



HAL
open science

TECHNOLOGIES POUR SOURCES LASER A SEMICONDUCTEURS III-V

Sophie Bouchoule

► **To cite this version:**

Sophie Bouchoule. TECHNOLOGIES POUR SOURCES LASER A SEMICONDUCTEURS III-V. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université ParisSud XI, 2018. tel-01969246

HAL Id: tel-01969246

<https://theses.hal.science/tel-01969246>

Submitted on 3 Jan 2019

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.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Optoélectronique, Photonique, Micro-nanotechnologies

TECHNOLOGIES POUR SOURCES LASER A SEMICONDUCTEURS III-V

Sophie BOUCHOULE

Date soutenance : 14 Septembre 2018 devant le jury

Rapporteurs

Chantal FONTAINE
Agnès GRANIER
Alain LE CORRE

Directrice de recherche
Directrice de recherche
Professeur

LAAS (Toulouse)
IMN (Nantes)
FOTON – INSA (Rennes)

Examineurs

Abdallah OUGAZZADEN
Roland TESSIER
Jean-Louis OUDAR

Professeur
Directeur de recherche
Directeur de recherche

UMI-GeorgiaTech (Metz)
IES (Montpellier)
C2N (Marcoussis)

*« Un expert, est celui ayant fait toutes les erreurs possibles dans un domaine particulier ».
attribué à Niels Bohr.*

*« Chacun doit pouvoir cultiver son jardin ».
d'après Voltaire.*

*« Qui ne travaille pas, ne fait pas de dégâts ».
proverbe Techno.*

Sommaire

| | |
|---|----------------|
| PREAMBULE | - 3 - |
| I. ACTIVITES DE RECHERCHE | - 7 - |
| I.1. Introduction | - 7 - |
| I.2. Diodes laser à émission par la surface : V(E)CSELS à 1.5µm sur InP | - 11 - |
| I.2.1. VECSELS à 1.5 µm pompés électriquement – limites thermiques | - 14 - |
| I.2.1.1. Contexte du projet européen IST-TUNVIC (2001-2003)..... | - 14 - |
| I.2.1.2. Vers un micro-VECSEL accordable en longueur d'onde : FECSEL..... | - 15 - |
| I.2.1.3. Limites thermiques de la puce VECSEL sur substrat InP | - 16 - |
| I.2.2. VECSELS à 1.5 µm optimisés thermiquement..... | - 25 - |
| I.2.2.1. Gestion thermique dans les VECSELS pompés optiquement (OP-VECSEL) | - 25 - |
| I.2.2.2. OP-VECSELS à 1.5 µm optimisés thermiquement - Modélisation..... | - 26 - |
| I.2.2.3. Conception et Fabrication..... | - 34 - |
| I.2.2.4. Résultats laser..... | - 42 - |
| I.2.2.5. Conclusions sur les VECSELS à 1.5 µm optimisés thermiquement..... | - 48 - |
| I.2.3. VECSELS à 1.5 µm en régime de blocage de modes pour la génération d'impulsions courtes..... | - 49 - |
| I.2.3.1. Contexte | - 49 - |
| I.2.3.2. Premiers résultats à 1.5 µm en régime de blocage de modes | - 51 - |
| I.2.3.3. Résultats obtenus avec des SESAMs à GDD variable | - 55 - |
| I.2.3.4. Conclusions sur le régime de blocage de modes à 1.5µm | - 62 - |
| I.2.4. VECSELS à 1.5 µm en régime continu..... | - 63 - |
| I.2.4.1. VECSELS à 1.5 µm à faible bruit pour liens opto-RF | - 63 - |
| I.2.4.2. VECSELS à 1.5µm bi-fréquence pour capteurs sur fibre..... | - 66 - |
| I.2.4.3. Conclusions sur les VECSELS mono-/bi-fréquence..... | - 77 - |
| I.2.5. Perspectives pour les VECSELS à 1.5 µm | - 78 - |
| I.2.5.1. Stabilité de la différence de fréquence..... | - 78 - |
| I.2.5.2. Accordabilité de la différence de fréquence..... | - 79 - |
| ANNEXE 1..... | - 85 - |
| REFERENCES..... | - 89 - |
| I.3. Gravure par plasma réactif de l'InP | - 101 - |
| I.3.1. Petit historique | - 102 - |
| I.3.1.1. Plasma capacitif méthane-hydrogène..... | - 102 - |
| I.3.1.2. Plasma haute densité basse pression à base de gaz chlorés | - 107 - |
| I.3.2. Gravure anisotrope par plasma à couplage inductif ICP | - 110 - |
| I.3.2.1. Contrôle de la température de l'échantillon..... | - 110 - |
| I.3.2.2. Effet de la nature du porte-échantillon..... | - 113 - |
| I.3.2.3. Passivation des flancs de gravure en chimie Cl ₂ -H ₂ | - 114 - |
| I.3.2.4. Passivation des flancs en chimie HBr..... | - 121 - |
| I.3.2.5. Effet de l'ajout intentionnel d'oxygène..... | - 122 - |
| I.3.2.6. Gravure anisotrope avec ajout intentionnel de silicium..... | - 123 - |
| I.3.2.7. Transfert sur un réacteur 300 mm (LTM)..... | - 126 - |
| I.3.3. Analyse du plasma de gravure Cl ₂ -H ₂ | - 130 - |
| I.3.3.1. Méthodes expérimentales | - 130 - |
| I.3.3.2. Evolution de la concentration en radicaux réactifs Cl et H en chimie Cl ₂ -H ₂ | - 144 - |
| I.3.3.3. Mesure du taux de pertes des radicaux Cl, et H..... | - 148 - |
| I.3.3.4. Modèle cinétique simple du plasma de gravure Cl ₂ -H ₂ | - 158 - |
| I.3.4. Stoechiométrie de la surface gravée en chimie chlorée | - 168 - |
| I.3.4.1. Résultats antérieurs/contexte..... | - 168 - |
| I.3.4.2. Analyse de surface quasi in-situ par XPS..... | - 168 - |
| I.3.4.3. Etude de la stoechiométrie de la surface gravée par analyse XPS ex-situ | - 174 - |

| | |
|--|----------------|
| 1.3.4.4. Analyse sélective des flancs et du fond de gravure par XPS ex-situ | - 178 - |
| I.3.5. Autres mécanismes de passivation et Perspectives..... | - 185 - |
| 1.3.5.1. Passivation en chimie Cl_2-N_2 ?..... | - 185 - |
| 1.3.5.2. Effet du carbone ? | - 186 - |
| 1.3.5.3. Effet de la rugosité de gravure sur les pertes optiques ?..... | - 187 - |
| ANNEXE 1..... | - 191 - |
| ANNEXE 2..... | - 195 - |
| REFERENCES..... | - 201 - |
| II. PROJET DE RECHERCHE..... | - 211 - |
| II.1. Contexte..... | - 211 - |
| II.2. Emetteurs en microcavité à base de matériau grand-gap : 1ers résultats | - 213 - |
| II.2.1. Introduction | - 213 - |
| II.2.2. Microcavité « tout-hybride » à DBRs diélectriques | - 215 - |
| II.2.2.1. DBR à haute réflectivité dans l'ultra-violet..... | - 215 - |
| II.2.2.2. Laser à Polaritons à $T=300K$ | - 217 - |
| II.2.2. Microcavité « semi-hybride » sur substrat silicium | - 219 - |
| II.3. Sources laser à polaritons : vers le pompage électrique | - 219 - |
| II.3.1. Motivations | - 219 - |
| II.3.2. Microcavité verticale injectée électriquement..... | - 220 - |
| II.3.2. Laser en onde guidée injecté électriquement | - 222 - |
| II.4. Emetteurs « conventionnels » à émission par la surface dans l'ultra-violet..... | - 226 - |
| II.4.1. Motivations | - 226 - |
| II.4.2. Enjeux technologiques et Matériaux | - 227 - |
| REFERENCES..... | - 234 - |
| III. CONCLUSION GENERALE | - 239 - |
| IV. CV RESUME..... | - 241 - |
| V. RESPONSABILITES COLLECTIVES – ANIMATION..... | - 243 - |
| VI. ENCADREMENT DOCTORANTS ET POST-DOCTORANTS | - 244 - |
| VII. ENSEIGNEMENT | - 245 - |
| VIII. LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS..... | - 246 - |

Préambule

Après ma thèse de doctorat sur les lasers à semi-conducteurs, j'ai choisi de rejoindre France Telecom comme ingénieure en recherche et développement au sein du centre d'études des télécommunications (CNET), laboratoires de Bagnex. J'y ai bénéficié d'un environnement de travail exceptionnel tant au plan des moyens, que de l'expérience et du savoir-faire des collègues qui m'ont entourée. Je remercie particulièrement Christophe Kazmierski qui m'a accueillie dans son équipe et qui m'a fait largement bénéficier de son expertise dans la conception et la fabrication des diodes laser. Mon intérêt pour les micro-nanotechnologies remonte certainement à cette période.

Au cours de mon travail au CNET-Bagnex, j'ai également bénéficié des échanges privilégiés avec les épitaxieurs, et j'ai compris l'importance de la qualité des matériaux dans les performances des composants actifs que je pouvais réaliser. Je remercie en premier lieu Abdallah Ouggazzaden, mais aussi Yvan Raffle, Hervé Sik, Francois Alexandre, puis plus tard Jean Decobert au sein du groupement OPTO+.

