personnels de l'administration, Claude Laffore, secrétaire de mon équipe, pour sa disponibilité, sa gentillesse et son efficacité et Nathalie Romero-Alias du service du personnel ainsi que son équipe Camille Cazeneuve, Claire Buret, Servane Arres et Ahlem Moussaoui, qui sont avant tous mes amis avec qui j'ai passé de belles années. Merci pour vos conseils et merci de m'avoir remonté le moral quand il le fallait.

Merci à l'école doctorale GEET (Marie Estruga et Alain Cazarre). Un grand merci également à tous les thésards que j'ai connu durant ces 3 années. En tant que représentant des doctorants GEET, j'ai dû parler avec presque tous les doctorants.

Pour ceux qui sont déjà docteurs : Mon cher ami Julien Campos (tu me dois toujours un café à Agadir, Zzzzz), Benjamin Reig pour sa gentillesse, Jérôme Lubin pour son aide précieux au niveau des logiciels Mac, Xavier Buet, Kristel, Maéva Collet...

Merci Said, et courage aux futurs docteurs, Fares, Youssef, Abdelilah, Hejer, Brice... Je dois sûrement oublié certaines personnes. Merci à vous tous.

Je remercie ma famille. Mes parents, mes frères et ma sœur qui m'ont toujours encouragé durant ces trois années de thèse. Merci pour votre soutien, je vous dédie cette thèse.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Miroir à réseau à fort contraste indice.....	5
I. Introduction sur les miroirs à réseau pour les VCSELs	5
II. Miroirs à réseau de diffraction.....	7
II.1 <i>Phénomène de diffraction.....</i>	7
II.2 <i>Miroirs à réseau à fort contraste d'indice.....</i>	10
III. Méthode RCWA	15
III.1 <i>Problématiques et contexte théorique.....</i>	16
III.2 <i>Méthode numérique et résolution des équations de Maxwell</i>	16
Conclusion du chapitre I	20
Bibliographie du chapitre I.....	21
Chapitre II : Oxydation thermique humide pour le confinement électro-optique.....	25
I. Introduction.....	25
II. Méthodes de confinement latéral dans les VCSELs	26
III. Principes d'oxydation humide latérale	28
III.1 <i>Description du four d'oxydation.....</i>	29
III.2 <i>La cinétique d'oxydation</i>	30
IV. Oxydation thermique humide d'AlAs sur substrat GaSb.....	31
IV.1 <i>Principe.....</i>	31
IV.2 <i>Démonstration du confinement dans une RCLED</i>	33
IV.3 <i>Influence du diaphragme d'oxyde sur les performances des composants.....</i>	35
IV.4 <i>Oxydation de couches épaisses pour le contraste d'indice GaAs/AlO_x.....</i>	36
V. Oxydation thermique humide des couches d'AlAsSb sur substrat GaSb.....	37
V.1 <i>Les cinétiques d'oxydation</i>	37
V.2 <i>Influence de l'épaisseur de couche.....</i>	42
V.3 <i>Analyse structurale et réactions chimiques associées à l'oxydation de AlAs_{0.08}Sb_{0.92}.....</i>	43
V.4 <i>Sublimation des espèces antimoniées par recuit thermique.....</i>	44

VI. Caractérisation de l'oxyde d'antimoine	45
VI.1 <i>Caractérisation électrique</i>	45
VI.2 <i>Caractérisation par spectroscopie RAMAN localisée</i>	47
VI.2.1 Oxydation	47
VI.2.2 L'effet du recuit sur l'oxyde d'antimoine	49
Conclusion du chapitre II	51
Bibliographie du chapitre II.....	52
Chapitre III : Technologie pour la réalisation de miroir à réseaux à fort contraste d'indice	55
I. Introduction.....	55
II. Conceptions et approches.....	55
II.1 <i>Miroir à réseau en GaAs</i>	55
II.2 <i>Miroir à réseaux en GaAs/AlOx</i>	57
II.3 <i>Fabrication</i>	58
II.4 <i>Epitaxie</i>	59
II.5 <i>Méthodes de nanolithographie</i>	60
II.5.1 Nanolithographie par projection	61
II.5.2 Nanolithographie par lithographie électronique.....	62
II.6 <i>Gravure sèche</i>	64
II.6.1 Principe de la gravure sèche	64
II.6.2 Gravure ICP-RIE.....	64
II.6.3 Influence des paramètres de gravure sur le profil du réseau	68
II.6.4 Sélectivité de gravure par rapport au masque	69
II.6.5 Evaluation de recettes de gravures pour le GaAs.....	69
II.6.6 Contrôle de la profondeur de gravure.....	71
II.6.7 Gravure des réseaux dans le GaAs	74
II.6.8 Perspectives d'améliorations	75
II.6.9 Oxydation thermique latérale d'AlAs	76
III. Caractérisation des miroirs	79
III.1 <i>Description du banc de caractérisation</i>	80
III.2 <i>Réflexivité du Miroir à réseau en GaAs</i>	80
III.3 <i>Réflexivité du miroir à réseau en GaAs/AlOx</i>	82
Conclusion du chapitre III	84

Bibliographie du chapitre III.....	85
Chapitre IV : VCSELS dans le moyen infrarouge (VCSEL-MIR)	87
I. Introduction des VCSELS à HCG	87
II. VCSEL-MIR à diaphragme d'oxyde.....	89
<i>II.1 Fabrication</i>	<i>89</i>
<i>II.2 Miroirs de Bragg diélectriques dans le VCSEL</i>	<i>93</i>
II.2.1 Miroir de Bragg a-Si/SiO ₂	94
II.2.2 Miroir de Bragg a-Si/SiN _x	96
<i>II.3 Caractérisations du VCSEL à diaphragme d'oxyde métamorphique.....</i>	<i>97</i>
III. Intégration du miroir à réseau HCG dans un VCSEL-MIR.....	100
<i>III.1 Conception du HCG-VCSEL</i>	<i>100</i>
<i>III.2 Fabrication du HCG-VCSEL</i>	<i>102</i>
<i>III.3 Caractérisations optiques et électriques du HCG-VCSEL.....</i>	<i>105</i>
Conclusion du chapitre IV	108
Bibliographie du chapitre IV.....	109
Conclusion générale	111

Introduction générale

Le laser VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) a été conçu en 1977 [1] et mis en place en 1979 [2] avec la réalisation du premier dispositif par épitaxie en phase liquide. Ensuite de nombreuses améliorations ont été réalisées jusqu'à la démonstration en 1993 du premier VCSEL émettant à $1.3\mu\text{m}$ opérant à 14°C [3].

Le moyen infrarouge (MIR), c'est-à-dire la gamme $2 - 5 \mu\text{m}$ du spectre électromagnétique, présente à la fois des zones de transparence de l'atmosphère et des raies d'absorption très intense des gaz polluants. Le MIR est donc idéal pour développer des applications telles que l'analyse des gaz (contrôle de pollution, suivi de procédés industriels, études physiques), mais également pour des applications médicales (chirurgie, aide au diagnostic) ou de sécurité-défense (contre-mesures, détection de substances toxiques ou explosives,...). Les matériaux à base de GaSb permettent de couvrir l'ensemble du moyen infrarouge, et les VCSELs sont de très intéressants candidats pour ces applications, car ils présentent d'excellentes propriétés comme une émission monomode et un seuil faible.

Les VCSELs ont déjà démontré leur excellente capacité en tant que sources compactes pour des mesures spectroscopiques moléculaires. Pour ces applications, le moyen infrarouge représente un domaine majeur, car il permet la détection de molécules dans divers domaines aussi différents que l'environnement (détection de gaz polluants,...), la médecine (diagnostic des maladies,...), l'alimentation ou le contrôle des processus industriels (émission de gaz durant le processus, sécurité,...). Le principal problème pour les VCSELs à grande longueur d'onde est l'épaisseur de la structure pour des structures monolithiques (épaisseur $=13\mu\text{m}$ pour $\lambda=2.3\mu\text{m}$) [4], qui génère des problèmes technologiques de fabrication corrélées à de mauvaises propriétés électriques et thermiques. Néanmoins en 2008, une amélioration notable des performances a pu être obtenue grâce à l'utilisation d'une jonction tunnel dans ces structures aussi bien pour des structures monolithiques [5][6] qu'hybrides [7] (miroir semi-conducteur et hybride). Même si la filière InP permet d'obtenir de bonne propriété à $2.3 \mu\text{m}$ [8][9], cette longueur d'onde constitue la limite pour ce système de matériau. Il est nécessaire de développer la filière GaSb pour aller vers des longueurs d'ondes au-delà de $2.3 \mu\text{m}$.

Depuis leur invention, les VCSELs ont été largement étudiés et développés sur substrats de GaAs et InP avec des longueurs d'onde d'émission proche infrarouge allant de $0.8\mu\text{m}$ à $1.6\mu\text{m}$. Ces dispositifs ont été principalement développés pour des applications de

transmission de données. Ainsi, un effort de recherche considérable a été fait pour développer des VCSELS émettant dans le moyen et lointain infrarouge. On peut citer par exemple les travaux de Heiss sur les microcavités pour le moyen infrarouge [10].

Seulement deux groupes de recherche ont travaillé sur les VCSELS à pompage optique (EP-VCSEL) pour le moyen infrarouge (Voir **Tableau I**).

Mon travail de doctorat s'inscrit dans cette quête d'amélioration des performances des VCSELS dans la gamme MIR. J'ai effectué ce travail de thèse « Miroir à réseaux sub-longueur d'onde pour les lasers à émission verticale dans le moyen infrarouge » dans le cadre d'un projet ANR Blanc Marsupilami, lancé en automne 2009, et devant se terminer en mars 2013 au sein du LAAS-CNRS. J'ai donc interagi de manière régulière avec nos partenaires de l'IES Montpellier et de Supélec Metz. En particulier, mon travail s'est partiellement déroulé à l'IES, en particulier pour certaines étapes technologiques et pour les caractérisations de nos dispositifs émettant dans le MIR.

Dans le projet Marsupilami, nous nous proposons de développer un miroir à base d'un réseau sub-longueur d'onde, s'intégrant dans une structure VCSEL à base d'antimoniure pour une émission au-delà de 2 μm . Cette solution permet, en outre de résoudre les verrous liés à l'épaisseur des structures laser, d'avoir un miroir permettant le contrôle, au travers de sa conception, de la polarisation du faisceau émis tout en maintenant l'émission monomode transverse. La simulation optique et la conception de ce miroir a été réalisée, principalement par Supélec, à l'aide d'une méthode d'optimisation basée sur des calculs numériques électromagnétiques par RCWA et FDTD. Mais la réalisation d'un tel miroir implique une levée de verrous technologiques comme la maîtrise de la gravure des matériaux AlGaAs à l'échelle nanométrique, ainsi que l'oxydation thermique sélective des alliages utilisés comme l'AlAsSb et l'AlGaAs. Ce projet, et par conséquent ma thèse aborde ainsi un développement expérimental de VCSELS pompés électriquement émettant dans le moyen infrarouge, avec pour but une extension de la longueur d'onde d'émission alliée à une amélioration notable des performances électro-optiques.

Un miroir hautement réfléchissant est la clé d'une structure VCSEL, d'où l'idée d'utiliser les miroirs à réseau HCG (High Contrast Grating) pour remplacer le miroir de Bragg conventionnel (Projet Marsupilami).

Bien que l'intégration de ces miroirs à réseaux compacts ait un impact d'autant plus positif pour les grandes longueurs d'onde; en raison de sa faible épaisseur par rapport à un miroir de Bragg, aucune extension de l'intégration des HCGs n'a été proposé jusqu'à ce jour pour les

VCSELS émettant dans le moyen infrarouge. Ceci constitue une des principales motivations du projet MARSUPILAMI qui a pour but d'intégrer un miroir à réseau HCG en GaAs/AlO_x dans un EP-VCSEL (VCSEL à pompage électrique) à base de GaSb pour une émission dans le moyen infrarouge, plus particulièrement dans la fenêtre 2.3-2.6 μm. Ce projet rassemble un partenariat entre trois laboratoires:

- Le groupe Nanomir de l'Institut d'Electronique du Sud IES (Montpellier) qui est un leader international dans le domaine de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) des structures laser à base de Sb.
- Le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) à Supélec (Metz) qui prend en charge la conception et l'optimisation des propriétés des HCGs tenant compte des tolérances en rapport avec les technologies que nous utilisons au LAAS.
- Et le LAAS (Toulouse) qui possède une grande salle blanche avec une bonne expérience dans la fabrication des composants optoélectroniques.

Le plus grand défi du projet Marsupilami est la réalisation et l'intégration d'un miroir HCG dans un VCSEL émettant au-delà de 2.3 μm. En outre, nous proposons une approche originale monolithique utilisant une couche d'oxyde d'aluminium (AlO_x) enterrée comme couche à bas indice dans un HCG [11], pour enfin l'intégrer dans un EP-VCSEL dans le moyen infrarouge. Cette couche d'oxyde est obtenue à partir d'une oxydation thermique latérale de la couche d'AlAs à haute température.

Ce manuscrit est organisé comme suit:

Dans le chapitre I, j'expliquerai la théorie et le fonctionnement des miroirs à réseaux. Je détaillerai ensuite quelques méthodes numériques pour calculer le champ diffracté par ces miroirs à réseaux, et plus particulièrement la méthode choisie dans le cadre du projet.

Ensuite dans le chapitre II, je parlerai du confinement latéral dans les VCSELS, quelques méthodes existantes ainsi que la méthode de confinement par diaphragme d'oxyde que nous avons étudiée. Cette étude comporte deux parties. La première porte sur l'oxydation des couches d'AlAsSb, et la deuxième sur l'oxydation des couches d'AlAs. Je détaillerai les deux solutions et les résultats obtenus pour cette partie d'étude.

Dans le chapitre III, je parlerai de la fabrication des miroirs à réseaux HCG, les étapes de la fabrication et de la caractérisation.

Finalement, le chapitre IV porte sur la fabrication du VCSEL avec un confinement par diaphragme d'oxyde, et un miroir à réseau HCG pour le moyen infrarouge. Dans cette partie, je détaillerai toutes les étapes technologiques de la fabrication ainsi que les caractérisations électro-optique de ce VCSEL.

<i>Groupes de recherche</i>	<i>Couche active</i>	<i>Miroir de Bragg</i>	<i>Tmax</i>	<i>Seuil</i>	<i>Année</i>
<i>Univ Montpellier 2-France</i>	GaInAsSb/GaSb (GaSb) 2.2μm	AlAsSb/GaSb (17.5 paires)	300K (pulsé)	2 kA/cm ²	1998 [4]
<i>WSI, Munich-Allemagne</i>	AlGaInAs/InP (InP) 2.012μm	GaInAs/AlInAs (32 paires) Si/CaF2 (2 paires)	300K (CW)		2003 [12]
<i>WSI, Munich-Allemagne</i>	Ga _{0.63} In _{0.37} As _{0.03} Sb _{0.97} (GaSb) 2.32μm	AlAs _{0.09} Sb _{0.91} /GaSb (24 paires) SiO ₂ /a-Si (4 paires)	RT (CW)	2.5 kA/cm ² (RT)	2008 [7]
<i>Univ Montpellier 2-France</i>	GaInAsSb–AlGaAsSb (GaSb) 2.3μm	AlAs _{0.07} Sb _{0.93} /GaSb (18 paires)+(20 paires)	(CW)	1.1 kA/cm ² (284 K)	2008
<i>Univ Montpellier 2-France</i>	GaInAsSb/AlGaAsSb (GaSb) 2.52μm	AlAs _{0.07} Sb _{0.93} /GaSb (18 paires)+(20 paires)	(quasi-CW) 300K (pulsé)	11.5 kA/cm ² (quasi CW) et 10.2 kA/cm ² (pulsé) (300K)	2008 [5]
<i>Univ Montpellier 2-France</i>	Ga _{0.68} In _{0.32} As _{0.08} Sb _{0.92} (GaSb) 2.3μm	AlAs _{0.07} Sb _{0.93} /GaSb (18 paires)+(18 paires)	(pulsé)	0.6 kA (300 K) 0.8 kA (280 K)	2008 [6]
<i>WSI, Munich-Allemagne</i>	Ga _{0.57} In _{0.43} As _{0.15} Sb _{0.85} (GaSb) 2.6μm	AlAs _{0.09} Sb _{0.81} /GaSb (24 paires) SiO ₂ /a-Si (4 paires)	328K (CW)	5 kW/cm ² (RT)	2009 [13]
<i>Univ Montpellier 2-France</i>	GaInAsSb/AlGaAsSb (GaSb) 2.63μm	AlAs _{0.07} Sb _{0.93} /GaSb (19 paires)+(22 paires)	(quasi-CW)	6.5 to 8.8 kA/cm ² (RT)	2009 [14]
<i>WSI, Munich-Allemagne</i>	GaInAsSb/AlGaAsSb (AlGaIn)(AsSb)/(GaSb) 2.3μm-2.4μm	AlAs _{0.09} Sb _{0.91} /GaSb (24 paires) SiO ₂ /a-Si (4 paires)	348K (CW)	1.2 kA/cm ² (263K)	2009 [15]
<i>WSI, Munich-Allemagne</i>	Ga _{0.63} In _{0.37} As _{0.11} Sb _{0.89} (GaSb) 2.4μm Ga _{0.57} In _{0.43} As _{0.14} Sb _{0.86} (GaSb) 2.6μm	AlAs _{0.09} Sb _{0.91} /GaSb (24 paires) SiO ₂ /a-Si (4 paires)	(CW)	2.9 kA/cm ² (303K)	2009 [16]
<i>WSI, Munich-Allemagne</i>	GaInAsSb/AlGaAsSb (AlGaIn)(AsSb)/(GaSb) 2.36μm	AlAs _{0.09} Sb _{0.91} /GaSb (24 paires) SiO ₂ /a-Si (3 paires)	363K (CW)	1.5 kA/cm ² (273K)	2010 [17]
<i>Univ Montpellier 2-France</i>	Ga _{0.68} In _{0.32} As _{0.08} Sb _{0.92} (GaSb) 2.3μm	AlAs _{0.07} Sb _{0.93} /GaSb (21 paires)+(23 paires)	(CW)	1.9 mA (303 K)	2012 [18]

Tableau : Etat de l'art des travaux publiés concernant les VCSELs pompés électriquement émettant entre 2 et 3 μm

Chapitre I : Miroir à réseau à fort contraste indice

I. Introduction sur les miroirs à réseau pour les VCSELs

Dans le cas des émetteurs VCSEL, les miroirs enserrant la cavité laser doivent présenter des réflectivités élevées afin de compenser la faible épaisseur de la cavité, typiquement de λ/n . Les miroirs de Bragg (DBRs), fonctionnant sur le principe d'interférences constructives d'ondes planes, remplissent efficacement ce rôle à condition d'utiliser deux matériaux de contraste d'indice de réfraction suffisamment élevé. Dans la pratique, on observe cependant des limites dans l'utilisation de ces DBRs, autant lors de la fabrication de ces structures multicouches, que sur l'incidence de leurs propriétés électriques et thermiques sur les performances du VCSEL.

Ma thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR « Marsupilami », qui adresse la problématique des VCSELs moyen infrarouge (MIR-VCSEL). En effet, pour ces longueurs d'onde au-delà de $2 \mu\text{m}$, le facteur d'échelle qui impose l'épaisseur totale conséquente de la microcavité de plusieurs dizaines de micromètres, aggrave de manière significative rigoureusement tous les phénomènes limitant les performances du VCSELs : problèmes liés à la fabrication, et aux propriétés opto-électro-thermiques du composant qui sont corrélées.

Depuis le développement récent des technologies submicroniques, et en particulier de la nanolithographie, plusieurs équipes ont proposé l'utilisation d'une structuration latérale de l'indice en jouant avec les propriétés diffractives que peut conférer celle-ci à une onde en incidence normale à la surface. On pense bien sûr à l'exploitation très large des structures à cristaux photonique 2D pour les lasers, bien que leur utilisation sur les VCSELs soit restée relativement restreinte [39].

Une autre approche consiste à utiliser des réseaux de diffraction formés de traits dans un régime de diffraction particulier autour et en deçà de la longueur d'onde : on parle de réseau

sub-longueur d'onde. Ces éléments diffractifs peuvent en particulier avoir des propriétés spectrales de réflectivité très similaires et même supérieures aux DBRs. Mais l'autre aspect particulièrement attractif de ces réseaux sub- λ pour les VCSELs est la capacité d'agir sur les propriétés de polarisation et de phase de l'onde réfléchie.

Depuis les années 1990, plusieurs groupes de recherche ont travaillé sur les miroirs à réseau sub-longueur d'onde afin d'obtenir une forte réflectivité [19][20]. S.Goeman a présenté une première démonstration d'un réseau sub- λ très réfléchissant sélectif en polarisation TM gravé dans du GaAs et l'InP, potentiellement utilisable dans une structure VCSEL [21].

En 2004, Mateus a décrit la conception d'un nouveau miroir à réseau sub-longueur d'onde avec une réflectivité avoisinante les 100% ($R > 99\%$) et ce sur une gamme spectrale très large ($\Delta\lambda/\lambda > 30\%$), [22]. La structure proposée est constituée d'un réseau périodique de fentes gravées au travers d'une membrane de matériau haut indice, dans ce cas du GaAs, la membrane étant entouré d'un milieu faible indice (l'air), ce miroir est dit à fort contraste d'indice. Ce fort contraste permet une réflectivité élevée sur une large bande spectrale. La période du réseau est de 700 nm, à comparer avec la longueur d'onde de fonctionnement autour de 1,55 μm . En 2007, le même groupe a démontré un VCSEL pompé électriquement (EP-VCSEL) à base de GaAs, émettant à 850nm, en incluant ce même type de HCG [23].

Dans la même année, un groupe de l'INL à Lyon a démontré un VCSEL pompé optiquement (OP-VCSEL) à 1.55 μm pour le domaine des télécoms avec un miroir à réseau dans une membrane en InP/air [24]. Le même groupe a par la suite généralisé l'utilisation de ces miroirs avec une microcavité dont les deux DBRs ont été remplacés par ces HCGs dans le but d'avoir un VCSEL plus compact [25].

Ainsi, une nouvelle génération de VCSELs plus performants et plus compacts émettant à 850nm et à 1.55 μm ont pu être démontrés avec des améliorations de performances en remplaçant le miroir supérieur par un miroir à réseau. Ces miroirs à réseau ont ainsi permis un contrôle de la polarisation, couplé une grande réflectivité sur une large bande spectrale et par conséquent une diminution du courant de seuil.

Une émission à 2.3 μm requiert une épaisseur de la cavité totale de 15 μm , ce qui constitue un des freins principaux pour la fabrication de tels dispositifs, autant en temps d'épitaxie que pour les reliefs engendrés lors des étapes technologiques qui suivront. On peut ainsi imaginer facilement le gain en termes de contrôle de croissance et de fiabilité que l'insertion d'un miroir HCG pourrait apporter pour une émission dans le moyen infrarouge. Et au-delà des bénéfices concernant la fabrication, l'élargissement spectral de la bande de réflectivité (stopband) possible avec les miroirs HCG permet d'envisager une accordabilité relativement

étendue pour l'émission du VCSEL tout en contrôlant sa polarisation. De telles propriétés offrent la potentialité de largement améliorer l'efficacité des MIR-VCSELs à base de GaSb, et c'est l'ambition principale de ce travail de thèse dans le contexte du projet Marsupilami.

Dans ce chapitre, j'introduirai brièvement le principe des réseaux de diffraction 1D et le cas particulier du régime sub-longueur d'onde. Je présenterai ensuite les miroirs à fort contraste d'indice et en particulier l'incidence des différents paramètres géométriques sur les performances de réflectivité requises pour l'insertion dans une structure VCSEL. Dans le dernier sous chapitre, les principes généraux de la méthode de calcul RCWA, que nous avons utilisée pour les calculs de réflectivité des HCGs, seront présentés.

II. Miroirs à réseau de diffraction

II.1 Phénomène de diffraction

D'un point de vue historique la diffraction a été découverte avec la lumière en 1665 par Grimaldi. Elle fut interprétée correctement comme un comportement ondulatoire par Huygens, puis étudiée par Fresnel et Fraunhofer suite aux expériences de Young (trous d'Young). Pour aborder le phénomène de la diffraction, il faut en théorie remonter à l'équation d'onde. On peut montrer qu'une bonne approximation de la solution d'un problème de diffraction est donnée par le principe de Huygens-Fresnel dans certaines conditions bien précises (approximation paraxiale, c'est-à-dire l'observation à relativement grande distance par rapport aux dimensions de l'obstacle). Ce principe est fondé sur l'idée qu'on peut considérer chaque point d'un front d'onde comme une source secondaire et que l'onde observée un peu plus loin est le résultat des interférences entre ces sources ponctuelles. Une telle vision des choses est rendue possible grâce à la linéarité de l'équation d'onde.

Quelques siècles auparavant le phénomène de diffraction de la lumière était considéré comme une limitation des performances des systèmes optiques. Et pendant ces deux derniers siècles le phénomène s'est développé sous la forme de l'étude et de l'utilisation des réseaux de diffraction.

Un réseau de diffraction est un dispositif optique composé d'une série de fentes parallèles (réseau en transmission), ou des rayures réfléchissantes (réseau de réflexion). Ces traits sont espacés de manière régulière, l'espacement est appelé le pas du réseau. Plus généralement, toute structure optique répétitive produit des effets particuliers sous réserve de certains

critères qui dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente et du pas de réseau que nous allons détailler ultérieurement (**Figure 1**).

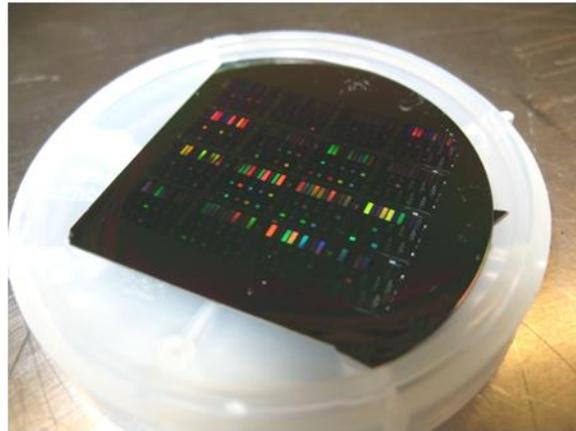


Figure 1 : Photographie d'un morceau du wafer en GaAs avec des réseaux de diffraction de différents paramètres (pas, épaisseur, facteur de forme)

Le premier réseau de diffraction fut découvert par David Rittenhouse en 1786. Cet astronome a réalisé un réseau de diffraction en transmission en tendant des cheveux entre deux pas de vis très fins. En 1821, Fraunhofer utilisa la même technique avec des fils métalliques. A l'ère moderne, les réseaux, dont l'utilisation s'est largement répandue, furent ensuite gravés mécaniquement et plus récemment par photogravure.

Plus précisément un réseau de diffraction est une structure périodique fabriquée à partir de métaux, de semi-conducteurs ou de diélectriques. Ces réseaux peuvent avoir une structuration de l'indice de réfraction uni, bi ou tridimensionnelle, on parle alors de cristaux photoniques. La phase et l'amplitude de l'onde incidente sont modulées par le réseau, et la lumière qui traverse le réseau est diffractée (**Figure 2**).

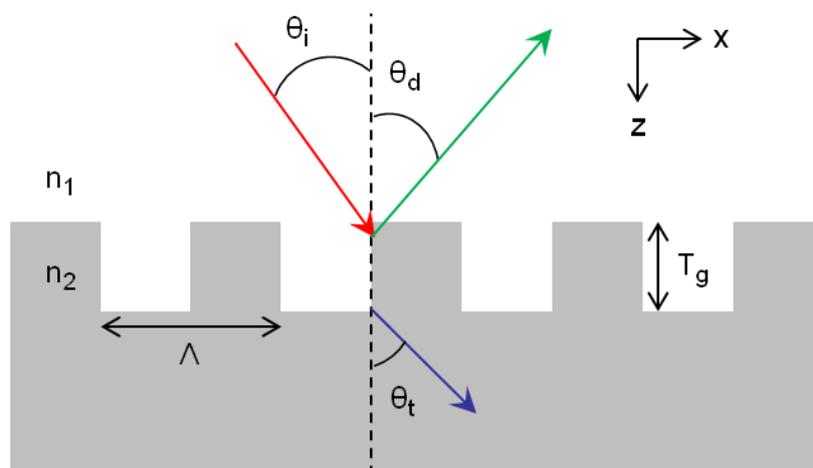


Figure 2 : Exemple d'un réseau unidimensionnel. Dans la région de réseau l'indice de réfraction est périodique de période Λ qui varie de n_1 à n_2

La période et le contraste d'indice de réfraction du réseau déterminent les propriétés de l'onde diffractée, et la réflectivité à certaines longueurs d'onde peut être adaptée par modification des paramètres de réseau.

Soit un réseau unidimensionnel périodique selon l'axe x avec une période Λ . Une onde plane est incidente sur le réseau avec un angle θ_i par rapport à la normale au réseau (**Figure 2**). Suivant le principe d'Huygens Fresnel, la lumière réfléchi par chaque motif de réseau agit comme une source dans le front d'onde réfléchi. Ces points sources ont différentes phases en raison de différentes distances parcourues, et par conséquent, un motif d'interférence est vu dans la lumière diffusée. Le type d'interférence, soit constructive ou destructive, dépend de la différence de phase entre les points sources. En général pour avoir une interférence constructive, la différence de marche entre les points du même front d'onde doit être un multiple de la longueur d'onde de la lumière. Cette condition est exprimée par la relation suivante:

$$\sin(\theta_{dm}) = \sin(\theta_i) + m \frac{\lambda}{\Lambda} \quad / m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{I.1})$$

Où θ_i est l'angle d'incidence, θ_m l'angle entre l'ordre diffracté et la normale au réseau, λ la longueur d'onde de la lumière dans l'air, m est l'ordre diffracté et Λ est la période du réseau. En supposant que l'incidence est normale, on observe que la condition nécessaire et suffisante pour que le mode diffracté existe est donné par:

$$|\sin(\theta_{dm})| < 1 \Leftrightarrow \left| m \frac{\lambda}{\Lambda} \right| < 1 \quad (\text{I.2})$$

Dans le cas où $\left| m \frac{\lambda}{\Lambda} \right| > 1$, et donc lorsque la période est sub-longueur d'onde, les propriétés classiques des réseaux doivent être reconsidérées. Dans l'équation **I.1**, le terme $\sin(\theta_{dm})$ devient alors imaginaire pour $m \neq 0$, ce qui implique que seul l'ordre 0 diffracté propagatif persiste et que le réseau se comporte comme un milieu homogène avec cependant des propriétés particulières. En effet, les ordres supérieurs sont considérés comme modes évanescents. Ces derniers jouent cependant un rôle essentiel dans les propriétés du réseau. La prise en compte de ces modes peut être faite par le recours à des méthodes de calcul particulières développées pour ce cas de figure. Pour calculer la diffraction du champ

électromagnétique par ces réseaux, plusieurs méthodes de résolution numérique des équations de Maxwell ont été développées au cours de ces trente dernières années. Parmi ces méthodes nous avons utilisé un outil polyvalent et efficace pour décrire la diffraction des ondes électromagnétiques dans des structures périodiques, il s'agit de la méthode RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) [26], exposé dans la partie III de ce chapitre. D'autres méthodes numériques utilisées dans le cas de VCSELs à cristaux photoniques peuvent être citées comme les méthodes vectorielles [27][28] et les méthodes par éléments finis comme la FDTD (Finite-Difference-Time-Domain) [29].

II.2 Miroirs à réseau à fort contraste d'indice

Les miroirs à réseaux à fort contraste d'indice 'HCG' sont des réseaux avec une structuration sub-longueur d'onde périodique fabriquée avec des matériaux présentant un grand contraste d'indice de réfraction. Par exemple, ces structures peuvent être réalisées avec du Si et du Si_3N_4 [30], de l'InP et de l'air[31] ou bien du GaAs et une couche d'oxyde AlOx [32], qui est le cas considéré dans mon travail.

Avec une structure simple et compacte, ces HCGs ont attiré l'attention dans la communauté photonique en raison de leur capacité à fournir une réflectivité très élevée sur une large bande passante, grâce au phénomène de réflexion totale interne des modes de Bloch qui se propagent dans le réseau [22].

Ce type de miroir possède un grand nombre de paramètres qui peuvent modifier les propriétés physiques de ce miroir HCG, à savoir la longueur d'onde d'émission, la largeur de la bande passante de la réflectivité mais aussi la focalisation du faisceau réfléchi [33].

Ces paramètres sont l'épaisseur du réseau T_g , la périodicité Λ , le facteur de forme FF (pour Fill Factor), l'épaisseur, l'indice (n_l) de la couche bas indice et l'indice de réfraction n_h du matériau qui est gravé.

Pour la conception théorique d'un miroir à réseau sub-longueur d'onde, Mateus [23] a décrit en 2004 un miroir HCG pour une émission autour de $1.55\mu\text{m}$ avec un spectre de réflexion très large ($\Delta\lambda/\lambda > 30\%$) et une réflectivité très élevée ($R > 99\%$). La structure proposée avait une différence d'indice de réfraction élevée dans la direction horizontale entre le Si ($n=3.48$) et l'air, et dans la direction verticale entre le Si et le SiO_2 ($n=1.47$). La **figure 3** représente un tel miroir qui se compose de lignes de matériaux à haut et bas indice, entourées par deux couches de faible indice. La couche au-dessus du réseau est de l'air, et la couche à faible indice en dessous du réseau est soit de l'air, soit une couche d'oxyde. Puis, en 2007, le même groupe a réalisé un EP-VCSEL avec ce type de miroir à réseau intégré démontrant son efficacité [31].

Cette dernière structure laser développée est à base de GaAs et émet autour de 850 nm grâce à un miroir à réseau constitué d'un empilement d'air et de GaAs. Ce VCSEL présente une émission avec un faible courant seuil ($I_{th} < 0.5 \text{ mA}$), et une puissance de sortie de l'ordre du mW.

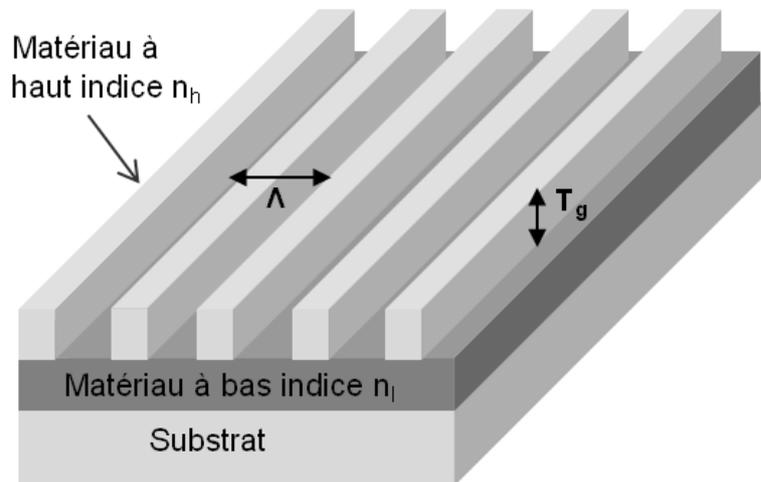


Figure 3 : Schéma du miroir à réseau HCG sub-longueur d'onde proposé par Mateus et al. La couche à faible indice sous le réseau est essentielle pour l'effet de large bande.

Dans le cadre du projet et afin d'optimiser notre miroir à réseau HCG sub-longueur d'onde, l'équipe de Supélec a élaboré une méthodologie d'optimisation sur la base des différents paramètres géométriques de la structure HCG en GaAs sur une couche AlOx que nous prévoyons d'utiliser comme miroir supérieur dans un VCSEL à $2.3 \mu\text{m}$. Par la suite, et sauf mention contraire, toutes les réflectivités sont calculées pour des ondes incidentes venant du substrat comme dans le cas d'un émetteur VCSEL. Nous montrons sur la **figure 4**, à titre de comparaison, les spectres de réflectivité d'un miroir de Bragg GaAs/AlAs de 25 périodes, et celle d'un miroir à réseau HCG en GaAs sur AlOx étudié dans ce travail (paramètres géométriques : $\Lambda=1145 \text{ nm}$, $FF=48.4$, $T_g=713 \text{ nm}$, $T_{\text{AlOx}}=355 \text{ nm}$, $T_L=249 \text{ nm}$).

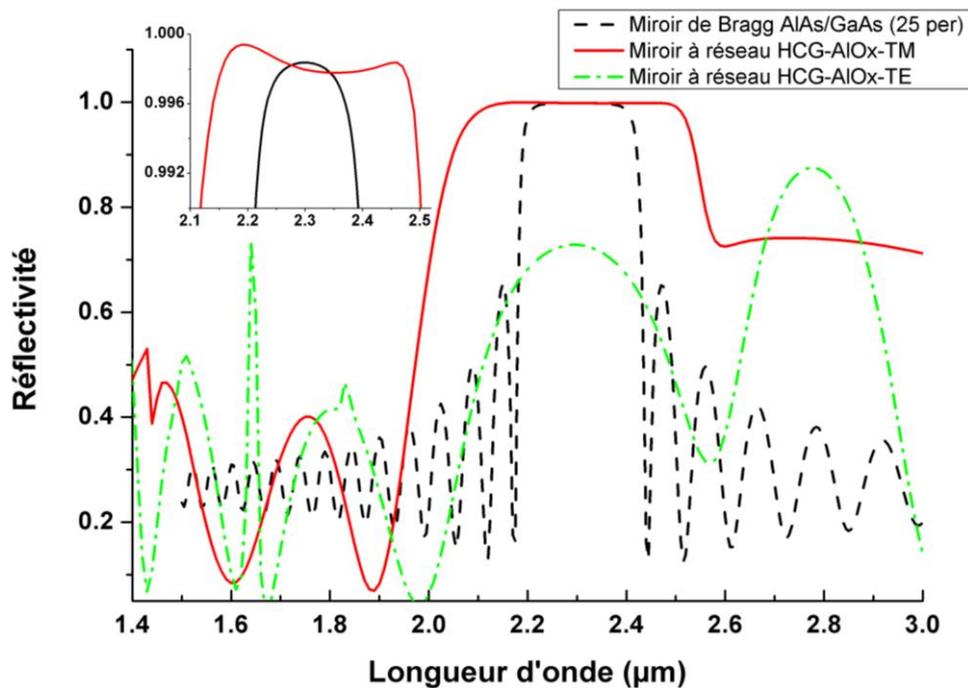


Figure 4 : Comparaison entre les simulations de la réflectivité à 2.3μm d'un miroir à réseau HCG (Polarisation TM et TE), et d'un DBR AlAs/GaAs (25 périodes)

On peut constater l'extension notable de la bande de forte réflectivité de 540 nm pour le HCG comparée aux 230 nm pour le DBR. De plus, contrairement au miroir de Bragg, on note la forte sélectivité en polarisation. Cette sélectivité a été considérée dans le procédé d'optimisation de Supélec, comme une des contraintes de qualité en imposant $R_{TE} < 90\%$ et $R_{TM} > 99.5\%$. On remarque également que la stopband est en fait formée par la succession de 2 bandes de fortes réflectivités, qui correspondent au nombre de modes de Bloch soutenus par le réseau. Ces modes de Bloch se propagent dans le réseau de façon à ce qu'ils soient confinés verticalement grâce aux couches à bas indice qui l'entourent. Dans le but de comprendre ce qui se passe dans le réseau, nous allons diviser le problème en 3 parties. Une première partie qui est l'interface d'entrée par où l'onde incidente vient exciter les modes de Bloch qui sont présents dans le réseau. Ces modes de Bloch dépendent des paramètres géométriques du réseau tel que la période, le facteur de remplissage et la profondeur de la dent. Ensuite la deuxième partie qui est le réseau même, situé entre l'interface d'entrée et l'interface de sortie, et finalement une troisième partie au niveau de l'interface de sortie par où l'onde est transmise (**Figure 5**).

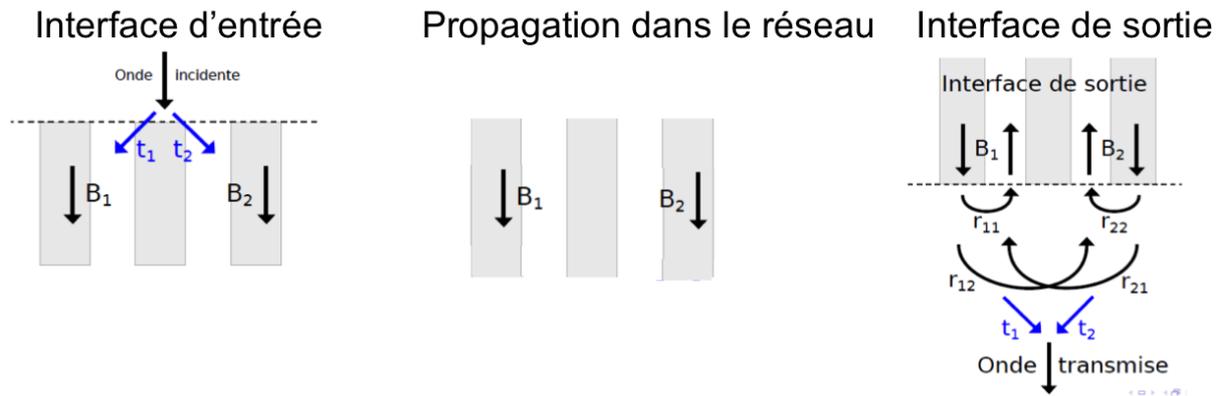


Figure 5 : Propagation des modes de Bloch dans le miroir à réseau à forte contraste d'indice

Dans notre cas de figure, on cherche une réflectivité maximale qui équivaut à ce que l'onde transmise soit nulle. C'est à dire qu'il doit y avoir une réflexion totale interne des modes de Bloch à l'intérieur du réseau. Ces modes de Bloch sont réfléchis aux interfaces d'entrée et de sortie grâce au contraste d'indice entre le semiconducteur (GaAs) et la couche à bas indice qui est généralement de l'air (ou de l'AlOx dans notre cas, avec $n=1.6$). On peut ainsi assimiler la zone dans laquelle ces modes de Bloch se propagent à une cavité de type Fabry-Perot, et un transfert d'énergie conditionné par les interférences constructives ou destructives aux interfaces.

Cette brève explication qui donne les mécanismes très généraux reste largement incomplète, le contexte de cette thèse n'étant pas une étude théorique mais technologique de ces dispositifs. Une étude plus théorique dans le cadre du projet Marsupilami est menée par nos partenaires de Supélec Metz et plus particulièrement par la thèse de Christyves Chevallier. Pour une explication théorique plus poussée, le lecteur peut s'orienter vers les travaux de Philippe Lalanne de l'institut d'optique [40].

Cet effet est particulièrement bien illustré par la **figure 6**. En effet, l'analyse, par exemple de l'influence de la profondeur du réseau et de la période, normalisées par rapport à la longueur d'onde, fait apparaître clairement les différents régimes de diffraction du réseau.