Les laboratoires de Bagnex ont très rapidement déménagé au sein d'Alcatel en devenant le Groupement d'Intérêt Economique OPTO+. Cette période a été pour moi l'occasion d'une réflexion sur le travail que je souhaitais poursuivre en recherche et développement, à la frontière de la recherche. En 2001, j'ai choisi de démissionner de France Telecom, avec l'opportunité de rejoindre le CNRS comme chargée de recherche, au sein du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) récemment créé sur la base de l'ancien laboratoire L2M. J'ai été rattachée au groupe « PHOTEL » et je remercie Jean-Louis Oudar mais aussi Aderrahim Ramdane de m'y avoir accueillie sur les thématiques des diodes laser. Là encore la collaboration avec les épitaxieurs a été fondamentale, et le démarrage de mes travaux au CNRS doit beaucoup à Isabelle Sagnes, et à Jean-Christophe Harmand. J'ai aussi eu la chance de pouvoir continuer à collaborer avec Jean Decobert et Jean-Louis Gentner à Alcatel/3-5 Lab.

Mon « penchant » pour la technologie m'a conduit à m'investir davantage dans les procédés salle blanche, particulièrement dans la période 2003-2007 où j'ai rejoint la cellule d'animation du service de technologie du laboratoire. A cette époque j'ai centré mes activités de recherche sur les composants de type VECSELS à 1.5µm, ce qui m'a entraîné ensuite vers les émetteurs en micro-cavités à base d'autres matériaux pour l'émission à d'autres longueurs d'ondes. Tout en poursuivant mes études sur les VECSELS, notamment les VECSELS impulsionsnels avec Jean-Louis Oudar, j'ai démarré des collaborations fructueuses avec plusieurs autres laboratoires, en particulier avec Emmanuelle Deleporte sur les micro-cavités organiques, et avec le CRHEA, l'Institut Pascal, et le L2C sur les micro-cavités à base de matériaux semiconducteurs à grand gap. La collaboration importante avec Fabrice Semond, Jesus Zuniga-Perez (CRHEA), Joel Leymarie, Francois Reveret (IP), et Thierry Guillet (L2C) s'est déroulée sur plus de dix ans, et forme aujourd'hui le socle d'une partie de mon projet de recherche. Ces premiers travaux m'ont amenée plus récemment à me rapprocher de l'équipe d'Abdallah Ouggazzaden à l'UMI GeorgiaTech-Metz dans le but de développer des diodes en semiconducteurs nitrures à émission par la surface.

Avec mon implication en technologie à partir de 2006-2007, j'ai démarré des études et recherches spécifiques, en amont de la fabrication des dispositifs, pour aboutir à une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des technologies-clés du développement des composants. Cet approfondissement de la physique des procédés avait pour premier but de dépasser certaines limites

technologiques, mais a aussi révélé une physique riche dans le domaine de la physique des plasmas réactifs et de la science des matériaux. J'ai initié des collaborations fructueuses avec des laboratoires de physique et chimie des plasmas, et je voudrais particulièrement remercier ici Pascal Chabert du LPP, Christophe Cardinaud à l'IMN, mais également des collègues du LTM notamment Laurent Vallier, puis Thierry Chevolleau et Camille Petit-Etienne, pour m'avoir accueilli à Grenoble et m'avoir permis de travailler sur leurs outils expérimentaux uniques. Ma connaissance de la gravure plasma du système de matériaux « InP » doit beaucoup à ces collaborations. Je remercie chaleureusement Gilles Patriarche au C2N, grand expert des technologies de caractérisation des matériaux par microscopie et spectroscopies électroniques, pour son aide très précieuse dans l'analyse des matériaux et procédés.

Mes études et travaux n'auraient pas été possibles sans l'environnement salle blanche - exceptionnel pour un laboratoire académique - dont j'ai bénéficié au LPN puis au C2N. J'ai disposé d'équipements à l'état de l'art grâce au programme « RTB » et à l'action du réseau RENATECH. Mais j'ai surtout eu la chance de pouvoir compter sur la grande compétence, l'expertise, et la motivation des ingénieurs et techniciens responsables de la salle blanche du laboratoire. Je ne pourrai pas les citer tous, mais je veux remercier particulièrement Xavier Lafosse et Stéphane Guillet pour leur soutien et leur compétence dans les domaines du dépôt de multi-couches pour l'optique, et de la gravure plasma.

Finalement je souhaite remercier tous les doctorants et post-doctorants, essentiels dans la mise en œuvre des projets et le partage des idées, et sans qui je n'aurai pas obtenu tous ces résultats. Adel Bousseskou, Moustafa El Kurdi, Jean-Philippe Turrenc, Aghiad Khadour, Zhuang Zhao, Léa Chaccour dans le domaine des VECSELS à 1.5 μ m ; Lina Gatilova, Garrett Curley, Romain Chanson dans le domaine de la gravure par plasma ; mais aussi Zheng HAN, Feng LI, Xin LI pour le développement des microcavités organiques et semiconducteurs grand gap...

Les difficultés sont aussi toujours plus faciles à résoudre avec des collègues sympathiques et de grande compétence : particulièrement merci à mes collègues du groupe PHODEV Guy, Stéphane, Andrea, puis du groupe ODIN, Adel, Jean-Michel, Raffaele, Maria, Francois. Merci aussi à Fabrice, Rémy, Alejandro pour d'autres chemins technologiques défrichés ensemble. Merci à Jacqueline pour l'introduction aux polaritons. Merci à Aristide pour son humour inénarrable.. et merci aux Laurent pour leurs nombreux coups de main.

A l'heure -enfin !- de rédiger ce mémoire d'habilitation, je me suis interrogée sur la forme que devait prendre le chapitre consacré à mes travaux de recherche. J'ai décidé de présenter uniquement les études sur les VECSELS à 1.5 μ m et sur la gravure du matériau InP par plasma réactif. J'ai tâché de mettre en perspective les résultats obtenus au regard des progrès effectués ultérieurement dans ces domaines. Mais je me suis aussi engagée dans une rédaction détaillée des travaux, pouvant rester utile au-delà de ma soutenance HDR, en particulier pour les étudiants, doctorants ou post-doctorants qui j'espère continueront à faire avancer ces deux domaines.

Je remercie très vivement Chantal Fontaine, Agnes Granier, et Alain Le Corre d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire. Enfin tous mes remerciements vont à Roland Tessier et Jean-Louis Oudar pour avoir accepté d'examiner mes travaux et à Abdallah Ougazzaden pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

I. Activités de recherche

I.1. Introduction

A l'issue de ma thèse de doctorat, j'ai été recrutée au CNET, Laboratoire de Bagneux, dans le département « Sources à Semi-Conducteurs », pour concevoir et fabriquer en salle blanche des diodes laser rapides émettant à 1.5 μm pour les transmissions optiques haut-débit. J'ai poursuivi ce travail au sein du GIE OPTO+, créé juste après (en 1998) entre France Telecom R&D et Alcatel. En 1998/1999 j'ai donc participé au déménagement des laboratoires et de la salle blanche du CNET vers le site Alcatel de Marcoussis où j'ai travaillé jusqu'en Décembre 2000.

J'ai été recrutée comme CR1 au CNRS-LPN en Janvier 2001 (concours CNRS printemps 2000), et je suis revenue sur le site de Bagneux, dans le groupe Composants Photoniques pour les Télécommunications, « PHOTEL ». Mon projet de recherche portait sur de nouveaux types de laser pour les télécommunications optiques : les lasers « VCSELS » (*vertical-cavity-surface-emitting lasers*) à 1.3/1.5 μm sur InP et GaAs/InGaAsN (en collaboration avec J.-L.Oudar, J.-C. Harmand), et l'hétérointégration de lasers en GaAs sur Si (en collaboration avec I. Sagnes). Peu après mon arrivée au LPN a eu lieu le déménagement du laboratoire et de sa salle blanche (fin 2001 et en 2002) sur le site de Marcoussis. Mon expérience m'a conduite à m'impliquer dans la mise en route de la nouvelle salle blanche, notamment pour l'acquisition de nouveaux équipements pour la micro-fabrication des diodes laser, et pour la mise en place de bancs de caractérisation dédiés aux technologies laser. En 2003, j'ai été nommée à la cellule d'animation du service de technologie du LPN, et ce jusque fin 2007. Cette mission m'a conduite à m'investir davantage dans des projets de recherche en micro-nanotechnologie. Ainsi, à partir de ~2006, j'ai initié des études plus approfondies sur la gravure par plasma haute densité (ICP) de l'InP. En parallèle, j'ai centré mon activité de recherche « composants » sur les V(E)CSELS à 1.5 μm . **Ce sont ces deux axes de recherche que j'ai choisi de présenter dans mon mémoire HDR.**

En 2016, le LPN et l'IEF sont devenus le C2N. J'y poursuis actuellement mes activités de recherche au sein du Département « PHOTONIQUE », dans un nouveau groupe sur les composants optiques créé en Janvier 2018 avec les équipes du groupe « PHODEV » du LPN (ex-PHOTEL) et des équipes de l'IEF. Mais les activités exposées dans ce mémoire ont été menées principalement au LPN.

Une spécificité du laboratoire LPN/C2N est de développer des recherches s'appuyant sur une importante infrastructure salle blanche. De plus le LPN (come l'IEF) a bénéficié dans la période 2003-2013 du programme national 'RTB' et est devenu une grande centrale de technologie du réseau national RENATECH. A ce titre les moyens du laboratoire devaient être ouverts à la communauté de recherche académique nationale, et cela a eu une influence sur l'orientation de mes activités de recherche.

Ainsi, mon travail de recherche au LPN ces dix dernières années s'est articulé autour de 3 axes :

1°) Mon activité au sein du groupe PHOTEL (/PHODEV) sur les sources laser à semiconducteurs, principalement les VECSELS à émission par la surface à 1.5 μm . Dans la suite

naturelle des VECSELS, j'ai démarré des collaborations pour le développement d'émetteurs en microcavité à d'autres longueurs d'ondes, et depuis peu je m'oriente vers le développement de sources V(E)CSELS dans l'ultra-violet.

2°) Ma contribution au développement technologique de procédés et de filières, afin de maintenir les technologies du LPN à l'état de l'art. Mon activité s'est concentrée principalement sur la gravure ICP. Au-delà du développement de « procédé », il s'agit de comprendre et de maîtriser les mécanismes physico-chimiques mis en œuvre.

3°) Ma contribution à l'accueil de projets portés par des laboratoires extérieurs, nécessitant des développements technologiques spécifiques (projets dits « exogènes » dans le jargon du RTB). Dans ce type de projet, je conçois et développe les dispositifs d'étude, et rétroagis sur les résultats obtenus avec les partenaires (les études optiques avancées étant effectuées par ces derniers). Compte-tenu de mes autres activités, les collaborations établies sur le long-terme concernent principalement des émetteurs optiques en micro-cavité. Mais j'ai pris aussi en charge quelques projets « exogènes » plus éloignés de mes thèmes de recherche.

Pour faire un bilan sur les 7 dernières années, j'ai consacré à peu près un tiers de mon temps à chacun de ces axes. **Notons que ces axes ne sont pas indépendants :**

- J'ai été amenée à m'investir davantage en technologie dans la gravure plasma et les couches minces optiques car ce sont deux techniques fondamentales pour le développement des dispositifs optiques III-V étudiés dans le groupe PHODEV, que ce soit les lasers à émission par la tranche, ou les émetteurs en cavité verticale.
- Les projets collaboratifs dans lesquels je me suis impliquée sont principalement reliés à mon expérience sur les lasers en cavité verticale et les technologies associées.
- A leur tour ces projets ont nourri mon activité à PHODEV comme il sera vu dans les perspectives de recherche.

Le **tableau 1.1** ci-dessous résume les principales thématiques étudiées depuis mon arrivée au CNET-Bagneux. Présenter toutes ces activités dans ce manuscrit aurait abouti à un catalogue plutôt indigeste ... La suite du mémoire est donc principalement consacrée aux **travaux (3) et (4)**. Je mentionnerai le **point (5)** dans la conclusion sur mes perspectives de recherche. Je ne présenterai pas les points (1) et (2) qui sont les plus anciens, ni le point (6).

| Thématique | Période correspondante |
|---|------------------------|
| - (1) Au CNET-Bagneux et Opto+ : sources rapides à 1.5 μm (diodes laser à émission par la tranche à 1.5/1.3 μm pour la modulation à 40Gbit/s) | [1995-2000] |
| - (2) au LPN : sources aux longueurs d'onde telecom sur nouveaux substrats GaAs, Si * Lasers émettant à 1.3/1.5 μm sur <i>substrat de GaAs</i> , utilisant les nitrures dilués * Lasers émettant à 1.2/1.3 μm en GaAs, <i>sur substrat de Silicium</i> | [2001-2005] |
| - (3) VECSELS à 1.5 μm * Premiers V(E)CSELS à 1.5 μm sur InP, monolithiques (2002 – 2005) * VECSELS à 1.5 μm optimisés thermiquement (2006 – 2013) * Génération d'impulsions ps et sub-ps à partir de VECSELS (2006 – 2013) | depuis ~2002 |
| - (4) Gravure par plasma réactif pour matériaux III-V | depuis ~2006 |

| | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Passivation SiOx en gravure de l'InP par plasma ICP chloré * Diagnostics du plasma * Etude de la chimie de la surface gravée | |
| <ul style="list-style-type: none"> - (5) Travaux sur les nouveaux émetteurs en microcavité (UV) * Emetteurs en régime de couplage fort fonctionnant à la température ambiante (laser à polaritons) à base de semiconducteurs grand gap (ZnO, GaN) * Perspective : laser UV à émission par la surface | <i>depuis ~2007</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> - (6) Les autres projets internes, et externes (« exogènes »). * Diode (LED) à polaritons en GaAs (collab. J. Bloch, LPN) * Substrats nanostructurés pour imagerie (de cellules ou d'espèces biologiques) par spectroscopie de fluorescence (collab. A. Giacomotti, LPN) | <i>[2009-2011]</i> <i>[depuis 2011]</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> * Avec le LPL (Université Villetaneuse), conception et fabrication de cavités à cristal photonique dans des matériaux diélectriques pour la réalisation de micro-lasers organiques en microcavité. | <i>[2011-2013]</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> * Avec le LPQM (ENS Cachan), développement d'émetteurs en micro-cavité planaire en régime de couplage fort (polaritons) à la température ambiante, à base de matériaux organiques. | <i>[2007-2014]</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> * Avec le groupe atomes froids du LCF (Institut d'Optique), fabrication de puces atomiques 2^{nde} génération. | <i>[2010-2017]</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> * Avec le LPICM (Ecole Polytechnique), fabrication de composants électroniques élémentaires à base de nanofils Si horizontaux synthétisés par plasma. | <i>[2012-2016]</i> |

Tableau 1.1 : Bilan des principales thématiques étudiées depuis mon arrivée au CNET-Bagneux.

I.2. Diodes laser à émission par la surface : V(E)CSELS à 1.5 μ m sur InP

A mon arrivée au LPN, dans le cadre de mon projet de recherche sur les sources laser en micro-cavité verticale à émission par la surface (VCSEL – *vertical cavity surface emitting laser*) aux longueurs d'onde telecom, je me suis intéressée aux composants émettant à 1.5 μ m sur substrat InP. L'étude des VCSELS avait démarré quelques années auparavant au CNET-Bagneux. Elle était poursuivie au LPN au sein du groupe PHOTEL par J.-L. Oudar, et en épitaxie par I. Sagnes dans la suite des travaux de M. Quillec et J-P Debray au CNET. Dans ce contexte je me suis penchée plus particulièrement sur le développement de dispositifs à 1.5 μ m en cavité externe (VECSEL – *vertical extended cavity surface emitting laser*).

Un VECSEL est une structure laser semiconductrice en micro-cavité verticale à émission par la surface (également appelée *semiconductor disk laser*) intégrée à une cavité étendue dans l'air, comme représenté schématiquement sur la **figure I.2-1**. La puce VECSEL proprement dite (parfois appelée « ½-VCSEL ») est composée d'un réflecteur de Bragg hautement réfléchissant ou DBR – *Distributed Bragg Reflector* (« *bottom DBR* ») sur la fig. I.2-1) et d'une couche active semiconductrice (« *active layer* »). La cavité étendue dans l'air est fermée par un miroir externe jouant le rôle de coupleur de sortie. La longueur de la cavité étendue peut varier de quelques cm (permettant d'insérer des éléments optiques comme des filtres, éléments non-linéaires, etc.), à quelques dizaines/centaines de microns. La configuration de cavité plan-concave (et non plan-plan comme en VCSEL monolithique), de haute finesse, permet de sélectionner une émission monomode transverse stable même pour de grands diamètres d'émission (>100 μ m) et donc de combiner une bonne qualité de faisceau avec une puissance optique élevée.

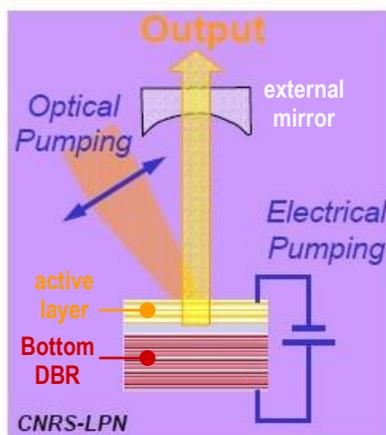


Figure I.2-1 : Schéma de principe du VECSEL à cavité étendue dans l'air. La puce VECSEL (parfois appelée ½-VCSEL) est composée d'un réflecteur de Bragg hautement réfléchissant (« *bottom DBR* ») et d'une couche active (« *active layer* »), qui peut être pompée optiquement ou électriquement. La cavité étendue dans l'air est fermée par un miroir externe jouant le rôle de coupleur de sortie. La géométrie de la cavité peut être plus complexe (2, 3 miroirs externes), des éléments supplémentaires peuvent être insérés (filtre-étalon, cristal non-linéaire, absorbant saturable..)