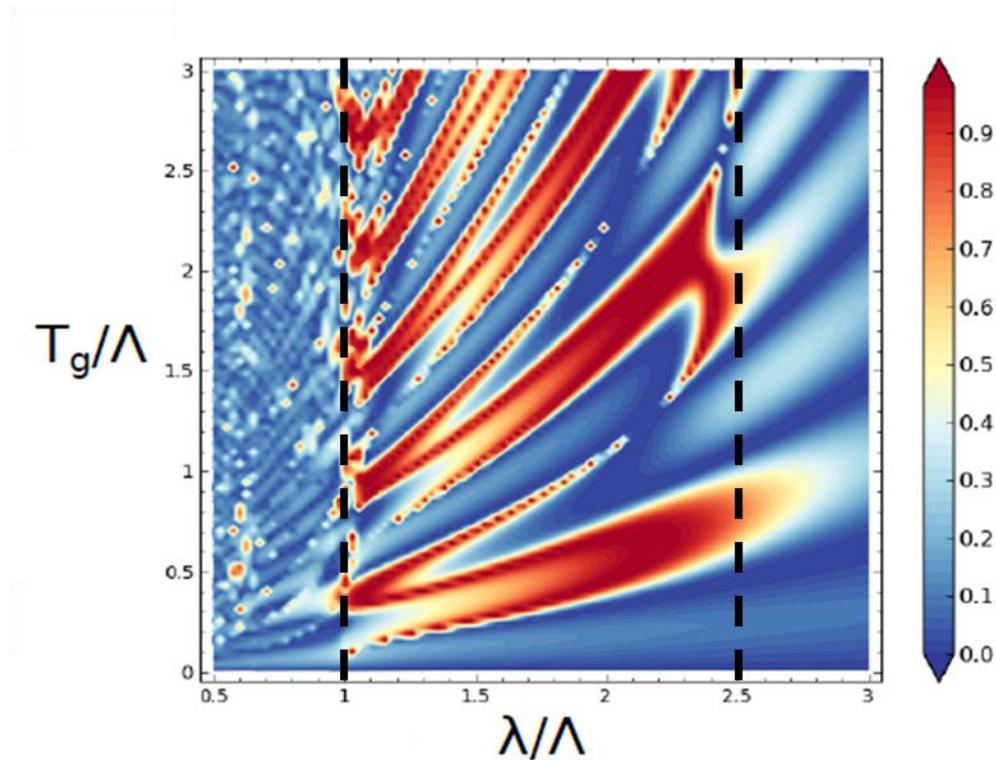


Figure 6 : L'efficacité du miroir HCG en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde normalisées à la période pour une application à $2.3 \mu\text{m}$. Il s'agit de la simulation d'un miroir à réseaux en GaAs/AlOx réalisé par Supélec utilisant des méthodes de calcul basées sur la RCWA

- $\lambda/\Lambda > 2.55$: La période du miroir est petite devant la longueur d'onde, ce qui correspond à un milieu homogène vue par la lumière incidente avec un indice effectif correspondant. Dans cette gamme on observe en fonction de la profondeur du réseau des franges d'interférences de type Fabry-Perot. Les réflectivités obtenues sont données par le contraste d'indice entre les milieux par les relations de Fresnel.
- $\lambda/\Lambda < 1$: La période est grande par rapport à la longueur d'onde. Nous sommes en présence de la diffraction classique avec une énergie de réflexion distribuée angulairement dans les différents ordres de diffraction du réseau. C'est pour cela que les coefficients de réflexion en incidence normale n'atteignent pas des valeurs élevées.
- $1 < \lambda/\Lambda < 2.55$: C'est le régime « sub longueur d'onde » qui nous intéresse ; Nous voyons dans cette gamme des franges d'interférences « perturbées » qui s'entrecroisent. Nous pouvons relier directement ce comportement par l'interférence entre plusieurs modes de Bloch présents dans le réseau [34]. En effet, le nombre de modes de Bloch qui interfèrent va être d'autant plus grand que λ/Λ est petit. Dans la gamme λ/Λ entre 1.8 et 2.3, un ou deux modes de Bloch sont présents, et peuvent

donner lieu par interférences constructives à de très larges bandes de forte réflectivité, pour des épaisseurs de réseaux bien précises. C'est ces gammes de paramètres Tg et Λ que nous allons exploiter pour obtenir des bandes de réflectivités supérieures à 99,5 % sur une gamme spectrale de quelques centaines de nanomètres.

III. Méthode RCWA

Il existe plusieurs méthodes pour calculer le champ diffracté par un réseau. Parmi ces méthodes la méthode vectorielle [35]. La méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) qui consiste à exprimer un champ électromagnétique à partir d'un développement limité de second ordre, permettant de relier ses première et seconde dérivées partielles. Cette méthode discrétise les équations du Maxwell dans le domaine du temps et de l'espace, elle peut être très lente parce qu'elle se base sur un processus de calcul itératif, et donc le calcul se fait dans un domaine fini pour une structure finie.

Enfin la méthode RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) que nous avons utilisée est plus rigoureuse que la méthode FDTD. En effet, sa précision tend à être proche de la réalité grâce à l'augmentation des ordres d'expansion de Fourier. Quelques efforts ont été effectués pour améliorer la stabilité de cette méthode [36][37][38]. La RCWA constitue un outil efficace pour l'analyse de l'efficacité de diffraction des réseaux périodiques délimités par deux milieux d'indice de réfraction différent. En appliquant la méthode RCWA aux structures périodiques comme le miroir à réseau HCG, la fonction diélectrique des matériaux ainsi que le champ électromagnétique sont développés en série de Fourier dans les équations de Maxwell. Dans l'analyse des réseaux sub-longueur d'onde, les équations de Maxwell doivent être résolues rigoureusement avec la polarisation. Les champs électriques et magnétiques sont d'abord décrits hors du réseau sous une somme d'ondes planes, ensuite une résolution des équations de Maxwell est effectuée. Les coefficients inconnus sont alors déterminés en reliant les différentes solutions avec les conditions aux limites. La différence entre cette méthode et d'autres méthodes de calcul réside dans la façon de résoudre les équations de Maxwell à l'intérieur du réseau.

Dans un premier temps, nous présentons le formalisme de la méthode RCWA dans son contexte théorique que nous avons utilisé à l'aide d'un logiciel « Unigit », et dans un second temps, nous détaillons les précautions à prendre pour éviter les problèmes numériques pouvant intervenir dans certaines situations.

III.1 Problématiques et contexte théorique

La méthode RCWA a été introduite en 1981 par M. G. Moharam et T. K. Gaylord [26] dans le but d'obtenir une solution directe des équations de Maxwell des ondes diffractées par les réseaux. Cette méthode permet de calculer les coefficients de réflexion et de transmission d'un réseau ayant une dimension infinie en résolvant les équations de Maxwell.

Cette méthode permet aussi d'obtenir le champ diffracté pour une structure de réseau et un champ incident donné. Elle est extrêmement répandue dans le calcul électromagnétique des réseaux ; en effet, elle présente un certain nombre d'avantages:

- Elle est rigoureuse car elle permet de résoudre les équations de Maxwell dans toute leur généralité sans recourir à des approximations physiques
- Elle ne nécessite pas l'utilisation de méthodes numériques avancées comme pour la plupart des méthodes différentielles
- Elle s'applique à toutes les formes de profil et confère une bonne vision du phénomène physique au sein du réseau

Le principal problème de la RCWA est de résoudre les problèmes aux valeurs propres. Il a fallu attendre 1995 pour trouver un moyen stable de l'utilisation de RCWA pour des réseaux multicouches [36]. Li a amélioré la RCWA pour la polarisation TM en introduisant une correction aux règles de factorisation de Fourier pour les séries tronquées. Aujourd'hui, la RCWA reste un outil pratique et applicable à une large gamme de structures de réseaux multicouches.

III.2 Méthode numérique et résolution des équations de Maxwell

La méthode RCWA a l'avantage d'être stable, largement utilisée et donc programmée sous différents logiciels. Le programme mRCWA a été retenu par nos collaborateurs à Supélec en raison de son intégration et interfaçage aisé dans Sage puisqu'il est écrit en Python.

Les phénomènes de l'électromagnétisme classique sont décrits par quatre équations qui ont été formulées par Maxwell en 1864. Elles décrivent les sources et la dépendance mutuelle du champ électrique au champ magnétique. Le rayonnement électromagnétique est décrit par quatre vecteurs \vec{E} , \vec{H} , \vec{B} et \vec{D} , vérifiant les équations de Maxwell:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \text{div}(\vec{D}) &= \rho \\ \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{H}) &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} & \text{div}(\vec{B}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

ρ représente la densité de charge du milieu et \vec{j} la densité de courant.

Les matériaux que nous considérons sont supposés linéaires et isotropes. Dans ces conditions les champs vectoriels vérifient les équations suivantes

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (\text{I.4})$$

En remplaçant \vec{D} et \vec{B} dans les équations de Maxwell et dans un milieu ne contenant ni charge ni courant, on pourra exprimer les champs \vec{E} et \vec{H} tels que:

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{H}) = \varepsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I.5})$$

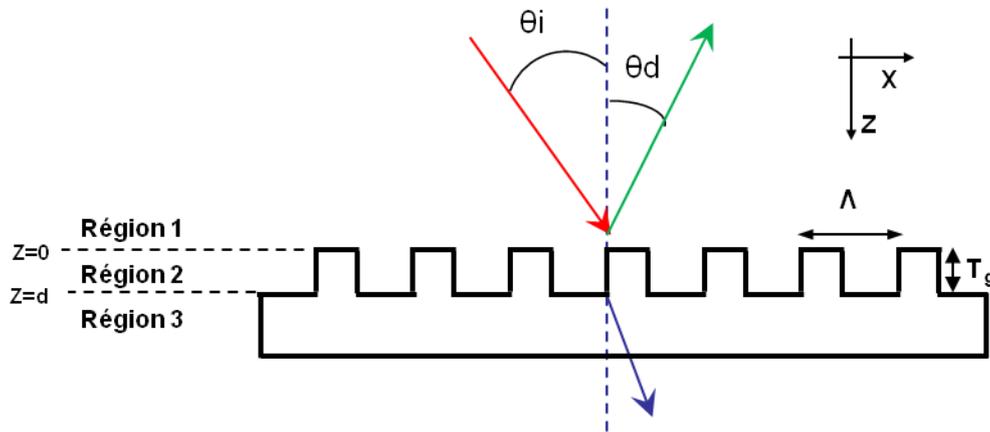


Figure 7 : Réseau unidimensionnel périodique selon l'axe x. L'onde incidente est diffractée en réflexion dans la région 1 et en transmission dans la région 3

Comme on l'a déjà évoqué, la méthode RCWA s'applique aux réseaux périodiques. Dans notre cas il s'agit d'un réseau à profil rectangulaire et le but est de calculer le champ électromagnétique dans les 3 régions du réseau.

Compte tenu de la structure de la **figure 7**, on constate que la permittivité relative, à savoir $\varepsilon = n^2$ dans la région 2 (région du réseau) est périodique dans la direction x et de période Λ , et donc elle peut être développée en série de Fourier de la forme:

$$\varepsilon_2(x) = \sum_p \varepsilon_p e^{\frac{j\pi p x}{\Lambda}} \quad (\text{I.6})$$

Où ϵ_p et le p-ième composant de Fourier de la permittivité relative qui peut être complexe pour les réseaux à pertes ou non symétriques.

En raison de la périodicité le long de l'axe Ox, les champs électromagnétiques à l'intérieur de la région 2 ($0 < z < d$) peuvent être également exprimés en développement de série de Fourier de l'espace-harmoniques champ.

Afin de décrire le cas général, il suffit d'analyser les deux polarisations (**Figure 8**) lorsque les vecteurs champs \vec{E} et \vec{H} sont perpendiculaires au plan d'incidence (Oxy).

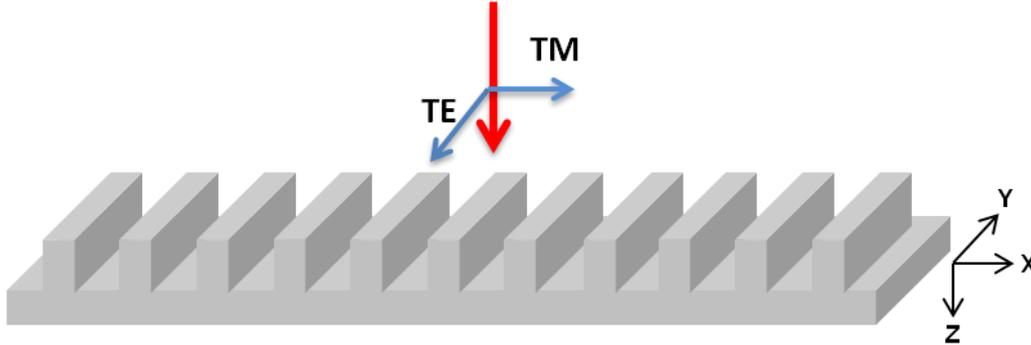


Figure 8 : Schéma d'une structure HCG avec une onde incidente polarisée en TE et TM.

Soient $\vec{E}=(E_x,E_y,E_z)$ et $\vec{H}=(H_x,H_y,H_z)$ les champs électrique et magnétique dans le repère (xyz).

Si la polarisation de la lumière incidente est supposée être transverse magnétique (TM), le vecteur de champ électrique est orthogonal à la direction des lignes de réseau, soit orthogonale à la direction de l'axe y dans l'exemple. La polarisation transverse électrique (TE) est définie avec le vecteur du champ électrique parallèle à la direction des lignes de réseau. L'analyse pour le cas TE est similaire à celle du TM. Pour le champ incident polarisé TM, le champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence et peut être écrit de la forme suivante:

$$H_{inc,y} = \exp[-jk_0 n_1(x \sin \theta_i + z \cos \theta_i)] \quad (\text{I.7})$$

Avec $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ (Dans notre cas $n_1 = 1$)

Le champ incident est diffracté dans le réseau en plusieurs modes comme décrit dans l'équation (I.1). Le champ total dans la région 1 peut s'écrire cette forme:

$$H_{1,y} = H_{inc,y} + \sum_i R_i \exp [-j(k_{xi}x - k_{1,zi}z)] \quad (\text{I.8})$$

Et

$$H_{2,y} = \sum_i T_i \exp [-j(k_{xi}x - k_{2,zi}(z - d))] \quad (\text{I.9})$$

R_i et T_i sont des coefficients de réflexion et de transmission pour les i modes d'ordres diffractés. Et $k_{x,i}$ est déterminé par les conditions de Floquet:

$$k_{x,i} = k_0 [n_1 \sin \theta - i \left(\frac{\lambda_0}{\Lambda} \right)] \quad (\text{I.10})$$

$$k_{p,z,i}^2 = k_0^2 [n_p^2 - \left(\frac{k_{x,i}}{k_0} \right)^2] \quad / \quad p=1,3 \quad (\text{I.11})$$

Une fois que le champ magnétique est défini, on en déduit le champ électrique à partir de cette formule:

$$\vec{E} = \left(\frac{-j}{\omega \varepsilon_0 n^2} \right) \cdot \text{rot} \vec{H} \quad (\text{I.12})$$

Les champs magnétique et électrique tangentiels dans la région du réseau sont exprimés dans un développement de Fourier de la forme suivante:

$$H_{gy} = \sum_i A_{yi}(z) \exp(-jk_{xi}x) \quad (\text{I.13})$$

$$E_{gx} = j \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sum_i B_{xi}(z) \exp(-jk_{xi}x) \quad (\text{I.14})$$

Avec $A_{yi}(z)$ et $B_{xi}(z)$ les amplitudes normalisées des i èmes champs magnétique et électrique dans la région du réseau.

En insérant les équations (I.13) et (I.14) dans les équations de Maxwell pour la région du réseau on obtient un système d'équations appelé les équations d'état. Les coefficients de réflexion et de transmission sont ensuite trouvés à partir de la solution de ces équations en appliquant des conditions aux limites. Ceux-ci exigent la continuité des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques aux interfaces entre les différentes régions. Pour n nombre d'harmoniques dans les développements de Fourier, on aura $2n$ équations qui peuvent être réécrites sous forme matricielle et qu'il faut résoudre pour obtenir l'expression des champs électromagnétiques dans la région du réseau.

Conclusion du chapitre I

Par rapport à un miroir de Bragg, le miroir à réseau HCG n'a que des avantages. Il permet d'obtenir une très grande réflectivité sur une large bande passante, il ne fait que quelques centaines de nanomètres en épaisseur par rapport à un DBR qui fait une dizaine de microns, et il permet de polariser la lumière. Tous ces avantages permettent au VCSEL d'être plus performant.

La simulation des miroirs repose sur un programme de calcul de réseaux basé sur une méthode de RCWA qui résout rapidement et de manière exacte les équations de Maxwell pour la diffraction d'un réseau.

La couche à bas indice ajoutée sous le miroir à réseau permet d'élargir la bande spectrale de la réflectivité polarisée en TM. Ce dernier effet est dû à un meilleur confinement des modes de Bloch dans le réseau quand le miroir à réseaux est entouré par deux couches de faible indice, assimilable à une simple cavité Fabry-Perot. Dans ce cas-là, les modes se couplent rapidement, et vu que la largeur de la stop-band est inversement proportionnelle au temps de couplage des modes de Bloch, cela donne lieu à une stop-band plus ou moins large.

Bibliographie du chapitre I

- [1] C. L. Felix, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. Goldberg, D. H. Chow, and E. Selvig, "Midinfrared vertical-cavity surface-emitting laser," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 24, pp. 3483–3485, Dec. 1997.
- [2] H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, and Y. Suematsu, "GaInAsP/InP Surface Emitting Injection Lasers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 12, pp. 2329–2330, Dec. 1979.
- [3] T. Baba, Y. Yogo, K. Suzuki, F. Koyama, and K. Iga, "Near room temperature continuous wave lasing characteristics of GaInAsP/InP surface emitting laser," *Electronics Letters*, vol. 29, no. 10, pp. 913–914, May 1993.
- [4] A. N. Baranov, Y. Rouillard, G. Boissier, P. Grech, S. Gaillard, and C. Alibert, "Sb-based monolithic VCSEL operating near 2.2 μm at room temperature," *Electronics Letters*, vol. 34, no. 3, pp. 281–282, février 1998.
- [5] A. Ducanhez, L. Cerutti, P. Grech, and F. Genty, "GaSb-based monolithic EP-VCSEL emitting above 2.5 μm ," *Electronics Letters*, vol. 44, no. 23, pp. 1357–1359, 2008.
- [6] A. Ducanhez, L. Cerutti, P. Grech, and F. Genty, "Room-Temperature Continuous-Wave Operation of 2.3 μm Sb-Based Electrically Pumped Monolithic Vertical-Cavity Lasers," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, no. 20, pp. 1745–1747, Oct. 2008.
- [7] A. Bachmann, T. Lim, K. Kashani-Shirazi, O. Dier, C. Lauer, and M.-C. Amann, "Continuous-wave operation of electrically pumped GaSb-based vertical cavity surface emitting laser at 2.3 μm ," *Electronics Letters*, vol. 44, no. 3, pp. 202–203, 2008.
- [8] M. Ortsiefer, G. Bohm, M. Grau, K. Windhorn, E. Ronneberg, J. Roskopf, R. Shau, O. Dier, and M.-C. Amann, "Electrically pumped room temperature CW VCSELs with 2.3 μm emission wavelength," *Electronics Letters*, vol. 42, no. 11, pp. 640–641, mai 2006.
- [9] M. Ortsiefer, M. Grau, J. Roskopf, R. Shau, K. Windhorn, E. Ronneberg, G. Bohm, W. Hofmann, O. Dier, and M.-C. Amann, "InP-based VCSELs with Buried Tunnel Junction for Optical Communication and Sensing in the 1.3–2.3 μm Wavelength Range," in *Semiconductor Laser Conference, 2006. Conference Digest. 2006 IEEE 20th International*, 2006, pp. 113–114.
- [10] W. Heiss, T. Schwarzl, J. Roither, G. Springholz, M. Aigle, H. Pascher, K. Biermann, and K. Reimann, "Epitaxial Bragg mirrors for the mid-infrared and their applications," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 25, no. 5–6, pp. 193–228, 2001.
- [11] G. Almuneau, M. Condé, O. Gauthier-Lafaye, V. Bardinal, and C. Fontaine, "High reflectivity monolithic sub-wavelength diffraction grating with GaAs/AlO_x stack," *Journal of Optics*, vol. 13, no. 1, p. 015505, Jan. 2011.
- [12] G. Boehm, M. Ortsiefer, R. Shau, J. Roskopf, C. Lauer, M. Maute, F. Köhler, F. Mederer, R. Meyer, and M.-C. Amann, "InP-based VCSEL technology covering the wavelength range from 1.3 to 2.0 μm ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 251, no. 1–4, pp. 748–753, avril 2003.
- [13] S. Arafin, A. Bachmann, K. Kashani-Shirazi, and M.-C. Amann, "Electrically pumped continuous-wave vertical-cavity surface-emitting lasers at 2.6 μm ," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 13, pp. 131120–131120–3, Oct. 2009.
- [14] A. Ducanhez, L. Cerutti, P. Grech, F. Genty, and E. Tournie, "Mid-infrared GaSb-based EP-VCSEL emitting at 2.63 μm ," *Electronics Letters*, vol. 45, no. 5, pp. 265–266, 2009.
- [15] A. Bachmann, K. Kashani-Shirazi, S. Arafin, and M.-C. Amann, "GaSb-Based VCSEL With Buried Tunnel Junction for Emission Around 2.3 μm ," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 15, no. 3, pp. 933–940, Jun. 2009.

- [16] A. Bachmann, S. Arafin, and K. Kashani-Shirazi, "Single-mode electrically pumped GaSb-based VCSELs emitting continuous-wave at 2.4 and 2.6 μm ," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 12, p. 125014, Dec. 2009.
- [17] A. Bachmann, S. Arafin, K. Kashani-Shirazi, and M.-C. Amann, "Long wavelength electrically pumped GaSb-based buried tunnel junction VCSELs," *Physics Procedia*, vol. 3, no. 2, pp. 1155–1159, Jan. 2010.
- [18] D. Sanchez, L. Cerutti, and E. Tournié, "Single-Mode Monolithic GaSb Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser," *Opt. Express*, vol. 20, no. 14, pp. 15540–15546, juillet 2012.
- [19] R. Magnusson and S. S. Wang, "New principle for optical filters," *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 9, pp. 1022–1024, Aug. 1992.
- [20] S. Astilean, P. Lalanne, P. Chavel, E. Cambri, and H. Launois, "High-efficiency subwavelength diffractive element patterned in a high-refractive-index material for 633 nm," *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 552–554, avril 1998.
- [21] S. Goeman, S. Boons, B. Dhoedt, K. Vandeputte, K. Caekebeke, P. Van Daele, and R. Baets, "First demonstration of highly reflective and highly polarization selective diffraction gratings (GIRO-gratings) for long-wavelength VCSELs," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 10, no. 9, pp. 1205–1207, Sep. 1998.
- [22] C. F. R. Mateus, M. C. Y. Huang, L. Chen, C. J. Chang-Hasnain, and Y. Suzuki, "Broad-band mirror (1.12-1.62 μm) using a subwavelength grating," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 16, no. 7, pp. 1676–1678, Jul. 2004.
- [23] C. F. R. Mateus, M. C. Y. Huang, Y. Deng, A. R. Neureuther, and C. J. Chang-Hasnain, "Ultrabroadband mirror using low-index cladded subwavelength grating," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 16, no. 2, pp. 518–520, Feb. 2004.
- [24] S. Boutami, B. Benbakir, J.-L. Leclercq, and P. Viktorovitch, "Compact and polarization controlled 1.55 μm vertical-cavity surface-emitting laser using single-layer photonic crystal mirror," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 7, pp. 071105–071105–3, Aug. 2007.
- [25] S. Boutami, B. Benbakir, X. Letartre, J. L. Leclercq, P. Regreny, and P. Viktorovitch, "Ultimate vertical Fabry-Perot cavity based on single-layer photonic crystal mirrors," *Opt. Express*, vol. 15, no. 19, pp. 12443–12449, 2007.
- [26] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, no. 7, pp. 811–818, juillet 1981.
- [27] G. P. Bava, P. Debernardi, and L. Fratta, "Three-dimensional model for vectorial fields in vertical-cavity surface-emitting lasers," *Phys. Rev. A*, vol. 63, no. 2, p. 023816, Jan. 2001.
- [28] M. Dems, R. Kotynski, and K. Panajotov, "PlaneWave Admittance Method-a novel approach for determining the electromagnetic modes in photonic structures," *Opt. Express*, vol. 13, no. 9, pp. 3196–3207, mai 2005.
- [29] P. Nyakas, G. Varga, Z. Puskás, N. Hashizume, T. Kárpáti, T. Veszprémi, and G. Zsombok, "Self-consistent real three-dimensional simulation of vertical-cavity surface-emitting lasers," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 23, no. 9, pp. 1761–1769, Sep. 2006.
- [30] C. Chevallier, N. Fressengeas, F. Genty, and J. Jacquet, "Robust design of Si/Si₃N₄ high contrast grating mirror for mid-infrared VCSEL application," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 44, no. 3, pp. 169–174, 2012.
- [31] M. C. Y. Huang, Y. Zhou, and C. J. Chang-Hasnain, "A surface-emitting laser incorporating a high-index-contrast subwavelength grating," *Nature Photonics*, vol. 1, no. 2, pp. 119–122, Feb. 2007.
- [32] I.-S. Chung, J. Mork, P. Gilet, and A. Chelnokov, "Subwavelength Grating-Mirror VCSEL With a Thin Oxide Gap," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 20, no. 2, pp. 105–107, Jan. 2008.

- [33] D. Fattal, J. Li, Z. Peng, M. Fiorentino, and R. G. Beausoleil, “Flat dielectric grating reflectors with focusing abilities,” *Nature Photonics*, vol. 4, no. 7, pp. 466–470, 2010.
- [34] P. Lalanne, J. P. Hugonin, and P. Chavel, “Optical Properties of Deep Lamellar Gratings: A Coupled Bloch-Mode Insight,” *J. Lightwave Technol.*, vol. 24, no. 6, p. 2442, juin 2006.
- [35] M. Dems, I.-S. Chung, P. Nyakas, S. Bischoff, and K. Panajotov, “Numerical Methods for modeling Photonic-Crystal VCSELs,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 15, pp. 16042–16054, juillet 2010.
- [36] L. Li, “Use of Fourier series in the analysis of discontinuous periodic structures,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 13, no. 9, pp. 1870–1876, 1996.
- [37] M. G. Moharam, D. A. Pommet, E. B. Grann, and T. K. Gaylord, “Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings: enhanced transmittance matrix approach,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 12, no. 5, pp. 1077–1086, mai 1995.
- [38] N. Chateau and J.-P. Hugonin, “Algorithm for the rigorous coupled-wave analysis of grating diffraction,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 4, pp. 1321–1331, avril 1994.
- [39] N. Yokouchi, A. Danner, and K. Choquette, “Two-Dimensional Photonic Crystal Confined Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 9, 1439 (2003).
- [40] <http://www.lp2n.institutoptique.fr/Membres-Services/Responsables-d-equipe/LALANNE-Philippe>

Chapitre II : Oxydation thermique humide pour le confinement électro-optique

I. Introduction

L'oxydation humide latérale des matériaux semi-conducteurs III-V à base d'aluminium a suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine des composants électroniques et optoélectroniques, car elle permet de manière similaire en microélectronique avec le couple Si/SiO₂ d'appliquer un confinement latéral en s'affranchissant des problèmes liés à la surface. Les matériaux semi-conducteurs, typiquement l'AlGaAs, présentent, une fois oxydés par voie humide sous forme de Al_xO_y, des propriétés isolantes ainsi qu'un faible indice de réfraction. Ainsi, ces propriétés diélectriques peuvent être mises à profit dans des guides d'onde comme pour les lasers à ruban, sous forme de diaphragmes de confinement dans les VCSELs, ou encore pour bénéficier du grand contraste d'indice entre semi-conducteur et oxyde dans les miroirs de Bragg ou les miroirs à réseau sub-longueurs d'onde. Dans cette thèse, j'ai appliqué la méthode d'oxydation d'une part pour le confinement latéral sous forme de diaphragme afin d'améliorer les performances des VCSELs, et d'autre part pour former un miroir HCG avec le contraste d'indice élevé disponible entre GaAs et Al_xO_y (nommé également AlOx).

Dans le cas des MIR-VCSELs, le confinement latéral est difficilement réalisable à cause principalement des problématiques de matériaux. Ceci alors qu'un confinement latéral est fortement souhaitable pour améliorer les performances des composants, considérant les limites physiques, notamment les pertes optiques, dans le moyen infrarouge.

L'oxydation thermique par voie humide de matériaux aluminés a été principalement étudiée dans les années 1990 pour le système de matériaux AlGaAs [1]. Par suite, dans le but d'élargir le champ d'application de cette technique vers d'autres bandes spectrales et donc sur

d'autres substrats (InP et GaSb), l'oxydation thermique a été expérimentée sur des alliages antimoniures (AlAsSb) [2] et arséniures (AlInAs) [3].

Dans ce chapitre, je présenterai la technique d'oxydation thermique humide dans le cadre du confinement latéral pour les VCSELs. Un des buts principaux du projet Marsupilami était de mettre au point une technique de confinement par oxyde applicables aux VCSELs moyen infrarouge antimoniures. Nous avons proposé et étudié deux solutions pour réaliser un confinement par diaphragme d'oxyde adapté aux structures épitaxiées sur GaSb. Je présenterai dans ce chapitre chacune de ces approches, les problématiques qui y sont liées, et les solutions que j'ai mises en œuvre pour la compréhension des phénomènes et l'amélioration de cette technologie.

La première solution consiste à une approche totalement à base d'antimoine (AlAsSb/GaSb). L'avantage ici est que l'accord de maille est respecté lors de l'épitaxie de la structure. Nous avons étudié l'oxydation thermique humide de couches enterrées d'AlAsSb sous différentes conditions. Nous proposons ici une procédure qui permet d'améliorer les propriétés diélectriques de l'oxyde formé à partir de l'AlAsSb, dans le but de réaliser un confinement par diaphragme d'oxyde.

La seconde solution est basée sur l'épitaxie métamorphique d'une hétérostructure GaAs/AlGaAs/GaAs sur substrat GaSb, et consiste à oxyder sélectivement la couche d'AlGaAs pour réaliser le confinement.

II. Méthodes de confinement latéral dans les VCSELs

Le confinement latéral électrique et optique dans les VCSELs est essentiel pour réduire les dimensions de la cavité, réduire le courant de seuil et obtenir une émission performante et monomode. Historiquement, trois principales méthodes de confinement des photons ont été développées pour les VCSELs: l'implantation ionique, la gravure de Mesa et le confinement par diaphragme d'oxyde enterré (**Figure 1**).

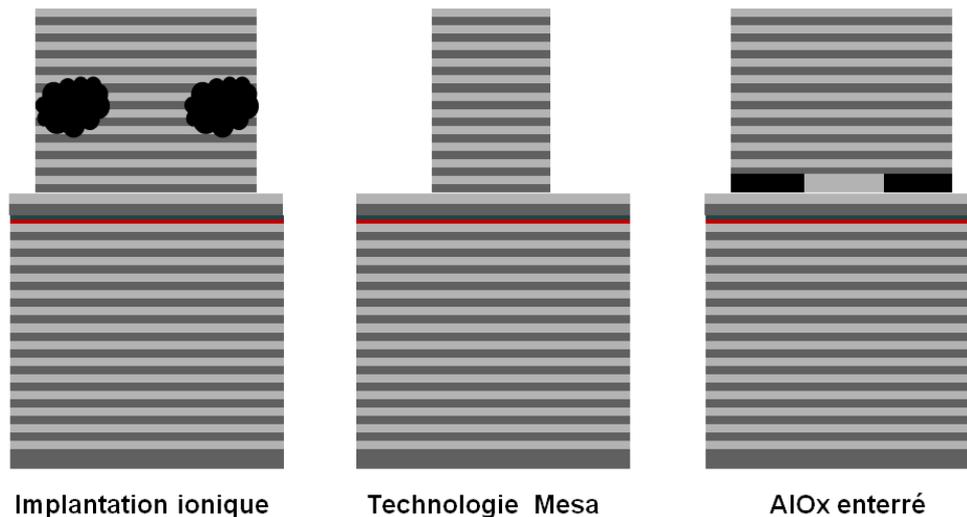


Figure 1 : Différentes méthodes de confinement dans un VCSEL

La première méthode de confinement est réalisée par implantation ionique profonde au sein de la structure multicouche du VCSEL, dans le but de créer une zone amorphe et isolante enterrée perdante pour les modes optiques. La forme des zones confinées latéralement est définie par le masquage en surface via des procédés lithographiques. Les protons sont le plus souvent utilisés, afin d'atteindre des profondeurs de pénétration de plusieurs microns à travers le DBR supérieur. Le bombardement de semi-conducteurs avec des ions tend à endommager la structure cristalline du matériau implanté et il doit donc être utilisé avec prudence à proximité de la couche active. L'implantation se fait au niveau du miroir supérieur du VCSEL ; là où les porteurs diffusent latéralement, et se recombinent d'une part dans la zone active et d'autre part sous la zone implantée. Cette partie ne participe pas à l'effet laser et constitue donc des pertes. Or l'implantation au niveau des puits quantiques, permet un confinement latéral des porteurs en évitant leur fuite. Mais le phénomène de recombinaison dans la zone implantée consomme les porteurs et donc détruit l'effet désiré. D'un point de vue général, cette technique de confinement reste problématique à cause des pertes optiques par diffraction et diffusion engendrées par les défauts cristallins.

La deuxième méthode dite structure *Mesa* permet simultanément de confiner latéralement le courant et le mode optique. La Mesa est obtenue par la gravure du DBR supérieur sous forme d'un cylindre, qui agit comme un guide d'onde à saut d'indice important entre le semi-conducteur et l'air. Malheureusement les pertes optiques sur les flancs de gravure sont élevées à cause des défauts et des rugosités de surface, et la dissipation thermique vers l'air

est très limitée. De plus la présence de l'électrode annulaire en surface obstrue une part du faisceau émis, notamment dans le cas des petits diamètres.

Finalement le confinement par diaphragme d'oxyde nommé AlO_x reste à ce jour la méthode de confinement la plus fiable pour assurer de faibles courants et tensions de seuil [4] et un rendement maximum [5]. Cette méthode est réalisée grâce à l'oxydation humide latérale d'une couche riche en Aluminium située près de la zone active. Elle permet d'obtenir à la fois un confinement électrique et optique. Cette méthode est la plus adaptée pour ajuster la dimension de la zone active, qui permet notamment de sélectionner un seul mode d'émission pour le laser avec une puissance de quelques milliwatts [6]. Ces hautes performances des VCSELs à confinement par oxyde ont mené à leur large commercialisation avec la filière (Al)GaAs dans la gamme du proche infrarouge (850-1000nm).

Dans le cas des MIR-VCSELs, qui sont étudiés dans cette thèse, la réalisation du confinement latéral reste un verrou. Aucune étude dans la littérature n'a permis de démontrer un confinement par oxyde sur les VCSELs dans cette gamme spectrale et sur un support autre que GaAs. Les seules démonstrations sur des VCSELs infrarouge sur InP et GaSb pour réaliser un confinement latéral exploitent une jonction tunnel enterrée [7][8], ou une sous gravure sélective au niveau de la cavité [9][10].

Le confinement par jonction tunnel enterrée a été développée par l'équipe de M. Amann du Schottky Institut et la société Vertilas toutes deux à Munich. Cette technique se déroule en plusieurs étapes : une première épitaxie d'une $\frac{1}{2}$ structure VCSEL terminée par une jonction tunnel suivi de la gravure localisée de cette jonction, puis une reprise d'épitaxie pour réaliser le miroir supérieur. Le confinement est ainsi localisé dans la zone où la jonction tunnel n'a pas été gravée. De plus, seule l'épaisseur de cavité incluant la jonction tunnel produira un mode de cavité résonnant.

III. Principes d'oxydation humide latérale

Depuis son introduction dans la fabrication des composants semi-conducteurs, l'oxydation thermique humide sélective des alliages AlAs et AlGaAs a permis des avancées significatives pour le confinement latéral dans les composants optoélectroniques (Laser ruban, RCLED, VCSEL). Le principe consiste à exposer le flanc d'une couche riche en aluminium et enterrée, à un flux de vapeur d'eau, ceci à une température d'environ 400°C. La réaction chimique d'oxydation humide est très sélective par rapport à la composition en Al de la couche, ce qui

permet d'oxyder profondément (quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) une couche très fine de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. La mise en pratique de cette oxydation est réalisée à l'aide d'un four dans lequel est placé l'échantillon à oxyder, en faisant circuler dans l'enceinte de l'azote hydrogéné chargée en eau pour provoquer la diffusion et la réaction des molécules d'eau à travers la couche.

III.1 Description du four d'oxydation

Le groupe Photonique du LAAS a développé, au sein de sa centrale de technologie, un four dédié à l'oxydation thermique humide d'alliages semi-conducteurs III-V. L'oxydation est réalisée sous un flux gazeux humide contrôlé et peut être suivie en temps réel par un contrôle optique *in-situ* (**Figure 2**), grâce au changement de couleur entre la zone oxydée et la zone non oxydée, qui est associé aux différents indices de réfraction entre les deux zones ($n=3$ pour le semi-conducteur, et $n\approx 1.6$ pour l'oxyde). Le four se présente comme une chambre sous vide primaire, dans laquelle est chauffé un suscepteur à des températures typiquement comprises entre 300°C et 600°C, contrôlée par un thermocouple. Le système CEM (Contrôle de l'Evaporation et du Mélange) commercialisé par la société Bronkhorst est un moyen de générer des vapeurs de liquide pour des applications à pression atmosphérique ou sous vide.

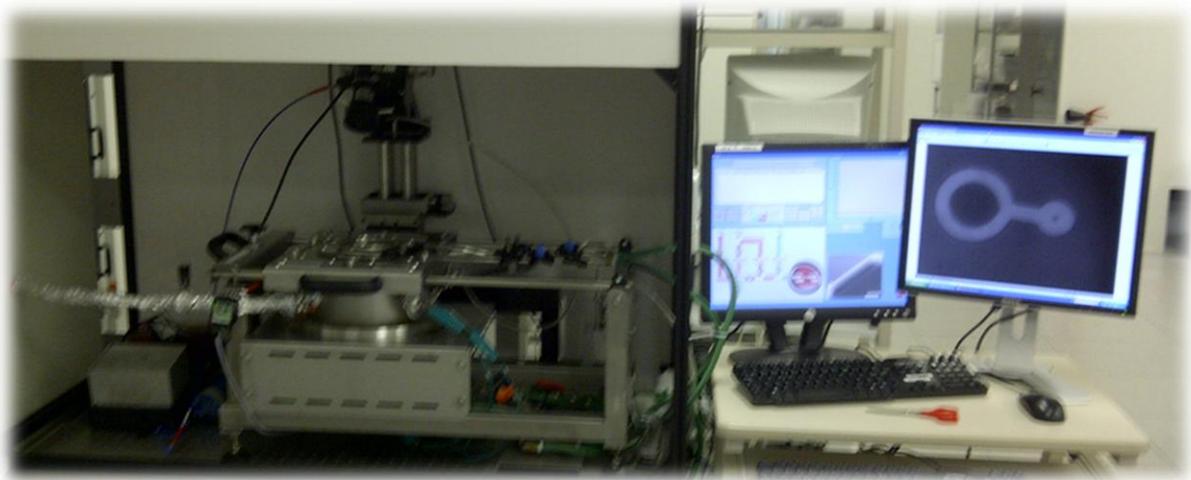


Figure 2 : Four d'oxydation à géométrie horizontale pour l'observation *in-situ* en temps réel du procédé

Le CEM comprend un régulateur de débit liquide, un régulateur de débit massique pour gaz vecteur et une chambre de mélange/évaporation régulée en température (**Figure 3**). Le CEM est adapté pour les débits de mélange liquides de 0,25-30 g/h pour des débits de vapeurs

saturantes de 50 mln/min à 4 ln/min. C'est un système de production de vapeur qui remplace parfaitement les bulleurs.

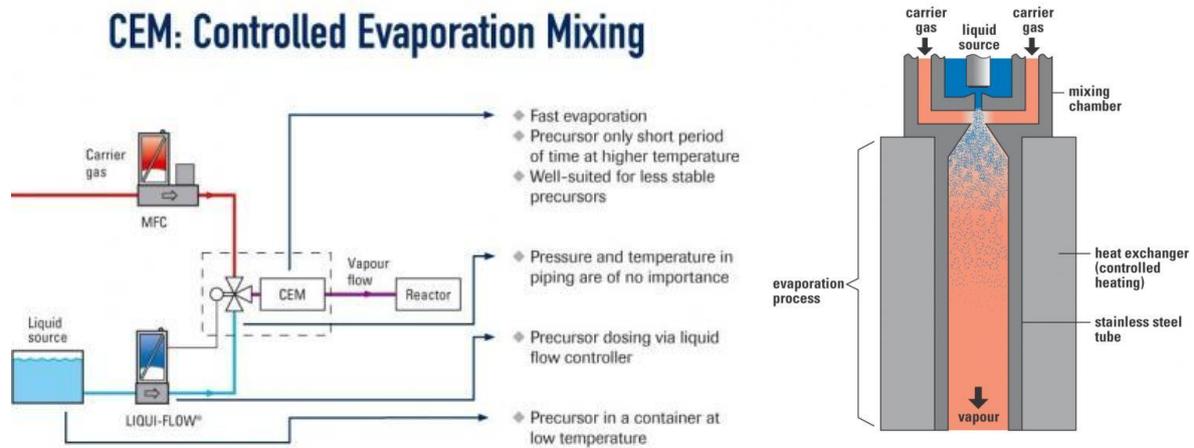


Figure 3 : Le système d'évaporation et de mélange (CEM)

La géométrie horizontale de ce four, et la présence d'un hublot nous permet d'observer directement la surface de l'échantillon traité, à l'échelle d'une mesa d'une dizaine de micron de diamètre, en utilisant un microscope optique équipé d'une caméra CCD infrarouge. Cela permet de suivre la progression latérale de l'oxydation par imagerie, et donc d'effectuer des mesures en temps réel.

III.2 La cinétique d'oxydation

Afin d'étudier la cinétique de l'oxydation nous avons oxydé plusieurs structures avec des couches à oxyder de différentes épaisseurs, et à des températures allant de 340°C à 450°C. Lors de ces oxydations nous mesurons la profondeur oxydée avec un microscope optique. Nous caractérisons après clivage la structure et le changement de volume de la couche oxydée (extension volumique de 150% pour le couche d'AlAsSb oxydée, et rétrécissement de 13% de la couche d'AlAs oxydée), le cas échéant, par microscopie électronique à balayage (MEB S-4800).

Le temps d'oxydation effectif de l'échantillon dans le four résulte de deux phénomènes : le temps de diffusion du réactif à l'interface oxyde/semi-conducteur et la durée de la réaction à cette même interface.

$$t_{ox} = t_{diffusion} + t_{réaction} \quad \text{II.1}$$

En théorie, le temps de réaction dépend de la concentration des molécules oxydées et du volume d'oxyde. Le temps de diffusion est proportionnel à la concentration initiale en

particules oxydantes (H₂O). Suivant la durée de l'oxydation, on se trouve dans un régime contrôlé par la vitesse de réaction ou dans un régime contrôlé par la vitesse de diffusion.

La cinétique de l'oxydation dépend de plusieurs paramètres comme la température de l'oxydation, la teneur en Al et en Sb de la couche à oxyder, l'épaisseur de la couche à oxyder et aussi les couches qui entourent la couche à oxyder.

L'oxydation d'AlGaAs, comme l'oxydation d'AlAsSb, auxquelles nous nous intéressons, peut être décrite en utilisant le modèle de Deal-Grove suivant l'équation suivante:

$$t_{ox} = \frac{d_{ox}}{k_{réaction}} + \frac{d_{ox}^2}{k_{diffusion}} \quad \text{II.2}$$

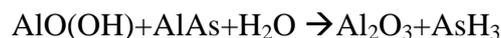
Avec t_{ox} le temps d'oxydation, d_{ox} : la profondeur oxydée, $k_{réaction}$ est la constante de la vitesse de réaction linéaire et $k_{diffusion}$ la constante de l'oxydation parabolique.