Le principe avait été proposé par M. A. Hadley *et al.* de l'Université de Berkeley pour un composant VECSEL en GaAs pompé électriquement, mais la puissance émise en régime continu n'excédait alors pas 2.5 mW [HAD 93]. La première démonstration d'un VECSEL, pompé optiquement, émettant une forte puissance, est celle du groupe de M. Kuznetsov et A. Mooradian à la fin des années 90 [KUZ 97], [KUZ 99]. A partir d'une structure sur substrat GaAs émettant à la longueur d'onde de 980 nm, M. Kuznetsov *et al.* ont obtenu une émission monomode transverse (mode TEM_{0,0}) avec une puissance de sortie de plus de 500 mW, comme illustré sur la **Figure I.2-2**. A la suite de ce résultat, plusieurs équipes ont développé des VECSELS sur GaAs, un système de matériaux plus avantageux que le système InP pour la réalisation de microcavités verticales.

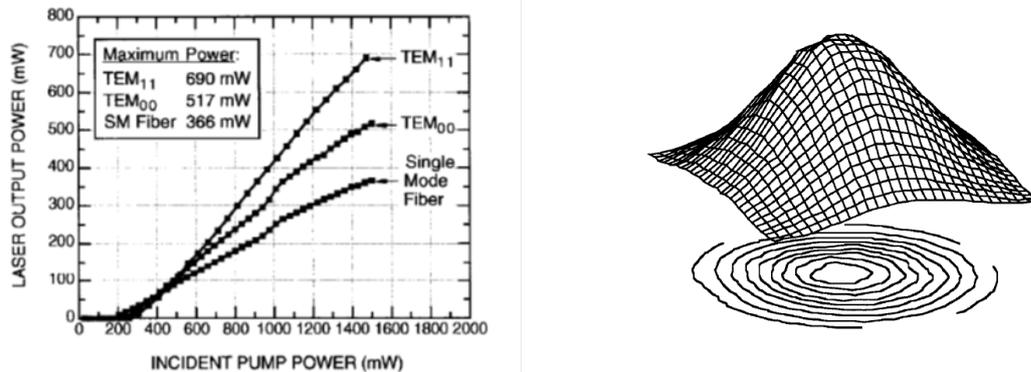


Figure 1.2-2 : (a) Puissance émise et (b) profil spatial en émission TEM_{0,0} du VECSEL sur GaAs pompé optiquement émettant à 980 nm démontré par M. Kuznetsov et al. D'après [KUZ 99].

Aujourd'hui, des puissances optiques multi-Watts en régime continu sont obtenues avec des VECSELS sur GaAs pompés optiquement émettant autour de 1 μm : plus de 20 W en émission monomode transverse [RUD 08], [ZHA 14], et un record de puissance émise de plus de 100 W [HEI 12]. Des solutions commerciales, exploitant le doublement de fréquence intra-cavité, sont proposées par COHERENT pour l'émission de puissance dans la gamme de longueur d'onde 400 nm – 600 nm [COHERENT], et par NECSEL à 520 nm- 550 nm [NECSEL].

La **Figure 1.2-3** (tirée de l'ouvrage de revue de O. G. Okhtnikov [OKH 10]) donne encore aujourd'hui une bonne idée de l'état de l'art des VECSELS dans les différentes gammes de longueur d'onde. Le système de matériaux le plus performant reste le système GaAs, utilisant des DBR en GaAs/AlGaAs et des couches actives à puits quantiques InGaAs/GaAs. Le doublage de fréquence intra-cavité permet d'obtenir des composants de puissance autour de $\lambda = 500$ nm. En revanche la puissance chute d'un facteur ~ 10 pour l'émission autour de 1.5 μm , qui nécessite des VECSELS sur InP. Dans le domaine ultra-violet ($\lambda < 400$ nm), exception faite d'expériences de triplement de fréquence intra-cavité à partir de VECSELS sur GaAs, il n'existe quasiment pas de démonstration de VECSEL. Ceci est à relier à la grande difficulté de réaliser des microcavités verticales à partir du système de matériaux AlN/AlGaIn, nous y reviendrons dans la Partie II de ce manuscrit consacrée aux perspectives de recherche.

Pour finir, notons que les résultats de la **figure 1.2-3** concernent des VECSELS pompés optiquement. Le pompage optique garantit une injection de porteurs homogène même pour de grands diamètres de la zone de pompage, l'échauffement par effet Joule et les pertes optiques dans les matériaux dopés (par absorption par les porteurs libres) sont éliminés, ce qui permet d'atteindre des rendements laser élevés. En contrepartie, un laser de pompage est nécessaire, rendant le système moins compact qu'un composant pompé électriquement, et limitant (en théorie) le rendement ultime « à la prise ». Plusieurs équipes ont donc tenté d'introduire le pompage électrique sur GaAs [BAR 11], [ORC 11], [PAL 12], [PAL 13], après les très bons résultats obtenus en pompage optique. Mais la puissance maximale émise par les VECSELS sur GaAs pompés électriquement reste cependant ~ 10 fois moins élevée que celle obtenue en moyenne sous pompage optique (et est typiquement de l'ordre de 100 mW). Personne n'a réussi à reproduire les résultats rapportés par la

société NOVALUX au début des années 2000, soit des puissances émises de l'ordre de 300 mW et jusqu'à 500 mW sous pompage électrique continu [STR 03], [McIN 03a], [McIN 03b], résultats repris par la société NECSEL [NECSEL].

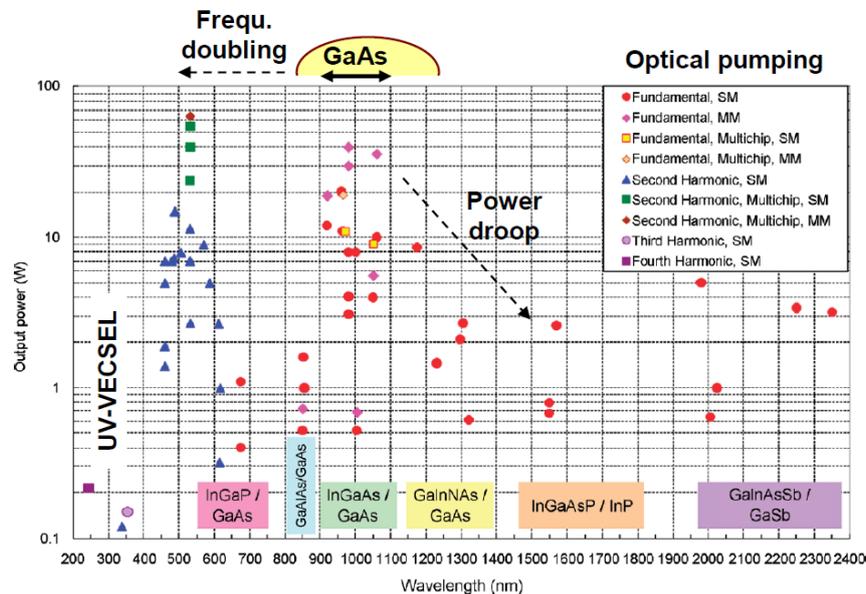


Figure I.2-3 : Puissance maximale émise par les VECSELS pompés optiquement en fonction du domaine de longueur d'onde. SM : monomode transverse, MM : multimode transverse. D'après [OKH 10] Chap. 1.

En 2002, il n'y avait pas encore de démonstration de VECSELS à 1.5 μm , ni aucun VECSEL pompé électriquement quelle que soit la longueur d'onde d'émission (excepté la première démonstration de Hadley *et al.* [HAD 93]). J'ai mené les premiers développements dans le cadre du projet européen IST-TUNVIC (2001 – 2003, porté au LPN par I. Sagnes), puis dans le cadre de l'ACI Nanosciences TOTEM que j'ai déposée en 2003 et qui associait pour 3 ans le LPN, l'IEF, et Alcatel (puis Supélec-Metz). TOTEM visait à développer une puce VECSEL de large surface, pompée électriquement, pouvant être utilisée pour l'émission impulsionnelle à la longueur d'onde de 1.5 μm . Cette étude a donné lieu à une thèse (A. Bousseksou) et à un post-doctorat (M. El Kurdi) que j'ai encadrés. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe §.1.2.1. Notre conclusion principale a été qu'avant de songer au pompage électrique, il était impératif d'améliorer la dissipation thermique pour obtenir un composant performant. **A partir de ~ 2006, je me suis donc consacrée à l'optimisation thermique de puces VECSELS. Avec des puces optimisées, il est devenu possible d'envisager des applications** telles que l'émission impulsionnelle, ou faible bruit monofréquence... J'ai démontré, en collaboration avec J.-L. Oudar, la génération d'impulsions sub-picosecondes en régime de blocage de modes. Ce travail a fait l'objet d'un projet RNRT TONICS, d'un post-doctorat (J.-P. Turrenc) et d'une thèse (Z. Zhao) que j'ai encadrés, ainsi que d'une thèse co-encadrée (A. Khadour). Les principaux résultats sont présentés aux paragraphes §.1.2.2. et §.1.2.3.

Aujourd'hui les puces VECSEL à 1.5 μm que nous fabriquons sont suffisamment performantes pour envisager la fabrication de prototypes intéressant des industriels pour des applications du domaine des communications optiques ou de l'instrumentation sur fibre optique. Un exemple est donné dans le paragraphe §.1.2.4. au travers d'un contrat de collaboration industrielle

avec Thalès Research & Technology (TRT) que j'ai conduit en 2013-2014. D'autres applications peuvent être envisagées, comme l'émission bi-fréquence à $1.5 \mu\text{m}$ qui sera présentée au paragraphe §.1.2.5.

La question se pose de savoir s'il est judicieux de revenir au pompage électrique pour obtenir un composant plus facilement intégrable et plus compact : mais comme dans le système de matériaux GaAs, la difficulté est de conserver un rendement laser acceptable.

1.2.1. VECSELS à $1.5 \mu\text{m}$ pompés électriquement – limites thermiques

1.2.1.1. Contexte du projet européen IST-TUNVIC (2001-2003)

Le but du projet TUNVIC (*Micromechanical Widely Tunable VCSEL for WDM Telecommunication Systems*) était de réaliser un laser en microcavité verticale à émission par la surface (VCSEL), monofréquence, accordable en longueur d'onde autour de $1.5 \mu\text{m}$. Il associait les partenaires français LPN, INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon – M. Gendry, J.-L. Leclercq) et Alcatel (J. Jacquet). Pour aboutir à un composant pompé électriquement, nous nous sommes tournés vers des structures dites « monolithiques sur InP » c'est-à-dire entièrement épitaxiées sur substrat InP, comme représenté sur la **figure 1.2-4**. Le contact inférieur est simplement formé à travers le substrat et le DBR semiconducteur dopés n. Le DBR est constitué de ~ 40 -50 paires de couches quart-d'onde (ou paires de Bragg) en matériaux semiconducteurs InP/InGaAsP (ou InP/InGaAlAs). La région active est à puits quantiques contraints (InGaAsP/InP ou InGaAlAs/InP).

Le principe de l'accordabilité en longueur d'onde, proposé dans le projet TUNVIC, consistait à faire varier la longueur de la microcavité étendue dans l'air, en intégrant à une structure $\frac{1}{2}$ -VCSEL un miroir supérieur de type MEMS (*micro-electro-mechanical system*), selon une méthode développée à l'INL pour réaliser des filtres optiques accordables. Le miroir MEMS est un DBR InP/air déformable électrostatiquement. A partir d'une structure $\frac{1}{2}$ -VCSEL épitaxiée sur substrat InP par MBE (*molecular beam epitaxy*) à Alcatel, sur laquelle était ensuite épitaxiée la structure MEMS, nous avons obtenu l'effet laser sous injection électrique, et également démontré la fonction d'accordabilité par commande électrique [BOU 04a], comme illustré sur la **figure 1.2-5**. J'ai réalisé le composant en collaboration avec J.-L. Leclercq pour la partie MEMS. La **figure 1.2-5** montre que la puissance de sortie des VCSELS-MEMS réalisés était faible ($< 0.15 \text{ mW}$) : nous verrons plus loin qu'elle était limitée par l'échauffement de la couche active, due à la résistance thermique élevée de la structure monolithique sur InP.

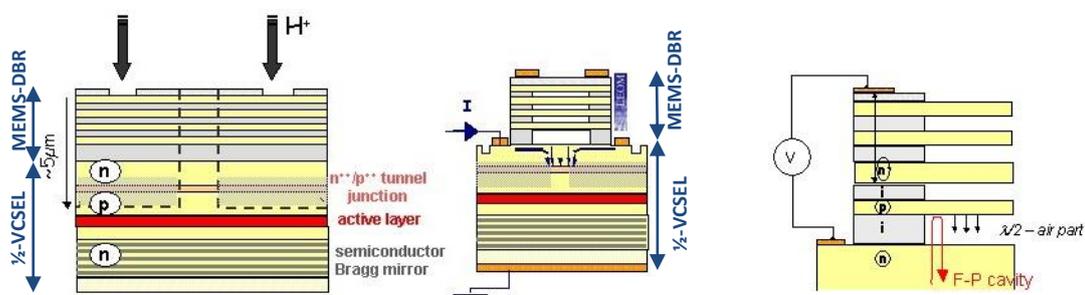


Figure 1.2-4 : Schéma de principe du VCSEL-MEMS du projet IST-TUNVIC. Toute la structure est épitaxiée sur substrat InP dopé n. Le confinement latéral du courant dans la puce VCSEL est obtenu par jonction tunnel implantée (par ions H^+). L'implantation détruit localement la conduction de la jonction tunnel. La structure MEMS (DBR InP/air) conçue à l'INL est déformable sous commande électrique : la lame InP:p se rapproche plus ou moins de la surface de la puce $\frac{1}{2}$ -VCSEL par effet électrostatique suivant la tension V appliquée, ce qui modifie la longueur effective de cavité.

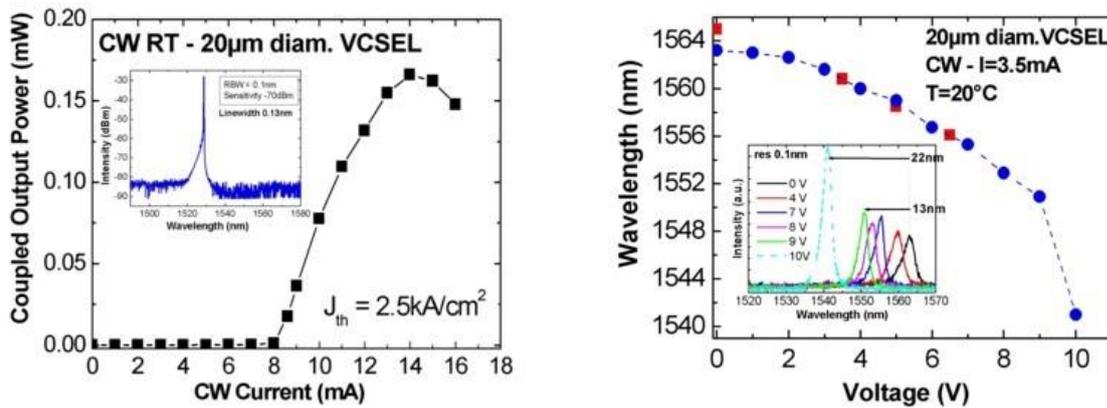


Figure 1.2-5 : Courbe d'émission laser monomode longitudinale du VCSEL-MEMS en régime continu à température ambiante (à gauche). Courbe d'accordabilité en longueur d'onde fonction de la tension V appliquée sur le miroir MEMS (à droite).

1.2.1.2. Vers un micro-VECSEL accordable en longueur d'onde : FECSEL

Pour dissocier la fabrication du $\frac{1}{2}$ -VCSEL de celle du miroir accordable, j'ai exploré en parallèle une approche baptisée « FECSEL » (*fiber external cavity surface emitting laser*), suivant laquelle la cavité laser est fermée par un micro-miroir externe intégré à la fibre optique de couplage. Le micro-miroir concave est réalisé selon une technologie de moulage initialement proposée par Corning SAS-Fontainebleau pour réaliser des micro-interféromètres Fabry-Pérot intégrés sur fibre [SAL 02]. Une fois le micro-miroir concave intégré à l'extrémité de la fibre, un DBR en matériaux diélectriques amorphes y est déposé. La fibre est ensuite assemblée avec la puce VECSEL et commandée par un élément piézo-électrique pour faire varier la longueur de la cavité (et donc la longueur d'onde d'émission). La configuration plan-concave réduit les pertes par diffraction dans cette micro-cavité longue plusieurs dizaines de microns, et favorise une émission monomode transverse ($TEM_{0,0}$) jusqu'à de relativement grands diamètres d'émission (typiquement $>20 \mu\text{m}$). Avec M. El Kurdi (post-doctorant) et A. Bousseksou (doctorant), nous avons démontré l'émission laser accordable en longueur d'onde sous pompage électrique continu [BOU 04b]. Les principaux résultats sont résumés sur les figures 1.2-6 et 1.2-7. La puce VECSEL est toujours entièrement réalisée sur substrat InP, par épitaxie MBE. Sa fabrication sera détaillée au paragraphe suivant. Ici aussi, l'effet néfaste de l'échauffement est visible en comparant les performances en régimes d'injection de courant continu et quasi-continu (fig. 1.2-7) : une puissance optique et une accordabilité plus faibles sont observées en régime continu, à cause d'une augmentation du courant de seuil laser.

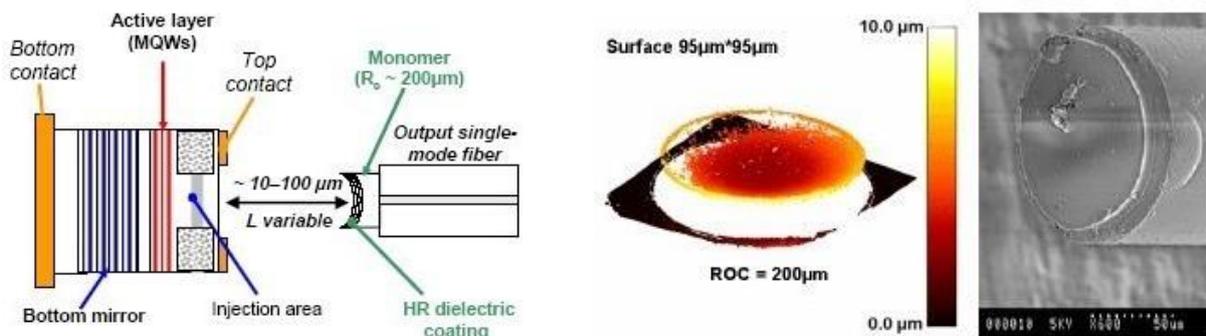


Figure 1.2-6 : (gauche) - Représentation schématique du "FECSEL". La puce VECSEL est fabriquée de manière similaire au VCSEL-MEMS. La structure a été épitaxiée par MBE sur substrat InP à Alcatel. La technique de fabrication du miroir concave

intégré sur fibre est décrite dans [SAL 02]. (droite) - Images typiques du micro-miroir obtenues par interférométrie en lumière blanche, et par microscopie électronique. Le rayon de courbure (ROC) est $\sim 200\mu\text{m}$. Le diamètre de la zone d'émission du VECSEL est fixé à $\sim 20\mu\text{m}$, adapté à la taille du mode gaussien stable de la cavité.