Je vais développer par la suite le cas de l'oxydation d'AlAsSb, pour lequel j'ai mené une étude complète. Dans la dernière partie de ce chapitre je mentionnerai le cas de l'oxydation dans le cas particulier de couches métamorphiques sur substrat GaSb.

IV. Oxydation thermique humide d'AlAs sur substrat GaSb

IV.1 Principe

L'oxydation thermique des alliages AlAs par voie humide est un procédé chimique qui par recombinaison moléculaire modifie la composition des couches originelles. L'oxyde formé est l'AlO_x. L'hydrogène contenu dans la vapeur d'eau se recombine avec l'Arsenic et forme de l'arsine AsH₃ qui sublime pendant le procédé d'oxydation sous forme gazeuse (**Figure 4**). L'aluminium et l'oxygène forment l'oxyde désiré (AlO_x) pour le confinement électro-optique suivant les réactions suivantes [11][12]:



Une couche mince d'AlGaAs enterrée peut être oxydée à partir des parois latérales gravées d'une méso, à partir d'une facette clivée ou à travers des trous gravés à la surface du GaAs

superficiel. En général, la vitesse d'oxydation dépend de la diffusion de l'oxydant dans la couche à oxyder. Elle dépend fortement de plusieurs paramètres:

- Composition d'Al : la vitesse d'oxydation augmente avec la proportion d'Al [13].
- Epaisseur de la couche : la vitesse d'oxydation augmente avec l'épaisseur de la couche oxydée, jusqu'à la saturation. Les couches minces d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de nanomètre et plus minces ne s'oxydent pas. Cela est dû à la limite de diffusion pour les couches fines imposée par la taille élémentaire des grains formés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ évaluée à une taille de l'ordre de 8 nm [14].
- Température : la dépendance de la vitesse de l'oxydation à la température suit la loi d'Arrhenius $r=C.\exp(-E_a/kT)$, avec une énergie d'activation E_a qui est fonction de la teneur en Al [14].

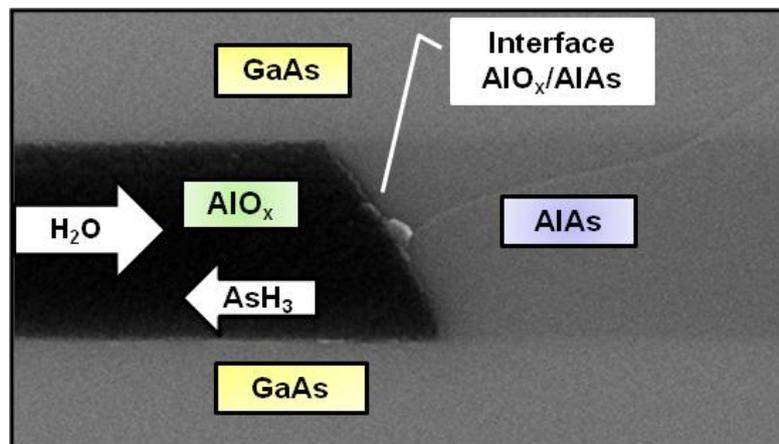


Figure 4 : Principe chimique de l'oxydation d'AlAs

Au cours du procédé d'oxydation latérale humide d'AlAs, et à l'inverse de l'oxydation d'AlAsSb, se produit une réduction volumique de la couche oxydée, se traduisant par une diminution de son épaisseur. Contrairement à l'oxydation d'AlAsSb exposée précédemment, l'oxyde d'arsenic se décompose très facilement en arsine (AsH_3), très volatile et donc facilement extrayable de la couche oxydée. Ainsi, l'oxyde formé est identifié comme majoritairement de Al_xO_y et AlOH . Les taux de rétractations les plus couramment observées se situent autour de 10-12 %. Dans notre cas, l'utilisation de l' AlO_x comme couche de bas indice sous le HCG impose de tenir compte de cette valeur par rapport à l'AlAs épitaxié, afin de respecter l'épaisseur de la couche dans l'empilement.

Nous avons proposé d'étudier la solution basée sur un confinement par oxydation latérale dans la filière $\text{Al}(\text{Ga})\text{As}$, avec laquelle à ce jour les meilleures performances ont été obtenues pour

les VCSELs dans le proche infrarouge. Cette solution se base sur la croissance épitaxiale de matériaux AlGaAs en désaccord de maille sur GaSb. L'équipe d'IES a développé ces dernières années des méthodes pour la croissance d'hétérostructures à base d'antimoniures désaccordées en maille sur substrat Si ou GaAs [12][13]. Dans notre cas, la problématique est inverse puisque des matériaux AlGaAs vont être épitaxiés sur des matériaux de la filière GaSb.

L'approche utilisée pour cette épitaxie est l'utilisation de jonction tunnel sous l'interface métamorphique GaSb/GaAs. Les résultats obtenus par l'équipe de l'IES montrent une bonne qualité cristalline, électrique et optique des matériaux AlGaAs épitaxiés.

Cette brique de base permet ainsi de réaliser l'oxydation des couches Al(Ga)As au sein des hétérostructures GaAs/AlAs/GaAs métamorphiques. L'oxydation thermique humide sélective de ces structures métamorphiques a été évaluée au LAAS, avec des résultats très similaires au procédé standard sur alliages AlGaAs accordés sur GaAs.

C'est un résultat essentiel pour ce travail, car il représente une solution viable pour le confinement latéral de VCSELs infrarouges.

Nous avons évalué cette approche de confinement dans un composant en réalisant une structure RCLED à confinement par oxyde, avec la démonstration de la fiabilité de ce type de confinement au sein d'un VCSEL réalisé dans la filière GaSb [14].

IV.2 Démonstration du confinement dans une RCLED

Nous avons démontré l'utilisation de l'oxydation latérale d'AlAs pour un confinement électro-optique à base de GaSb dans une RCLED pour une émission à $2.6\mu\text{m}$ (**Figure 5**, **Figure 6**). Une couche de 50 nm d'épaisseur d'AlAs est dédiée au confinement électro-optique par oxydation latérale à partir de mésas gravés [29]. Sans exception, l'oxydation des structures Al(Ga)As/GaAs sur substrat GaSb se déroule sans dégradation de matériau GaAs/GaSb pendant l'étape de l'oxydation.

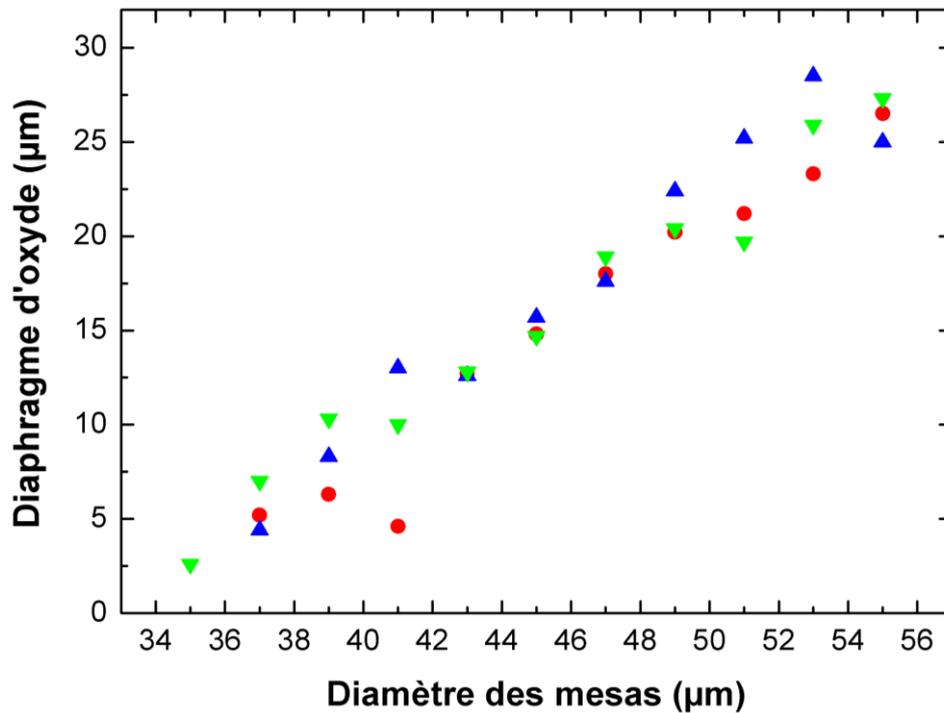


Figure 5 : Diaphragme d'oxyde en fonction de diamètre de la mesa

Le procédé d'oxydation thermique est réalisé avec des paramètres identiques que pour l'oxydation d'AlGaAs sur substrat GaAs ($T= 420^{\circ}\text{C}$, flux de vapeur d'eau identiques, $P=500$ mBar). Afin de montrer l'effet du confinement latéral sur les propriétés à la fois électrique et optique, des ouvertures d'oxyde variables ont été appliquées avec des diamètres allant de 3 à 16 μm . La cinétique d'oxydation observée sur ces structures métamorphiques est identique à celle observée sur AlGaAs/GaAs et sans problème de délamination entre le GaAs et le GaSb ni autour de la couche d'oxyde.

Les caractéristiques optiques ont été mesurées sur la RCLED avec des ouvertures d'oxyde différentes. A noter que le traitement thermique pendant l'oxydation n'a pas affecté l'intensité d'émission des puits quantiques, ni entraîné de décalage d'émission en longueur d'onde.

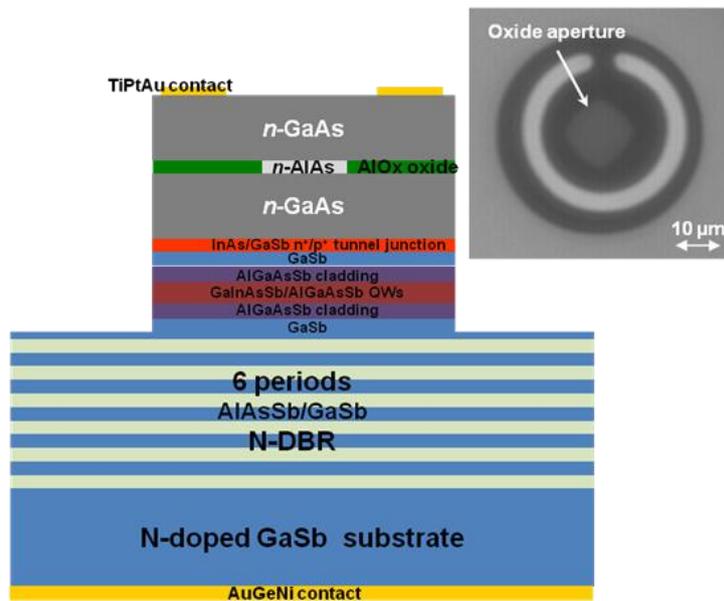


Figure 6 : Schéma d'une RCLED avec un confinement par AlOx

Les efficacités d'électroluminescence maximales ont été mesurées pour les diaphragmes d'oxyde de 5.5 à 8.3 μm .

Le confinement électro-optique par diaphragme d'oxyde a ainsi été appliqué avec succès sur les composants à base de GaSb. La croissance métamorphique des alliages d'arséniure sur une jonction tunnel GaSb/InAs permet de bonnes propriétés structurales d'AlAs et son oxydation thermique par voie humide.

L'efficacité du confinement latéral a été démontrée avec une RCLED à 2.6 μm , et elle peut être appliquée dans les VCSELs.

IV.3 Influence du diaphragme d'oxyde sur les performances des composants

La taille du diaphragme d'oxyde modifie les caractéristiques du composant en termes de courant de seuil, de rendement, de puissance, de spectre d'émission et de géométrie du faisceau laser. Un suivi micrométrique de l'ouverture d'oxyde permet de contrôler ces paramètres. Nous nous sommes surtout intéressés à l'influence de la taille du diaphragme d'oxyde sur la résistance série de la diode électroluminescente (**Figure 7**).

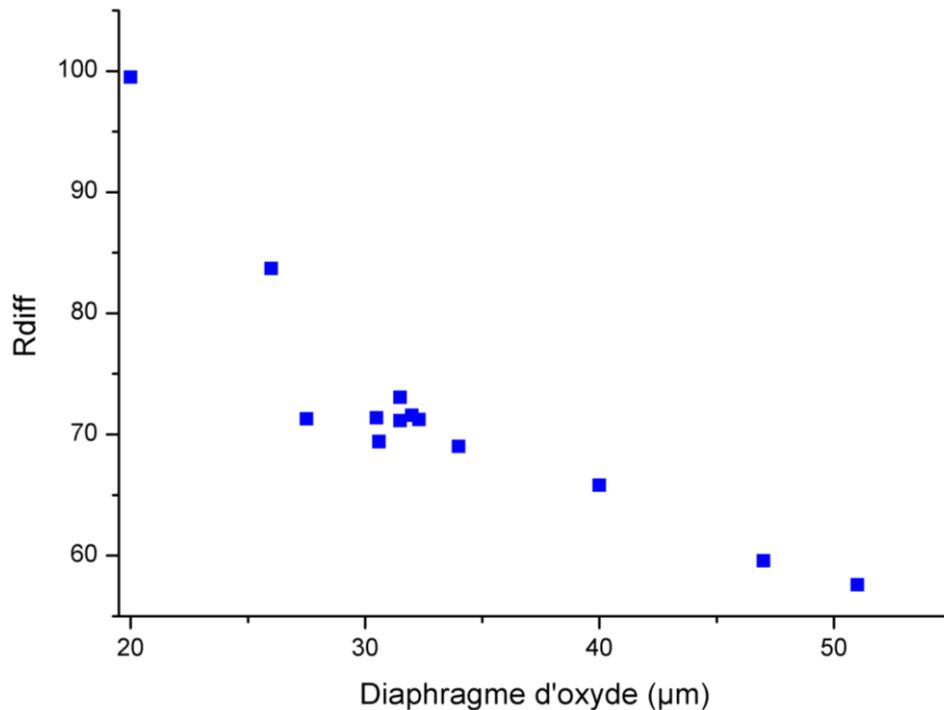


Figure 7 : La résistance des composants en fonction de la taille du diaphragme d'oxyde

IV.4 Oxydation de couches épaisses pour le contraste d'indice

GaAs/AlO_x

Pour le confinement électro-optique latéral nous avons oxydé des couches d'AlAs de quelques dizaines de nanomètre voire une centaine de nanomètre d'épaisseur. Or pour la partie des miroirs à réseau HCG sub-longueur d'onde (voir chapitre 3), nous avons besoin d'oxyder des couches d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

Nous avons pu procéder à l'oxydation de ces couches épaisses sans observer de problèmes de délamination, ni de dégradation des couches superficielles, ce qui valide l'utilisation de cette étape dans un procédé de fabrication VCSEL.

La problématique dans ce contexte est d'oxyder la sous-couche d'AlGaAs sur toute la surface du HCG. Le diamètre du motif HCG est de l'ordre de quelques dizaines de μm, cependant dans le cas de motifs HCG dédiés à la mesure de réflectivité, des tailles d'au moins 300μm de diamètres sont nécessaires, d'où une extension latérale de 150 μm pour l'oxydation.

Or nous avons vu que pour des grandes durées d'oxydation, la diffusion devient le facteur limitant et la vitesse d'oxydation diminue jusqu'au blocage des mécanismes de diffusion dans la couche. Nous voyons sur la **figure 8**, le passage de la cinétique linéaire les quinze premières minutes à une cinétique parabolique limitée par la diffusion par la suite. Cela

s'explique par la fermeture progressive des chemins de diffusion via les pores à l'intérieur de l'oxyde, et que l'oxydant n'arrive pas à accéder au front d'oxydation ni l'arsine produit à être extrait.

Un des moyens d'augmenter la profondeur limite d'oxydation (pour nous 150 μm), nous avons dû augmenter la température d'oxydation (plus de détail dans le chapitre 3).

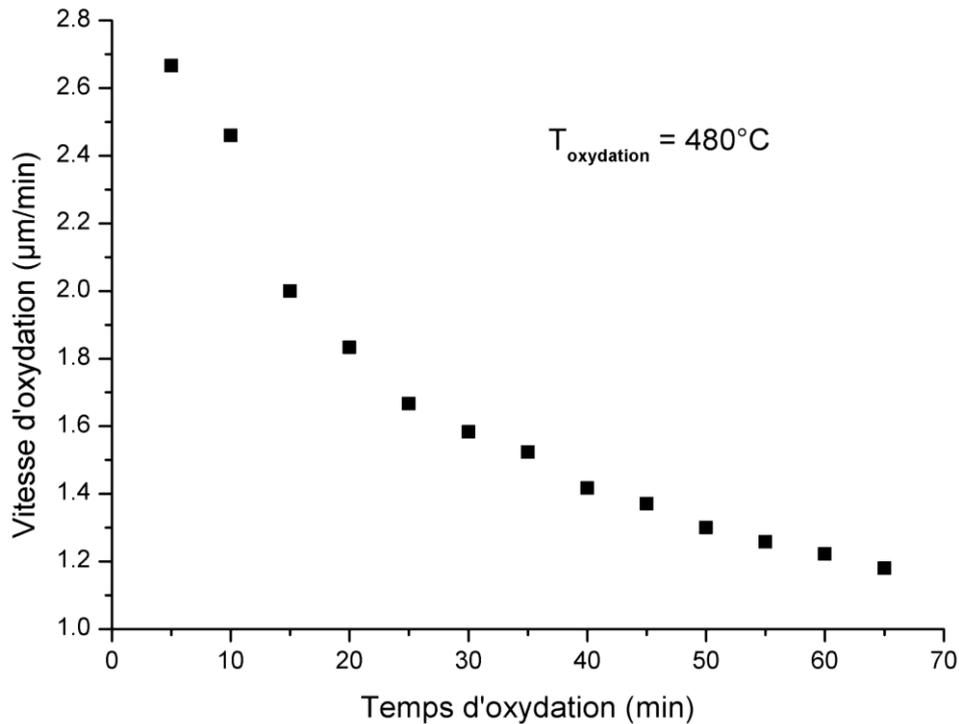


Figure 8 : Vitesse d'oxydation à 480°C en fonction du temps

V. Oxydation thermique humide des couches d'AlAsSb sur substrat GaSb

V.1 Les cinétiques d'oxydation

La littérature sur l'oxydation d'AlAsSb est relativement pauvre, spécifiquement pour les alliages très riches en antimoine en accord de maille sur GaSb.

Fondamentalement, les réactions chimiques impliquées dans l'oxydation thermique d'AlAsSb sont similaires à celles impliquées dans l'oxydation thermique d'AlAs, et montrent bien la formation des éléments antimoniures dans la couche oxydée.



En oxydant l'AlAsSb sous une vapeur d'eau, on obtient du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et de l'alumine (Al_2O_3), ainsi que d'autres éléments plus ou moins volatiles tels que l'hydrure SbH_3 (très peu stable) et l'arsine AsH_3 . Le SbH_3 ayant tendance à se dissocier pour former du Sb_2O_3 sous l'atmosphère ambiante oxydante.

Pour les faibles concentrations de Sb, Chavarkar a étudié la vitesse d'oxydation des couches d' $\text{AlAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ainsi que les mécanismes de réaction et de diffusion en fonction de la composition en Sb [15], avec comme première constatation que l'élément Sb favorise l'oxydation (**Figure 9**).

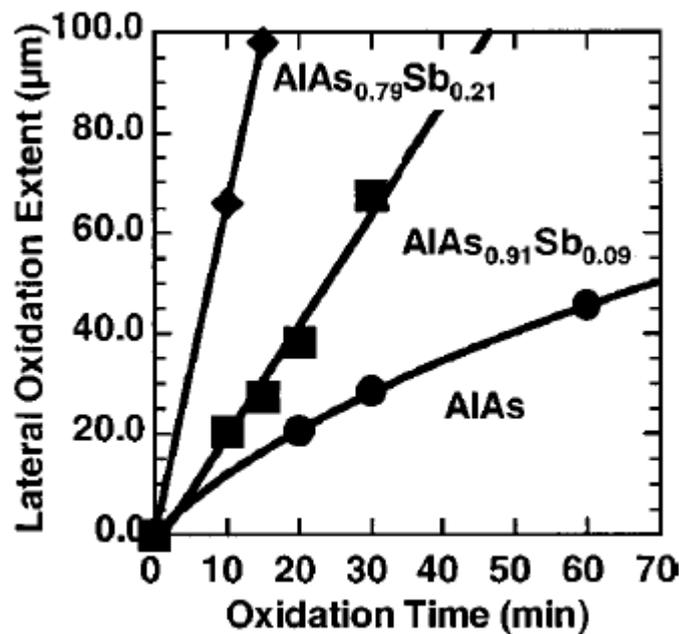


Figure 9: La vitesse d'oxydation latérale d'une couche d' $\text{AlAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ de 50 nm d'épaisseur à 400°C en fonction de la teneur en Sb [15]

Sur la **figure 9**, on peut voir que l'addition de Sb à AlAs augmente la vitesse d'oxydation de manière quasi-exponentielle par rapport à la teneur en Sb. En outre, l'influence du processus de diffusion sur le mécanisme est réduite. L'addition de Sb augmente donc la vitesse d'oxydation et plus précisément la réaction à l'interface et provoque également une augmentation de la perméabilité de l'oxyde.

La **figure 10** montre la constante de réaction ($k_{\text{réaction}}$) lors de l'oxydation de la couche d'AlAsSb en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions de Sb. La constante de réaction est plus élevée pour AlAsSb que pour l'AlAs pour l'ensemble des températures étudiées. Et c'est dû au fait que la couche d'AlAs est sous compression, et donc les changements d'énergie libre pour l'oxydation d'AlAsSb sont plus importants que pour

l'oxydation d'AlAs. Or pour les mécanismes de diffusion, la **figure 11** montre que la constante de diffusion ($k_{\text{diffusion}}$) augmente avec l'ajout de Sb lors de l'oxydation, ceci étant lié à la porosité et la rugosité de l'oxyde formé dans la couche.

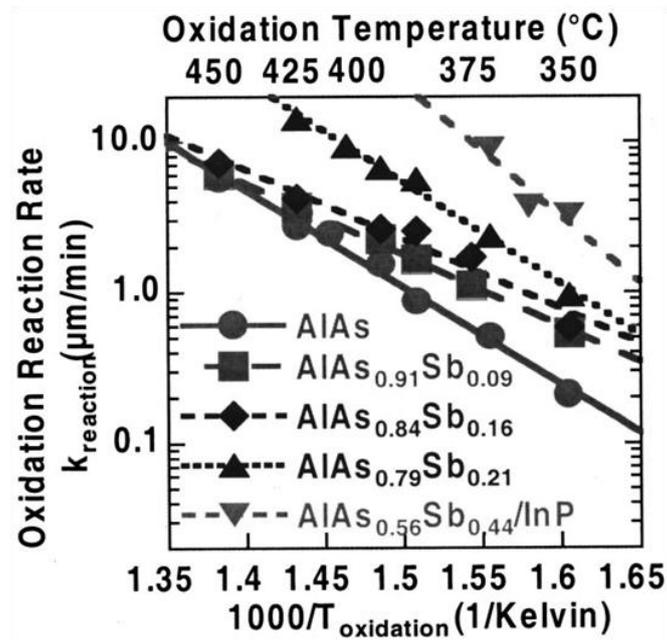


Figure 10 : La variation de la constante de réaction ($k_{\text{réaction}}$) lors de l'oxydation de la couche d' $\text{AlAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ en fonction de l'inverse de la température d'oxydation [15]

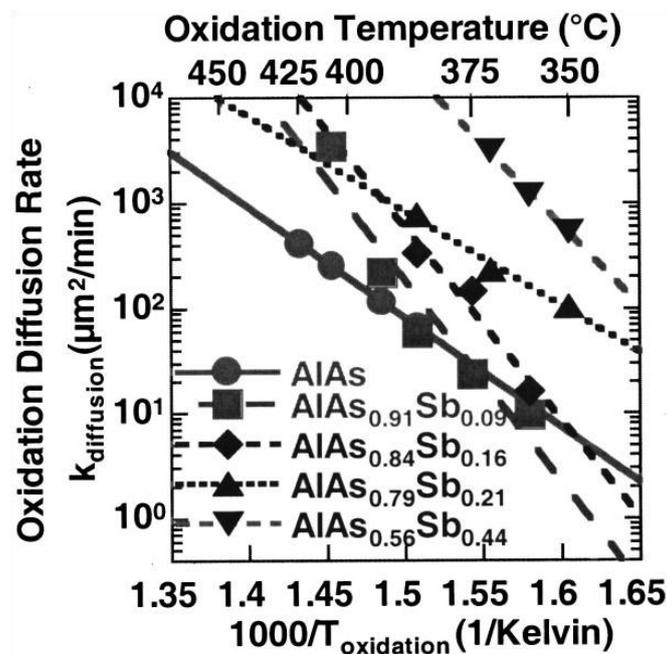


Figure 11: La variation de la constante de diffusion ($k_{\text{diffusion}}$) lors de l'oxydation de la couche d' $\text{AlAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ en fonction de l'inverse de la température d'oxydation [15]

En oxydant des couches d'AlAsSb sur substrat InP, Mathis a extrait les vitesses d'oxydation pour différentes températures d'oxydation (**Figure 12**) [16]. La progression de l'oxyde est d'autant plus polynomiale que la température augmente. La vitesse d'oxydation à 400°C qui est quasi-linéaire est une limitation de l'oxydation par la réaction selon l'équation **II-1**, alors qu'à plus haute température (450°C), c'est plutôt la diffusion qui est le processus limitant, jusqu'au cas extrême (>500°C) pour lequel l'oxydation est totalement stoppée à partir d'un certain temps.

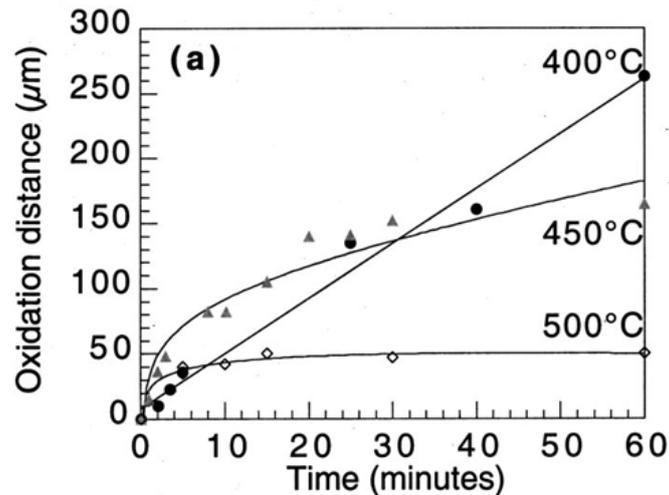


Figure 12 : La profondeur oxydée en fonction des températures (400, 450, 500°C) [16]

Pour le cas d'alliage $\text{AlAs}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}/\text{GaSb}$, l'unique étude publiée par Meneou reporte le même phénomène que Mathis sur une large gamme de flux des gaz oxydant (H_2O , N_2 , N_2H_2) (**Figure 13**) [17]. Dans ce cas, l'oxydation est toujours inhibée par le mécanisme de la diffusion mais pour des températures plus basses que pour Mathis (350°C et 375°C), tandis qu'on retrouve la progression linéaire, limitée par la réaction, à plus basses températures (320°C, 330°C).

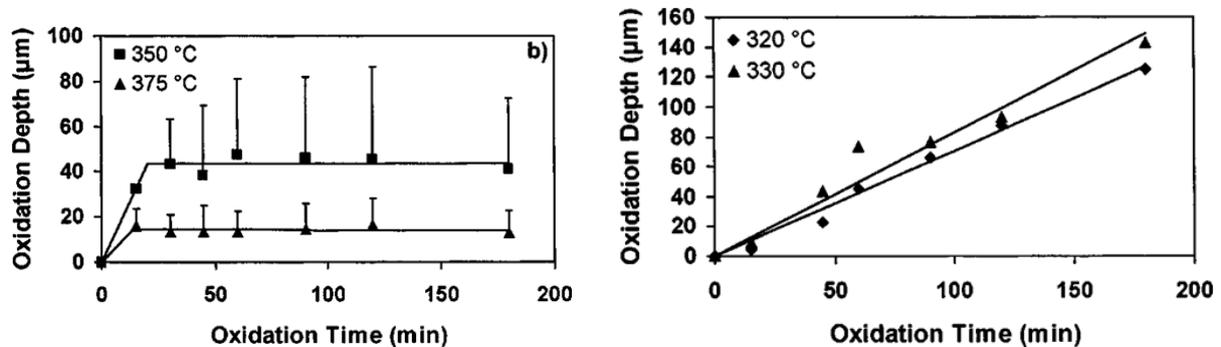


Figure 13 : La profondeur oxydée en fonction du temps à (a) 320°C et 330°C, et (b) 350°C et 375°C

[17]

Comme illustré dans la **figure 14**, nous observons les mêmes tendances que celles exposées ci-dessus. Nous notons que la diffusion devient le facteur limitant pour $T=350^{\circ}\text{C}$. Dans une gamme plus large de température, nos résultats montrent (**Figure 15**), comme ceux de Meneou, des phénomènes de blocage de l'oxydation donnant lieu à des profondeurs maximales d'oxydation plus faible pour les températures process supérieures à 350°C . Ce phénomène est typiquement lié à la présence d'antimoine, puisque dans le cas classique d'AlGaAs, une croissance monotone de la vitesse d'oxydation est observée en fonction de la température. Les phénomènes de blocage de l'oxydation d'AlAsSb n'ont pas été éclaircis dans les quelques publications sur le sujet. Dans la partie suivante, nous présentons quelques observations qui pourraient aider à une meilleure compréhension.

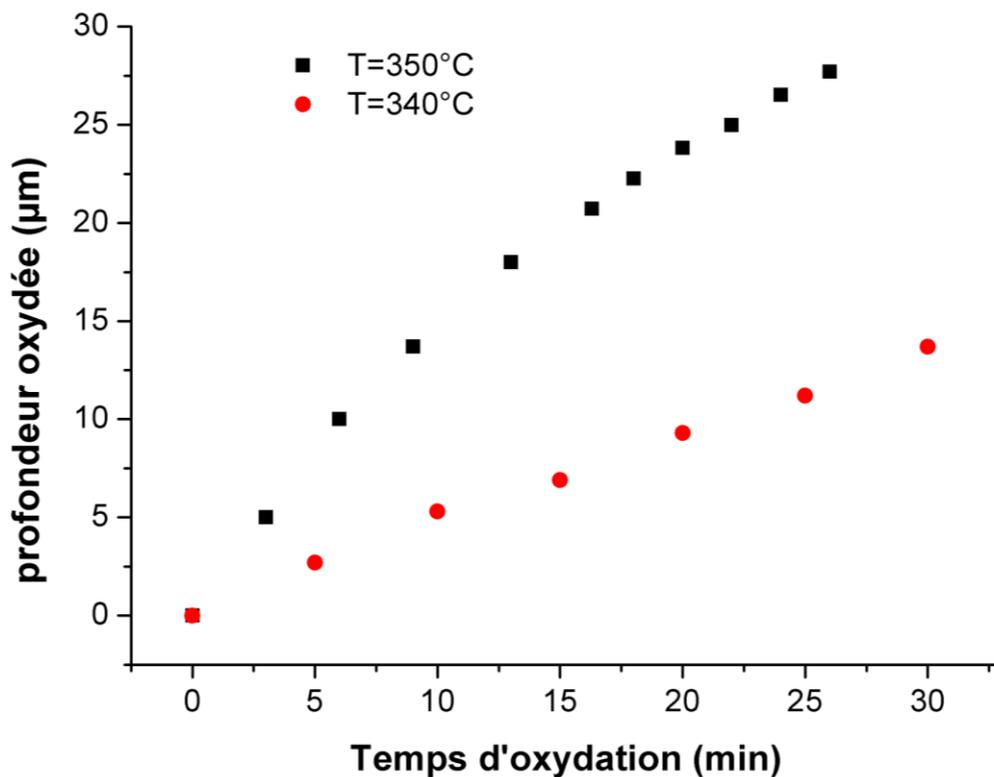


Figure 14 : La vitesse d'oxydation d'une couche d' $\text{AlAs}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ sur substrat GaSb à 340°C et à 350°C

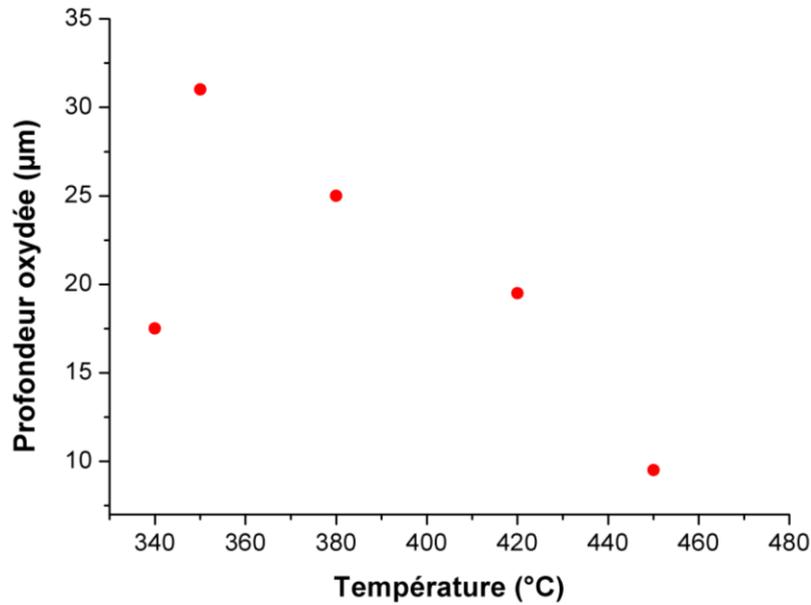


Figure 15 : La profondeur d'oxydation en fonction de la température d'une couche d'AlAsSb sur substrat GaSb

V.2 Influence de l'épaisseur de couche

Nous avons oxydé plusieurs échantillons avec des couches d'AlAsSb de différentes épaisseurs, et nous avons remarqué que plus la couche est épaisse plus elle s'oxyde. Les épaisseurs oxydées varient entre 50 nm et 260 nm (**Figure 16**).

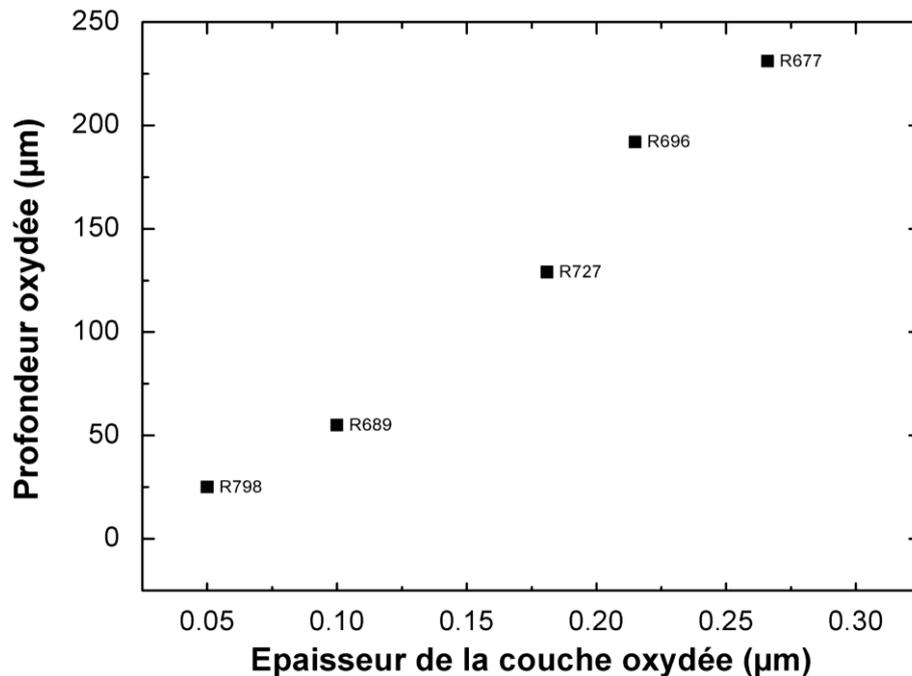


Figure 16 : La profondeur d'oxydation en fonction de l'épaisseur de la couche oxydée pour une température d'oxydation de 340°C

Ashby a fait une étude identique pour voir l'influence de l'épaisseur d'une couche sur la vitesse d'oxydation, mais cette fois ci sur l'oxydation des couches d'AlAs [18]. Il a démontré que pour assurer une vitesse d'oxydation constante et optimale, l'épaisseur de la couche d'AlAs doit être supérieure à 50nm, et qu'en dessous de 11nm l'oxydation n'a pas lieu en raison des contraintes mécaniques engendrées par la rétraction du volume liée à l'oxydation.

V.3 Analyse structurale et réactions chimiques associées à l'oxydation de AlAs_{0.08}Sb_{0.92}

L'oxydation d'alliages AlAsSb sur GaSb a été très peu étudiée car elle aboutit à des vitesses d'oxydation pouvant être très élevées ou des phénomènes de blocage. Ces problèmes sont dus à la faible volatilité des espèces antimoniures. A titre d'illustration, on observe sur la **figure 17**, des trainées claires au sein de la couche oxydée qui révèlent la présence d'espèces à base d'antimoine.

On peut observer également sur cette une expansion de volume de la couche AlAsSb oxydée qui est considérable ($\approx 150\%$). On peut supposer que cette expansion se traduit par des contraintes internes considérables, qui ont un rôle dans les mécanismes de diffusion. Le cas de l'oxydation de couches AlAsSb toutes identiques dans un DBR d'un VCSEL (**Figure 17**), montre ces effets de contrainte avec des profondeurs d'oxydation décroissantes lorsque les couches sont de plus en plus enterrées.

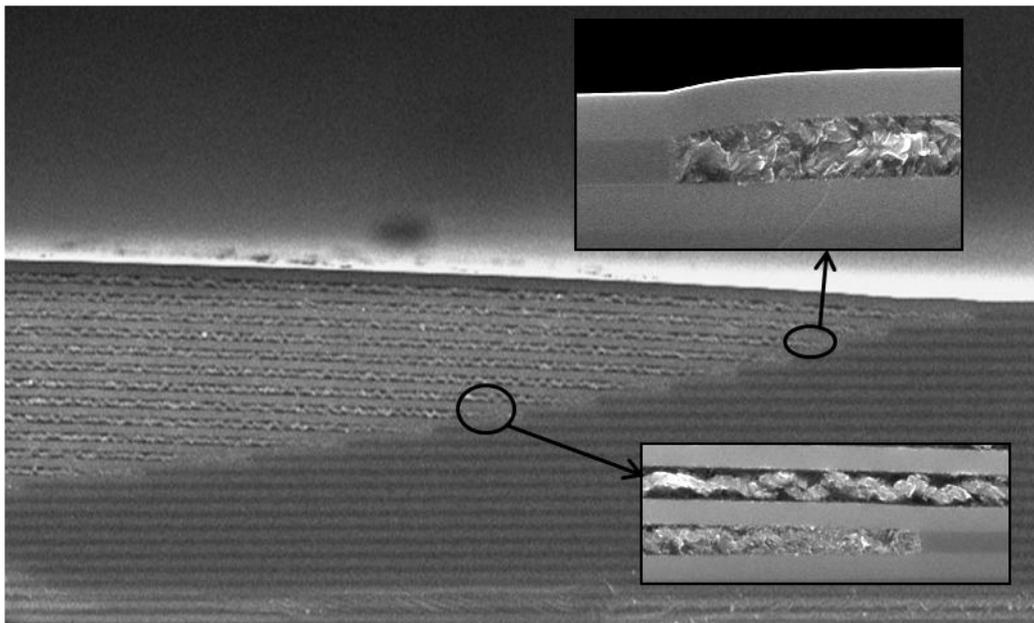


Figure 17 : Oxydation des couches d'AlAsSb d'une structure VCSEL, à 420°C pendant 60 minutes

V.4 Sublimation des espèces antimoniées par recuit thermique

Dans cette étude, nous avons pour but de comprendre les phénomènes physico chimiques, afin d'obtenir un oxyde présentant des caractéristiques électrique et optique satisfaisantes. En jouant sur les conditions d'oxydation (température, flux de gaz) nous avons démontré une bonne maîtrise des cinétiques d'oxydation.

Cependant, la présence d'antimoine, notamment métallique rend l'utilisation de l'oxyde d'AlAsSb rédhibitoire pour les applications de confinement. Sur InP, des tentatives ont été faites pour accentuer la volatilité des produits antimoniés par réduction en gaz stibine sous la présence de méthanol [19]. Mais ces résultats avec le méthanol ont été décriés par Andrews [20].

Nous avons étudié une autre approche qui consiste à faire subir un recuit aux couches oxydées juste après l'oxydation thermique. Les premiers résultats montrent qu'un recuit post-oxydation à une température de 450°C durant 10 à 15 minutes favorise l'évacuation des molécules antimoniures de la couche oxydée (**Figure 18**).

Une étude de 1975 par Y.K Agrawal et al., sur les oxydes d'antimoine (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5), présente une analyse thermique du Sb_2O_3 dans différents gaz (Air, N_2 , Ar) en se basant sur une analyse par spectroscopie par diffraction des rayons X.

Au-dessus de 510°C le Sb_2O_3 se transforme en Sb_2O_4 . Le comportement de Sb_2O_3 dans le N_2 et dans de l'Ar est identique. Le Sb_2O_3 reste stable jusqu'à 430°C, et au-dessus de cette température il y a une perte de masse lente et continue jusqu'à 550°C. Au-dessus de 550°C le Sb_2O_3 sublime. Les études des rayons X des produits sublimés et du résidu indiquent que les produits sublimés ont une structure en forme cubique du Sb_2O_3 (Sénarmontite), tandis que le résidu est une structure en forme orthorhombique (Valentinite).

En chauffant à l'air à des températures supérieurs à 500°C, plusieurs études montrent que le Sb_2O_3 s'oxyde en Sb_2O_4 [21][22] [23][24].

Sous atmosphère d'azote ou d'argon, le Sb_2O_3 est stable au-dessous de 430°C, tandis qu'une perte de poids par sublimation/évaporation lente et continue est observée au-dessus de cette température. A partir de 550°C le phénomène de perte de poids devient important. Dans la gamme de 600-630°C le poids de l'échantillon reste constant, et à nouveau au-dessus de 630 jusqu'à 900°C une petite perte du poids continue est observée.

La procédure que nous avons appliquée à l'échantillon pour privilégier la sublimation des espèces à base d'antimoine est la suivante:

- Oxydation thermique humide à 340-380°C sous un mélange de N_2/H_2 et H_2O , à une pression de 500 mbar
- Arrêt de l'oxydation par coupure du flux de $H_2O/N_2/H_2$
- Montée en température sous flux de N_2/H_2 seulement jusqu'à 450°C, et maintien à cette température pendant 10 minutes ($P=500\text{mbar}$)
- Redescente en température sous N_2/H_2 ($P=500\text{mbar}$)

Sur la **figure 18** est illustré le résultat obtenu en suivant cette procédure. On peut noter l'absence apparente des zones claires attribuées à l'antimoine et le reliquat de ces trainées observées précédemment.

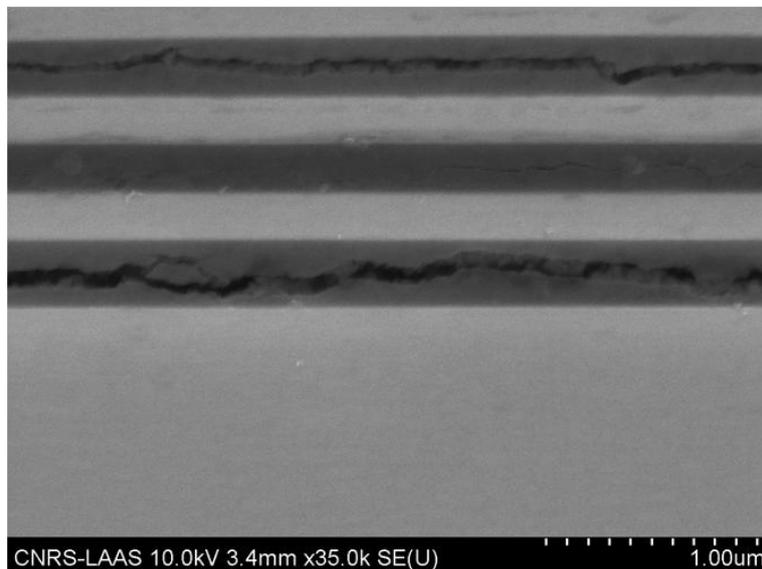


Figure 18: Echantillon oxydé à 450°C. Cet échantillon contient trois couches d'AlAsSb sur substrat GaSb

VI. Caractérisation de l'oxyde d'antimoine

VI.1 Caractérisation électrique

Avant de comprendre ce qui se passe pendant l'oxydation et le recuit d'une couche d'AlAsSb, et avant d'identifier l'oxyde formé, nous allons vérifier la caractéristique isolante de cet oxyde recuit. Le premier échantillon (A) a été oxydé à 350°C et le second (B) également mais avec une étape de recuit à 450°C pendant 10 minutes juste après l'oxydation (**Figure 19**).

L'échantillon A montre la présence d'un élément pouvant être un oxyde d'antimoine dans la couche oxydée, alors que dans l'échantillon B nous avons constaté que cet élément est sublimé grâce au recuit à haute température.

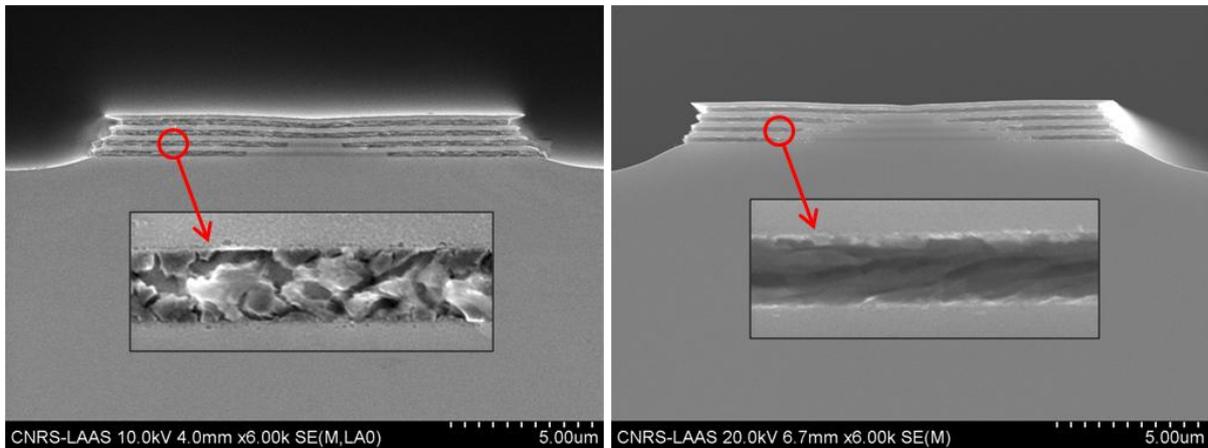


Figure 19 : à gauche une mesa oxydée sans post-recuit (Echantillon A) et à droite une mesa oxydée avec un poste recuit à 450°C pendant 10 minutes après oxydation (Echantillon B).

Nous avons mesuré la résistance électrique des couches oxydées de ces deux échantillons et nous avons remarqué que l'échantillon B est plus résistif que l'échantillon A (**Figure 20**). D'une part, ce résultat montre bien que les espèces antimoniures formées après une simple étape d'oxydation rendent l'oxyde conducteur, et de fait qu'un confinement électrique avec cette couche est impossible.

Sur l'échantillon B post-recuit, la modification de la composition de la couche et la sublimation apparente des espèces antimoniées augmente par près de deux ordres de grandeur la résistance série.

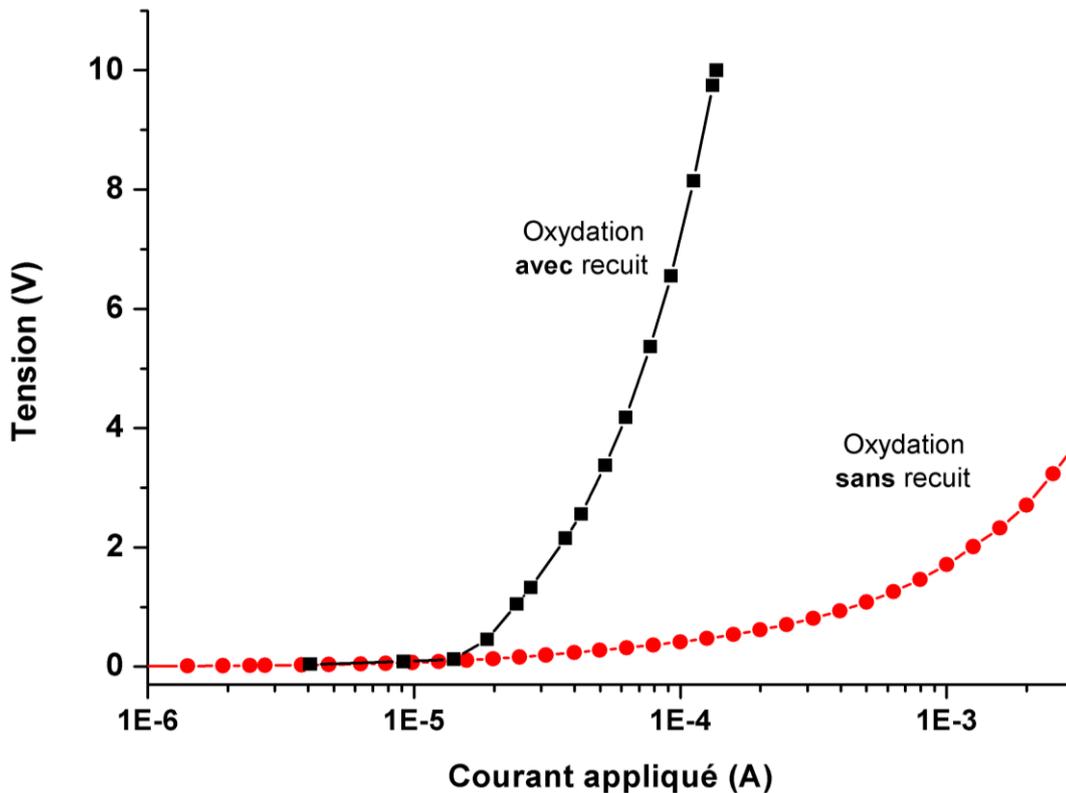


Figure 20: Mesure de la résistance série d'une mesa circulaire de 15 μ m de diamètre oxydée et recuite et une autre mesa oxydée et non recuite

Ce résultat est déterminant pour l'utilisation d'oxyde d'AlAsSb comme couche de confinement électrique dans les lasers et VCSELs. Cependant les problèmes d'expansion de volume restent encore problématiques.

VI.2 Caractérisation par spectroscopie RAMAN localisée

VI.2.1 Oxydation

L'oxydation thermique humide des couches d'AlAsSb résulte en la présence de différents alliages dans la couche oxydée, tels que Al_xO_y , Sb, Sb_xO_y , etc...

La spectroscopie Raman localisée va pouvoir nous éclairer sur la présence de ces différents alliages dans la couche oxydée, en particulier en comparaison des zones non-oxydées et des couches oxydées ayant subi un recuit post-oxydation.

Pour ces spectroscopies qui ont été réalisées au CEMES dans le laboratoire de Adnen Mlayah, nous avons travaillé dans la gamme [100, 700 cm^{-1}]. L'excitation par la surface a été faite avec un laser à 488 nm avec une puissance de 140 mW et avec un objectif x 50.

Pour cette étude, nous avons travaillé avec l'échantillon R930 [GaSb/AlAsSb/GaSb substrat], avec 150 nm d'épaisseur pour la couche d'AlAsSb à oxyder et seulement 5 nm de GaSb en couche tampon. De ce fait la pénétration de la pompe permet un recouvrement maximum avec la couche étudiée d'AlAsSb.

Dans le but d'avoir de larges surfaces planes avec un oxyde enterré, ceci afin de faciliter la caractérisation, nous avons utilisé la méthode de l'oxydation à travers des trous (**Figure 21**).

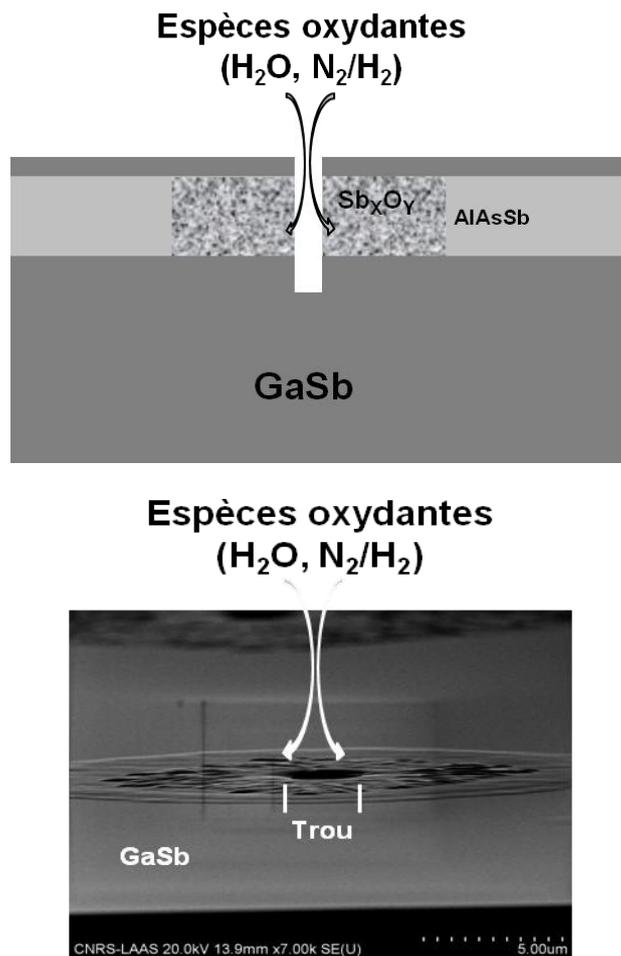


Figure 21 : (a) Schéma de l'échantillon après gravure et oxydation via des trous micrométriques. (b) Vue MEB en profil d'un trou oxydé

Les trous de 1 à 2 μm de diamètre ont été gravés par ICP-RIE afin de faire diffuser les espèces oxydantes ($N_2/H_2/H_2O$) jusqu'à la couche AlAsSb. L'étalement latéral de l'oxydation était de plusieurs dizaines de μm .

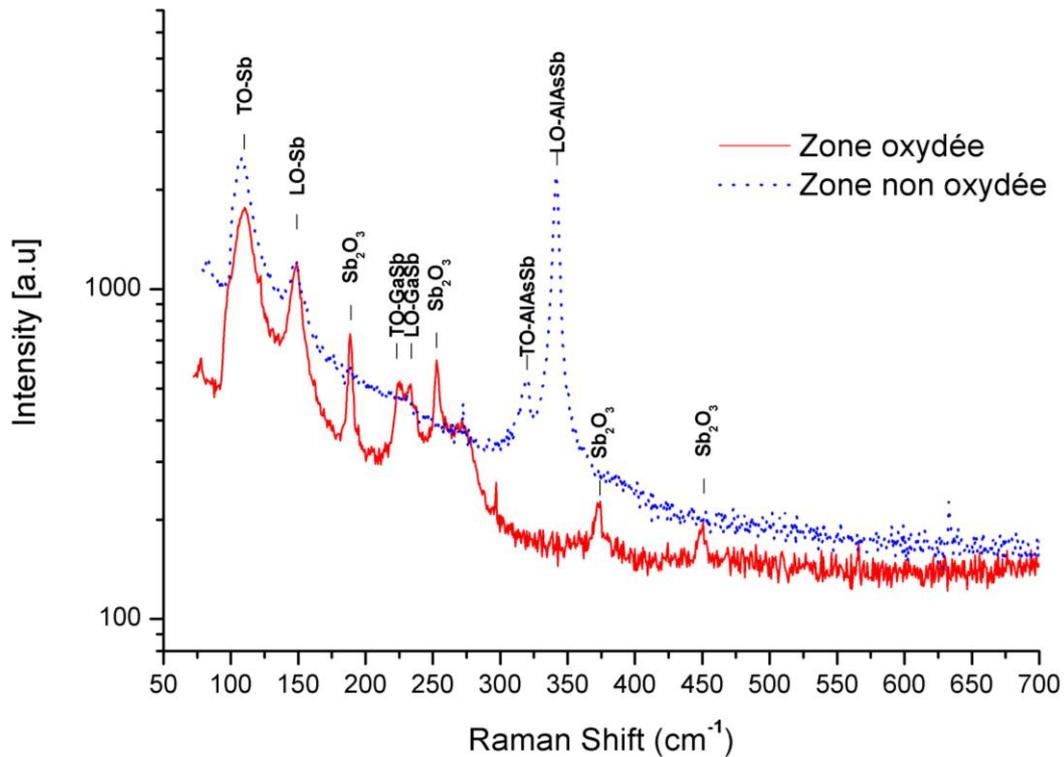


Figure 22: Spectroscopie RAMAN d'un échantillon oxydée. Le spectre bleu correspond à une zone non oxydée et en rouge correspond à la zone oxydée

Premièrement nous avons comparé les spectres Raman d'une zone oxydée et d'une zone non oxydée de l'échantillon. Et en s'appuyant sur trois articles [25][26][27], nous avons identifié les pics principaux des deux modes TO (Optique Transversal) et LO (Optique Longitudinal) de Sb, GaSb et AlAsSb. En comparant les deux spectres on remarque des pics importants qui apparaissent dans la zone non oxydée, correspondant à l'AlAsSb. En comparant le spectre Raman de la zone oxydée avec les données de la littérature, nous voyons l'apparition des petits pics qui d'après les deux articles cités plus haut correspondent à Sb_2O_3 (**Figure 22**).

VI.2.2 L'effet du recuit sur l'oxyde d'antimoine

Une fois l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 identifié, nous avons mené la même étude comparative, mais cette fois en comparant la couche d'AlAsSb après oxydation simple et celle après oxydation et recuit à $450^\circ C$. Ce recuit a pour but d'améliorer les propriétés isolantes de l'oxyde, ceci en limitant la conduction électrique favorisée par l'antimoine ou les espèces dérivées.

En comparant les deux spectres, nous remarquons qu'après recuit de la couche oxydée, les pics de Sb_2O_3 disparaissent et les pics qui correspondent au Sb deviennent moins importants qu'avant recuit (**Figure 23**). Or d'après la littérature, le Sb_2O_3 a tendance à se volatiliser à

haute température [28]. Ces résultats de spectroscopie micro-Raman nous permettent donc de confirmer la sublimation des espèces à base d'antimoine dont le Sb_2O_3 , et de corréler cette sublimation aux meilleures propriétés isolantes obtenues après le recuit.

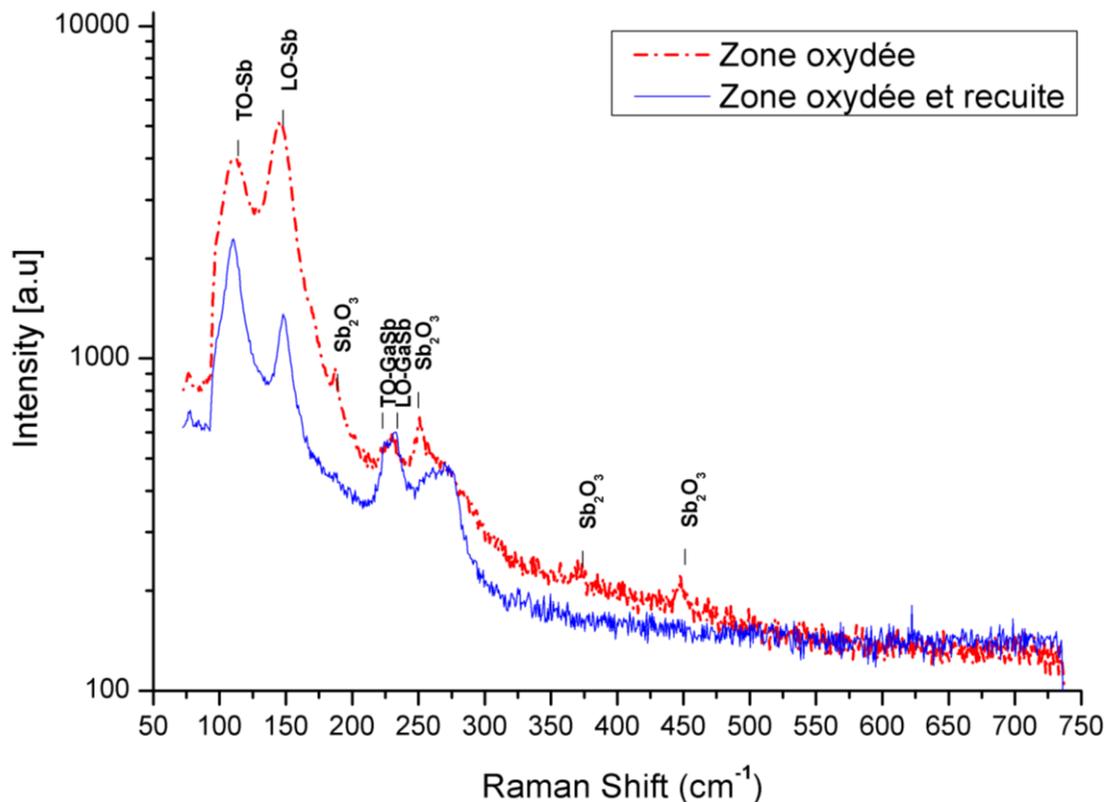


Figure 23 : Spectroscopie RAMAN. Comparaison entre une zone oxydée et une zone oxydée et recuite

La spectroscopie Raman a permis de démontrer qu'après oxydation thermique humide des couches d'AlAsSb, il se forme un oxyde d'antimoine appelé Sb_2O_3 -Valentinite. Ce dernier disparaît après avoir fait un post recuit de la couche juste après oxydation. Bien que la littérature montre que du Sb_2O_4 peut être formé après recuit du Sb_2O_3 , nous n'avons pas pu le constater expérimentalement mais nous avons démontré que grâce au post recuit l'antimoine sublime. Cette étude montre une évolution significative de la composition de l'oxyde après recuit, en rapprochement avec l'augmentation de la résistivité électrique que nous avons expérimentalement constaté.

A priori l'utilisation du confinement par oxydation latérale des couches d'AlAsSb n'est pas encore utilisable. Bien que nous ayons réussi à améliorer la couche oxydée avec un post recuit, l'augmentation du volume de la couche reste problématique, et ça nous oblige à suivre une autre méthode de confinement qui est assez mature, et qui est déjà utilisée dans le proche infrarouge avec des VCSELs à base d'AlAs/GaAs.

Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre nous avons présenté deux démarches différentes pour le confinement par diaphragme d'oxyde pour des applications dans le moyen infrarouge. Dans les deux démarches nous avons travaillé sur substrat GaSb.

La première démarche consiste à oxyder des couches d'AlAsSb sur substrat GaSb. Par rapport aux résultats obtenus dans ce domaine, nous nous sommes confrontés aux mêmes problèmes cités dans la littérature à savoir la ségrégation de l'antimoine dans la couche oxydée, et le changement de volume de la couche après oxydation. Grâce à la méthode du recuit après oxydation, nous avons réussi à faire évacuer cet antimoine ségrégué dans la couche oxydée. Ce résultat est très encourageant puisque nous avons observé de bonnes propriétés isolantes de l'oxyde après recuit. Bien que le problème du changement de volume important persiste, ces résultats montrent que l'on peut réaliser un confinement latéral par oxyde dans des composants infrarouges en utilisant des couches à base d'Al accordés en maille sur GaSb.

Dans le double but de ce travail d'utiliser l'AlOx comme couche de confinement latéral dans le VCSEL et de couche bas indice pour le HCG, nous avons opté pour la seconde approche qui consiste à oxyder des couches d'Al(Ga)As sur substrat GaSb épitaxiées à l'IES. Nous avons pu montrer que l'oxydation se déroule comme dans le cas classique de l'oxydation d'AlAs sur GaAs. Ainsi nous avons pu démontrer l'effet du confinement par oxyde dans une RCLED, émettant dans le moyen infrarouge.

Bibliographie du chapitre II

- [1] J. M. Dallesasse, N. Holonyak, A. R. Sugg, T. A. Richard, and N. El-Zein, "Hydrolyzation oxidation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-AlAs-GaAs}$ quantum well heterostructures and superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 26, pp. 2844–2846, Dec. 1990.
- [2] O. Blum, K. M. Geib, M. J. Hafich, J. F. Klem, and C. I. H. Ashby, "Wet thermal oxidation of AlAsSb lattice matched to InP for optoelectronic applications," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 22, pp. 3129–3131, May 1996.
- [3] P. Petit, P. Legay, G. Roux, G. Patriarche, G. Post, and M. Quilicq, "Controlled steam oxidation of AlInAs for microelectronics and optoelectronics applications," *Journal of Electronic Materials*, vol. 26, no. 12, pp. L32–L35, Dec. 1997.
- [4] D. G. Deppe, D. L. Huffaker, T.-H. Oh, H. Deng, and Q. Deng, "Low-threshold vertical-cavity surface-emitting lasers based on oxide-confinement and high contrast distributed Bragg reflectors," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 3, no. 3, pp. 893–904, juin 1997.
- [5] R. Jager, M. Grabherr, C. Jung, R. Michalzik, G. Reiner, B. Weigl, and K. J. Ebeling, "57% wallplug efficiency oxide-confined 850 nm wavelength GaAs VCSELs," *Electronics Letters*, vol. 33, no. 4, pp. 330–331, février 1997.
- [6] C. Jung, R. Jager, M. Grabherr, P. Schnitzer, R. Michalzik, B. Weigl, S. Muller, and K. J. Ebeling, "4.8 mW singlemode oxide confined top-surface emitting vertical-cavity laser diodes," *Electronics Letters*, vol. 33, no. 21, pp. 1790–1791, Oct. 1997.
- [7] C. Lauer, M. Ortsiefer, R. Shau, J. Roskopf, G. Bohm, M. Maute, E. Kohler, and M.-C. Amann, "Electrically pumped room temperature CW-VCSELs with emission wavelength of 2 μm ," *Electronics Letters*, vol. 39, no. 1, pp. 57–58, Jan. 2003.
- [8] A. Bachmann, T. Lim, K. Kashani-Shirazi, O. Dier, C. Lauer, and M.-C. Amann, "Continuous-wave operation of electrically pumped GaSb-based vertical cavity surface emitting laser at 2.3 μm ," *Electronics Letters*, vol. 44, no. 3, pp. 202–203, 2008.
- [9] S. Nakagawa, E. Hall, G. Almuneau, J. K. Kim, D. A. Buell, H. Kroemer, and L. A. Coldren, "88°C, continuous-wave operation of apertured, intracavity contacted, 1.55 μm vertical-cavity surface-emitting lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 10, pp. 1337–1339, Mar. 2001.
- [10] D. Sanchez, L. Cerutti, and E. Tournié, "Single-Mode Monolithic GaSb Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser," *Opt. Express*, vol. 20, no. 14, pp. 15540–15546, juillet 2012.
- [11] J. ‑ and H. Kim, D. H. Lim, K. S. Kim, G. M. Yang, K. Y. Lim, and H. J. Lee, "Lateral wet oxidation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ depending on its structures," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 22, pp. 3357–3359, Nov. 1996.
- [12] J. R. Reboul, L. Cerutti, J. B. Rodriguez, P. Grech, and E. Tournié, "Continuous-wave operation above room temperature of GaSb-based laser diodes grown on Si," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 12, pp. 121113–121113–3, Sep. 2011.
- [13] J. B. Rodriguez, L. Cerutti, P. Grech, and E. Tournié, "Room-temperature operation of a 2.25 μm electrically pumped laser fabricated on a silicon substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 6, pp. 061124–061124–2, Feb. 2009.
- [14] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J. A. Kash, D. W. Kisker, and N. A. Bojarczuk, "Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation," *Appl. Phys. Lett.* **68**, 906 (1996),
- [15] P. Chavarkar, U. K. Mishra, S. K. Mathis, and J. S. Speck, "Effect of Sb composition on lateral oxidation rates in AlAs $_1$ -xSbx," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 10, pp. 1291–1293, Mar. 2000.

- [16] S. K. Mathis, K. H. A. Lau, A. M. Andrews, E. M. Hall, G. Almuneau, E. L. Hu, and J. S. Speck, "Lateral oxidation kinetics of AlAsSb and related alloys lattice matched to InP," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 4, pp. 2458–2464, Feb. 2001.
- [17] K. Meneou, H. C. Lin, K. Y. Cheng, J. G. Kim, and R. U. Martinelli, "Wet thermal oxidation of AlAsSb alloys lattice matched to GaSb," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 9, pp. 5131–5136, May 2004.
- [18] C. I. H. Ashby, J. P. Sullivan, K. D. Choquette, K. M. Geib, and H. Q. Hou, "Wet oxidation of AlGaAs: The role of hydrogen," *Journal of applied physics*, vol. 82, no. 6, pp. 3134–3136.
- [19] A. Salesse, R. Hanfoug, Y. Rouillard, F. Genty, G. Almuneau, A. Baranov, C. Alibert, J. Kieffer, E. Lebeau, J. M. Luck, and L. Chusseau, "Wet oxidation of AlAsSb alloys catalyzed by methanol," *Applied Surface Science*, vol. 161, no. 3–4, pp. 426–433, juillet 2000.
- [20] A. M. Andrews, K. L. van Horn, T. Mates, and J. S. Speck, "Antimony segregation in the oxidation of AlAsSb interlayers," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 6, pp. 1883–1891, 2003.
- [21] C. Y. [from old catalog Wang, *Antimony: its history, chemistry, mineralogy, geology, metallurgy, uses, preparations, analysis, production, and valuation; with complete bibliographies*. London, C. Griffin & company limited, 1909.
- [22] Y. K. Agrawal, A. L. Shashimohan, and A. B. Biswas, "Studies on antimony oxides: Part I," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 7, no. 3, pp. 635–641, Jun. 1975.
- [23] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, and H. Knozinger, "Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 44, pp. 11276–11282, Nov. 1994.
- [24] C. A. Cody, L. DiCarlo, and R. K. Darlington, "Vibrational and thermal study of antimony oxides," *Inorg. Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1572–1576, juin 1979.
- [25] C. Gatzke, S. J. Webb, K. Fobelets, and R. A. Stradling, "In situ Raman spectroscopy of the selective etching of antimonides in GaSb/AlSb/InAs heterostructures," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 13, no. 4, pp. 399–403, Apr. 1998.
- [26] A. R. Sugg, N. Holonyak, J. E. Baker, F. A. Kish, and J. M. Dallesasse, "Native oxide stabilization of AlAs-GaAs heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 11, pp. 1199–1201, Mar. 1991.
- [27] A. R. Sugg, E. I. Chen, N. Holonyak, K. C. Hsieh, J. E. Baker, and N. Finnegan, "Effects of low-temperature annealing on the native oxide of Al_xGa_{1-x}As," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 6, pp. 3880–3885, Sep. 1993.
- [28] H. Nickel, "A detailed experimental study of the wet oxidation kinetics of Al_xGa_{1-x}As layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 8, pp. 5201–5203, Oct. 1995.
- [29] Y. Laaroussi, G. Almuneau, D. Sanchez, and L. Cerutti, "Efficient lateral confinement by an oxide aperture in a mid-infrared GaSb-based vertical light-emitting source," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 14, p. 142001, Apr. 2011.

Chapitre III : Technologie pour la réalisation de miroir à réseaux à fort contraste d'indice

I. Introduction

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, une voie pour l'amélioration des performances des VCSELs passe par le remplacement du DBR supérieur par un miroir à réseau de type HCG. Cette évolution a déjà démontré tout son potentiel pour des VCSELs émettant à 850 nm et à 1.55 μ m. Ce réseau est très intéressant pour une application dans le moyen infrarouge en raison de sa faible épaisseur par rapport à un DBR.

Dans ce chapitre nous allons détailler les principales étapes technologiques nécessaires à la fabrication du miroir à réseaux. Nous étudierons ses principales caractéristiques, dans le but final de l'intégrer dans un VCSEL.

Dans le cadre du projet ANR Marsupilami, nous avons travaillé sur la conception de deux types de miroirs HCG. La première réalisation concerne la réalisation et l'étude d'un miroir en GaAs sans sous-couche de faible indice. La deuxième structure, quant à elle comporte une sous-couche d'AlOx de faible indice ($n=1.66$) sous la partie structurée du HCG. Pour ces deux miroirs nous restons dans le cas d'une approche monolithique, c'est à dire tout semi-conducteur.

II. Conceptions et approches

II.1 Miroir à réseau en GaAs

La modélisation de ce réseau est obtenue en utilisant des méthodes de calcul numérique développées pour l'étude de réseaux comme la RCWA (cf chapitre I.3).

Ces miroirs à réseau possèdent de nombreux paramètres à ajuster comme par exemple la période du réseau, le facteur de remplissage, son épaisseur ou l'épaisseur de la couche sous-jacente.

Dans le cadre du projet, Supélec a tout d'abord simulé à l'aide du logiciel mRCWA les miroirs HCG. Cette étude, couplée aux exigences d'avoir un pouvoir réflecteur élevé, a permis de définir un facteur de mérite, prenant en compte la réflectivité maximale et la largeur de la stop-band, et permettant de caractériser quantitativement le niveau de performance d'un miroir. La conception des structures HCG a pu être grandement simplifiée en utilisant un algorithme d'optimisation qui recherche automatiquement les paramètres du réseau permettant de maximiser ce facteur de qualité. De plus, Supélec a intégré dans l'algorithme la prise en compte des différentes contraintes imposées par les procédés technologiques déterminées en concertation avec le LAAS et l'IES.

Enfin, lors de la conception de ces miroirs à réseau, une étude sur la tolérance des différents paramètres de la structure est réalisée [1]. Certains miroirs obtenus par le programme d'optimisation sont en effet très sensibles aux imperfections de fabrication et sont plus difficiles à réaliser. Une étude précise des tolérances autorisées sur les dimensions de la structure a permis d'améliorer la robustesse des miroirs et faciliter ainsi leur fabrication. Cette étude est menée dans le cadre de la thèse de Christyves Chevallier au LMOPS/Supélec Metz. Plusieurs géométries proposées par Supélec ont servi de structures de base pour fabriquer un miroir HCG gravé directement dans le GaAs sur substrat GaSb avec une longueur d'onde de travail de 2300 nm. Le choix de la structure s'est orienté vers les géométries les plus tolérantes aux erreurs liées au procédé de lithographie électronique et de gravure sèche.

Ce miroir HCG doit être conçu pour la réalisation de VCSELs, ce qui nécessite un miroir de haute réflectivité pour une incidence venant du substrat. Suite à notre choix de la polarisation, la réflectivité TM de ce miroir devra être supérieure à 99.5% pour une large bande passante, tout en maintenant, pour le maintien de la polarisation, la réflectivité TE en deçà de 90%. Ce contraste de réflectivité TE/TM permettra d'augmenter la stabilité du faisceau laser émis par le VCSEL, avec une émission uniquement sur le mode TM. L'optimisation de ce miroir a été faite de sorte que le facteur de forme L_e/T_g soit supérieur à 0.8, et que L_e et L_f soient plus larges que 400 nm (**Figure 1**), ceci afin de faciliter les procédés de nanolithographie et de gravure plasma. Parmi les miroirs conçus, ce miroir avec les paramètres géométriques indiqués dans le tableau 1, présente les plus grandes valeurs de tolérance indiquées dans le tableau 1. Les paramètres les plus critiques pour la fabrication sont, par ordre de sensibilité,

l'étape de gravure, l'épaisseur de réseau, le facteur de remplissage $FF=L_f/\Lambda$ et la période Λ [2].

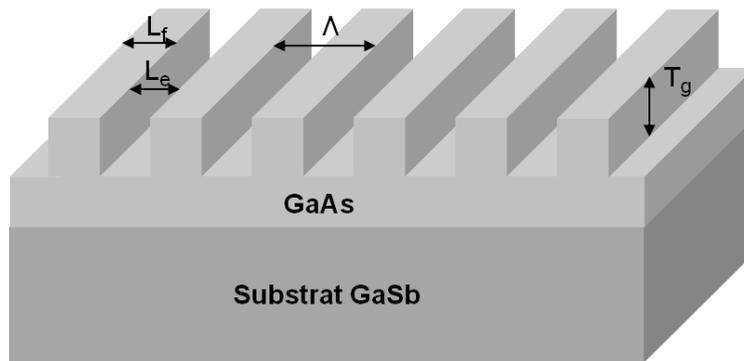


Figure 1: Schéma du miroir à réseau dans une couche de GaAs sur substrat GaSb (La réflectivité est considérée depuis le substrat)

	Optimum	Tolerances for $R_{TM} > 99\%$	
Λ	1.181 μm	1.141 $\mu\text{m} < L_e < 1.181 \mu\text{m}$	(1.69 %)
T_g	0.790 μm	0.790 $\mu\text{m} < T_g < 0.820 \mu\text{m}$	(1.9 %)
L_f/Λ	40.64 %	38.64 % $< L_f/\Lambda < 45.64$ %	-
λ_0	2.285 μm		
$\Delta\lambda$	212 nm		
$\Delta\lambda/\lambda_0$	9.3 %		

Tableau 1 : Paramètres du miroir GaAs avec l'optimum et la tolérance fixés par la simulation pour $R_{TM} > 99.5\%$, issues de l'algorithme d'optimisation de Supélec.

II.2 Miroir à réseaux en GaAs/AlOx

Le second miroir conçu contient une couche de bas indice ($n=1.6$) coté substrat du réseau (**Figure 2**). Cette couche va nous permettre d'obtenir une réflectivité aussi élevée que celle obtenue par le premier miroir en GaAs, mais avec une stop-band beaucoup plus large [3].

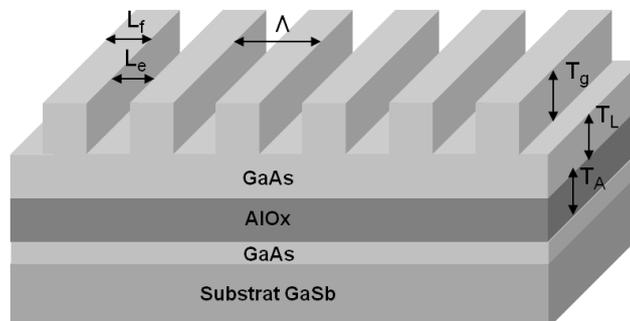


Figure 2: Schéma du miroir à réseau GaAs/AlOx sur substrat GaSb (La réflectivité est considérée depuis le substrat)

Ce miroir contient en plus des paramètres du HCG précédent ceux de la couche d'AlO_x, à savoir son l'épaisseur T_A , et l'épaisseur du GaAs entre le réseau et la couche d'AlO_x T_L (**Tableau 2**).

	Optimum	Tolerances for $R_{TM} > 99.5\%$
T_g	0.713 μm	$0.682 \mu\text{m} < T_g < 0.773 \mu\text{m}$
FF	0.484	$0.403 < FF < 0.548$
T_A	0.355 μm	$0.255 \mu\text{m} < T_A < 0.499 \mu\text{m}$
Λ	1.145 μm	$1.038 \mu\text{m} < \Lambda < 1.206 \mu\text{m}$
T_L	0.249 μm	$0.215 \mu\text{m} < T_L < 0.301 \mu\text{m}$
L_e	0.591 μm	$0.382 \mu\text{m} < L_e < 0.629 \mu\text{m}$
L_f	0.554 μm	$0.487 \mu\text{m} < L_f < 0.649 \mu\text{m}$
λ_0	2.309 μm	
$\Delta\lambda$	369 nm	
$\Delta\lambda/\lambda_0$	16 %	

Tableau 2 : Paramètres du miroir GaAs/AlO_x avec l'optimum et la tolérance fixés par la simulation pour $R_{TM} > 99.5\%$, issues de l'algorithme d'optimisation de Supélec.

On remarque sur ce tableau que les tolérances liées à l'épaisseur de la couche d'oxyde sont assez large, ce qui limite les contraintes de fabrication en particulier par rapport au taux de contraction lors de l'oxydation de la couche AlAs.

Au niveau des performances de cette structure, on voit l'apport de la couche bas indice AlO_x avec l'extension significative de la stopband jusqu'à près de 370 nm (16% de la longueur d'onde). Une telle largeur de stopband peut être mise à profit pour des applications nécessitant une grande accordabilité de la longueur d'onde d'émission du VCSEL.

II.3 Fabrication

La fabrication du miroir à réseau en GaAs se déroule en plusieurs étapes technologiques décrites par la **figure 3**. Les principales étapes sont la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM), la lithographie électronique et la gravure. Pour la seconde configuration de miroir HCG, il faut rajouter l'étape d'oxydation humide après un dégagement des flancs par gravure d'une *mésa*.

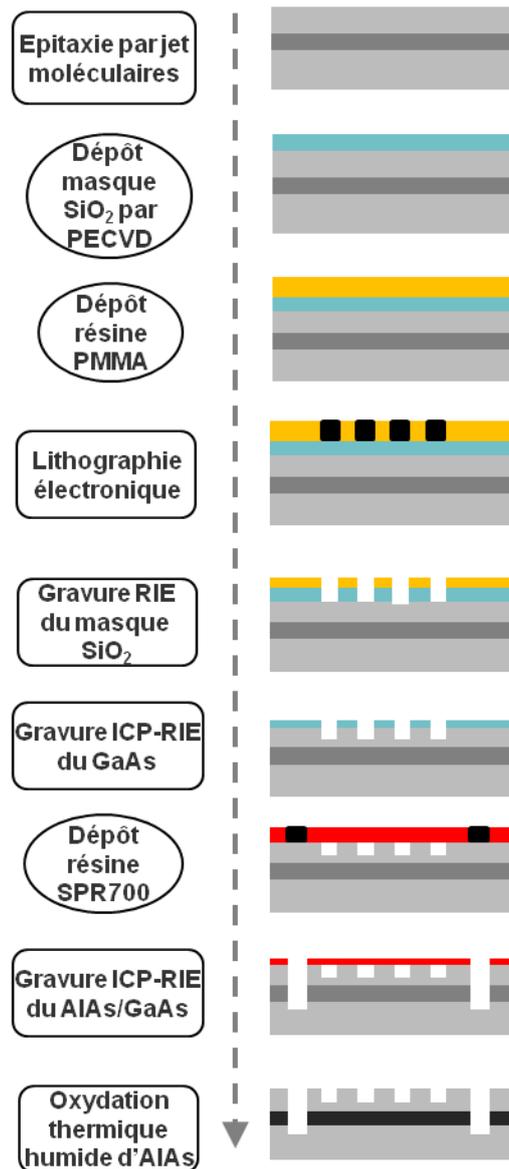


Figure 3 : Les étapes de la fabrication du miroir HCG en GaAs/AlOx. Pour le miroir HCG en GaAs, la fabrication s'arrête en gravure ICP-RIE du réseau de ligne GaAs

Nous allons dans les paragraphes suivants décrire plus en détail ces différentes étapes technologiques.

II.4 Epitaxie

La technique de croissance utilisée par l'IES est l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou MBE en anglais (Molecular Beam Epitaxy). Cette méthode a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs. Il s'agit d'une technologie ultra-vide basée sur le dépôt cristallin séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion. Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps

réel grâce à l'utilisation in-situ de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED.

Afin d'atteindre les longueurs d'ondes visées par le projet, nous devons travailler avec la filière des semi-conducteurs III-V à base d'antimoine sur substrat GaSb. Or l'un des verrous de la filière GaSb pour la réalisation des composants performants comme les VCSELs est la difficulté d'obtenir un confinement électro-optique latéral efficace sans la mise en place d'une technologie lourde [4]. En général, les procédés technologiques sur GaSb ne sont pas aussi matures que la technologie de la filière GaAs (Oxydation thermique sélective, gravure sèche). Nous avons travaillé sur une solution basée sur la croissance épitaxiale de matériaux AlGaAs en désaccord de mail sur GaSb. L'IES a développé ces dernières années des méthodes pour la croissance d'hétérostructures à base d'antimoniures désaccordées en maille sur substrat GaAs [5]. Dans notre cas, la problématique est inverse puisque des matériaux AlGaAs vont être épitaxiés sur des matériaux de la filière GaSb.

L'approche utilisée pour cette épitaxie est l'utilisation de jonctions tunnels sous l'interface métamorphique GaSb/GaAs. Les résultats obtenus par l'IES montrent une bonne qualité cristalline, électrique et optique des matériaux AlGaAs épitaxiés. Cette approche ouvre l'accès à la technologie mature du système AlGaAs, et particulièrement la flexibilité et les performances du confinement électrique et optique par oxydation sélective.

Sur la base des structures optimisées par Supélec, l'épitaxie est réalisée à l'IES tout en respectant les épaisseurs requises pour des propriétés du miroir optimales. Ensuite la fabrication technologique du composant est faite au LAAS. Enfin la caractérisation des composants fabriqués est confiée à l'IES. Le banc de mesure de la réflectivité en incidence quasi-normale à l'IES exige des tailles minima de miroirs de $300 \times 300 \mu\text{m}$. Ces grandes dimensions peuvent poser des problèmes de fabrication pour le miroir à réseau HCG GaAs/ AlO_x et notamment lors de l'étape de l'oxydation, point que nous allons détailler dans le Paragraphe III.3.4.

II.5 Méthodes de nanolithographie

Après croissance, l'échantillon est confié au LAAS pour continuer les différentes étapes technologiques.

Nous commençons par la préparation de l'échantillon en le nettoyant tout d'abord avec de l'Acétone, ensuite de l'Isopropanol puis on rince avec de l'eau dés-ionisé. Après ce nettoyage de l'échantillon on réalise un dépôt de 100 nm de SiO_2 par PECVD à une température de 300°C . Ce SiO_2 nous servira de masque lors de la gravure du GaAs. Une fois le masque SiO_2

déposé, nous faisons la lithographie pour dessiner les motifs. Nous allons maintenant décrire les différentes méthodes de lithographie pour réaliser les réseaux sub-longueur d'onde. Parmi ces méthodes de lithographie sub-microniques, nous en avons testé deux : La lithographie par projection « Stepper », et la lithographie électronique.

II.5.1 Nanolithographie par projection

La lithographie par projection connue sous le nom de 'Stepper', est un aligneur automatique avec une précision d'alignement de ± 35 nm. Il permet de transférer l'image d'un masque sur un substrat en réduisant la taille du masque d'un facteur 5, par irradiation d'un matériau photosensible (**Figure 4**). Sa résolution de 350 nm est liée à la longueur d'onde d'illumination à 365 nm (i-line). Le Stepper disponible au LAAS (Canon FPA 3000 i4/i5) est conçu pour faire des lithographies sur des wafers en tiers de taille 6". Nous avons cependant réalisé quelques essais sur des petits échantillons collés sur un wafer 6". Malgré quelques problèmes de reproductibilité, cette méthode, à améliorer dans le cadre de notre application, est une technique beaucoup plus rapide et moins coûteuse que la lithographie électronique, ce qui permet d'envisager une plus grande flexibilité pour la fabrication des miroirs à réseaux et leur intégration à la technologie VCSEL.