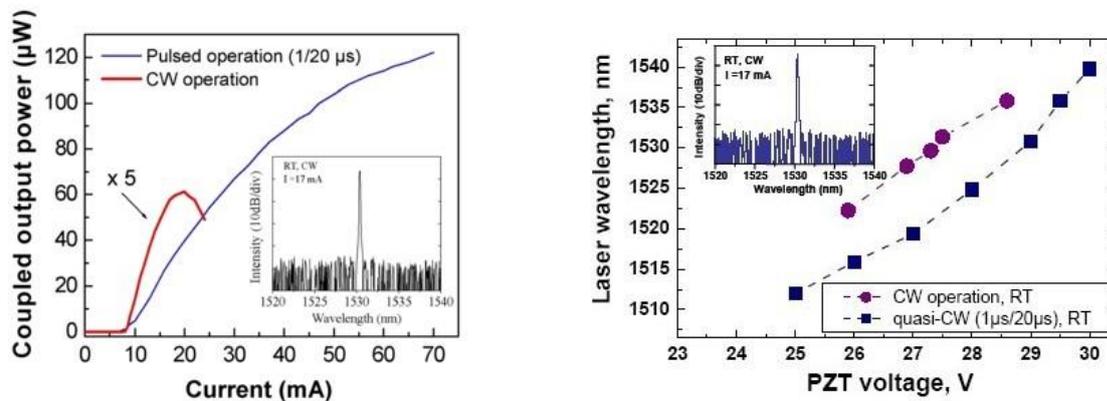


Figure 1.2-7 : (gauche) - Courbe d'émission laser couplée dans la fibre, en injection électrique continue (rouge) et quasi-continue (bleue) à la température ambiante (RT). (droite) - Accordabilité sans saut de mode de la longueur d'onde laser, en fonction de la tension appliquée sur l'élément piézo-électrique attaché à la fibre, en régime d'injection continu (courbe violette – 15 nm), et en régime d'injection quasi-continu (bleue – 25 nm). La longueur moyenne de la cavité dans l'air est de $\sim 50\mu\text{m}$.

1.2.1.3. Limites thermiques de la puce VECSEL sur substrat InP

Avant de discuter plus en détail des limites thermiques de la puce VECSEL, ses principales caractéristiques sont résumées ci-dessous.

La technologie de fabrication de la puce VECSEL à $1.5\mu\text{m}$ pompée électriquement a été mise au point à l'occasion du développement du FVCSEL dans le cadre de la thèse de A. Bousseksou, et nous avons démontré en 2004 le premier VECSEL à $1.5\mu\text{m}$ de large diamètre ($\sim 50\mu\text{m}$) en pompage électrique [ELK 04]. Ce résultat est resté l'état de l'art à $1.5\mu\text{m}$ en injection électrique, jusqu'à la publication en 2013 par l'équipe de E. Kapon et A. Sirbu de l'EPFL d'un VECSEL à $1.5\mu\text{m}$ pompé électriquement délivrant davantage de puissance optique [CAL 13].

❖ Fabrication et caractéristiques électriques :

La structure de la puce VECSEL est représentée schématiquement sur la **figure 1.2-8**. Elle est épitaxiée sur substrat InP dopé n, et comprend un DBR inférieur dopé n constitué de 50 paires de Bragg en InP et quaternaire phosphore InGaAsP (QP- $\lambda_g=1.4\mu\text{m}$) dopées n. La région active consiste en 9 à 10 puits quantiques en matériau semiconducteur quaternaire contraint en compression, centrés sur un ventre de l'onde optique stationnaire dans la microcavité. Les trous sont injectés du côté p de l'hétérojonction au travers d'une jonction tunnel n^{++}/p^{++} , qui permet d'utiliser comme contact supérieur une couche épaisse ($\sim 0.5\mu\text{m}$ à $1\mu\text{m}$) en InP:n. Cette couche offre une meilleure mobilité électrique ($\times 50$), et des pertes optiques par absorption aux porteurs libres plus faibles ($\times 0.1$), que de l'InP:p. Le contact supérieur est de type annulaire, et le confinement latéral du courant est assuré soit par implantation de la zone p^{++}/p de la jonction tunnel (jonction tunnel implantée - ITJ), soit par gravure latérale de la jonction tunnel jusqu'à la couche InP:p puis reprise de croissance épitaxiale de la couche InP:n de contact (jonction tunnel enterrée - BTJ). Le contact inférieur (du côté n de la jonction) est réalisé sur la face arrière du substrat.

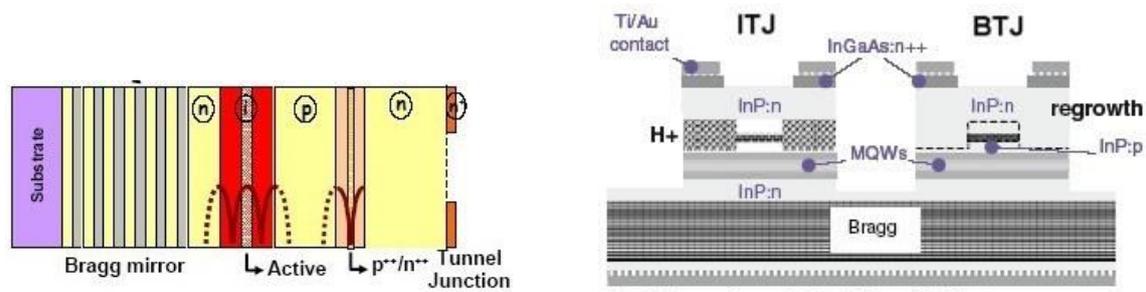


Figure 1.2-8 : Représentation schématique de la puce VECSEL pompée électriquement, utilisant une jonction tunnel n^{++}/p^{++} du côté dopé p la diode. La structure est épitaxiée sur substrat InP dopé n avec un contact en face arrière. Le DBR consiste en une alternance de couches quart-d'onde InP/InGaAsP également dopées n. La couche active est constituée de multipuits quantiques (MQW) en matériau quaternaire contraint. La courbe rouge en traits plein/pointillé sur le schéma de gauche symbolise l'intensité optique de l'onde stationnaire dans la microcavité. La zone active se trouve à un ventre de l'onde stationnaire, tandis que la jonction tunnel p^{++}/n^{++} se trouve à un nœud. A partir du contact annulaire en face avant, le confinement latéral du courant d'injection est obtenu soit par implantation latérale de la jonction tunnel (ITJ), soit par sa gravure latérale puis reprise d'épitaxie d'InP:n (BTJ) comme illustré sur le schéma de droite. Le diamètre d'émission ainsi défini varie de $10\ \mu\text{m}$ à $75\ \mu\text{m}$.

Dans le cadre de la thèse de A. Bousseksou, nous avons exploré et comparé différents types de couche active, différentes approches de confinement latéral du courant (ITJ ou BTJ) et différents empilements pour minimiser la résistance électrique d'accès et assurer une injection de porteurs homogène. Une revue du travail correspond à la publication [BOU 06].

La jonction tunnel du FECSEL présenté sur les **figures 1.2-6 et 1.2-7** a été réalisée par MBE en collaboration avec Alcatel, cette technique permettant d'atteindre des dopages élevés sur des couches aussi minces que $\sim 10\ \text{nm}$. Elle est réalisée en matériau quaternaire phosphore de longueur d'onde au gap égale à $1.4\ \mu\text{m}$ ($QP - \lambda_g = 1.4\ \mu\text{m}$). Sa structure de bandes est représentée sur la **figure 1.2-9**, qui montre qu'un dopage n^{++} et p^{++} à des niveaux supérieurs à $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ est nécessaire pour obtenir une « largeur tunnel » inférieure à $10\ \text{nm}$. Des mesures SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*) et par profilométrie électrochimique C(V), effectuées sur nos structures tunnel MBE, ont permis de vérifier que ce niveau de dopage était atteint à l'interface n^{++}/p^{++} . Dans ces conditions, des résistivités de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ont pu être mesurées comme l'illustre la **figure 1.2-10**, conduisant à des résistivités totales du composant VECSEL de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, similaires pour les deux technologies ITJ et BTJ. La valeur plus élevée de la résistance totale provient principalement de la contribution de la conduction latérale depuis le contact annulaire déporté, vers la surface d'injection, dans la couche InP:n supérieure.