Dans un premier temps, nous avons fait quelques tests de dose et de focalisation en dessinant des réseaux avec différents facteurs de remplissage sur un wafer de GaAs de 2". Et malgré que nous ayons obtenu une bonne résolution (**Figure 5**), la machine détecte des problèmes dus à l'inclinaison du wafer par rapport au support qui est à la base dédié aux wafers 6 pouces. Ces erreurs sont directement liées aux tailles réduites de nos plaques, et de fait ne permet pas une bonne reproductibilité.

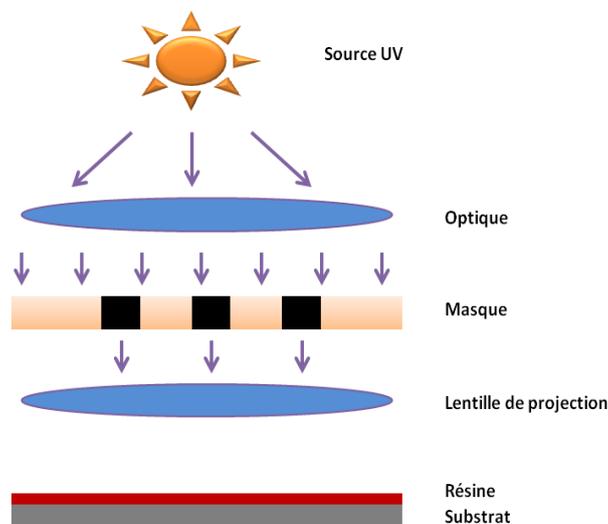


Figure 4: Schéma du principe de lithographie par projection 'Stepper'



Figure 5: Image microscope optique d'une lithographie par faite par Stepper pour des lignes de 100, 200, 300 et 400 nm. La résolution obtenue est ici de 200 nm

Nous avons réalisé ces tests dans le but de montrer la faisabilité avec une méthode de lithographie submicronique largement utilisée dans l'industrie. Cependant notre équipement nécessiterait une adaptation pour recevoir les wafers de taille modeste (2 ou 3'').

II.5.2 Nanolithographie par lithographie électronique

La lithographie électronique est une méthode de nanolithographie point par point et donc moins compatible avec la production industrielle, mais qui se révèle très efficace pour les démonstrations ponctuelles en R&D. Elle utilise un faisceau d'électrons focalisé sur un diamètre compris entre 5 et 20 nm suivant l'appareil. Pour assurer une focalisation optimale du faisceau d'électron par les lentilles électrostatiques ou magnétiques, les électrons émis par le canon à électrons doivent avoir une énergie de plusieurs dizaines de keV. L'énergie cinétique des électrons augmente la diffusion des électrons dans la résine, ce qui limite en pratique la résolution des nanostructures. La lithographie électronique est une technique d'une grande souplesse qui permet de réaliser des motifs de géométrie diverses avec une haute résolution qui peut atteindre 20 nm [6]. L'alignement de différents niveaux de lithographie les uns par rapport aux autres rend possible l'élaboration de dispositifs complets. Les résines électro-sensibles les plus utilisées sont à base de polymères organiques comme le polyméthyl-métacrylate (PMMA). L'insolation électronique locale produit la rupture des chaînes polymériques de la résine, ce qui les rend solubles sous l'action d'un révélateur chimique au moment du développement. Le balayage du faisceau sur la surface de la résine en fonction du dessin des motifs à produire constitue l'étape d'insolation avec 250nm d'épaisseur de résine positive électro-sensible PMMA (**Figure 6**).

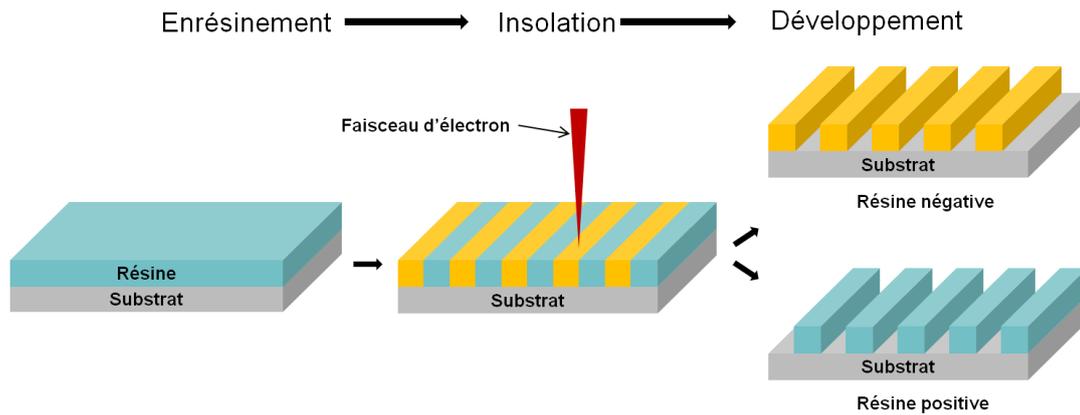


Figure 6: Schéma représentant le principe de la lithographie électronique. Un faisceau d'électron finement localisé est utilisé pour écrire directement des motifs dans une fine couche de résine pré-déposée sur le substrat

La résine PMMA est la résine la plus communément utilisée pour sa haute résolution intrinsèque. En plus d'être sensible aux électrons, elle peut être aussi utilisée en photolithographie (UV). Elle est très stable, très peu sensible à la lumière du jour et adhère parfaitement à de nombreux substrats. Par contre, elle a une faible résistance mécanique et, comme beaucoup de polymères hydrocarbonés, elle résiste mal aux environnements avec plasma.

Le développement a pour but de révéler les variations de masse moléculaires du film de résine afin de différencier les zones exposées des zones non-exposées. Ceci est basé sur le principe que la solubilité d'un polymère dans un solvant, c'est-à-dire la vitesse de dissolution, dépend du poids moléculaire du polymère.

Dans nos expériences nous avons utilisé une solution basée sur un mélange de MIBK (Méthyle Isobutyl Cétone) et IPA (Isopropanol) dans les proportions 1:3. Après l'exposition, l'échantillon est immergé dans cette solution pendant 75 s, puis est rincé à l'isopropanol pendant 75s et séché finalement à l'azote sec.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un RAITH 150, installé dans la centrale de technologie du LAAS. Les motifs sont dessinés avec le logiciel Clewin, puis transférés sous un fichier (.GDS) dans le logiciel pilotant le RAITH 150.

Avant d'écrire les motifs sur l'échantillon, nous menons d'abord un test de dose d'exposition ($\mu\text{As}/\text{cm}^2$) en lithographie sur un morceau de l'échantillon (**Figure 7**). Pour le test de dose nous dessinons un masque avec des réseaux de lignes de différents rapports cycliques. La variation relative de la dose permet ainsi d'obtenir une bonne définition du motif pour une gamme de différents rapports cycliques. Cette étape est très importante et nécessaire, car la

diffusion du faisceau d'électrons est dépendante de la structure verticale (composition, dopage, épaisseur) de l'échantillon.

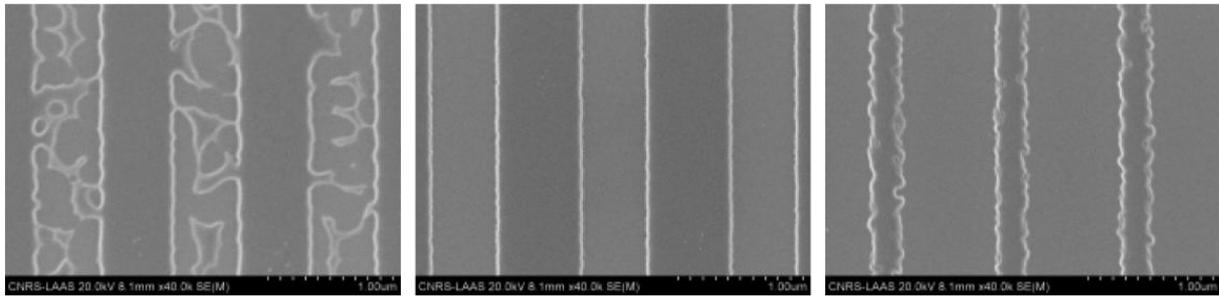


Figure 7: Images microscope électronique à balayage en surface d'un test de dose en lithographie électronique d'un réseau de ligne. a : réseau sous dosé, b : réseau bien dosé, c : réseau sur dosé

II.6 Gravure sèche

II.6.1 Principe de la gravure sèche

La gravure ionique réactive nommée RIE (Reactive Ion Etching en anglais) est la technique de gravure la plus employée dans la microélectronique. C'est une technique de gravure plasma dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et des réactions chimiques.

Le principe du procédé de gravure est résumé comme suit :

- génération d'un plasma à partir des espèces pouvant attaquer chimiquement la couche.
- transfert des espèces réactives depuis le plasma vers la surface de la couche à graver.
- adsorption de l'espèce attaquante à la surface.
- réaction avec le matériau de surface. Le matériau produit par la réaction doit être volatil pour pouvoir quitter la surface.
- désorption du produit de réaction.
- diffusion dans l'environnement gazeux.

II.6.2 Gravure ICP-RIE

Pour nos gravures nous avons utilisé le mode ICP de la gravure RIE sur nos bâti Aviza Technology de type Omega 201. L'ICP (Inductively Coupled Plasma) ou gravure plasma à couplage inductif est une technique de gravure qui emploie de l'énergie de fréquence radio (RF) pour créer un plasma d'atomes ionisés et des radicaux de gaz réactifs capable de graver différents semi-conducteurs et d'autres matériaux.

Deux sources indépendantes RF sont utilisées dans le mode ICP (**Figure 8**). Une source couplée inductivement à un mélange de gaz de basse pression créant un plasma à haute densité, et un autre appliqué à une électrode inférieure (Chuck) pour produire une polarisation du substrat pour extraire et accélérer des espèces réactives à partir du plasma vers l'échantillon à graver.

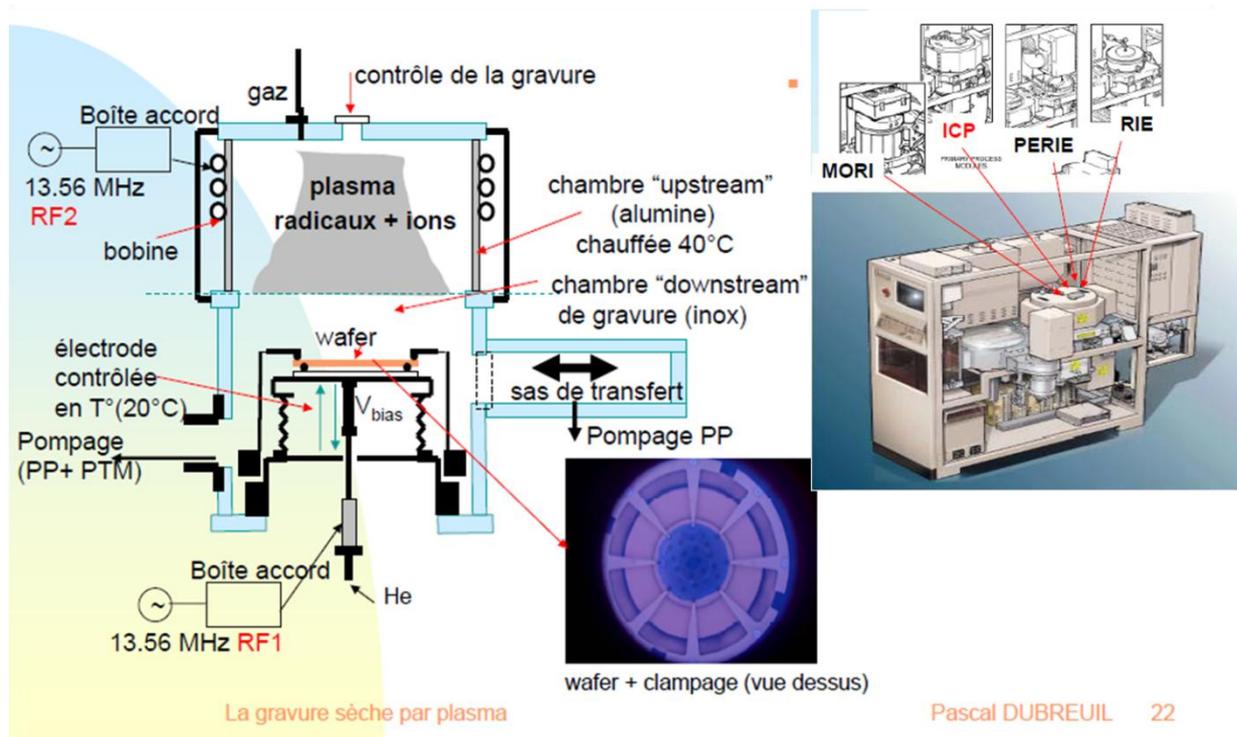


Figure 8: Schéma d'un bâti de gravure ICP-RIE (Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching)

Les deux sources permettent le contrôle de la densité d'ions et de l'énergie. La température du support (chuck) peut être contrôlée, et la composition du mélange de gaz et sa pression peuvent aussi être réglées avec précision. Cette combinaison de paramètres ajustables rend l'ICP un outil de recherche extrêmement polyvalent. Grâce à la gravure ICP-RIE on arrive à atteindre des vitesses de gravure très élevées de l'ordre de 20 nm/s ; en raison de l'accélération des ions du plasma vers l'échantillon, à réduire les bombardements ioniques donc moins de défauts de surface et avoir une large sélectivité entre le masque et les matériaux gravés, sans oublier quelques mécanismes de gravure qui nous sont indésirables (**Figure 9**).

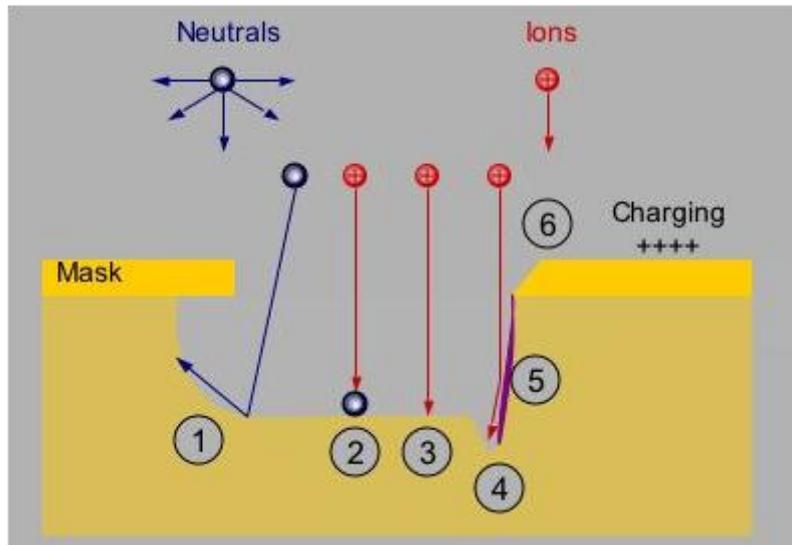


Figure 9: Aperçu des mécanismes de gravure par plasma

Les mécanismes de gravure par plasma sont :

1. Gravure chimique : Spontanée, isotrope, très sélective.
2. Gravure renforcée : Implique les neutrons et les ions, l'énergie des ions nécessaires pour simuler une réaction chimique ou pour enlever les produits de réaction.
3. Gravure physique : Anisotrope et non sélective.
4. Gravure tranchée : causée par la déviation d'ions sur le flanc.
5. Passivation du flanc : Déposition des matériaux non volatiles.
6. L'érosion du masque : Causée par le bombardement ionique.

Notre réacteur est équipé d'un système pour contrôler la profondeur de gravure. Il s'agit d'un interféromètre à laser (670nm) dont la période et l'intensité du signal reflété détecté change selon le défilement des interférences formées dans les premières couches en surface de l'échantillon. Traditionnellement, pour un empilement multicouches, on observe un signal sinusoïdal amorti dont la période est proportionnelle à l'indice du matériau et son épaisseur, et l'atténuation au coefficient d'absorption. Cependant, pour notre application, le cas est différent : nous formons un réseau de diffraction dans une couche massive. Si l'on se réfère à la **figure 10**, représentant la réflectivité supérieure d'un réseau de lignes (calculée en polarisation TM) en fonction de la profondeur des dents, on observe pour un faisceau à incidence normale, une variation de cette réflectivité avec l'épaisseur de la dent du réseau [7]; à 670nm cette variation est liée aux phénomènes de diffraction en régime sub-longueur d'onde décrits dans le chapitre II.

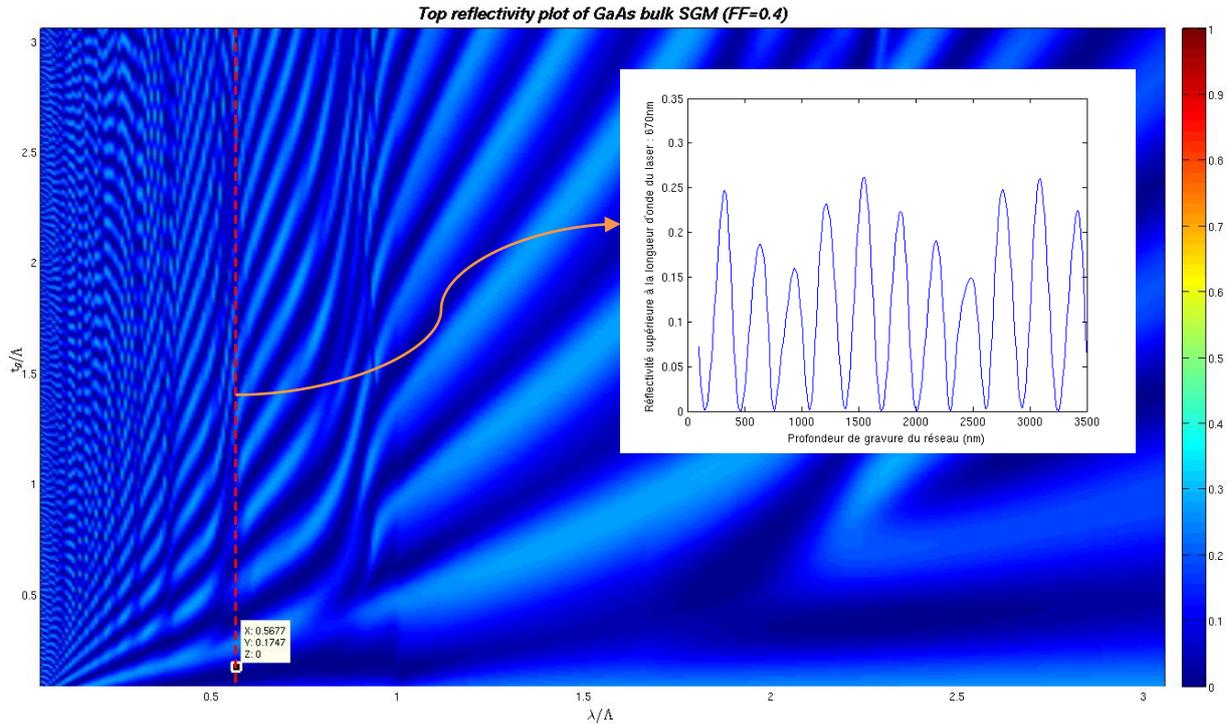


Figure 10 : Réflectivité supérieure (en polarisation TM) d'un réseau réalisé dans du GaAs en fonction de la longueur d'onde normalisée (par rapport à la période) et l'épaisseur des dents (T_g) normalisée. Le trait rouge vertical représente notre cas expérimental ($\lambda=670\text{nm}$, et $\Lambda=1181\text{nm}$, $FF=40\%$). En insert, est donnée la courbe de réflectivité pour une épaisseur variable du réseau le long de cette ligne verticale.

Dans notre montage expérimental, la polarisation du laser n'étant pas déterminée, nous n'avons pas pu corréler précisément ce calcul aux courbes expérimentales obtenues. Cependant, la **figure 11** montre les oscillations d'intensité en fonction du temps et donc de la profondeur de gravure. Ces mesures nous ont permis d'assurer une certaine reproductibilité pour nos profondeurs de gravure. Il serait intéressant de poursuivre un développement de ce système optique de mesure en fixant la polarisation du laser par rapport à la direction des lignes du réseau, et même combiner les deux polarisations afin d'extraire des informations sur le profil des dents comme proposé dans la référence [7].

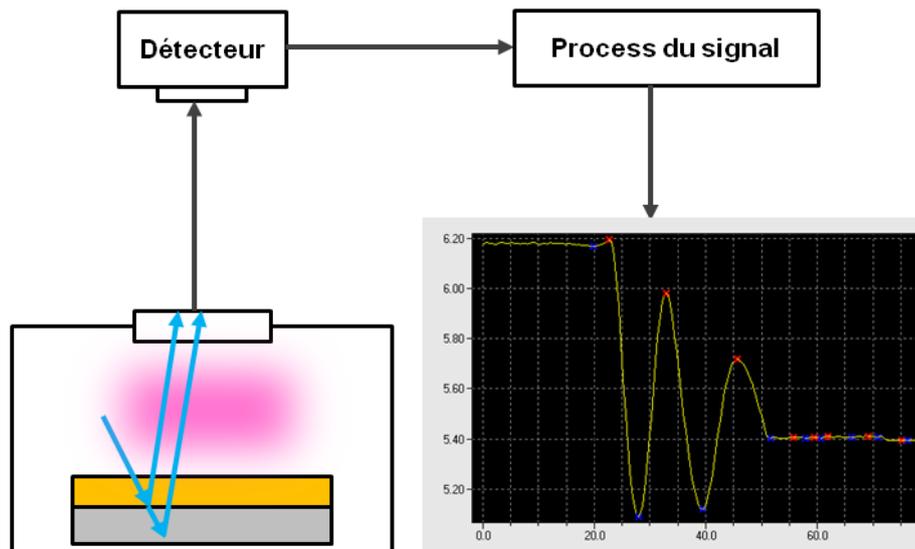


Figure 11: Signal de l'interféromètre après une gravure de 35" pour la réalisation d'un HCG de GaAs

Une fois la lithographie réalisée, on procède à la gravure des réseaux de lignes. La gravure se déroule en deux étapes, d'abord la gravure du masque SiO_2 à l'aide du masque PMMA, ensuite la gravure de GaAs avec le SiO_2 comme masque.

La gravure de SiO_2 se fait avec le gaz CHF_3 , qui permet d'obtenir une bonne sélectivité entre la gravure du PMMA et celle de la silice.

Une fois le masque en silice gravé, on place l'échantillon sur l'autre bâti ICP-RIE dédié aux matériaux III-V pour graver le GaAs.

II.6.3 Influence des paramètres de gravure sur le profil du réseau

Les critères que nous cherchons à améliorer pour le profil du réseau sont:

- **Verticalité des flancs et rugosité des facettes:** La verticalité des flancs est garante d'une bonne et unique périodicité du réseau. Ainsi, les modes de Bloch présents dans le de réseau GaAs/air seront bien déterminés. La rugosité put réduire la réflectivité du miroir par pertes par diffusion (« scattering »).
- **Interfaces abruptes :** Le fond de gravure devra être le plus possible afin d'assurer une transition verticale abrupte entre le réseau et les couches environnantes. Ainsi les interférences entre modes de Bloch et le couplage avec le substrat et le superstrat seront optimales.
- **Épaisseur :** Afin d'assurer la condition d'interférences constructives entre les modes de Bloch, qui garantissent une large stopband de réflectivité, l'épaisseur du réseau optimisée par la simulation doit être strictement respectée. On peut voir l'incidence de cette épaisseur de gravure du réseau sur la **figure 5** du chapitre I.

Des calculs par RCWA montrent sur la **figure 12**, que l'influence de la verticalité des flancs sur la réflectivité du miroir est très nette, elle baisse en cas de non verticalité des flancs. L'inclinaison maximale par rapport à la verticale ne devra pas dépasser 7 à 8°, afin de maintenir une réflectivité supérieure à 99,5%.

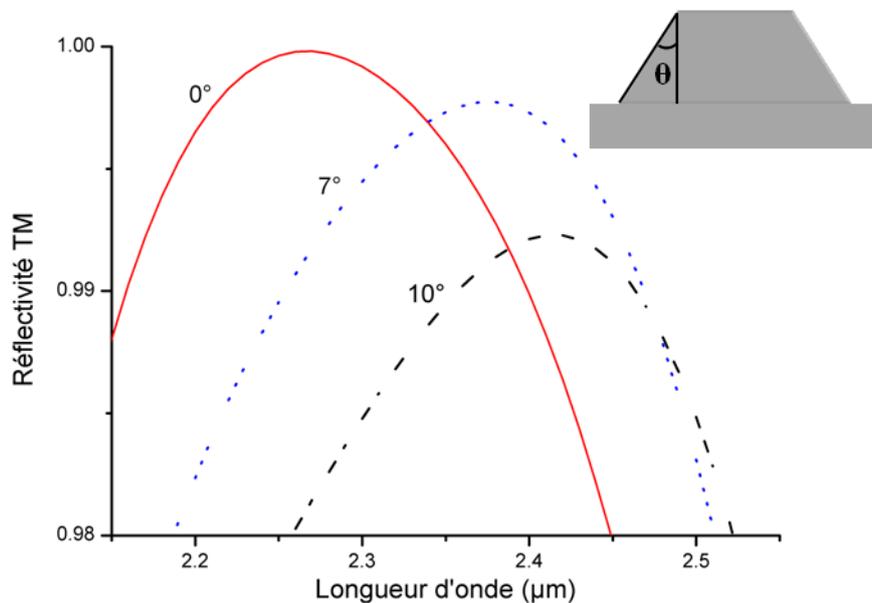


Figure 12 : La simulation de la réflectivité TM d'un miroir HCG en fonction de la verticalité des flancs. L'angle 0° correspond à un flanc vertical

II.6.4 Sélectivité de gravure par rapport au masque

La principale exigence pour cette étape technologique, mis à part le respect des dimensions latérales, concerne la profondeur de gravure des réseaux. Pour les deux miroirs que nous avons réalisés la profondeur ne dépasse pas le micron, et pour graver cette profondeur de GaAs une épaisseur de 100 nm du masque SiO₂ suffit. Parallèlement, il faut que la sélectivité à cette gravure entre la résine PMMA, qui définit le masque, et le SiO₂ soit suffisante. La gravure de SiO₂ dure 40s et les conditions de sélectivité impose 250 nm de PMMA. La gravure est ensuite suivie par un nettoyage avec un plasma d'O₂ de 25s pour enlever les résidus de résine.

II.6.5 Evaluation de recettes de gravures pour le GaAs

Après la gravure du SiO₂ vient celle du GaAs. La gravure de GaAs se fait par ICP chlorée. Elle doit être verticale et ne doit pas générer de rugosité sur les flancs de gravure.

Dans le cadre de nos travaux nous avons d'abord appliqué un certain nombre de recettes mises au point pour la gravure de GaAs en chimie chlorée.

La première recette ‘A’ utilise une chimie à base de chlore et diazote, respectivement 60 et 6 sccm, et les puissances utilisées sont $P_{RF}=60W$, $P_{ICP}=500W$, et la pression de la chambre est maintenue à 5 mT [8][9].

Cette recette donne comme indiqué dans la première colonne du **tableau 3**, des flancs obliques montrant une rugosité importante, ce qui va générer des pertes optiques par diffraction au niveau des flancs.

La deuxième recette ‘B’ utilise un mélange gazeux de chlore et d’argon. Le but est que par la substitution des ions légers d’azote (masse atomique : 14) par des ions plus lourds d’argon (m.a. : 40) accentue la composante physique de la gravure pour avoir des flancs plus verticaux. Les résultats de cette recette dans la deuxième et troisième colonne du **tableau 3** montrent le phénomène de gravure au pied des flancs (trenching) pour une température de suscepteur de 20°C, tandis qu’une sous gravure est obtenue avec des températures plus élevées (35°C). Le phénomène de trenching est dû à une déflexion des ions positifs sur les flancs. La température de support peut jouer sur la vitesse de gravure, qui peut s’expliquer par la réduction de la volatilité des produits de réaction ($GaCl_3$ et $AsCl_3$). Cet effet a déjà été mis en évidence dans la gravure des cristaux photoniques dans la filière InP [10].

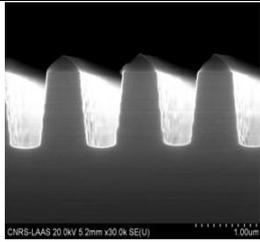
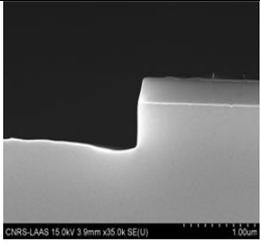
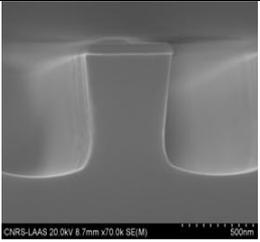
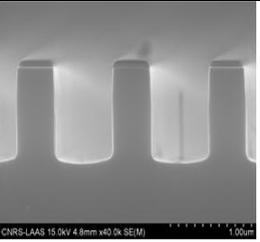
				
Recette	‘A’	‘B’	‘B’	‘C’
Cl ₂ (sccm)	60	45	45	70
N ₂ (sccm)	6	-	-	15
Ar (sccm)	-	30	30	5
P _{RF} (W)	60	60/80	60/80	60
P _{ICP} (W)	500	300/500	300	500
T _{support} (°C)	30	20	35	35
P (mTorr)	5	5	5	5.5

Tableau 3 : Exemples de gravures ICP de réseaux de lignes avec différents paramètres (Puissance ICP, température de support, proportions des gaz)

Le bilan de ces deux premières recettes nous a incité à utiliser les trois gaz Cl_2 , Ar et N_2 . En effet, afin de contrebalancer les effets de trenching et le non verticalité des flancs, il paraît judicieux d'avoir des conditions intermédiaires entre les recettes 'A' et 'B'.

Nous avons donc mis au point une troisième recette 'C', à base de chlore, d'azote et d'argon (resp. 70, 15 et 5 sccm), avec les puissances $P_{\text{RF}}=60\text{W}$ et $P_{\text{ICP}}=500\text{W}$, et une température de support à 35°C .

Avec cette recette, nous avons réussi à obtenir des profils verticaux, et un fond de gravure quasi-plat (**Figure 13**). A noter également que la rugosité des flancs reste faible, et que le masque de SiO_2 résiste bien à la gravure avec une vitesse de gravure de 1.12 nm/s.

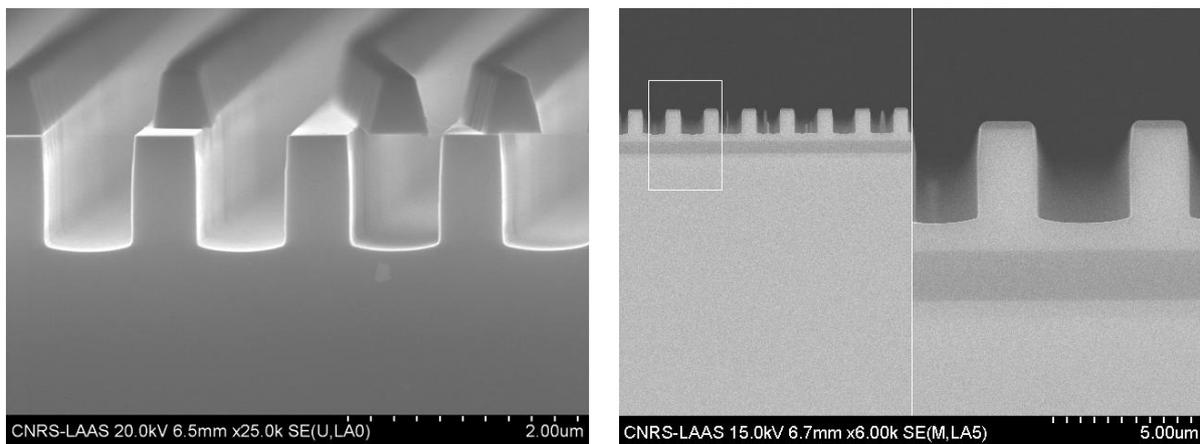


Figure 13 : Test de gravure ICP-RIE d'un miroir HCG en GaAs et GaAs- AlO_x avec la recette $(\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar})=(70/15/5)$. On voit clairement le résidu de masque SiO_2 sur les lignes du réseau

L'association des trois gaz a déjà été utilisé par l'ETH Zürich pour graver des trous de 180 nm sur une profondeur de $2.9\mu\text{m}$ [11].

II.6.6 Contrôle de la profondeur de gravure

La dernière difficulté reste la maîtrise de la profondeur de gravure. Comme précisé précédemment, le bâti ICP est équipé d'un interféromètre laser pour contrôler la gravure *in-situ*. Avec cette recette de gravure, comme toutes les autres recettes, la profondeur de gravure change en fonction de la largeur du motif à graver. Après la même étape de gravure pour différentes ouvertures, nous avons mesuré grâce au MEB, les profondeurs de gravure obtenues en 36 secondes (**Figure 14**). Plus le motif à graver est large plus la vitesse de gravure est grande. C'est-à-dire qu'il y a une dépendance de la vitesse de gravure avec le rapport d'aspect des motifs à graver (ARDE: Aspect Ratio Dependent Etching). Ce phénomène se traduit par la réduction des vitesses de gravure lors de l'augmentation du rapport profondeur/largeur, et tient aussi compte de l'influence de l'aspect dimensionnel de

celles-ci (ligne ou trou). Physiquement, l'ARDE traduit la perte d'efficacité des espèces réactives dans les trous à fort rapport d'aspect. Dans notre cas d'ouvertures de lignes entre 600 et 700nm, la vitesse moyenne de la gravure de GaAs avec notre recette (Recette 'C') est de 22nm/s.

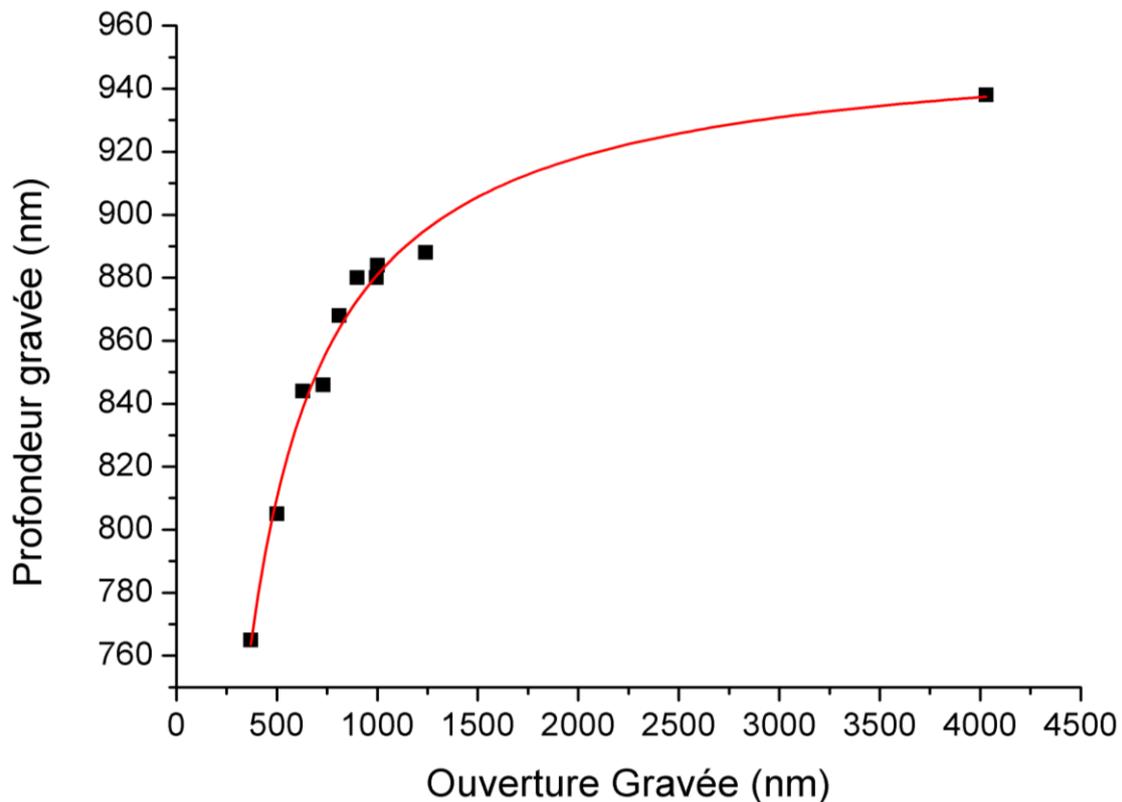


Figure 14 : La profondeur de gravure en fonction de la largeur **de la ligne** à graver. La recette utilisée pour cette gravure est (Recette 'C'), et la durée de gravure est de 36s. La fonction du Fit est $\exp(a+b/(x+c))$, avec $c \gg b \gg a$

Avec la même recette (Recette 'C'), un autre test de gravure a été réalisé pour différentes tailles d'ouverture. La gravure a duré 25 secondes pour des ouvertures allant de 455 nm à 925 nm. La vitesse déduite varie entre 20 et 22.92 nm/s. Nous en déduisons que la vitesse de gravure normalisée (V/V_{\max}) en fonction du facteur de forme est une droite (**Figure 15**).

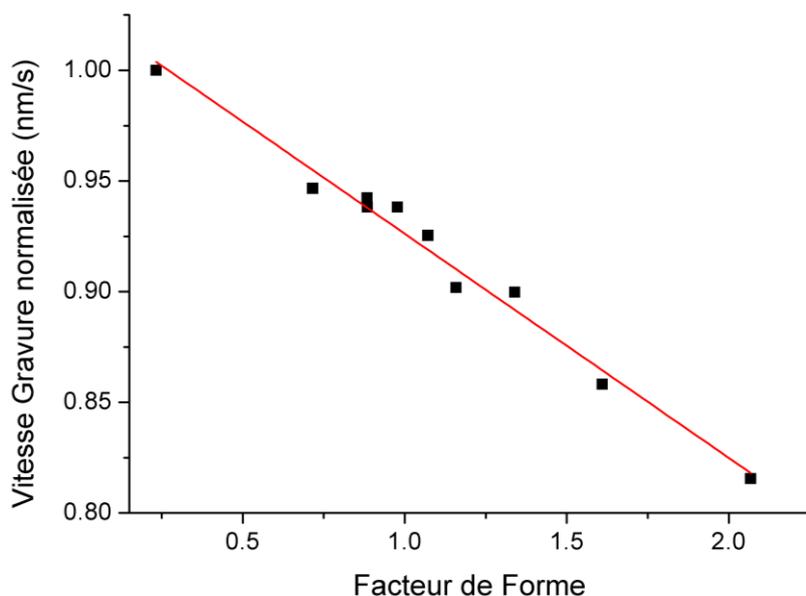


Figure 15 : la vitesse de gravure en fonction du facteur de forme. Le facteur de forme est le rapport de la profondeur gravée sur la largeur gravée.

Pour une même ouverture, nous avons calculé la vitesse de gravure en faisant quatre gravures du miroir à réseau ($\Lambda=1181$, $FF= 41.4\%$), à des durées différentes (25s, 36s, 60s, 90s). La vitesse est linéaire, cela nous permet donc de contrôler la profondeur gravée pour un temps de gravure situé dans cet intervalle de temps (**Figure 16**).

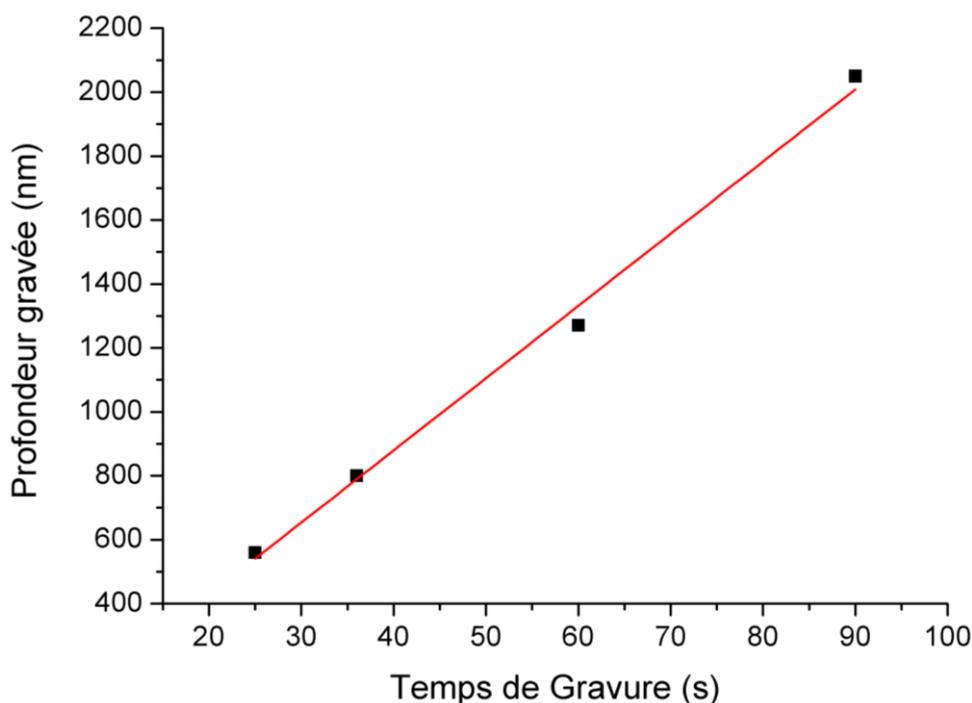


Figure 16 : La vitesse de gravure du miroir à réseaux GaAs ($\Lambda=1181$ nm, $FF= 41.4\%$)

De plus, si l'échantillon est de petite taille, la vitesse de gravure peut varier en fonction de la position du motif sur l'échantillon. Dû à la non-uniformité locale du plasma causé par le bord de l'échantillon, les conditions de gravure s'en trouvent affectées. Cette non uniformité de la vitesse de la gravure entre le centre et les bords de la plaque peut être liée à des variations locales de température à la surface [12]. En effet, on sait qu'une variation de température, même minime ($<10^{\circ}\text{C}$) influence la vitesse de gravure. Ce problème peut être aggravé si le collage de l'échantillon sur le suscepteur n'est pas homogène.

II.6.7 Gravure des réseaux dans le GaAs

A partir de ces différentes calibrations, nous avons réalisé les étapes de lithographie et de gravure pour la fabrication du HCG-GaAs. La **figure 17** présente les photos MEB de cette structure. On observe aisément le masque de SiO_2 restant à la surface du GaAs. Les mesures effectuées montrent que les dimensions du miroir HCG sont dans les tolérances fixées par la simulation (**Tableau 4**), ce qui devrait nous permettre d'obtenir les performances attendues.

Paramètres	Lf (nm)	Le (nm)	Λ (nm)	Tg (nm)	FF (%)
codés	480	701	1181 ± 20	790 ± 35	41 ± 4
obtenus	477	713	1190	820	40

Tableau 4 : Les paramètres visés et obtenus pour le miroir à réseau GaAs

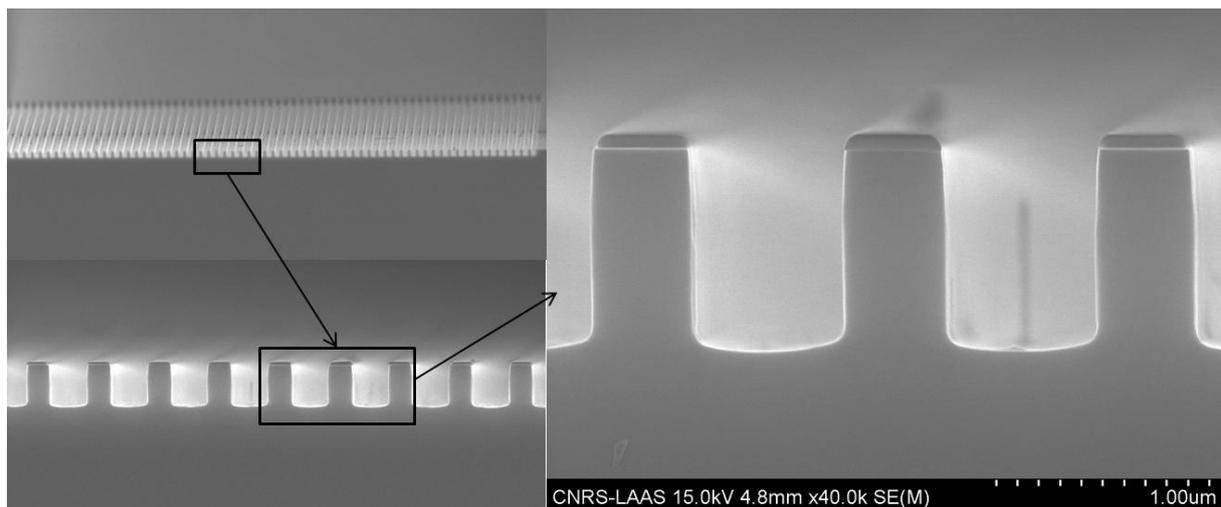


Figure 17 : Image MEB en tranche d'un miroir à réseau fabriqué en GaAs avec le masque SiO_2 dessus

II.6.8 Perspectives d'améliorations

Un des phénomènes observés qui affecte la verticalité des flancs est l'érosion du masque lors de la gravure en chimie chlorée. Cet effet est connu et a été rapporté dans la littérature (**figure 18**). Le bord supérieur du masque plus exposé au plasma va être érodé plus rapidement, ce qui va engendrer un profil graduel. Ce facétage va par suite être répliqué dans le GaAs, avec comme résultat un profil en entonnoir.

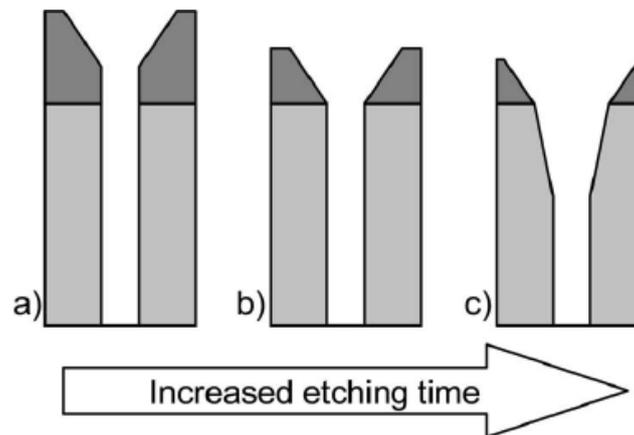


Figure 18: Représentation schématique de l'érosion de masque.

Comme illustré **figure 19**, nous avons effectivement pu observer expérimentalement ce phénomène avec un masque de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur initiale.

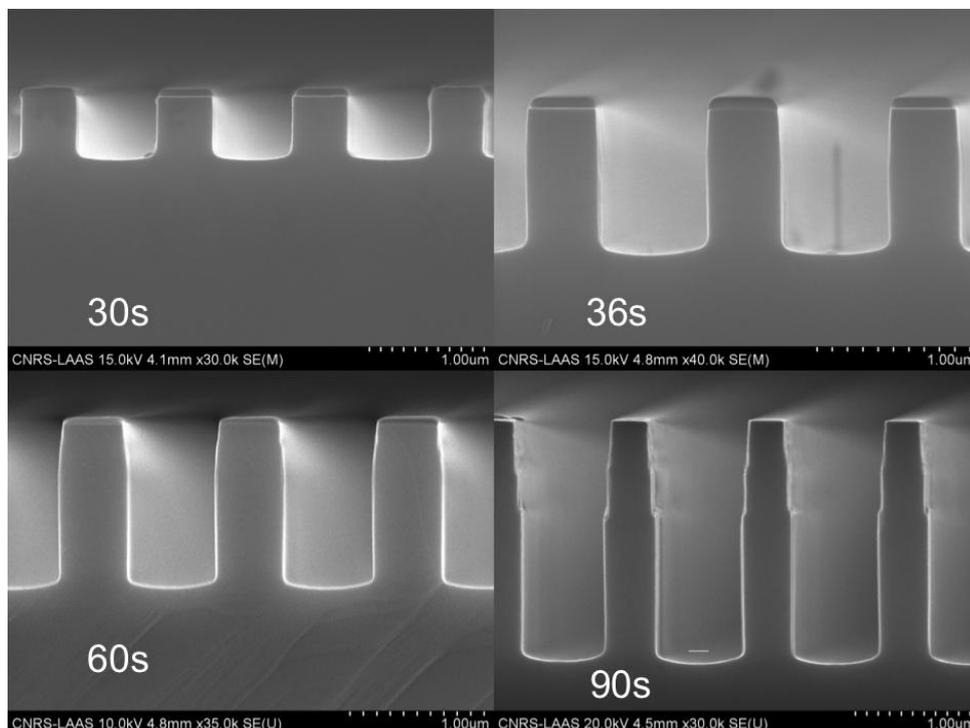


Figure 19: Observation de l'évolution du profil de gravure pour des temps de 30, 36, 60 et 90 sec (sens de lecture)

La solution est d'adapter l'épaisseur du masque au temps de gravure appliqué pour le GaAs. Cependant l'augmentation de l'épaisseur du masque va avoir des répercussions sur les étapes qui précèdent : épaisseur du masque PMMA et sélectivité de gravure par rapport au SiO₂, conditions de lithographie, etc. Et pour nos profondeurs de gravure une épaisseur de 100 nm du masque SiO₂ est largement suffisante.

II.6.9 Oxydation thermique latérale d'AlAs

Par rapport au premier miroir HCG en GaAs, la seconde structure de HCG étudiée comporte une couche d'AlAs à oxyder afin d'obtenir une couche d'AlOx qui a un indice de 1.66, ce qui permet d'obtenir un contraste d'indice avec le GaAs [13]. Cette couche bas indice est essentielle pour obtenir l'effet du miroir avec une réflectivité sur une très large bande.

Voici les paramètres optimaux donnés par Supélec ainsi que les valeurs obtenues après fabrication.

Paramètres	Lf (nm)	Le (nm)	Λ (nm)	Tg (nm)	TL (nm)	TA (nm)
codés	554	591	1145	713	249	355
obtenus	554	593	1147	710	215	346

Tableau 5 : Les paramètres optimums visés et obtenus pour le miroir à réseau GaAs/AlOx

La gravure de ce réseau est en tous points similaire que précédemment. Après la gravure, vient l'étape de l'oxydation de la couche d'AlAs. L'oxydation standard de la couche d'AlAs se fait en général entre 380°C et 420°C. La vitesse d'oxydation dépend de l'épaisseur de la couche à oxyder, de la température d'oxydation, de la teneur en Al et de la profondeur à oxyder (Voir chapitre 2).

Pour pouvoir mesurer expérimentalement la réflectivité de notre miroir à réseau HCG, avec le banc optique disponible à l'IES, nous devons fabriquer un miroir avec une dimension minimum de 300x300 μ m, ce qui nécessite une profondeur d'oxydation de 150 μ m.

Il est important de noter qu'après oxydation, l'épaisseur de la couche réduit de près de 13%. Ce phénomène a été observé par Takamori [14], qui montre qu'une couche d'AlAs subit lors de sa transformation en oxyde, une réduction de volume de 13%. Ainsi, par anticipation de la réduction de volume observée lors de l'oxydation de l'AlAs, l'épaisseur épitaxiée était de 400 nm ce qui donne une épaisseur mesurée par MEB de 355 nm pour la couche oxydée.

Après avoir fabriqué le miroir HCG, nous le protégeons avec une résine photosensible pour pouvoir graver la mesa à partir de laquelle nous allons oxyder la couche d'AlAs en dessous du réseau. Nous avons observé à 420°C un blocage de l'oxydation après 37µm.

La **figure 20** montre l'évolution d'oxydation pour le miroir à réseau GaAs-AlOx d'une durée de 132 minutes à 430°C.

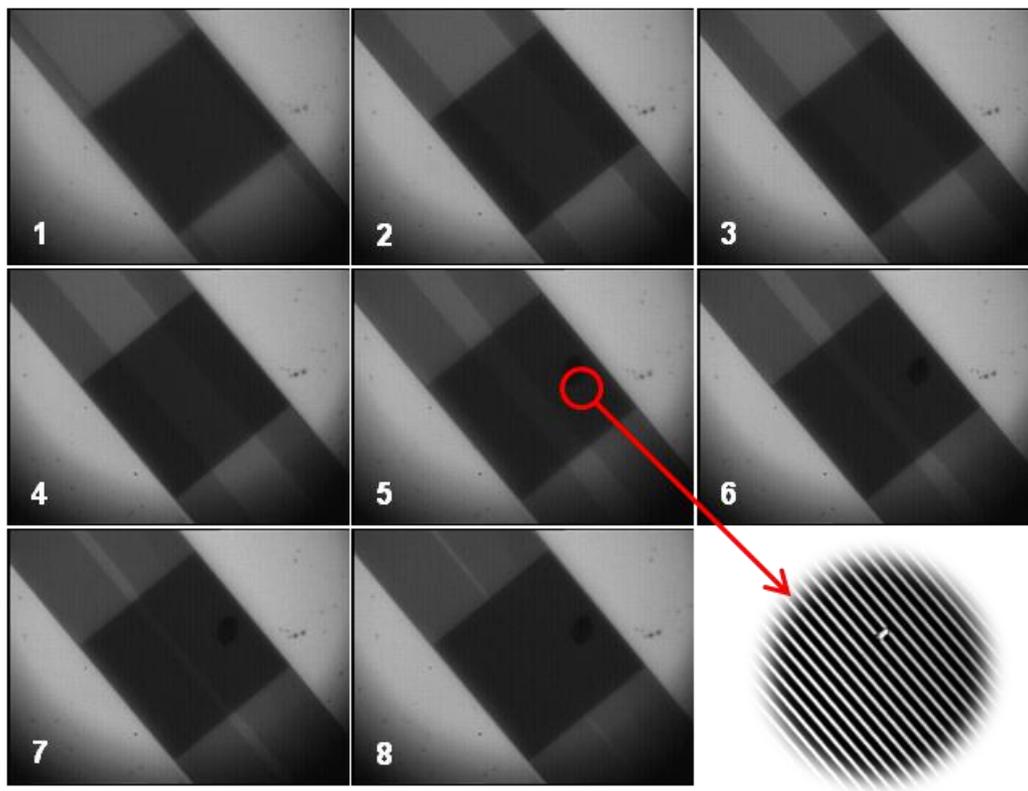


Figure 20 : Vue surfacique en microscope optique d'une oxydation latérale d'une couche d'AlAs du miroir à réseau GaAs/AlOx de taille 100x100µm. L'oxydation a duré 132 minutes à T=430°C pour une vitesse moyenne de 0.379 µm/min

La solution est de monter la température ce qui va permettre d'augmenter la vitesse d'oxydation. Ainsi à 480°C, il est possible d'oxyder les 150µm, et donc d'obtenir un oxyde sous l'ensemble de réseau de dimension 300µm x 300 µm. Cependant à haute température, nous observons l'oxydation de la surface exposée de GaAs. La rugosité est ainsi accentuée pour le GaAs en surface (**Figure 21**).

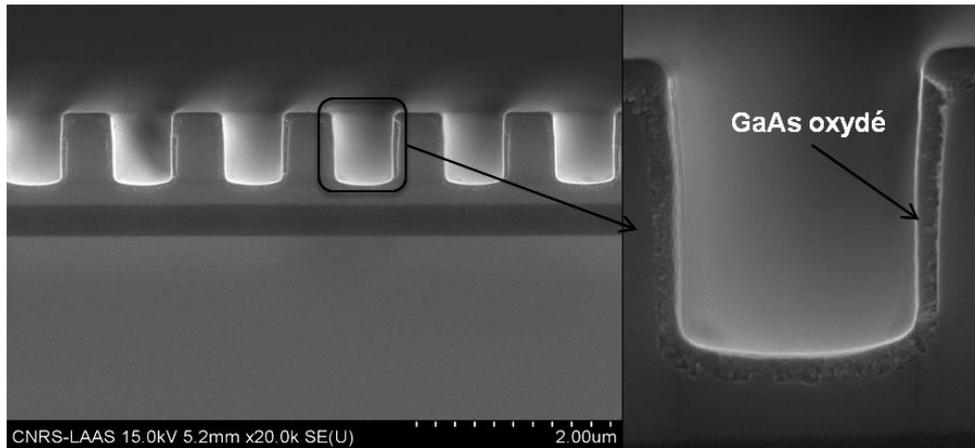


Figure 21 : Vue MEB du réseau HCG totalement oxydé à 480°C avec le GaAs en surface oxydé (GaOx)

Nous avons voulu voir l'influence de cet oxyde sur les propriétés de ce miroir. Ainsi la simulation du pouvoir réflecteur en utilisant une épaisseur d'oxyde de 70 nm mesuré au MEB et d'indice 1.7, montre une diminution du maximum de réflectivité avec un décalage dans le rouge de la stop band. Le pouvoir réflecteur sur le mode TM n'atteint plus le minimum souhaité de 99,5%. (**Figure 22**).

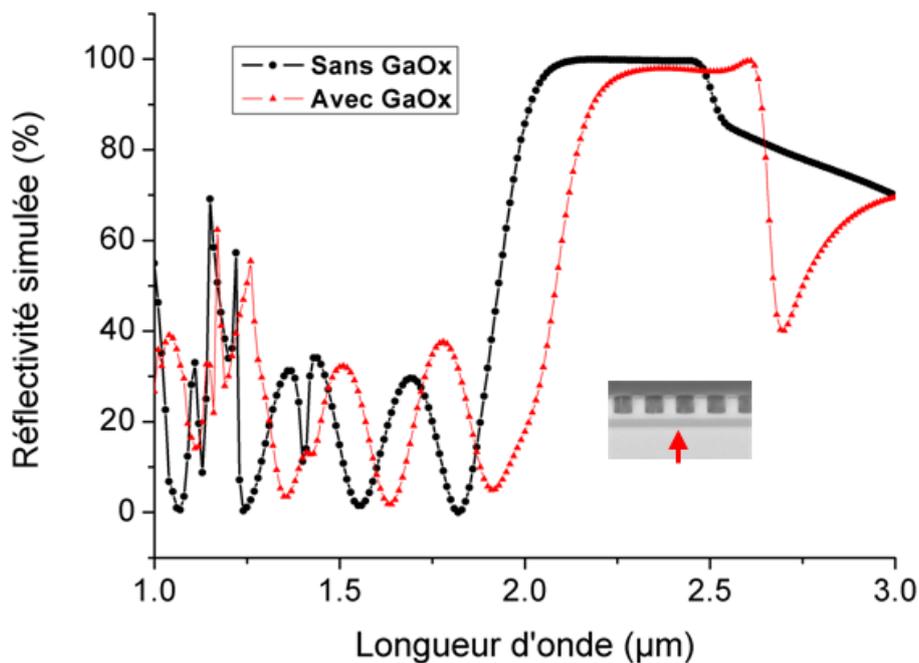


Figure 22 : Comparaison entre la simulation de la réflectivité TM du miroir à réseau HCG GaAs₂AlOx avec la surface de GaAs oxydée et celle sans GaAs oxydée (GaOx)

Pour résoudre ce problème d'oxydation du GaAs en surface, nous avons tenté de protéger la surface avec une couche de SiO₂ déposée par PECVD avant de commencer l'oxydation. La

figure 23 montre le résultat de cette protection bien qu'il n'y ait plus de GaAs oxydé, on observe une rugosité due à l'attaque du dépôt de SiO_2 sur le GaAs. De plus il reste encore le SiO_2 qui n'a pu être enlevé même après attaque avec de l'acide fluorhydrique HF dilué. Nous n'avons pas réussi à fabriquer parfaitement le miroir HCG visé.

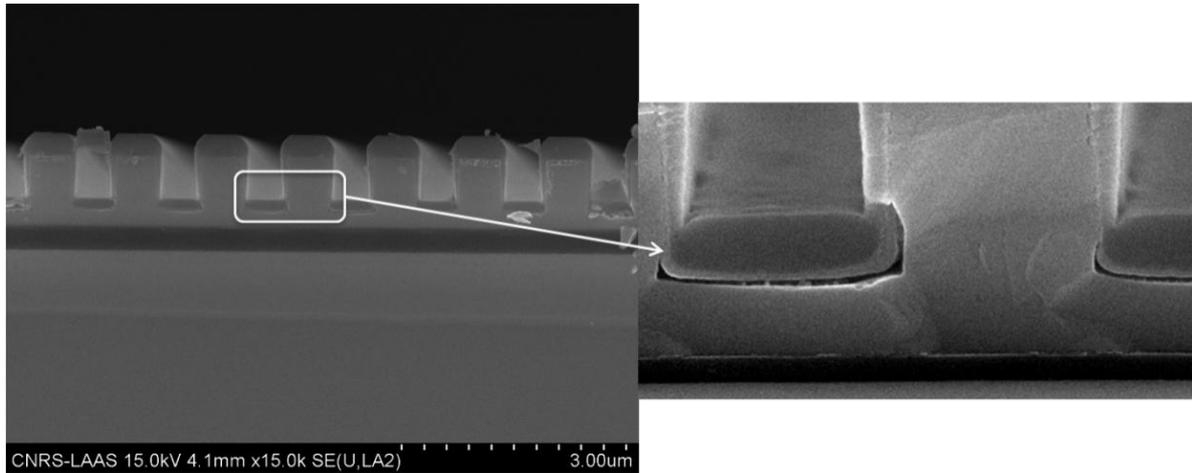


Figure 23 : Vue MEB du miroir à réseau HCG avec une protection en SiO_2 de GaAs

Néanmoins, nous pouvons noter que dans le cas du VCSEL, l'oxydation fera au maximum $50\mu\text{m}$ ce qui est loin des dimensions de $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$. En d'autres termes une profondeur d'oxydation d'une vingtaine de microns sera suffisante. Ainsi, l'oxydation pourra être réalisée par exemple à 380°C , température suffisamment basse pour que le GaAs s'oxyde que superficiellement, mais suffisante pour une oxydation en profondeur de l'AlAs.

III. Caractérisation des miroirs

Les mesures de réflectivités de ces structures ont été effectuées à l'IES. Les mesures se font en incidence normale cotée lignes de réseau (air/HCG). La structure ayant été optimisée dans le but de l'intégrer à un VCSEL, la forte réflectivité en polarisation TM est obtenue en incidence cotée substrat/HCG. Cette dernière mesure pose des problèmes pratiques importants, ainsi nous avons choisi de retrouver dans une première étape les paramètres géométriques en accordant les calculs de réflectivité par RCWA aux mesures expérimentales (incidence coté air), puis dans une seconde étape, à l'aide de ces paramètres géométriques, d'évaluer la réflectivité du réseau par incidence coté substrat.

III.1 Description du banc de caractérisation

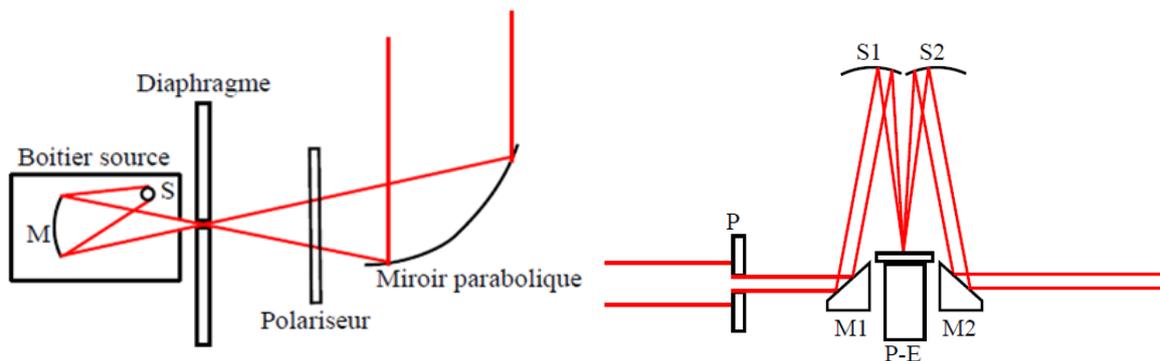


Figure 24: (a) Partie source du montage. M est un miroir sphérique, S est une source lumineuse. Le diaphragme a un diamètre de $400\ \mu\text{m}$, (b) Partie d'étude du montage. M1 et M2 miroirs plans, S1 et S2 miroirs paraboliques, P-E porte échantillon.

La **figure 24** présente la configuration utilisée pour la mesure du pouvoir réflecteur en polarisation. La lumière issue d'une lampe à incandescence est focalisée sur un diaphragme par l'intermédiaire d'un miroir sphérique. Ce diaphragme servira de source ponctuelle pour la suite du montage. Le miroir parabolique collimate la lumière provenant de la source. Le polariseur permettra de contrôler l'orientation du champ électromagnétique. Le faisceau précédemment collimaté passe ensuite par un diaphragme P1, se réfléchit sur le miroir M1 et vient sur le miroir sphérique S1 pour être focalisé sur l'échantillon. Le faisceau réfléchi est collecté par le miroir sphérique S2 et recollimaté, puis sort grâce au miroir M2. Le faisceau sortant est récolté par le FTIR pour être étudié.

III.2 Réflectivité du Miroir à réseau en GaAs

La **figure 25** présente les mesures du pouvoir réflecteur pour les 2 polarisations TM et TE. Nous rappelons que cette mesure est effectuée en incidence quasi normale (2°) et coté réseau. Or, le dessin de la structure est optimisée pour obtenir une réflectivité maximale coté substrat. Ces mesures montrent une réflectivité maximale de l'ordre de 30%. Si on compare avec la simulation de cette structure en tenant compte du masque de SiO_2 restant (**Figure 25**), on observe alors un bon accord entre l'expérience et la théorie.

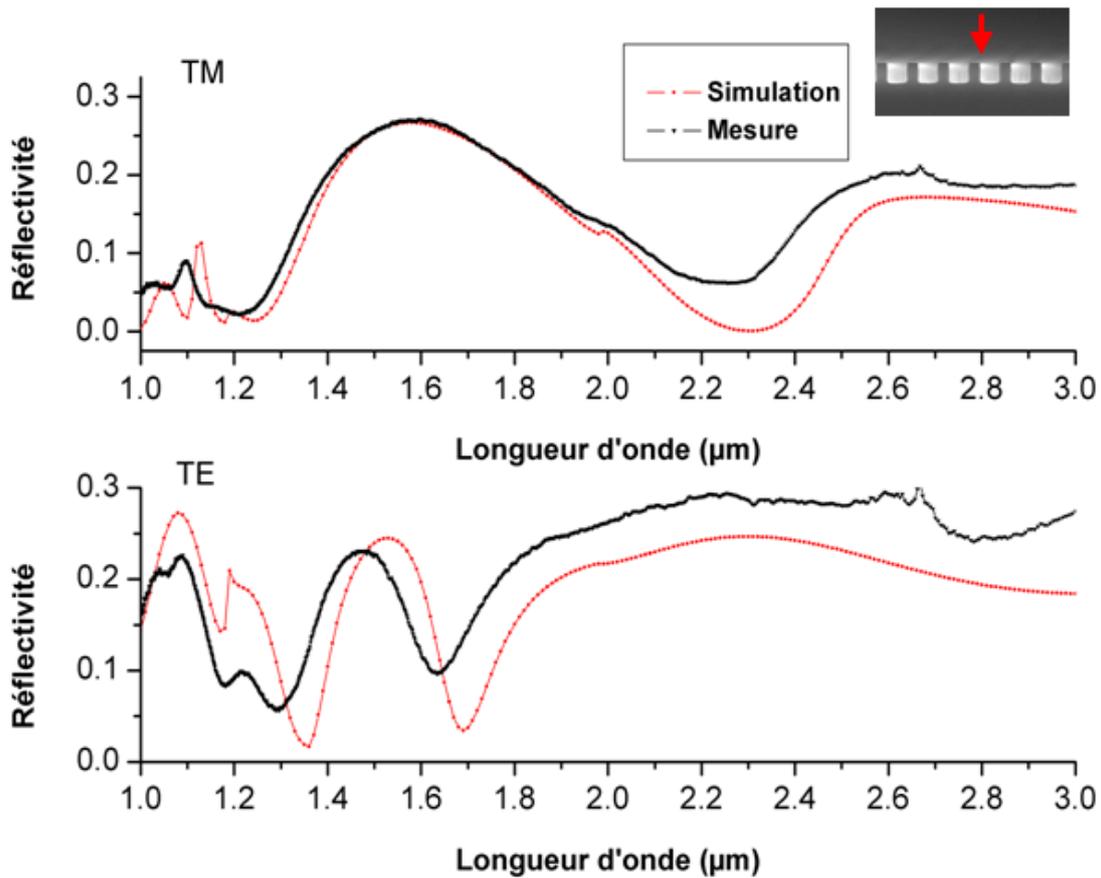


Figure 25: Comparaison entre la mesure et la simulation de la réflectivité TM et TE (incidence coté air) du miroir à réseau GaAs fabriqué.

Après la mesure de la réflectivité coté air, nous calculons la réflectivité avec le substrat comme milieu d'incidence (configuration VCSEL). Les calculs faits avec les profils réels sont comparés aux calculs des structures parfaites dessinées par Supélec. Le bilan est une diminution de la largeur de la stopband pour la structure fabriquée, mais avec tout de même une réflectivité maximum de près de 100% pour le mode TM (**Figure 26**).

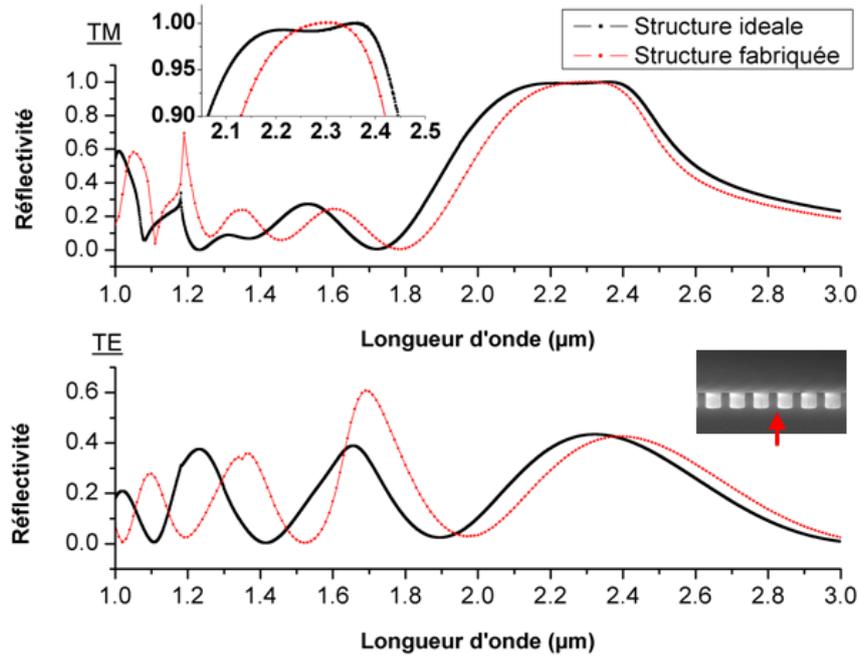


Figure 26 : Comparaison des réflectivités simulées (incidence coté substrat) du miroir à réseau entre le profil parfait et le profil fabriqué (en haut polarisation TM, en bas TE).

Les résultats sur les premières structures montrent les légères imperfections du profil de gravure par rapport à un créneau carré, permettent de conserver une forte réflectivité mais induisent une réduction de 19% de la largeur de bande passante.

III.3 Réflectivité du miroir à réseau en GaAs/AlOx

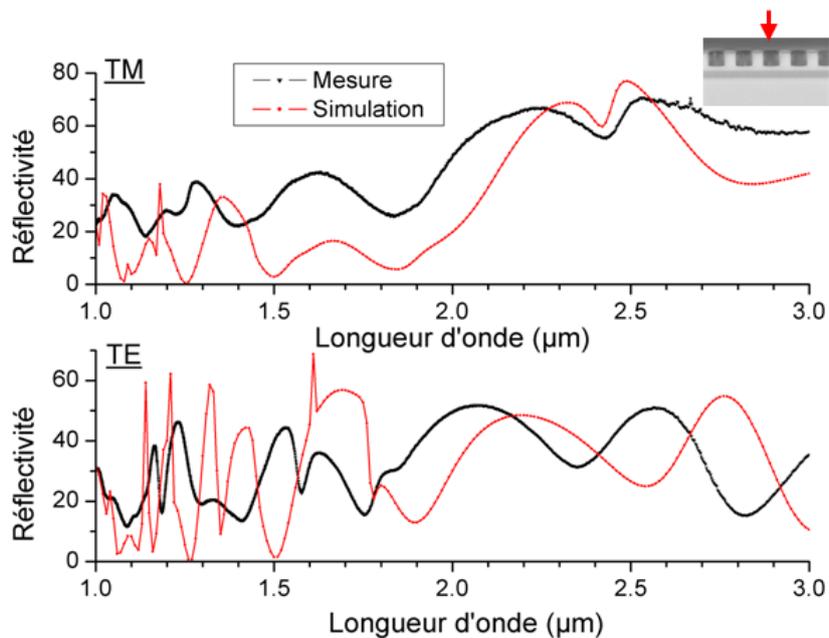


Figure 27 : Comparaison entre la mesure et la simulation de la réflectivité TM et TE (incidence coté air) du miroir à réseau GaAs/AlOx fabriqué.

Les spectres de réflectivités TM et TE coté air du miroir HCG, avec une couche d'oxyde sont présentés dans la **figure 27**. La simulation de la réflectivité de ce miroir en prenant compte de l'oxyde de GaAs formé durant l'oxydation de la couche d'AlAs montre un décalage en longueur d'onde. Ce décalage plus accentué pour la polarisation TE est dû au GaAs oxydé en surface. En effet, l'oxyde de GaAs possède un indice plus faible que le GaAs [3]. Si on compare la réflectivité coté substrat de miroir avec les profils réels et de miroir avec profils parfaits dessinés, on remarque que malgré une très faible diminution de la largeur de la stopband pour le mode TM, la réflectivité à 2.3 μm est toujours aussi élevée, et elle avoisine les 100% (**Figure 28**).

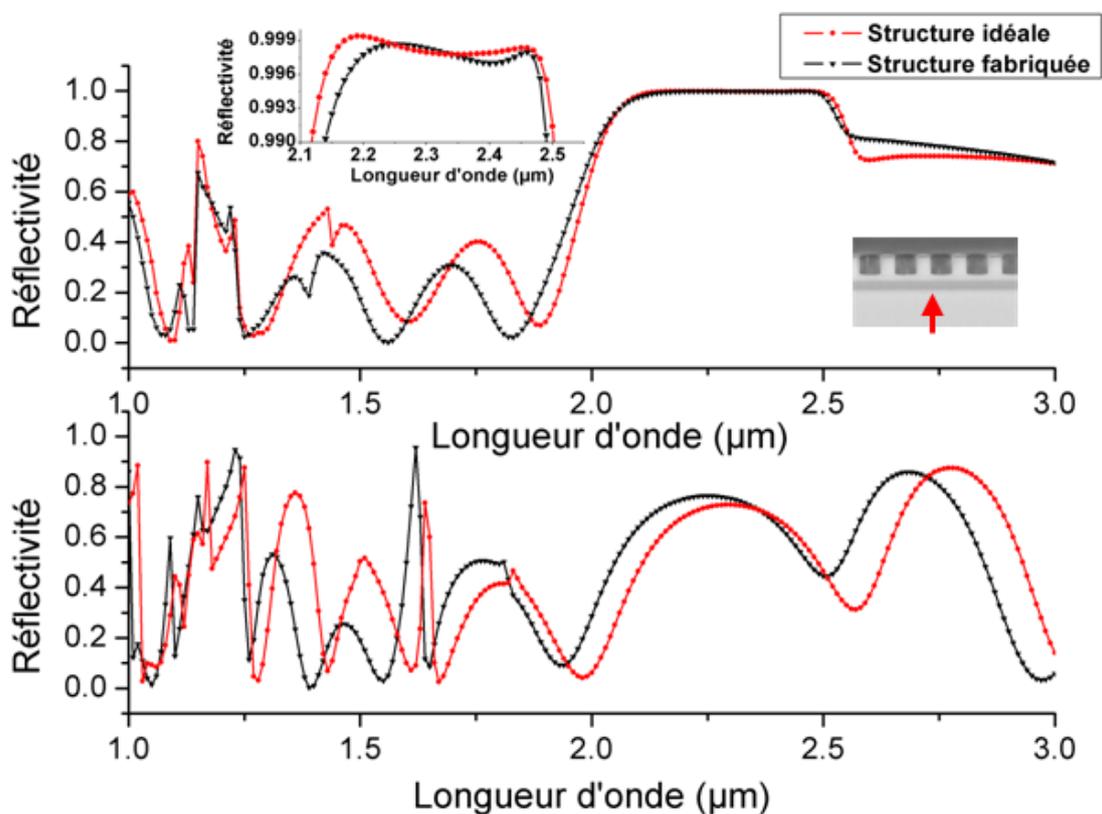


Figure 28 : Comparaison des réflectivités simulées (incidence coté substrat) du miroir à réseau entre le profil parfait et le profil fabriqué (en haut polarisation TM, en bas TE).

Conclusion du chapitre III

L'objectif de ce chapitre était de développer la technologie du miroir à réseau HCG gravé dans un substrat GaAs avec une longueur d'onde de travail de 2300 nm. Les géométries optimisées proposées par Supélec ont servi de base pour fabriquer les deux miroirs à réseau HCG. Le choix de la structure s'est orienté vers les géométries les plus tolérantes aux erreurs liées au procédé de lithographie électronique et de gravure sèche. Grâce à la méthode d'optimisation des designs, mise en place par Supélec, le choix des structures a été grandement simplifié.

Nous avons développé une méthodologie pour la gravure des réseaux submicroniques faisant intervenir le dépôt CVD d'un masque dur de SiO_2 , la lithographie par faisceau d'électrons, et la gravure ICP-RIE.

La gravure est une étape clef pour obtenir un profil de créneau compatible avec les performances en réflectivité visées. Nous avons donc mis au point une recette de gravure permettant d'obtenir des flancs verticaux, non rugueux, ceci en contrôlant de manière fiable la profondeur, qui est un paramètre le moins tolérant si l'on veut conserver les performances visées. Les dimensions des miroirs ont été bien respectées. Le principal problème pour les deux miroirs HCG, était la caractérisation. Pour mesurer la réflectivité comme dans la configuration VCSEL, la lumière incidente doit provenir de substrat. Or ces miroirs ont été mesurés à l'IES par réflectométrie en incidence normale coté interface air/HCG. Cette dernière mesure pose des problèmes pratiques importants, ainsi nous avons choisi de retrouver dans une première étape les paramètres géométriques en accordant les calculs de réflectivité par RCWA aux mesures expérimentales (incidence coté air), puis dans une seconde étape, à l'aide de ces paramètres géométriques, d'évaluer la réflectivité du HCG par incidence coté substrat par RCWA.

Spécialement pour le miroir à réseau GaAs/ AlOx , nous avons rencontré un autre problème de la fabrication, et il s'agit de l'étape de l'oxydation. La taille minimum de miroir à réseau qu'il a fallu fabriquer est de $300 \times 300 \mu\text{m}$, ce qui demande une oxydation de $150 \mu\text{m}$ de profondeur. Du coup nous avons augmenté la température de l'oxydation, et c'est ce qui a détérioré la qualité de GaAs en surface. Fort heureusement, cela ne posera pas problème pour le VCSEL, pour lequel la taille de méssa ne dépassera pas $50 \mu\text{m}$. Les résultats sur les deux miroirs montrent que quelques légères imperfections du profil de gravure par rapport à un créneau carré ; et donc une légère diminution de la stop-band, permettent de conserver une forte réflectivité.

Bibliographie du chapitre III

- [1] C. Chevallier, N. Fressengeas, F. Genty, and J. Jacquet, "Mid-infrared sub-wavelength grating mirror design: tolerance and influence of technological constraints," *Journal of Optics*, vol. 13, no. 12, p. 125502, Dec. 2011.
- [2] C. Chevallier, N. Fressengeas, F. Genty, J. Jacquet, Y. Laaroussi, G. Almuneau, D. Sanchez, L. Cerutti, and T. Taliercio, "Optimized GaAs High Contrast Grating Design and Fabrication for Mid-infrared Application at 2.3 μm ," in *Frontiers in Optics*, 2011, p. FWS5.
- [3] Y. Laaroussi, O. Gauthier-Lafaye, L. Bouscayrol, C. Fontaine, L. Cerutti, T. Taliercio, C. Chevallier, F. Genty, N. Fressengeas, and G. Almuneau, "AlOx/GaAs high contrast grating mirrors for mid infrared VCSELs," in *2012 14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2012, pp. 1–3.
- [4] A. Bachmann, K. Kashani-Shirazi, S. Arafin, and M.-C. Amann, "GaSb-Based VCSEL With Buried Tunnel Junction for Emission Around 2.3 μm ," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 15, no. 3, pp. 933–940, Jun. 2009.
- [5] J. B. Rodriguez, L. Cerutti, and E. Tournié, "GaSb-based, 2.2 μm type-I laser fabricated on GaAs substrate operating continuous wave at room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 2, pp. 023506–023506–2, Jan. 2009.
- [6] J. G. Goodberlet, J. T. Hastings, and H. I. Smith, "Performance of the Raith 150 electron-beam lithography system," *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 19, pp. 2499–2503, Nov. 2001.
- [7] C. Frum, Z. Sui, and H. Shan, "Interferometric techniques for dielectric trench etch applications," in *Semiconductor Manufacturing Symposium, 2001 IEEE International*, 2001, pp. 407–410.
- [8] L. Jalabert, P. Dubreuil, F. Carcenac, S. Pinaud, L. Salvagnac, H. Granier, and C. Fontaine, "High aspect ratio GaAs nanowires made by ICP-RIE etching using Cl₂/N₂ chemistry," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, no. 5–6, pp. 1173–1178, mai 2008.
- [9] B. Messant, "Conception, réalisation et caractérisation de diodes laser InGaAsN/GaAs à diaphragme d'oxyde pour les télécommunications optiques à 1,3 μm ," Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006.
- [10] C. F. Carlström, R. van der Heijden, M. S. P. Andriessse, F. Karouta, R. W. van der Heijden, E. van der Drift, and H. W. M. Salemink, "Comparative study of Cl₂, Cl₂/O₂, and Cl₂/N₂ inductively coupled plasma processes for etching of high-aspect-ratio photonic-crystal holes in InP," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 26, no. 5, p. 1675, 2008.
- [11] P. Strasser, R. Wuest, F. Robin, D. Erni, and H. Jackel, "Detailed analysis of the influence of an inductively coupled plasma reactive-ion etching process on the hole depth and shape of photonic crystals in InP/InGaAsP," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, no. 2, pp. 387–393, 2007.
- [12] J. W. Lee, M. H. Jeon, M. Devre, K. D. Mackenzie, D. Johnson, J. N. Sasserath, S. J. Pearton, F. Ren, and R. J. Shul, "Understanding of etch mechanism and etch depth distribution in inductively coupled plasma etching of GaAs," *Solid-State Electronics*, vol. 45, no. 9, pp. 1683–1686, Sep. 2001.
- [13] G. Almuneau, M. Condé, O. Gauthier-Lafaye, V. Bardinal, and C. Fontaine, "High reflectivity monolithic sub-wavelength diffraction grating with GaAs/AlOx stack," *Journal of Optics*, vol. 13, no. 1, p. 015505, Jan. 2011.
- [14] T. Takamori, K. Takemasa, and T. Kamijoh, "Interface structure of selectively oxidized AlAs/GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 5, pp. 659–661, Jul. 1996.

Chapitre IV : VCSELs dans le moyen infrarouge (VCSEL-MIR)

I. Introduction des VCSELs à HCG

En 1996, un groupe de l'université de Minneapolis a conçu un VCSEL associé à un réseau de diffraction sub-longueur d'onde fabriqué en Si amorphe de seulement 240 nm d'épaisseur. Le but était de contrôler la polarisation du faisceau en insérant à la sortie du laser un élément de transmission fortement dépendant de la polarisation. Ils ont observé une polarisation du VCSEL fixé dans la direction perpendiculaire aux lignes du réseau et une réduction du courant de seuil [1].

En 2003, le groupe du LEOM (maintenant INL Lyon) [Hattori et al. Optics Express 2003] a proposé l'intégration hybride dans un laser d'une membrane à cristaux photonique et d'un miroir de Bragg pour entourer la cavité optique. Ainsi des propriétés optiques nouvelles étaient accessibles via la flexibilité des cristaux photoniques, comme par exemple l'accordabilité en longueur d'onde ou la direction d'émission du faisceau. Il a fallu attendre 2005 pour voir des résultats dans un VCSEL en GaAs. Le groupe de Larsson en Suède, a démontré le contrôle de la polarisation et une émission monomode dans un VCSEL à 850nm en utilisant un réseau similaire avec une puissance de sortie maximale de 4.1 mW [2]. Des résultats similaires ont été obtenus la même année, par le groupe d'Amann à l'université Ulm en Allemagne en collaboration avec IEIT-CNR de Torino en Italie à 960nm. [3], avec une étude approfondie sur l'influence des paramètres géométriques du réseau (Période, épaisseur, l'orientation).

En 2007, le groupe de C. Chang-Hasnain à Berkeley (University of California, USA) est le premier groupe à avoir utilisé le miroir à réseau HCG sub-longueur d'onde pour remplacer le miroir DBR dans le VCSEL. Ils ont utilisé une couche d'air comme couche bas indice au-dessous du réseau de lignes, et grâce à cette approche, ils ont démontré un VCSEL monomode polarisé TM avec un courant de seuil de l'ordre du mA pour une émission autour de 850nm [4]. Concurrément le groupe de l'INL de Lyon (France) a réalisé un VCSEL pompé optiquement sur InP avec un miroir HCG également en utilisant un réseau gravé dans une membrane entourée d'air, fonctionnant à température ambiante en régime pulsé et à 1.55 μ m [7]. Par la suite, un groupe de Technical University of Denmark du Danemark; en collaboration avec le groupe de CEA-G Létis MINATEC de Grenoble, a proposé une structure VCSEL avec un miroir à réseau HCG sub-longueur d'onde, mais cette fois-ci en utilisant une couche d'oxyde au lieu de l'air, comme couche à bas indice, cela afin de faciliter la fabrication et avoir une meilleure stabilité mécanique du composant [6]. Ils ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche à bas indice sur la stabilité de polarisation TM du VCSEL à 980nm. Ils ont démontré qu'une couche fine (air ou oxyde) suffit pour fixer la polarisation TM du miroir HCG, et que l'utilisation de la couche d'oxyde comme couche à bas indice présente des caractéristiques du VCSEL similaires à l'utilisation d'une couche d'air [7].