La résistivité de notre jonction tunnel est donc un peu supérieure aux meilleures valeurs rapportées dans la littérature, par l'équipe de M. A. Amann du *Walter Schottky Institut* de l'Université de Munich [ARZ 00], [ORT 00]. Cette équipe avait utilisé le matériau ternaire $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ de plus petit gap ($\lambda_g \sim 1.65\ \mu\text{m}$), et incorporé plusieurs plans de delta-dopage dans les couches n^{++} et p^{++} de la jonction tunnel, pour atteindre des niveaux de dopage moyen de $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ sur $\sim 10\ \text{nm}$ d'épaisseur, conduisant à des résistivités de contact de jonction tunnel aussi faibles que $\sim 3 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ (la résistivité de l'ensemble de la structure testée étant de l'ordre de $1 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$) [ARZ 00], [ORT 00]. Cependant l'utilisation du quaternaire phosphore ($\lambda_g \sim 1.4\ \mu\text{m}$) nous permet de maintenir des pertes optiques intra-cavités faibles même en cas de décentrage de la zone tunnel par rapport à un nœud de l'intensité optique, ce qui n'est pas le cas pour une jonction tunnel en InGaAs. Par ailleurs la réduction de la résistivité de contact est moins critique pour les VECSELS, que pour les VCSELS monolithiques de petit diamètre ($< 10\ \mu\text{m}$).

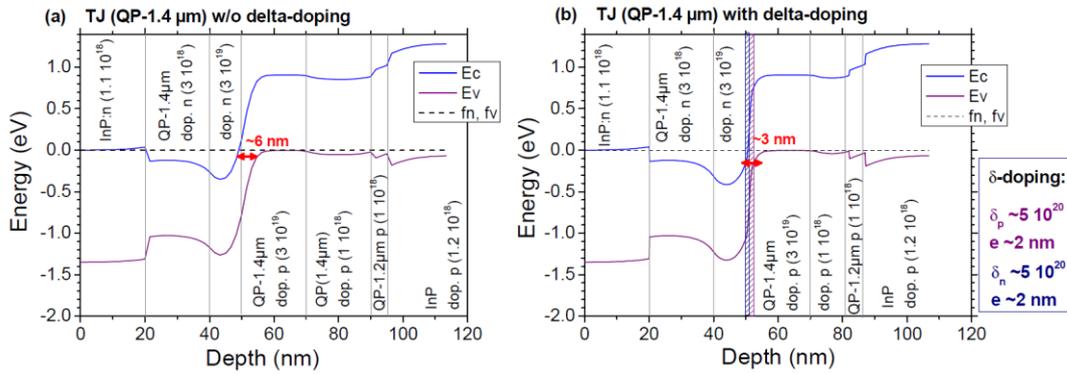


Figure I.2-9 : Calcul du profil de bandes à l'équilibre ($0V$, $T=300K$) de la jonction tunnel en quaternaire $InGaAsP$ ($QP-\lambda_0=1.4 \mu m$), avec (a) un dopage des zones n^{++} et p^{++} fixé à $3 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ sans delta-dopage, et (b) un delta-dopage sur $\sim 2 nm$ à l'interface n^{++}/p^{++} à $5 \cdot 10^{20} cm^{-3}$. (Le cas (b) est à la limite du pas de maillage de la simulation numérique).

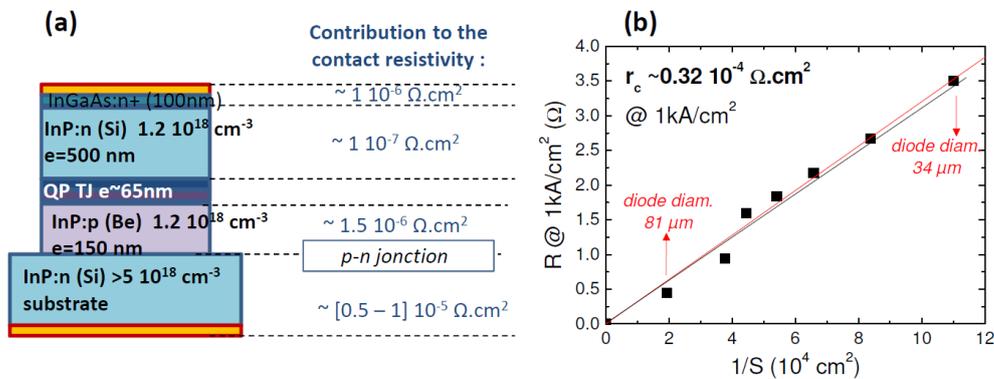


Figure I.2-10 : (a) - Schéma de la structure diode utilisée pour la mesure de la résistance caractéristique de la jonction tunnel. Pour de faibles valeurs de résistance de contact la contribution de la résistivité du substrat et de la couche $InP:p$ peut ne pas être négligeable. (b) - Résistance mesurée en fonction du diamètre de la diode (S), à partir des caractéristiques ($I-V$) de la structure, pour une densité de courant fixée à $1kA/cm^2$, et valeur de la résistivité r_c extraite. Notons que compte-tenu de la caractéristique non-linéaire de la jonction $InP:p/InP:n$, la valeur de r_c extraite dépend du courant fixé pour la mesure de la résistance (elle est typiquement divisée par 2 entre $1 kA/cm^2$ et $5 kA/cm^2$).

Dans l'hypothèse où notre jonction tunnel MBE est bien centrée sur un nœud de l'onde optique stationnaire dans la microcavité, les calculs optiques prédisent qu'elle induit des pertes intracavité (dues à l'absorption par porteurs libres dans les zones n^{++} et p^{++}) négligeables, de niveau comparable à celui des pertes intracavité calculées pour la couche de contact supérieure $InP:n$, soit des pertes inférieures à 0.03 %. La contribution la plus importante aux pertes intracavité provient de la couche $InP:p$, estimée à ~ 0.15 % dans notre structure (couche d'épaisseur $\sim 500 nm$ dopée p à $[1 - 1.5] \times 10^{18} cm^{-3}$). Ceci est à comparer au gain modal de la zone active. Il est égal à ~ 2.2 % pour notre structure à 9 puits quantiques en supposant un centrage parfait du groupe de puits sur un ventre de l'onde optique stationnaire et en considérant un coefficient de gain du matériau actif de $1000 cm^{-1}$. Il en résulte un gain modal net (gain - pertes) de l'ordre de 2 %.

Il faut noter ici l'importance du contrôle précis des épaisseurs des différentes couches pendant la croissance épitaxiale : un décentrage des puits quantiques et de la jonction tunnel de l'ordre de 60 nm (ce qui représente une imprécision d'épaisseur de ~ 3 % compte-tenu de l'épaisseur totale de la microcavité) ferait chuter le gain modal net à ~ 1 %.

Finalement nous avons comparé l'homogénéité de l'injection de porteurs pour les structures de type jonction tunnel implantée (*ITJ*, voir **fig. I.2-8**) et jonction tunnel enterrée (*BTJ*), en fonction du diamètre d'émission de la puce VECSEL. Comme on peut le constater sur la **Figure I.2-11**, pour une couche de contact supérieure InP:n de niveau de dopage et d'épaisseur fixés (respectivement $[Si] \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $e \sim 500 \text{ nm}$), la configuration *ITJ* assure une recombinaison de porteurs plus homogène pour les grands diamètres d'émission. Nous avons attribué ce phénomène à une injection des trous favorisée sur les flancs gravés de la jonction tunnel dans la configuration *BTJ*.

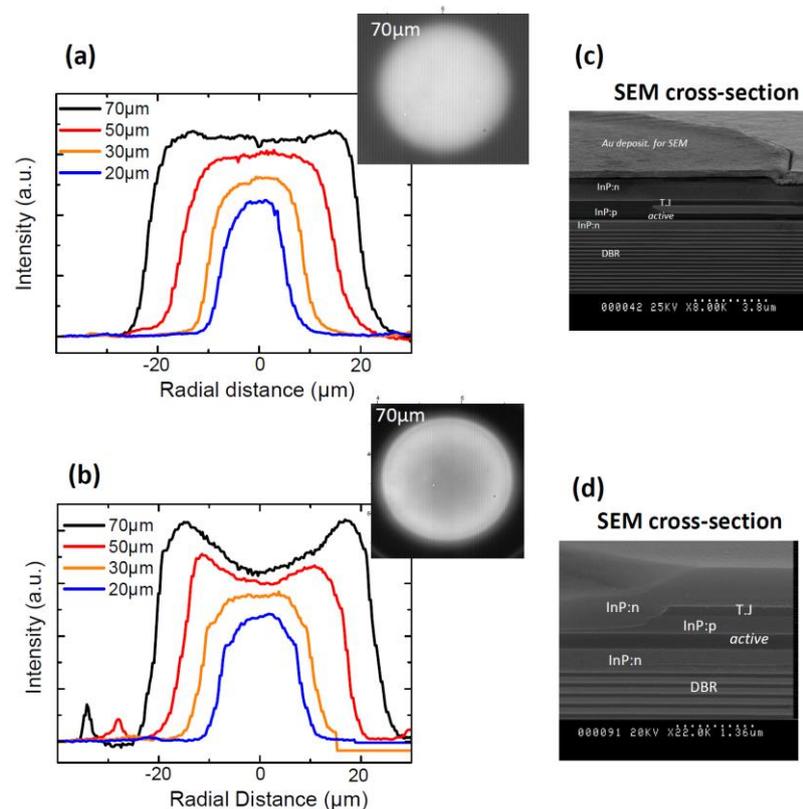


Figure I.2-11 : (a)-(b) : Mesure champ-proche du signal d'électroluminescence émis par la puce VECSEL pour un courant d'injection de 1.5 kA/cm^2 pour des composants de diamètre d'émission 20, 30, 50 et $70 \mu\text{m}$ dans le cas de la configuration *ITJ* (a) et *BTJ* (b). En insert : image champ-proche typique prise avec la caméra CCD. (c)-(d) : Image en coupe au microscope électronique à balayage (SEM) pour la configuration *ITJ* (c) et *BTJ* (d).