En 2008, le groupe Chang Hasnain de Berkeley a démontré un VCSEL à 840nm avec un miroir HCG (la couche à bas indice est l'air) qui représente une large tolérance de fabrication avec une variation de 20% sur les dimensions du miroir HCG, une variation de 40% dans l'espacement du réseau et de 8% pour la période ce qui décale l'émission laser de seulement 2nm [8].

Plus récemment en 2010, le groupe de Chang Hasnain a présenté un nouveau design d'un VCSEL avec un miroir à réseau HCG multi-longueur d'onde [11]. La plage de longueur d'onde change avec les dimensions latérales du miroir HCG. La même année, le groupe de Larsson a présenté un VCSEL à 1.3 μ m avec un miroir HCG accordable [12]. L'idée est d'inclure la couche à bas indice (air) dans le rôle de la cavité pour ainsi varier la longueur d'onde d'émission dans un intervalle de 100nm.

II. VCSEL-MIR à diaphragme d'oxyde

II.1 Fabrication

Dans le cadre du projet, nous avons fabriqué deux VCSELS pour une émission à 2.3 μ m. Le premier VCSEL nommé VCSEL63 est dédié à la démonstration du confinement par diaphragme d'oxyde métamorphique. A savoir que le confinement par oxyde n'a été démontré que dans les VCSELS proche infrarouge (850 nm, 1550 nm). Comme il a été présenté dans le chapitre 2, la solution qui a été choisie est d'oxyder des couches métamorphiques d'AlAs sur substrat GaSb. La structure typique est réalisée par EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) est un $\frac{1}{2}$ VCSEL. Cette structure se compose de 22 paires d'AlAsSb/GaSb pour le miroir de Bragg inférieur d'une zone active à multi-puits quantiques (MQW), d'une jonction tunnel GaSb/InAs puis de la partie métamorphique GaAs-AlAs-GaAs. La **figure 1** montre une photo MEB de la structure avec les différents éléments constituant le $\frac{1}{2}$ VCSEL. Il est à noter que les épaisseurs ont été calculées pour obtenir un miroir centré et un mode de cavité centré à 2,3 μ m. Les puits quantiques sont placés sur un maximum du champ électromagnétique afin d'augmenter le gain effectif. La jonction tunnel ainsi que la couche d'AlAs qui sera oxydée sont placées sur un minimum du champ afin de réduire les pertes optiques relatives aux forts dopages pour la jonction tunnel et à l'oxyde dans le cas de l'AlAs. La jonction tunnel est ainsi positionnée au premier minimum de l'intensité du champ, au-dessus des puits quantiques (~ 80nm) alors que l'AlAs est placé au niveau du deuxième minimum (~ 400 nm).

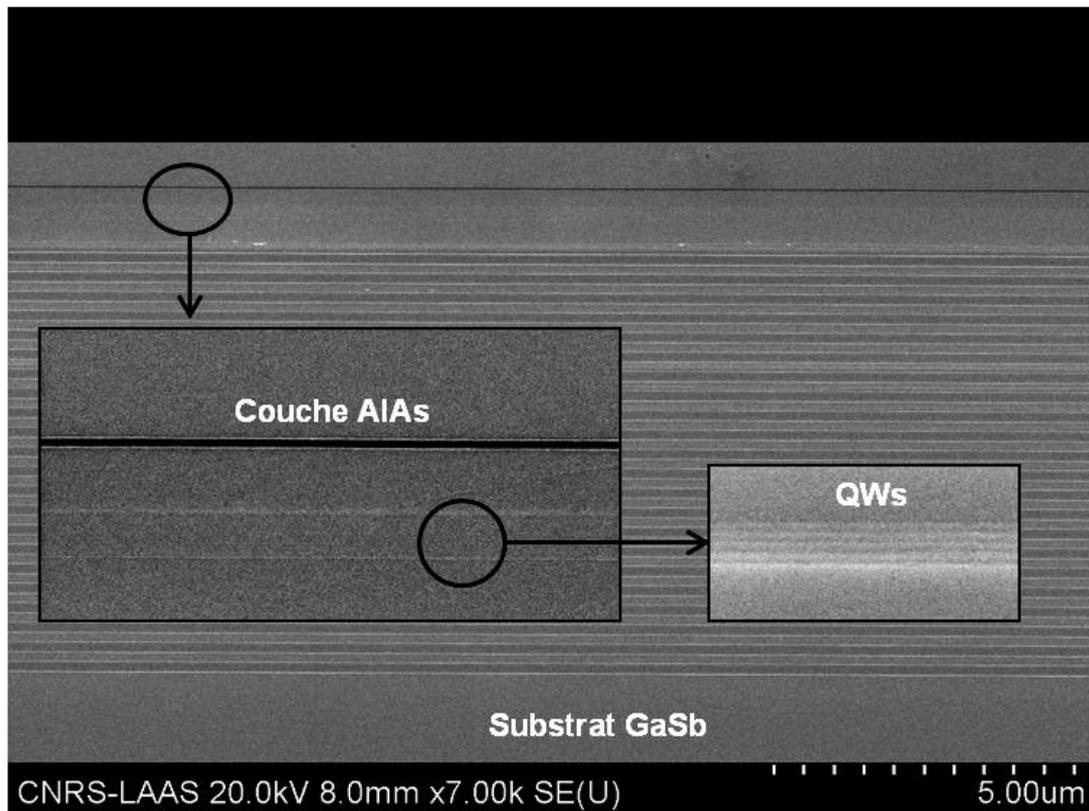


Figure 1 : Photo MEB d'un demi-VCSEL avec la partie supérieur en AIAs/GaAs

Afin de caractériser la structure juste après croissance, une mesure de réflectivité et d'électroluminescences est réalisée sur une structure de large surface avec une simple métallisation en surface. La **figure 2** montre le spectre de réflectivité avec une stop-band centrée autour de $2.3 \mu\text{m}$. Le creux dans la stop-band à $2.2 \mu\text{m}$ est dû au mode de microcavité formé entre le DBR semi-conducteur et l'air, amplifié par l'absorption des puits quantiques. Ce décalage par rapport au centre de la stop-band est dû à une baisse de la vitesse de dépôt du GaAs lors de l'épitaxie par rapport à l'épaisseur visée. Cette diminution est confirmée par la simulation du spectre de réflectivité qui prend en compte cette épaisseur plus faible. Le spectre d'électroluminescence de cette structure montre une émission à $2.3 \mu\text{m}$ amplifiée par l'effet cavité de ce 1/2 VCSEL. On peut noter un léger élargissement de l'électroluminescence vers les grandes longueurs d'ondes et que le gap des puits quantiques est autour de $2.35 \mu\text{m}$.

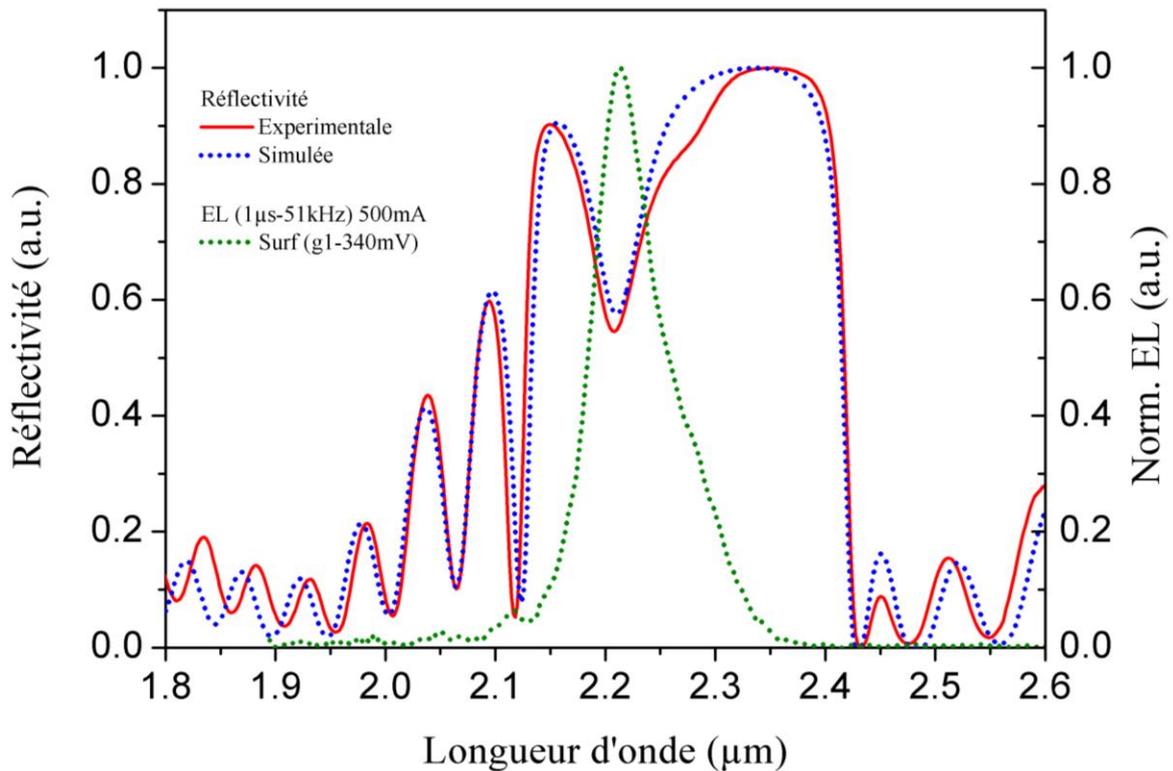


Figure 2: Spectre de réflectivité et d'électroluminescence de la structure 1/2 VCSEL avec couche métamorphique AlGaAs

Après l'épitaxie, nous avons réalisé au LAAS les différentes étapes technologiques de métallisation des anodes et cathodes, gravure de méso puis de l'oxydation latérale. (**Figure 3**).

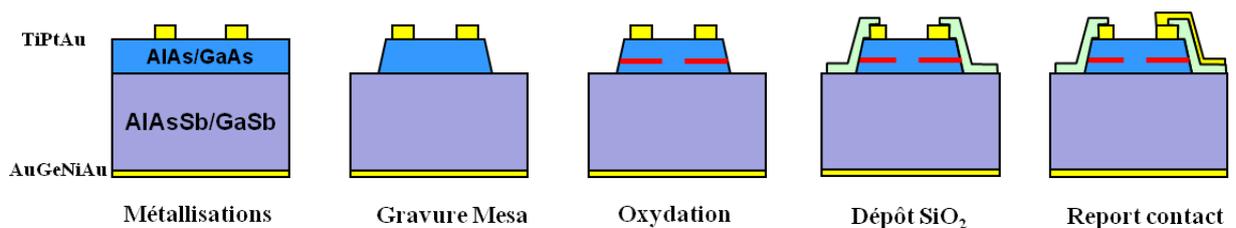
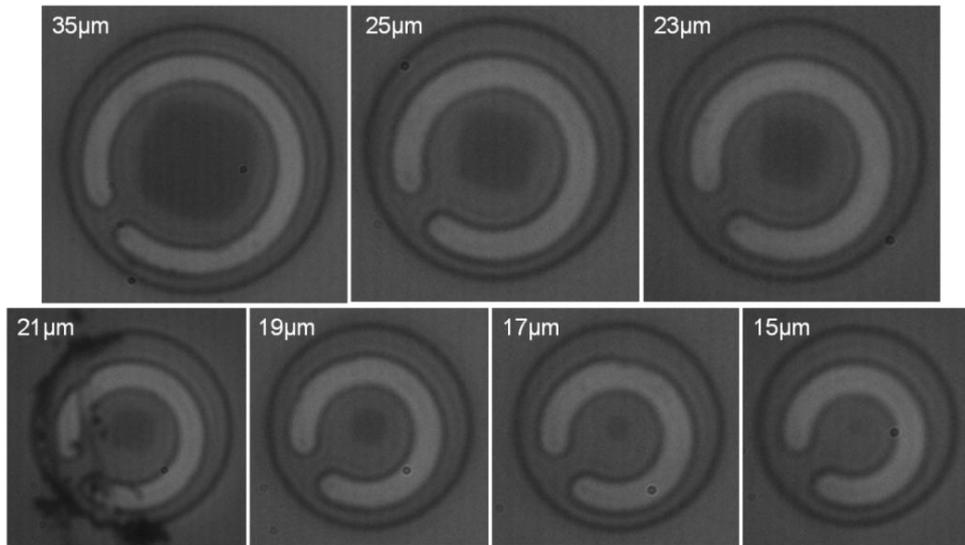


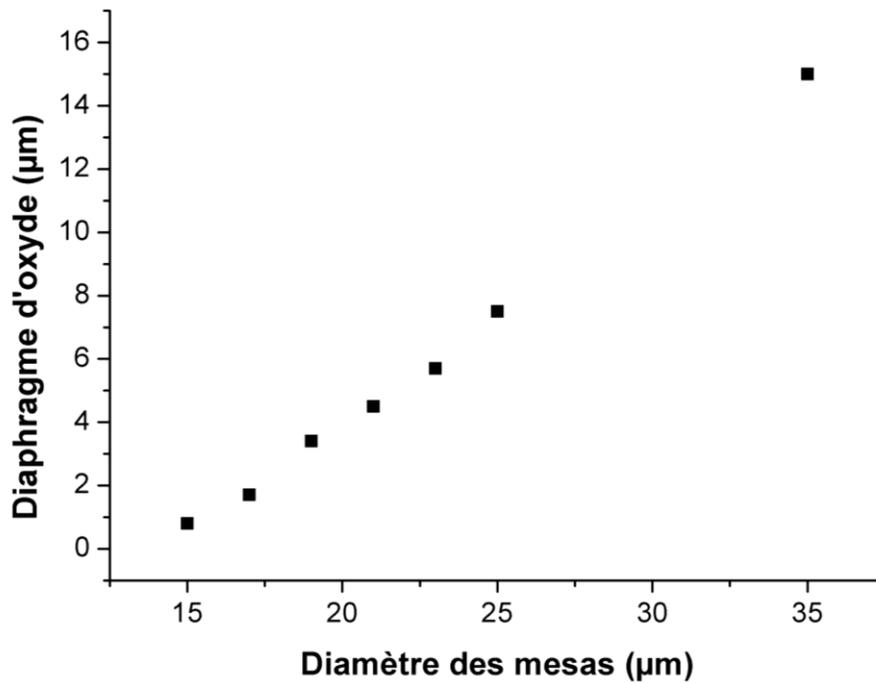
Figure 3 : Les étapes de la première fabrication du VCSEL qui s'arrête au report contact

Ce procédé de fabrication est tout à fait standard puisqu'il est reproduit du « process flow » des VCSELs GaAs à 850 nm.

Les résultats de l'étape d'oxydation latérale sont illustrés **figure 4**. Une gamme de diamètre de méso relativement étendu nous a permis d'obtenir des diaphragmes d'oxyde entre 1 et 16 μm. La courbe de la **figure 4(b)** montre la dépendance linéaire des diamètres de diaphragme par rapport à la taille initiale des mesas.



(a)



(b)

Figure 4: (a) Images des mesas oxydées de différents diamètres prises par le microscope utilisé pour le contrôle in-situ de l'oxydation. (b) Variation des ouvertures de diaphragme d'oxyde pour des diamètres de mesa variant entre 15 μm et 35 μm

Les dernières étapes de passivation par dépôt de SiO_2 et report de contact ont été réalisées à l'IES. La **figure 5** montre les composants après cette étape.

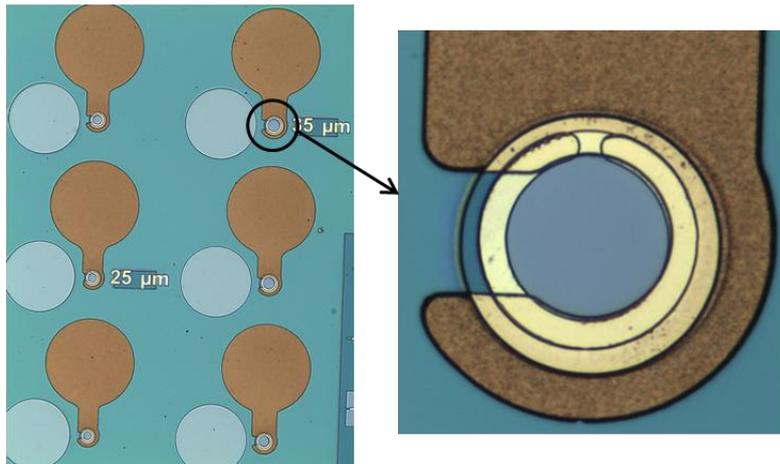


Figure 5 : Image microscope optique du VCSEL63 après report contact.

Une fois que ces étapes sont terminées, il reste le miroir de Bragg supérieur à déposer. Pour la démonstration de confinement par diaphragme d'oxyde dans le VCSEL, nous avons choisi la méthode la plus simple qui est le dépôt d'un miroir de Bragg diélectrique. Deux types de miroirs diélectriques ont été étudiés.

Un miroir a-SiN/a-Si (SiN : Nitrure de silicium) (6 périodes) déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence. Ce miroir a été fabriqué au laboratoire FOTON à Rennes qui est reconnu pour ses réalisations de DBR à $1.55 \mu\text{m}$ [11]. Les indices de réfraction et absorption intrinsèques des matériaux ont été estimés pour $\lambda > 2 \mu\text{m}$ respectivement à $n_{\text{SiN}}=1.87$, $\alpha_{\text{SiN}}=5 \text{ cm}^{-1}$, et $n_{\text{a-Si}}=3.66$, $\alpha_{\text{a-Si}}=150 \text{ cm}^{-1}$.

Le second miroir a-Si/SiO_x étudié a été réalisé au LAAS par ICP-CVD. Cette méthode de dépôt présente l'avantage d'un dépôt à basse température (80-100°C) avec des qualités optiques optimales. Ce couple de matériau présente un contraste d'indice plus important que le précédent, ce qui permet de réduire le nombre de période à 3 ou 4 pour obtenir 99,5% de réflectivité. Les indices de ces matériaux ont été mesurés par ellipsométrie à $1,55 \mu\text{m}$: $n_{\text{a-Si}}=3.1$ et $n_{\text{SiO}_x}=1.47$.

II.2 Miroirs de Bragg diélectriques dans le VCSEL

Le miroir de Bragg est constitué d'une alternance de couches de deux matériaux d'indices de réfraction différents : n_1 (indice bas) et n_2 (indice haut). La paire (n_1 , n_2) étant répétée N fois et toutes les couches ayant une épaisseur optique valant $\lambda_{\text{Bragg}}/4$. La réflectivité de ce type de miroir dépend du nombre de paires empilées et de l'écart d'indice entre les deux matériaux.

$$R \simeq \left(\frac{1 - \frac{n_2}{n} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{1 + \frac{n_2}{n} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right)^2 \simeq 1 - 4 \frac{n_2}{n} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}$$

Plusieurs matériaux diélectriques peuvent être utilisés dans le VCSEL comme miroir de Bragg. Leur utilisation est particulièrement importante car ils permettent d'obtenir des pouvoirs réflecteurs équivalents aux semi-conducteurs, avec moins de périodes grâce à un contraste d'indice important.

II.2.1 Miroir de Bragg a-Si/SiO₂

D'après les simulations de réflectivité faites par un logiciel 'Vertical', 3 paires de a-Si/SiO₂ avec les épaisseurs suivantes ($d_{a-Si} = 164\text{nm}$, $d_{SiO_2} = 390\text{nm}$) suffisent pour atteindre la réflectivité voulue. Les couches sont déposées par ICP-CVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapour Deposition). Afin d'obtenir des couches de qualité pour la réalisation d'un DBR sur un VCSEL, il est obligatoire d'optimiser les différents paramètres d'utilisation de l'ICP. On peut jouer sur les paramètres suivants:

- Température (°C), T= [80, 100, 200, 300]
- Pression (mT), P= 5
- Puissance ICP (W), P_{ICP}= [500, 750, 800, 1000, 2000]
- Puissance RF (W), P_{RF}= [0, 75, 150, 200, 300]
- Proportions des gaz, [He, SiH₄, N₂O, N₂, Ar]

Une série de tests a permis de trouver les paramètres optimaux pour déposer des couches de a-Si et SiO₂ avec à la fois une faible rugosité et des contraintes minimales. L'utilisation de l'ellipsomètre a permis d'évaluer la qualité (indice, absorption), et l'épaisseur de chaque couche, ensuite nous utilisons le profilomètre pour mesurer les contraintes des couches déposées. A savoir, les couches les moins contraintes permettent d'obtenir les meilleures propriétés optiques.

Pour la couche de SiO₂ par exemple, avec les différents paramètres d'ICP - CVD, nous avons mesuré des contraintes allant de -514 MPa à -11.5 MPa, avec un indice de réfraction qui varie entre 1.404 et 1.544. Les paramètres optimaux pour réaliser des couches de bonne qualité sont une température basse de 80°C, une pression de 5 mTorr et une puissance RF de 500 W. La **figure 6** montre une photo MEB d'un miroir de Bragg de 3 périodes avant et après optimisation.

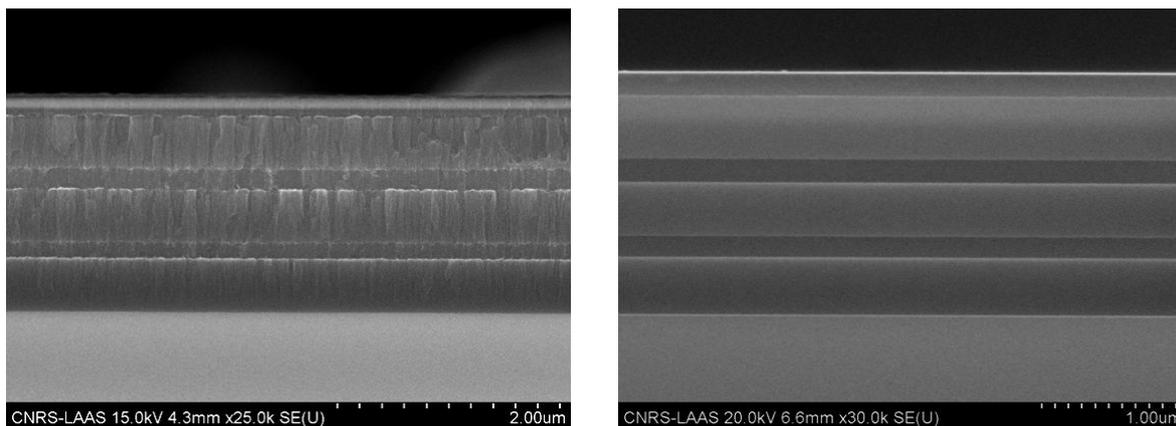


Figure 6 : Images MEB du dépôt de miroir a-Si/SiO₂ (3 paires). A gauche le premier dépôt non optimisé, et à droite le résultat final avec des paramètres de dépôt optimisés

La **figure 7** présente le spectre de réflectivité du DBR avec 3 paires mesuré à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). Les paramètres utilisés pour la simulation du pouvoir réflecteur ont été mesurés à l'aide du MEB pour les épaisseurs et de l'ellipsomètre pour les indices optiques et l'absorption des matériaux. On observe une parfaite correspondance entre la courbe expérimentale et la simulation, ce qui démontre les bonnes propriétés des couches déposées.

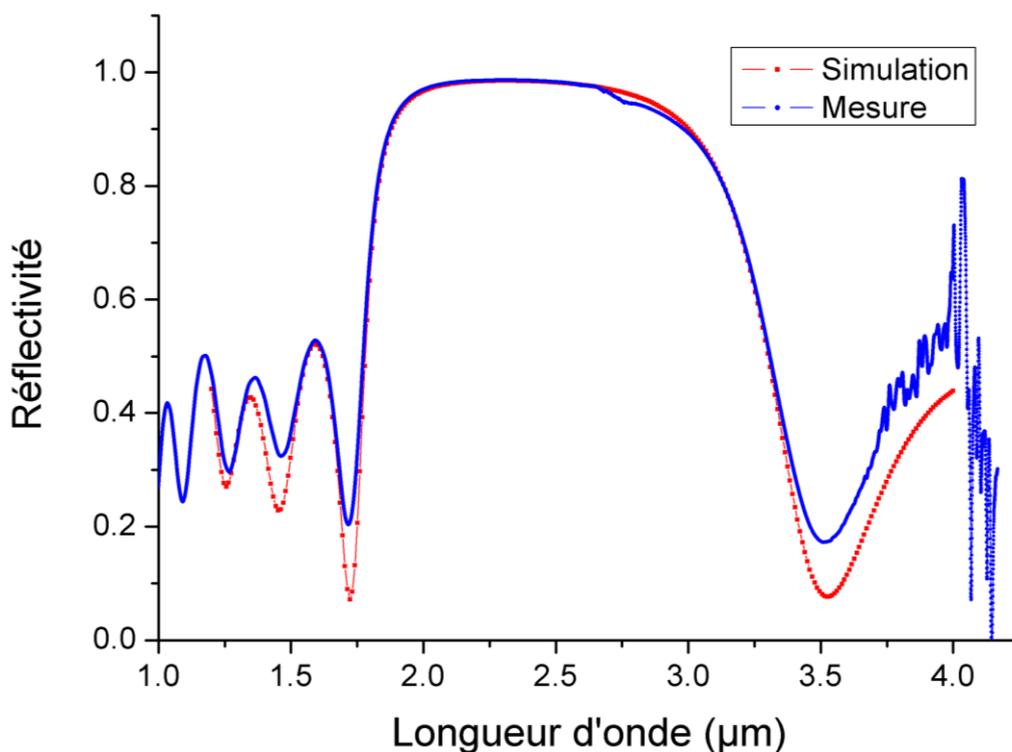


Figure 7 : La réflectivité simulée et mesurée du miroir de Bragg a-Si/SiO₂ (3 périodes)

II.2.2 Miroir de Bragg a-Si/SiN_x

Conjointement à l'étude sur le miroir a-Si/SiO_x, nous avons sollicité une collaboration avec le Laboratoire FOTON (INSA Rennes) pour la réalisation de DBR diélectriques. En effet ce laboratoire a déjà réalisé des VCSELs utilisant des DBRs diélectriques dans le domaine des télécom [12][13]. Ce laboratoire utilise le couple a-Si/a-SiN_x fabriqué par pulvérisation cathodique.

Les paramètres des matériaux pour la réalisation de DBRs à 2.3 μm ont été évalués $n_{\text{SiN}_x}=1.87$ et $\alpha_{\text{SiN}_x}=5\text{cm}^{-1}$, $n_{\text{a-Si}}=3.66$ et $\alpha_{\text{a-Si}}=150\text{cm}^{-1}$ [91], ce qui correspond à des épaisseurs à déposer de $d_{\text{a-Si}}=153.4\text{nm}$ et $d_{\text{SiN}_x}=315.3\text{nm}$. Le contraste d'indice étant plus faible que celui du couple Si/SiO₂, pour atteindre une réflectivité de 99.5%, il est nécessaire d'empiler 5 périodes dans le DBR. La **figure 8** présente le pouvoir réflecteur de ce DBRs, on obtient un maximum de réflectivité de 99.7 % à 2.3μm avec une largeur de stop-band de 1200 nm.

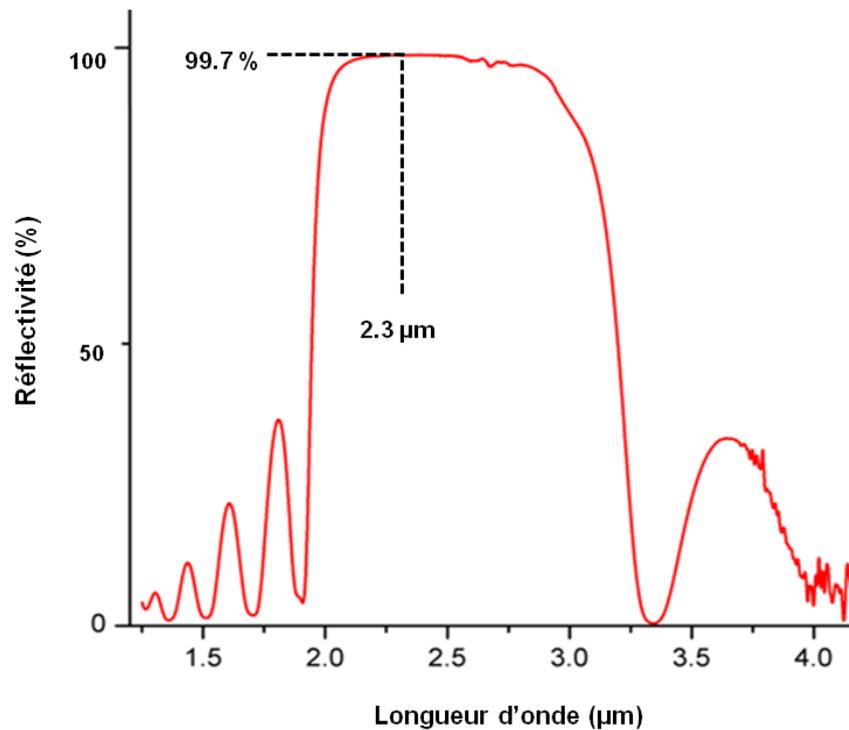


Figure 8 : La réflectivité du miroir de Bragg a-Si/SiN_x mesurée par FTIR

Après confirmation des performances de ce miroir, le dépôt a été effectué à Rennes sur le 1/2 VCSEL.

La **figure 9** montre une représentation schématique du composant après les différentes étapes technologiques.

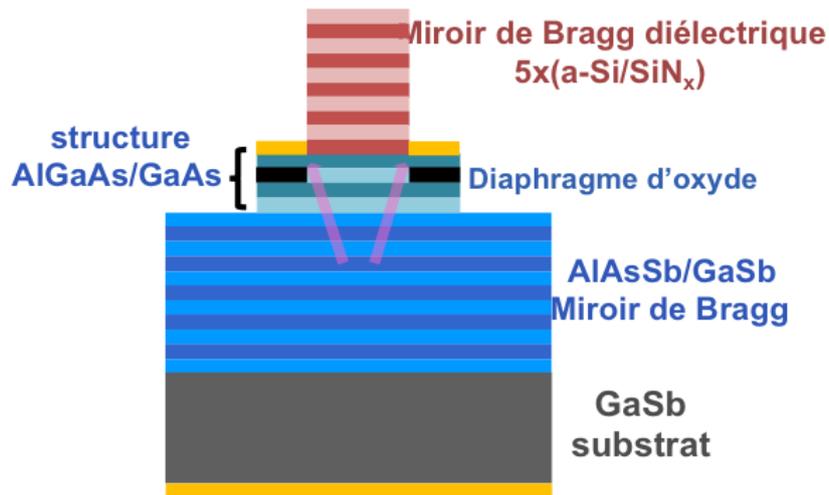


Figure 9 : Schéma du VCSEL avec un miroir de Bragg de 5 périodes de a-Si/SiN_x

II.3 Caractérisations du VCSEL à diaphragme d'oxyde métamorphique.

L'étude de ce composant a permis d'obtenir l'effet laser en régime continu à basse température. La **figure 10** montre les courbes tension-courant (V(I)) et puissance optique-courant (P(I)) à -23°C pour des diamètres de composants de 15,17 et 19 μm ce qui représente respectivement des diaphragmes d'oxydes de 6,8 et 10 μm. Lors de nos caractérisations, la mesure de puissance ne nous a pas permis d'obtenir une évaluation quantitative fiable, ainsi les puissances et rendements seront donnés par la suite en unité arbitraire. Les tensions de coude sont de l'ordre de 2V ce qui reste élevé en comparaison de structures GaSb utilisant une jonction tunnel enterrée [15]. On peut voir une augmentation de la résistance série qui passe de 227.8 Ω à 260 Ω, lorsque le diamètre du diaphragme d'oxyde diminue, ce qui va dans le sens d'une augmentation du confinement électrique. Le seuil laser est autour de 15 mA, pour les 3 composants alors qu'il devrait diminuer avec le diamètre. Une des raisons de cette faible variation du seuil peut être le placement dans l'empilement VCSEL de la couche de confinement relativement loin (~400 nm) des puits quantiques, qui conduit à un étalement latéral du courant. Ce fonctionnement à basse température et les courants seuils élevés pour de tels diamètres de diaphragme s'explique par le décalage entre le gain et le mode de microcavité, comme nous l'avons mentionné dans la section **II.1**. Par contre, comme attendu le courant appliqué pour obtenir une puissance maximale ("thermal-roll over"), apparaît avec un courant plus important pour les composants les plus larges.

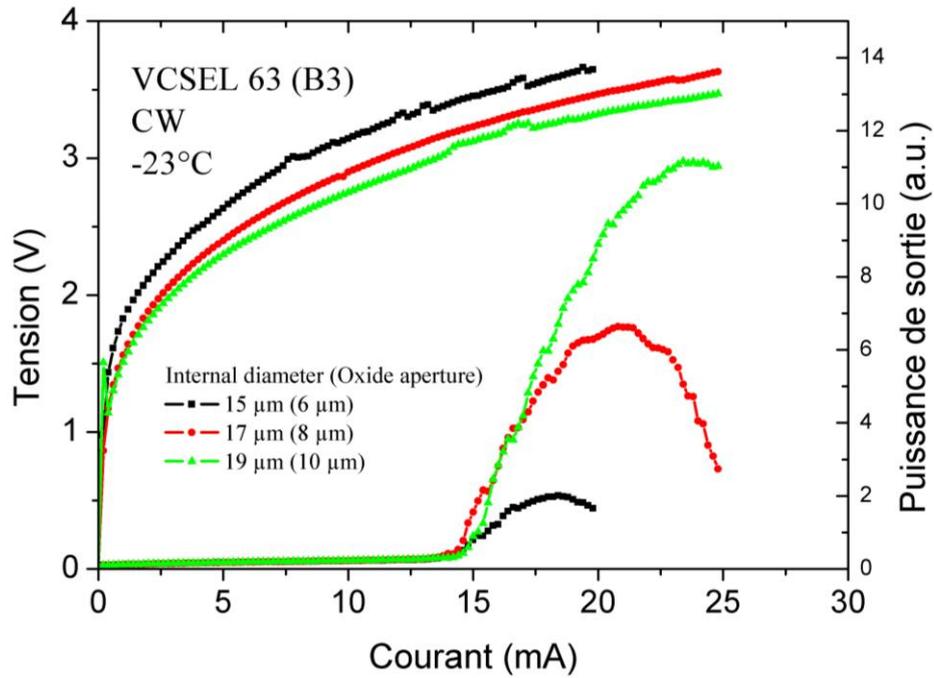


Figure 10: Caractéristiques I-V et P-I à -23°C en régime continu pour des VCSELs de différents diamètres

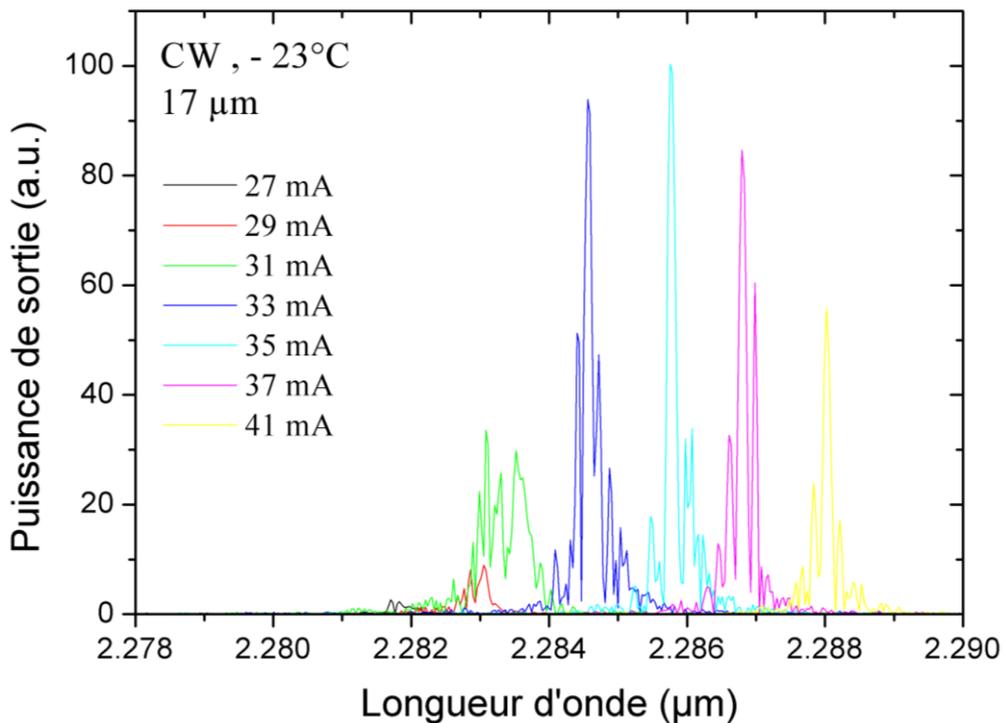


Figure 11: Spectre en fonction du courant du VCSEL à confinement d'oxyde métamorphique de diamètre $17\mu\text{m}$ ($8\mu\text{m}$) à -23°C en régime CW

La **figure 11** montre le spectre d'émission laser du VCSEL avec un diamètre d'oxyde de $17\mu\text{m}$. On peut voir une émission autour de $2.28\mu\text{m}$, ce qui démontre encore une fois la

nécessité de baisser la température pour aligner le gain et le mode de microcavité. En effet le gain qui dépend de l'évolution du gap des matériaux avec la température se déplace à 1 nm/K alors que le mode de microcavité qui dépend de l'évolution de l'indice optique avec la température qui ne varie que de 0.14 nm/K [16]. On peut observer un décalage vers le rouge du pic d'émission lorsque le courant augmente ce qui implique une augmentation de la température interne du composant. C'est ce phénomène d'accordabilité en longueur d'onde [17] qui est intéressant pour l'analyse de gaz.

La **figure 12**, présente l'évolution du seuil ainsi que le rendement en fonction du diamètre du composant en régime continu à -23 °C. De même que précédemment on ne voit pas d'évolution du seuil pour les faibles diamètres, qui commence à augmenter à partir de 12 μm . La pente de la caractéristique puissance-courant est directement liée au rendement quantique. Sur la **figure 13**, on voit une augmentation importante de ce rendement pour des diamètres de diaphragme croissants. D'abord, pour les petits diamètres, cette augmentation est importante, pour atteindre un maximum à partir de 10 μm . Ensuite le rendement est stable ou légèrement décroissant. Cette évolution peut s'expliquer par une mauvaise injection de courant pour les faibles diamètres (courants de fuite), puis un recouvrement optimal entre le profil d'injection et le mode optique guidé entre 12 et 17 μm , et pour les plus grands diamètres une relative inefficacité du confinement latéral.

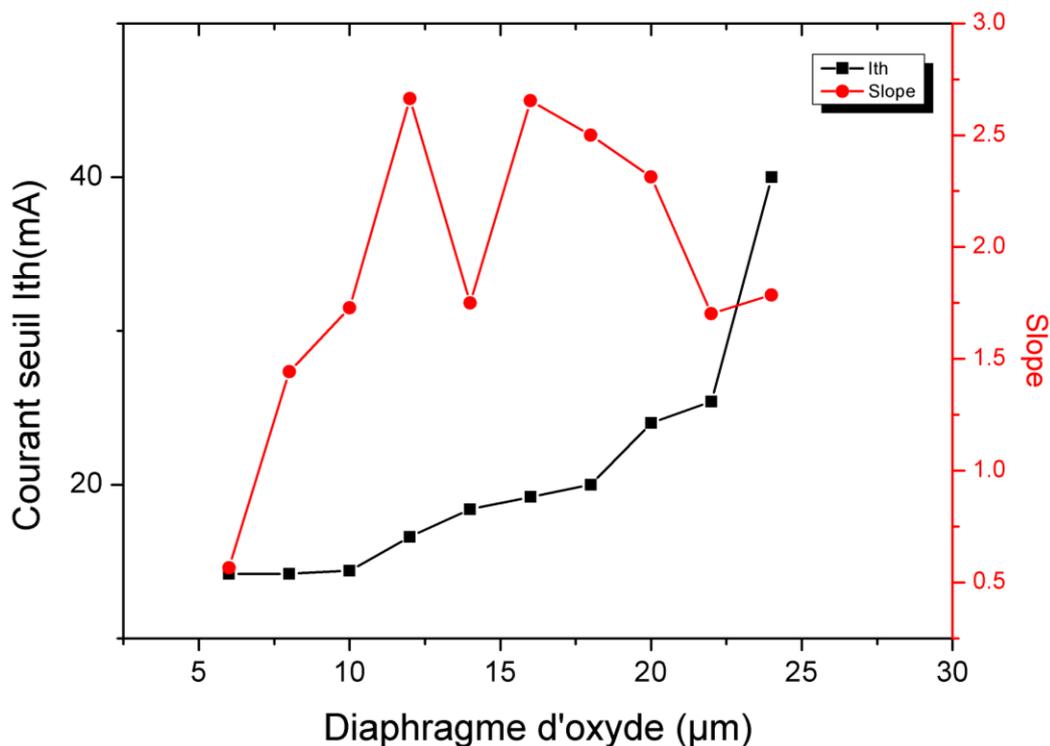


Figure 13: Courant seuil en fonction du diamètre de diaphragme d'oxyde

Bien que nous ayons obtenu un fonctionnement à basse température, ce résultat constitue une première démonstration de confinement par oxyde sur des MIR-VCSELS, ceci en utilisant une méthode originale de croissance métamorphique d'alliages AlGaAs sur substrat GaSb. Cette technologie permet d'allier les avantages de l'oxydation des arséniures qui est un procédé parfaitement maîtrisé avec d'autres filières de matériaux comme ici les antimoniures, ce qui permet une émission dans le moyen-infrarouge.

III. Intégration du miroir à réseau HCG dans un VCSEL-MIR

III.1 Conception du HCG-VCSEL

Précédemment, nous avons vu qu'il était possible de fabriquer un miroir HCG GaAs avec une couche d'oxyde bas indice, ainsi qu'un VCSEL utilisant l'oxydation d'une couche métamorphique pour le confinement électro-optique, tout ceci sur substrat GaSb. En toute logique, nous avons ensuite visé la réalisation d'une structure combinant ces 2 nouvelles approches, toujours dans le but d'une émission dans le MIR. Nous avons ainsi conçu une structure VCSEL à miroir HCG pour une émission à 2.3 μ m. Il intègre le même miroir que celui fabriqué et caractérisé pour l'étude du miroir HCG-AlOx (Chapitre III).

La **figure 14** présente un schéma ainsi qu'une photo MEB de la structure réalisée. La structure commence par 23 paires d'un miroir DBR composé du couple AlAsSb/GaSb, ensuite de 5 puits quantiques, et d'une jonction tunnel GaSb/InAs. Puis vient la partie métamorphique en commençant par 304 nm de GaAs et la couche de 50 nm d'AlAs qui servira pour le confinement latéral. Enfin, la partie pour le HCG proprement dit avec 841 nm de GaAs, suivi de 400nm d'AlAs qui sera complètement oxydé pour former la couche de bas indice. Cette couche est couverte par 962 nm de GaAs qui sera la partie structurée du HCG. Il est à noter que l'épaisseur de l'AlAs diminue lors de l'oxydation, c'est pour cette raison que la couche d'AlOx ne fait que 355 nm sur le schéma de la **figure 1**. La séquence de dopage est N(DBR inférieur) / I (région active) / P+/N+ (jonction tunnel) / N (couches AlGaAs métamorphiques). La photo MEB montre une coupe de la structure après oxydation des couches d'AlAs.

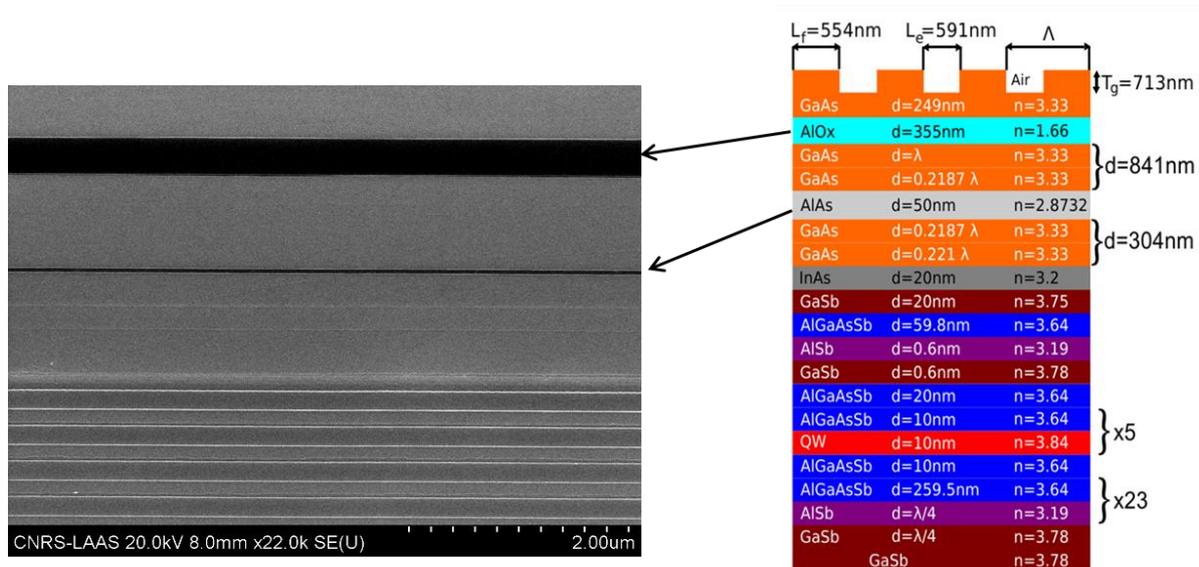


Figure 14: A gauche : image MEB en section du $\frac{1}{2}$ VCSEL avec la partie supérieure en AlAs/GaAs pour le confinement et le miroir HCG. A droite : le schéma du VCSEL complet avec les dimensions requises pour la réalisation d'un VCSEL avec miroir HCG

Après croissance par EJM, on effectue la mesure du spectre de réflectivité. La **figure 15** présente les résultats de cette caractérisation. On peut voir comme attendu la stop-band du miroir centré autour de $2,3 \mu\text{m}$, et la résonance due à l'effet cavité entre le miroir et l'air autour de $2,25 \mu\text{m}$. De plus on peut voir que la simulation du pouvoir réflecteur en prenant en compte des épaisseurs visées se calque bien sur la structure réalisée, ce qui démontre que les épaisseurs visées ont bien été obtenues.

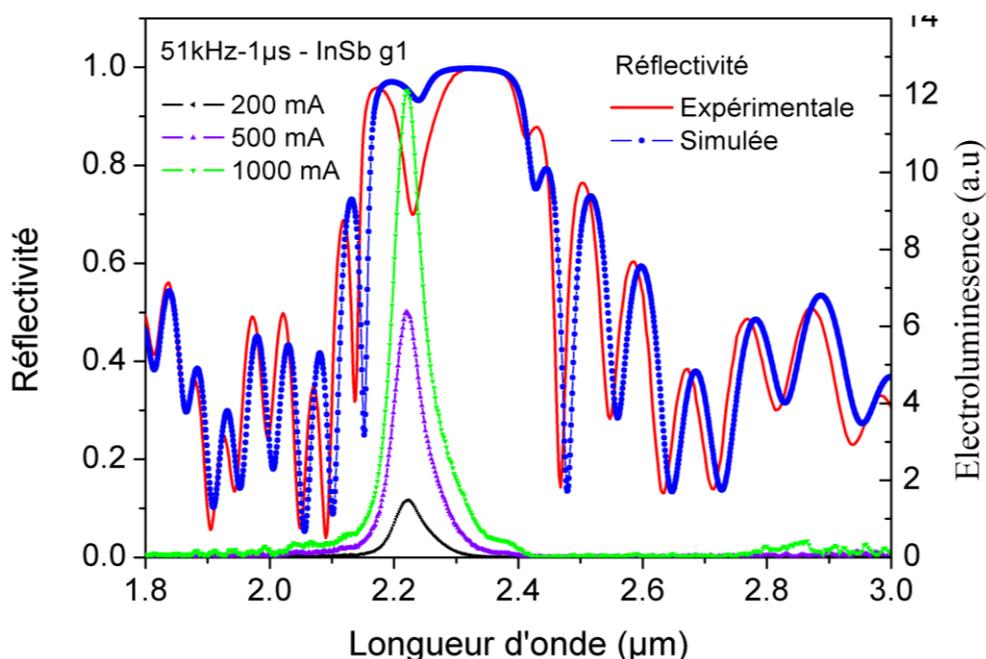


Figure 15 : Spectre de réflectivité et électroluminescence du $\frac{1}{2}$ VCSEL dédié au HCG-VCSEL

Sur la **figure 15**, nous avons aussi reporté le spectre d'électroluminescence de cette structure avant procédé technologique. On voit bien l'émission amplifiée par l'effet de résonance à $2,25 \mu\text{m}$, avec un léger étalement aux plus grandes longueurs d'onde lorsqu'on augmente le courant. L'émission des puits quantiques est bien centrée autour de $2,3 \mu\text{m}$.

III.2 Fabrication du HCG-VCSEL

Pour la réalisation de ces structures VCSEL, nous avons dû concevoir une nouvelle série de masques avec des motifs pour contrôler parfaitement la profondeur d'oxydation. La **figure 16** présente une photo au microscope optique de ces différents motifs qui servent à voir l'évolution de l'oxydation en temps réel. Ces motifs sont des combinaisons de cercles de diamètre qui varie entre 5 et $30 \mu\text{m}$, ou un hélicoïde rendant compte des évolutions en fonction de toutes les orientations cristallographiques. Ces motifs nous permettent d'avoir la profondeur d'oxydation en temps réel, simultanément des deux couches AIAs oxydées : celle pour le confinement latéral et la sous couche du HCG.

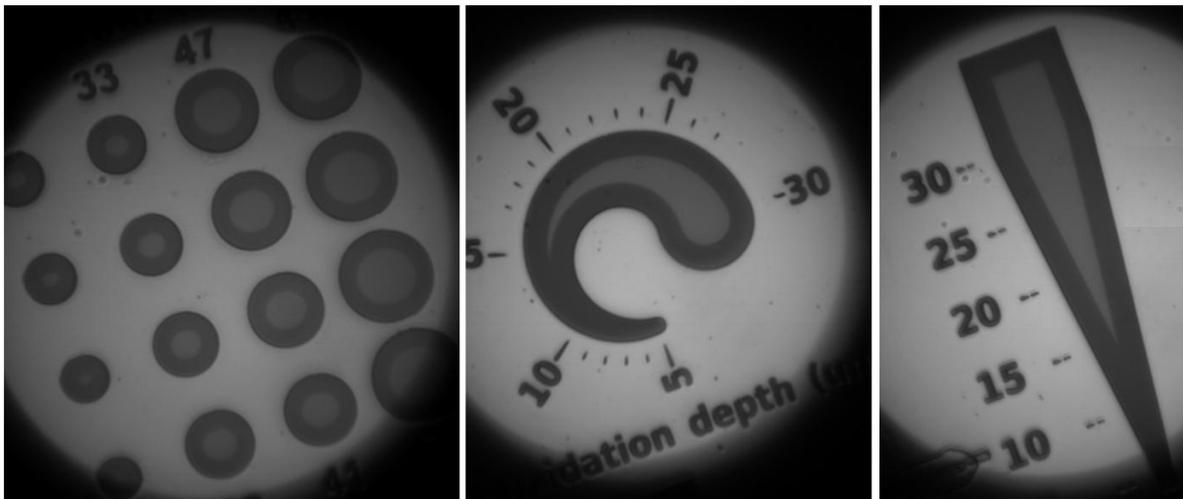


Figure 16 : Différents motifs pour contrôler l'oxydation du VCSEL

La fabrication du HCG-VCSEL passe par plusieurs étapes qui sont décrites par la **Figure 17**. L'étape de la fabrication du miroir HCG est identique à celle évoquée dans le chapitre III. La seule différence est le test de dose de la lithographie électronique. Cette dose d'exposition et l'énergie apportée par le faisceau d'électrons, dépend de la nature de substrat, de l'intervalle entre les pas d'insolation ainsi que des temps et températures utilisées lors du dépôt de résine.

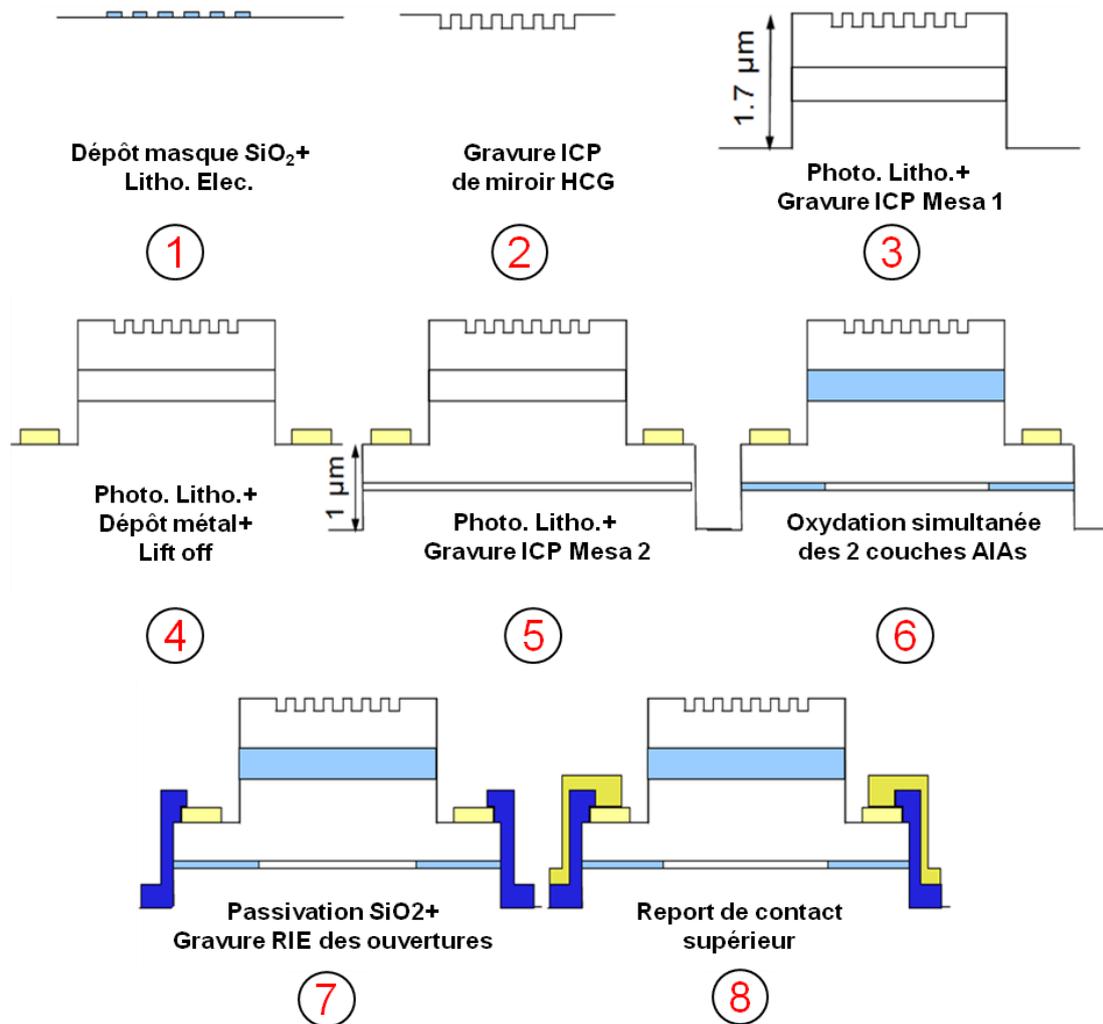


Figure 17: Les étapes de la fabrication du HCG-VCSEL

Une fois que le miroir à réseau gravé (même procédure qu’au chapitre III), on le protège par une résine photosensible afin de graver la première mesa par ICP-RIE chlorée, pour accéder à la couche d’AlAs de la partie miroir HCG (**Figure 17.3**). Ensuite on fait la métallisation face avant ‘TiPtAu’, puis on vient graver avec la même recette la deuxième mesa qui donne accès à la couche d’AlAs de confinement (**Figure 17.5**). Après avoir enlevé la résine, nous procédons à l’oxydation des deux couches d’AlAs en même temps (**Figure 17.6**). Une couche épaisse s’oxyde plus rapidement qu’une couche fine (cf. **chapitre II**). Dans ce cas-là, la première couche d’AlAs qui fait 400nm d’épaisseur sera entièrement oxydée alors que la deuxième couche d’AlAs (50nm) s’oxyde à moitié. On peut voir cet effet sur la photo prise au microscope optique durant l’oxydation (**Figure 18**). L’oxydation se déroule à 400°C, et après 60 min, la couche épaisse d’AlAs est totalement oxydée. Nous continuons jusqu’à ce que le diaphragme d’oxyde pour la couche d’AlAs dédiée au confinement électronique, arrive au même niveau que la première mesa. Au total, l’étape d’oxydation a duré 102 min. Puis un

dépôt par PECVD d'une couche de SiO₂ pour à la fois passiver et pour isoler les composants lors du dépôt du report de contact supérieur. Enfin, un dépôt métallique d'AuGeNiAu est réalisé sur la face arrière du substrat.

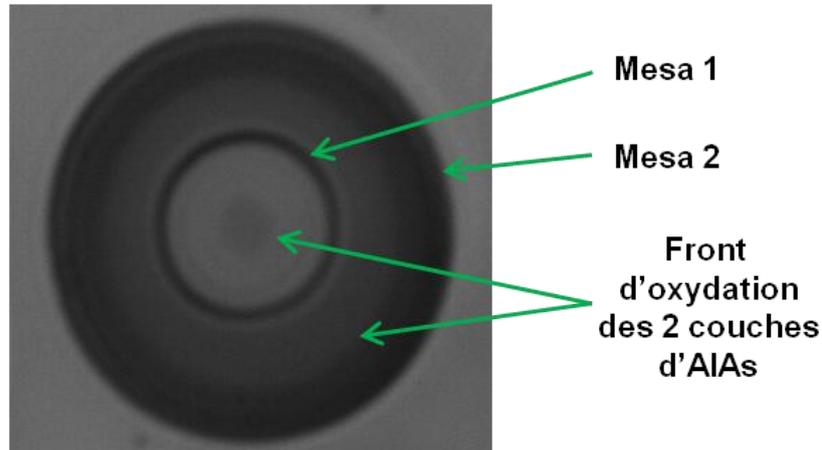


Figure 18 : Image microscope optique de l'oxydation d'une double mesa

La **figure 19** montre des photos MEB du composant final avec toutes les étapes technologiques. Cela nous permet de vérifier les dimensions obtenues après la fabrication, ainsi que la qualité du miroir HCG fabriqué et la propreté de nos composants. Nous avons remarqué que les dimensions obtenues pour nos miroirs HCG étaient très variables selon le positionnement du composant sur l'échantillon (bord ou centre). Il peut être lié au phénomène de non-uniformité de gravure évoqué dans le chapitre III. Et Malgré un test de gravure sur un petit échantillon VCSEL, nous avons aussi remarqué que le miroir à réseau HCG a été gravé trop profondément (800nm au lieu de 713nm).

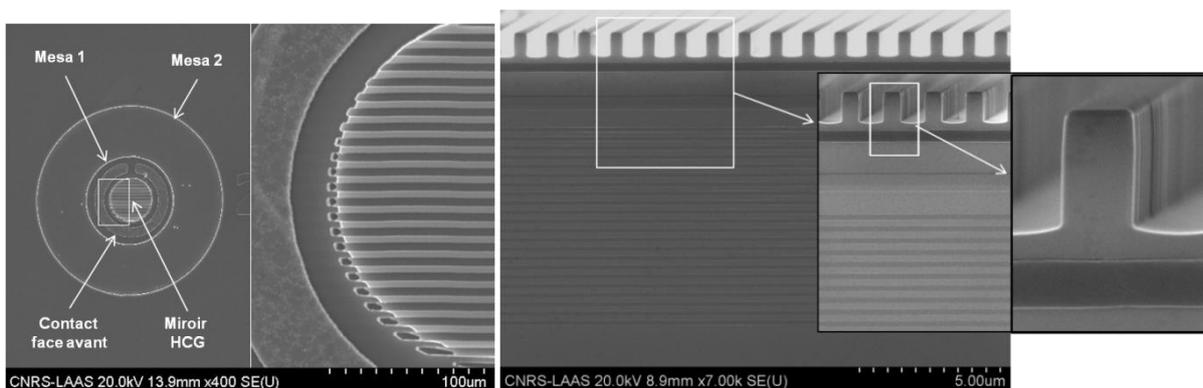


Figure 19: Image MEB en surface (gauche) et en section (droite) du HCG-VCSEL avant la passivation et le report contact

Pour déterminer la valeur exacte de diaphragme d'oxyde nous avons observé une mesa en coupe par faisceau d'ions focalisés ou Focused Ion Beam (FIB) en anglais. La photo FIB de la **figure 20** nous montre bien que l'oxyde pour le confinement électronique pénètre légèrement sous le miroir HCG, ce qui permettra d'obtenir le confinement vertical de la lumière uniquement sous le HCG. La couche épaisse sous le réseau est totalement oxydée, et ne présente pas d'irrégularité.

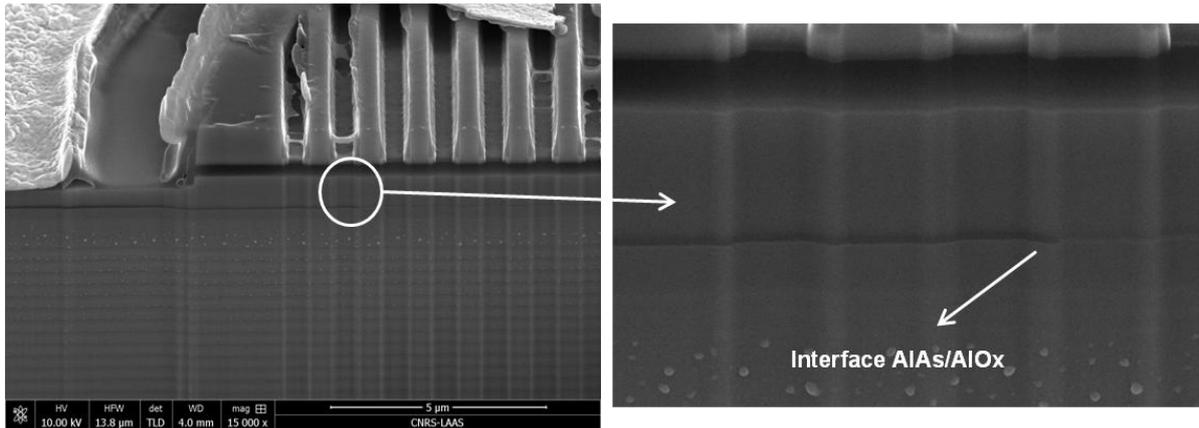


Figure 20: Image FIB en section du HCG-VCSEL

III.3 Caractérisations optiques et électriques du HCG-VCSEL

La fabrication de ce premier composant ayant été terminée à la fin de ce travail de thèse, nous n'avons pas eu le temps de pousser une étude approfondie sur ces composants. La **figure 21** montre quelques caractérisations électriques $V(I)$ et $P(I)$ de composants avec des diaphragmes d'oxyde (20, 12, 3 μm) en régime continu à 18°C. Les tensions de coude sont autour de 2V identiques au VCSEL hybride métamorphique (cf. chapitre II.3) avec une augmentation de la résistance série lorsque le diamètre diminue. La mesure de la puissance optique en fonction du courant ne montre pas de seuil laser. Et grâce aux mesures MEB et AFM des dimensions du miroir à réseaux HCG, nous avons constaté que la profondeur du miroir (T_g) est en dehors des tolérances données par la simulation, cela est dû certainement à la taille de l'échantillon qui est plus grande que la taille de l'échantillon sur lesquelles j'ai fait les tests de gravure. Et les mécanismes de gravure changent avec la taille de l'échantillon. La **figure 22** présente le spectre du composant avec un diaphragme d'oxyde de 20 μm en régime pulsé avec un courant de 20mA et à une température de 18°C. On peut clairement voir une amplification à 2.23 μm , avec le spectre qui s'affine probablement dû à la résonance de cavité entre le miroir DBR semi-conducteur et le HCG. Bien que l'effet laser n'ait pu être obtenu dans ces conditions,

cette finesse du spectre d'émission montre une certaine efficacité du miroir HCG, bien que nous ayons mesuré des paramètres géométriques différents des valeurs visées.

De plus, à la température de 18 °C on peut avoir comme précédemment un alignement non optimum entre le maximum du gain des puits quantiques qui est placé plutôt autour de 2.35 μm et le mode de cavité vers 2.23 μm .

Cette mesure préliminaire montre l'effet microcavité dans cette structure VCSEL, des tests supplémentaires en fonction de la température et sur d'autres composants vont être réalisés afin d'obtenir l'effet laser. De plus il serait intéressant de voir l'évolution de cette électroluminescence amplifiée avec un polariseur pour voir l'effet du HCG.

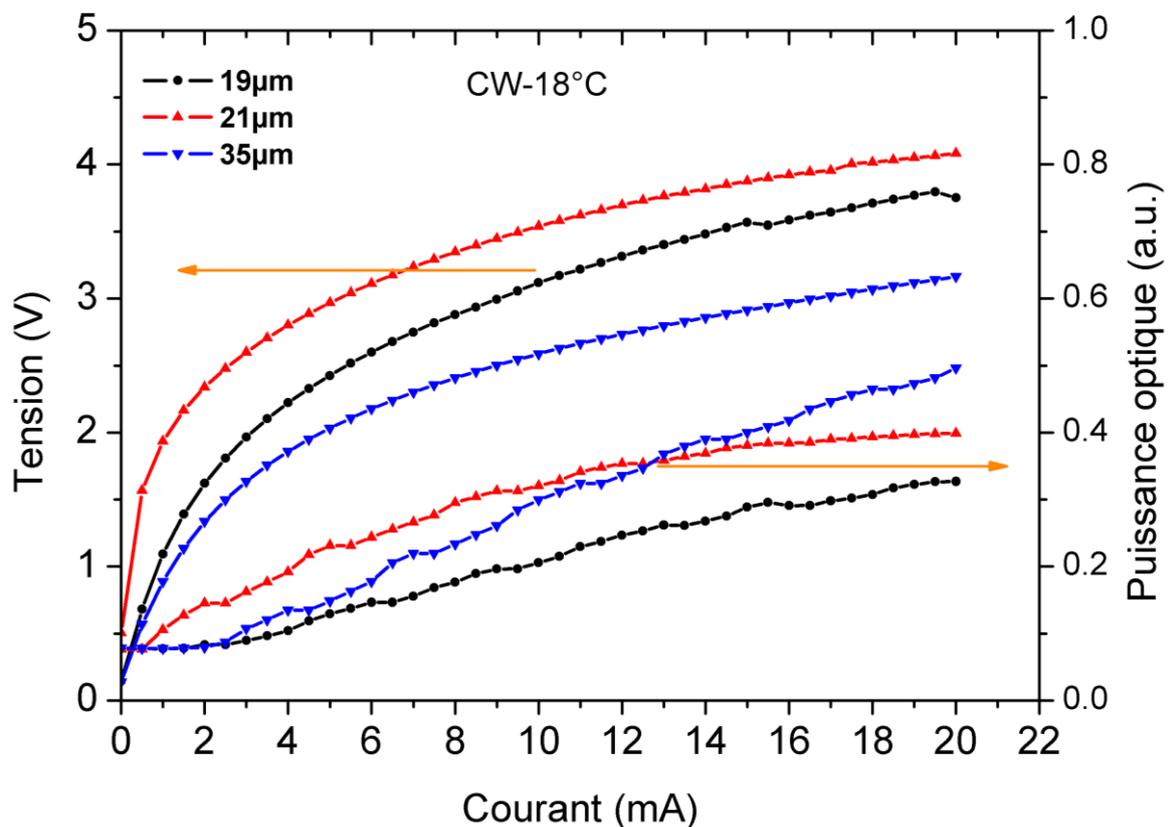


Figure 21 : Caractéristiques I-V et P-I à 18°C en régime continu pour des VCSELs métamorphiques avec miroir HCG sur GaSb de différents diamètres

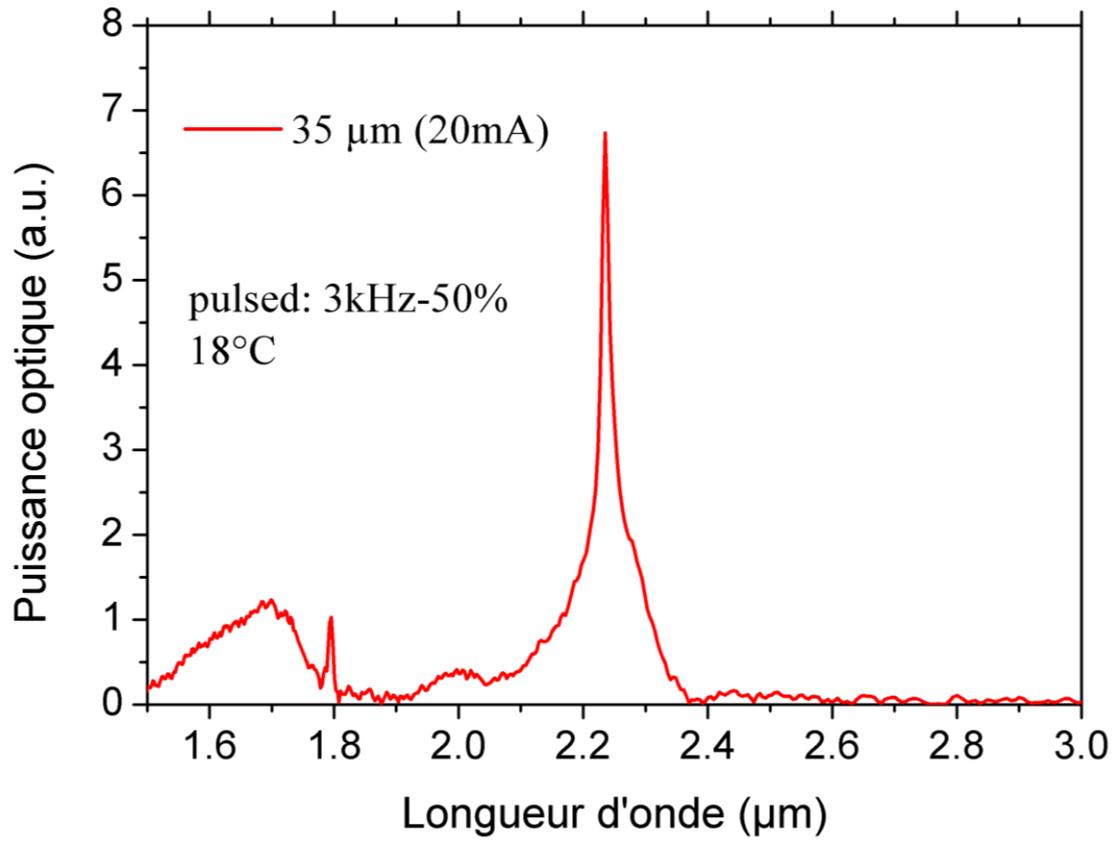


Figure 22 : Spectre électroluminescence du VCSEL métamorphique avec miroir HCG sur GaSb en régime pulsé à 18°C

Conclusion du chapitre IV

Nous avons démontré le confinement électronique en utilisant l'oxydation d'une couche métamorphique AlAs/GaAs, pour la réalisation de VCSELS sur GaSb émettant à $2.3\ \mu\text{m}$. Ce résultat ouvre la possibilité d'utiliser la technologie bien en place d'oxydation thermique sélective des arséniures à fort taux d'aluminium pour les VCSELS GaSb. Bien que l'effet laser n'ait été atteint qu'à faible température ce résultat est une première démonstration pour un VCSEL dans le moyen infrarouge.

D'autre part, nous avons amélioré la qualité des couches diélectriques de a-Si et de SiO₂ par dépôt ICP-CVD à basse température, pour la fabrication d'un miroir de Bragg diélectrique a-Si/SiO₂.

Enfin, nous avons réalisé une structure VCSEL qui prend en compte les améliorations technologiques pour obtenir un confinement électronique efficace et la réalisation d'un miroir HCG. Il s'agit d'une première intégration de ce type de miroir dans un VCSEL pour émission dans la gamme MIR. Nous avons montré que nous maîtrisons les différentes étapes technologiques avec la réalisation d'un composant complet (**Figure 23**). Même si l'effet laser n'a pas été obtenu, nous avons observé un effet de filtrage de l'électroluminescence, ce qui est un résultat encourageant.

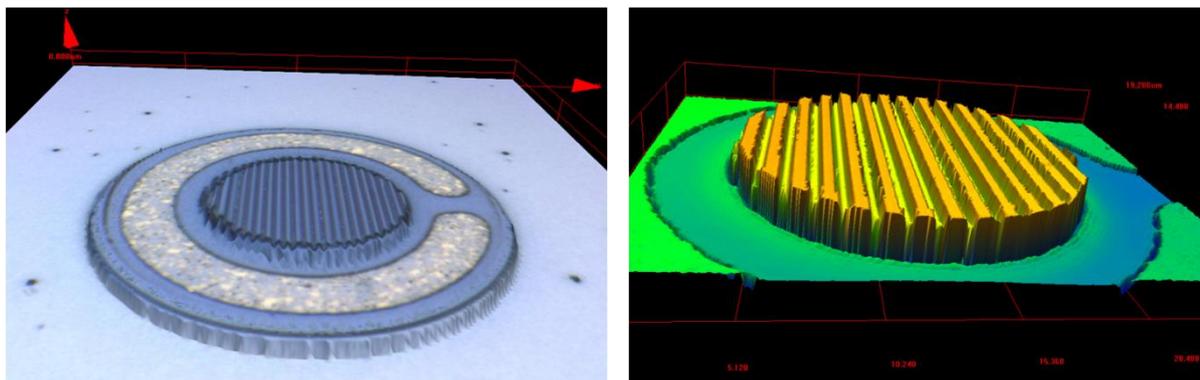


Figure 23 : Images microscope Confocal du HCG-VCSEL

Bibliographie du chapitre IV

- [1] S. J. Schablitsky, L. Zhuang, R. C. Shi, and S. Y. Chou, "Controlling polarization of vertical-cavity surface-emitting lasers using amorphous silicon subwavelength transmission gratings," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 1, pp. 7–9, Jul. 1996.
- [2] Å. Haglund, J. Gustavsson, J. Vukusic, P. Jedrasik, and A. Larsson, "High-power fundamental-mode and polarization stabilized VCSELs using a sub-wavelength surface grating," *Electronics Letters*, vol. 41, no. 14, pp. 37–38, 2005.
- [3] J. M. Ostermann, P. Debernardi, C. Jalics, A. Kroner, M. C. Riedl, and R. Michalzik, "Surface gratings for polarization control of single- and multi-mode oxide-confined vertical-cavity surface-emitting lasers," *Optics Communications*, vol. 246, no. 4–6, pp. 511–519, février 2005.
- [4] M. C. Y. Huang, Y. Zhou, and C. J. Chang-Hasnain, "A surface-emitting laser incorporating a high-index-contrast subwavelength grating," *Nature Photonics*, vol. 1, no. 2, pp. 119–122, 2007.
- [5] S. Boutami, B. B. Bakir, P. Regreny, J. L. Leclercq, and P. Viktorovitch, "Compact 1.55 μm room-temperature optically pumped VCSEL using photonic crystal mirror," *Electronics Letters*, vol. 43, no. 5, pp. 37–38, 2007.
- [6] I.-S. Chung, J. Mork, P. Gilet, and A. Chelnokov, "Subwavelength Grating-Mirror VCSEL With a Thin Oxide Gap," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, no. 2, pp. 105–107, Jan. 2008.
- [7] I.-S. Chung, J. Mork, P. Gilet, and A. Chelnokov, "Broadband subwavelength grating mirror and its application to vertical-cavity surface-emitting laser," in *10th Anniversary International Conference on Transparent Optical Networks, 2008. ICTON 2008*, 2008, vol. 2, pp. 101–104.
- [8] Y. Zhou, M. C. Y. Huang, and C. J. Chang-Hasnain, "Large Fabrication Tolerance for VCSELs Using High-Contrast Grating," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, no. 6, pp. 434–436, Mar. 2008.
- [9] V. Karagodsky, B. Pesala, C. Chase, W. Hofmann, F. Koyama, and C. J. Chang-Hasnain, "Monolithically integrated multi-wavelength VCSEL arrays using high-contrast gratings," *Opt. Express*, vol. 18, no. 2, pp. 694–699, Jan. 2010.
- [10] I.-S. Chung, V. Iakovlev, A. Sirbu, A. Mereuta, A. Caliman, E. Kapon, and J. Mork, "Broadband MEMS-Tunable High-Index-Contrast Subwavelength Grating Long-Wavelength VCSEL," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 46, no. 9, pp. 1245–1253, Sep. 2010.
- [11] A. Shuaib, C. Levallois, J. P. Gauthier, C. Paranthoen, O. Durand, C. Cornet, N. Chevalier, and A. Le Corre, "Sputtered hydrogenated amorphous silicon thin films for distributed Bragg reflectors and long wavelength vertical cavity surface emitting lasers applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 18, pp. 6178–6182, juillet 2011.
- [12] C. Levallois, A. Le Corre, S. Loualiche, O. Dehaese, H. Folliot, C. Paranthoen, F. Thoumyre, and C. Labbe, "Si wafer bonded of a-Si/a-SiNx distributed bragg reflectors for 1.55- μm -wavelength vertical cavity surface emitting lasers," *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 4, pp. 043107.1–043107.5.
- [13] C. Levallois, A. Le Corre, O. Dehaese, H. Folliot, C. Paranthoen, C. Labbé, and S. Loualiche, "Design and Fabrication of GaInAsP/InP VCSEL with Two a-Si/a-SiNx Bragg Reflectors," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 38, no. 4, pp. 281–291, 2006.
- [14] A. Shuaib, C. Levallois, J. P. Gauthier, C. Paranthoen, O. Durand, C. Cornet, N. Chevalier, and A. Le Corre, "Sputtered hydrogenated amorphous silicon thin films for distributed Bragg reflectors and long wavelength vertical cavity surface emitting lasers applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 18, pp. 6178–6182, juillet 2011.

- [15] A. Bachmann, K. Kashani-Shirazi, S. Arafin, and M.-C. Amann, “GaSb-Based VCSEL With Buried Tunnel Junction for Emission Around 2.3 μm ,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 15, no. 3, pp. 933–940, Jun. 2009.
- [16] L. Cerutti, “Etude et mise au point des moyens et procédures d’épitanie par jets moléculaires pour fabriquer des structures VCSEL à base d’antimoniures,” Thèse doctorat, [s.n.], [S.l.], 2004.
- [17] A. Vicet, D. . Yarekha, A. Pérona, Y. Rouillard, S. Gaillard, and A. . Baranov, “Trace gas detection with antimonide-based quantum-well diode lasers,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 58, no. 11, pp. 2405–2412, Sep. 2002.

Conclusion générale

Le travail de cette thèse est décomposé en trois parties principales. La première partie concerne l'oxydation thermique humide latérale des couches d'AlAs et d'AlAsSb pour réaliser dans la structure VCSEL, soit un confinement latéral, soit une couche bas indice mise à profit pour le miroir HCG. La deuxième partie concerne les miroirs à réseau sub-longueur d'onde HCG, conçus et réalisés à base de réseaux gravés dans une couche de GaAs, et intégrant une sous couche à bas indice d'AlOx. Les couches nécessaires à la fabrication de ce miroir HCG ont été épitaxiées par croissance métamorphique à l'IES, sur substrat ou couches GaSb. Enfin la troisième partie synthétise ces deux précédentes études dans le but de réaliser des composants VCSELS émettant dans le moyen infrarouge (autour de $2.3\mu\text{m}$), en étudiant les apports d'un confinement latéral par oxyde, et du remplacement du miroir de Bragg supérieur par un miroir HCG polarisé.

Dans la partie oxydation, et dans le but de trouver des solutions pour le confinement électrique et optique pour les VCSELS dans le moyen infrarouge, nous avons étudié deux approches. La première approche consiste en l'oxydation des couches d'AlAsSb sur substrat GaSb. L'oxydation d'alliages Al(As)Sb sur GaSb a été très peu étudié car elle aboutit à des vitesses d'oxydation très élevées, et des problèmes dû à la faible probabilité d'évaporation et d'évacuation des espèces antimoniures de la couche d'oxyde formée. En plus de la maîtrise de la vitesse d'oxydation, nous avons réussi à résoudre ce problème en appliquant un recuit post-oxydation, favorisant l'évacuation des molécules antimoniures restant dans l'oxyde. Ainsi, nous avons pu observer une amélioration des propriétés résistive des couches d'AlAsSb oxydées, ce qui constitue une avancée importante dans ce domaine. La seconde approche consiste à oxyder des couches d'AlAs métamorphiques sur substrat GaSb. Nous l'avons d'abord utilisé pour réaliser un confinement dans une RCLED à $2.6\mu\text{m}$, puis dans un VCSEL à $2.3\mu\text{m}$. Il s'agit du premier VCSEL avec un confinement par oxyde à cette longueur d'onde. La deuxième partie a consisté à fabriquer un miroir à réseau HCG, pour l'intégrer dans le VCSEL. Une étude précise des tolérances autorisées sur les dimensions de la structure a permis d'améliorer la robustesse des miroirs et faciliter ainsi leur fabrication. Après plusieurs séries de tests sur lesquels nous avons joué sur les conditions de gravure, nous avons fabriqué un premier miroir en structurant seulement du GaAs. Les résultats de réflectivité en fonction de la polarisation ont montré un bon accord entre la simulation et la mesure, ce qui démontre notre maîtrise des étapes technologiques. Et afin d'élargir la stop-band nous avons fabriqué un

deuxième miroir HCG, mais cette fois-ci avec une sous-couche à bas indice d'AlOx, en venant oxyder une couche d'AlAs.

Enfin, nous avons intégré ce miroir dans un VCSEL, en mettant aux points toutes les étapes de fabrication du VCSEL, en combinant les technologies sub-microniques et microniques pour ce composant. Les premières mesures en régime continu à 18°C, n'ont pour l'instant pas montré d'effet laser, néanmoins des spectres d'électroluminescence avec une amplification et un filtrage de la lumière à 2.3 μm , démontre qu'un effet de résonance est obtenu avec l'utilisation du miroir HCG.

Les perspectives de ce travail de thèse visent d'abord à l'amélioration des performances du VCSEL à HCG et à l'extension vers des longueurs d'onde d'émission plus grandes (par exemple 2.6 μm). Les briques technologiques mises en place durant cette thèse doivent permettre ce type de démonstration à court terme. En particulier, il serait très intéressant de vérifier la tenue en polarisation et le comportement modal, afin de valider les apports du miroir HCG.

D'autre part nous avons développé le dépôt par ICP-CVD de couches diélectriques a-Si et SiO_x, et parallèlement Supélec a pu montrer les performances atteignables avec un miroir HCG diélectrique SiO_x/a-Si. C'est une approche alternative assez facile à mettre en œuvre dans le cas des VCSELs MIR mais également pour d'autres gammes spectrales, par exemple vers le proche infrarouge.

Concernant la fabrication de réseaux sub-longueur d'onde, nous avons évalué plusieurs approches de nanolithographie, dont la lithographie par projection à vocation industrielle. Dans ce même but de technologie de lithographie sub-micronique, nous avons au LAAS débuté très récemment une étude en utilisant la nanoimpression comme technique lithographique pour nos réseaux sub-microniques. Cette technique très flexible s'avèrerait très adaptée à la technologie de fabrication des VCSELs, quel que soit leur gamme d'émission. Enfin, les propriétés optiques accessibles avec ces réseaux diffractant sont très larges, et permettraient d'accéder à des propriétés de faisceau particulières du VCSEL. À titre d'exemples, on peut citer les travaux sur les lentilles planes, ou plus généralement en travaillant sur la structuration spatiale de la réponse phase du système optique¹.

¹ N. Yu, P. Genevet, M. A. Kats, F. Aieta, J.-P. Tetienne, F. Capasso, and Z. Gaburro, "Light Propagation with Phase Discontinuities: Generalized Laws of Reflection and Refraction," *Science*, vol. 334, no. 6054, pp. 333–337, Oct. 2011.

Nouvelles approches technologiques pour la fabrication de Lasers à émission verticale dans le moyen infrarouge

RESUME

Le moyen infrarouge (MIR), c'est-à-dire la gamme 2-5 μm du spectre électromagnétique, présente à la fois des zones de transparence de l'atmosphère et des raies d'absorption très intenses des gaz polluants. Le MIR est donc idéal pour développer des applications telles que l'analyse des gaz polluants, les applications médicales ou de sécurité défense. Le but de la thèse est de développer une méthode de confinement latéral, et un miroir à base d'un réseau de diffraction sub-longueur d'onde à fort contraste d'indice, afin de les intégrer dans un laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL) à base d'antimoniure, pour une émission dans le MIR. Le travail se décompose en trois parties : La première partie concerne l'oxydation thermique humide latérale des couches d'AlAs et d'AlAsSb. La deuxième partie concerne les miroirs à réseau sub-longueur d'onde, conçus et réalisés à base de réseaux gravés dans une couche de GaAs, et intégrant une sous couche bas indice d'AlOx, obtenue à partir d'AlAs. La dernière partie synthétise ces deux précédentes études afin de les intégrer dans un VCSEL émettant aux alentours de 2.3 μm .

Mots clés : MIR, Laser à cavité verticale émettant par la surface, Oxydation thermique humide latérale, Réseau de diffraction sub-longueur d'onde à forte contraste d'indice.

New technological approaches for the fabrication of vertically emitting lasers in the mid-infrared

ABSTRACT

Mid-infrared (MIR), that means the range 2-5 microns of the electromagnetic spectrum has both areas of transparency of the atmosphere and intense absorption lines of gaseous pollutants. The MIR is ideal for developing applications such as analysis of pollutant gases, medical applications or security defense. The purpose of the thesis is to develop a method of lateral confinement, and a mirror based on a sub-wavelength grating high index contrast to incorporate them into a vertical cavity surface emitting laser (VCSEL) antimonide based, for transmission in the MIR. The work is divided into three parts: The first part concerns the wet thermal oxidation of AlAs layers side and AlAsSb. The second part concerns the sub-wavelength grating mirror, designed and constructed based in a GaAs layer, and incorporating AlOx as a low index layer, obtained from AlAs. The last part summarizes these two previous studies to integrate them into a VCSEL emitting around 2.3 μm .

Keywords: MIR, vertical cavity surface emitting laser, wet thermal oxidation, sub-wavelength grating mirror, high index contrast grating.