❖ Caractéristiques laser et résistance thermique :

Les puces VECSEL fabriquées sont ensuite individuellement soudées à l'indium sur une monture laser en cuivre, elle-même fixée sur une plateforme régulée en température par module Peltier.

En insérant la puce dans une cavité plan-concave (cf **fig. I.2-1**) nous avons démontré en 2004 l'effet laser à la température ambiante sous injection électrique continue, avec des VECSEL de diamètres 20, 30 et $50 \mu\text{m}$ [ELK 04], [BOU 06]. Le coupleur de sortie utilisé dans ces expériences est un miroir concave de rayon de courbure $ROC = 10 \text{ mm}$ et de réflectivité nominale $R > 99.5\%$ à 1550 nm . La longueur de cavité est ajustée pour adapter la taille du mode fondamental de la cavité au diamètre d'émission D de manière à pomper préférentiellement ce mode et non les modes

transverses d'ordre supérieur de plus grande extension spatiale. Une émission monomode transverse ($TEM_{0,0}$ – cf **fig I.2-12(b)**) est ainsi maintenue.¹

Les résultats obtenus pour les VECSELs de 20 μm et 50 μm de diamètre sont rapportés sur les **figures I.2-12 et I.2-13**. La **figure I.2-12** montre la puissance émise par un VECSEL de diamètre 50 μm en fonction du courant injecté, dite courbe $P(I)$, sous injection électrique continue, et sous injection électrique quasi-continue (1 μs , rapport cyclique 5%) pour minimiser les effets thermiques. Les densités de courant de seuil laser à la température ambiante varient entre 1.4 kA/cm^2 et 1.8 kA/cm^2 . Compte-tenu de la longueur de cavité, l'émission laser est multimode longitudinale, comme le montre l'insert de la **fig. I.2-12(a)**. En comparaison du régime d'injection quasi-continu, on constate en régime continu l'écroulement de l'émission laser, avec une puissance optique maximale divisée par 10 et un très fort effet de saturation (ou « roll-over »). Face à ce résultat nous avons cherché à estimer la résistance thermique de nos composants VECSEL.

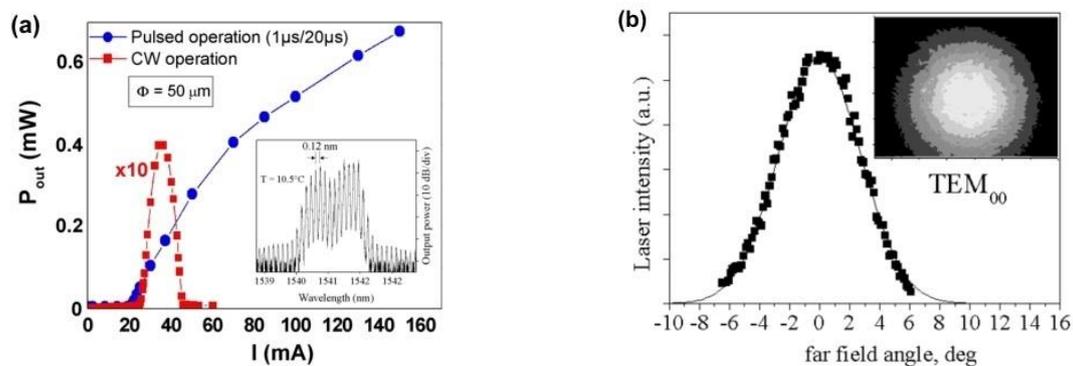


Figure I.2-12 : (a) Courbes $P(I)$ à température ambiante en régime d'injection électrique continue (courbe rouge), et quasi-continue (courbe bleue), mesurées pour un VECSEL de diamètre 50 μm . L'émission est multimode longitudinale comme le montre le spectre optique (échelle log) en insert. (b) Profil du Champ lointain mesuré à la caméra CCD en émission monomode transverse $TEM_{0,0}$.

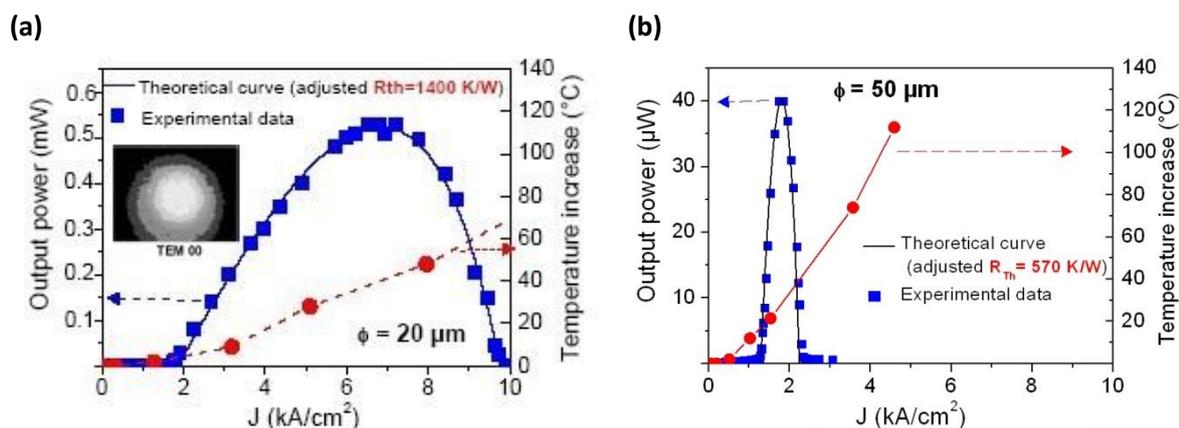


Figure I.2-13 : Puissance optique émise en fonction de la densité de courant J injectée en régime continu à la température ambiante ($T_{\text{heatsink}} = 20^\circ\text{C}$), pour un VECSEL de diamètre 20 μm (a), et de diamètre 50 μm (b). Les points (carrés bleus) sont les mesures expérimentales. La courbe noire est le fit à partir du modèle thermique simple. La courbe rouge (carrés rouges et trait pointillé) est la température dans la couche active estimée à partir du fit. R_{th} est la résistance thermique obtenue.

¹ Le rayon à $1/e^2$, ω_0 , du mode fondamental stable dans une cavité plan-concave dépendant de la longueur de la cavité L_{cav} et du rayon de courbure R_{OC} du miroir concave selon la relation : $\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda \times \sqrt{L_{\text{cav}} \times (R_{\text{OC}} - L_{\text{cav}})}}{\pi}}$ [SIE 86], nous adaptons L_{cav} pour obtenir $2 \omega_0 \approx D$ (D diamètre de l'injection).

La résistance thermique R_{th} des puces VECSEL a été estimée de deux manières : soit à partir des spectres d'électroluminescence sans cavité laser, soit en modélisant la puissance optique émise par le VECSEL au-dessus du seuil laser.

- **Détermination de R_{th} à partir des spectres d'électroluminescence :**

Cette approche reprend celle initialement proposée pour les VCSELs monolithiques [LU 94], [WIE 96]. Elle consiste à relever dans un premier temps la variation de la longueur d'onde du pic du signal d'électroluminescence de la puce VECSEL en fonction de la température, pour un courant d'injection fixé. Cette mesure est effectuée sous faible courant en régime d'injection électrique pulsée (1 μ s - rapport cyclique 1%) pour éliminer les effets thermiques. On suppose donc que la température de la puce VECSEL est celle de la monture. Dans un second temps, on relève la variation de la longueur d'onde du pic du signal d'électroluminescence en fonction de la puissance électrique continue injectée, la température de la monture étant fixée. La résistance thermique R_{th} est ensuite déterminée par :

$$R_{th} = \frac{\partial T}{\partial P_{IV}} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)^{-1} \times \frac{\partial \lambda}{\partial P_{IV}} \quad (1)$$

où T est la température, λ la longueur d'onde, et P_{IV} la puissance générée par effet Joule (et déduite de la caractéristique I-V de la puce).

En pratique, ces mesures sont effectuées sur une puce VECSEL à microcavité dite « résonnante »² : le spectre d'électroluminescence est alors essentiellement déterminé par le mode résonnant de la microcavité formée entre le DBR inférieur et l'interface InP/air, et il est aisé de déterminer la position en longueur d'onde du pic d'électroluminescence. Un résultat typique de mesure est rapporté sur la **figure I.2-14** pour un VECSEL de diamètre 50 μ m (technologie de jonction tunnel implantée - ITJ). La variation de ~ 0.1 nm/K du pic d'électroluminescence (correspondant au mode résonnant) est cohérente avec les valeurs de variation de l'indice de réfraction des matériaux InP/InGaAsP avec la température, à la longueur d'onde de 1.5 μ m [GIN 96].

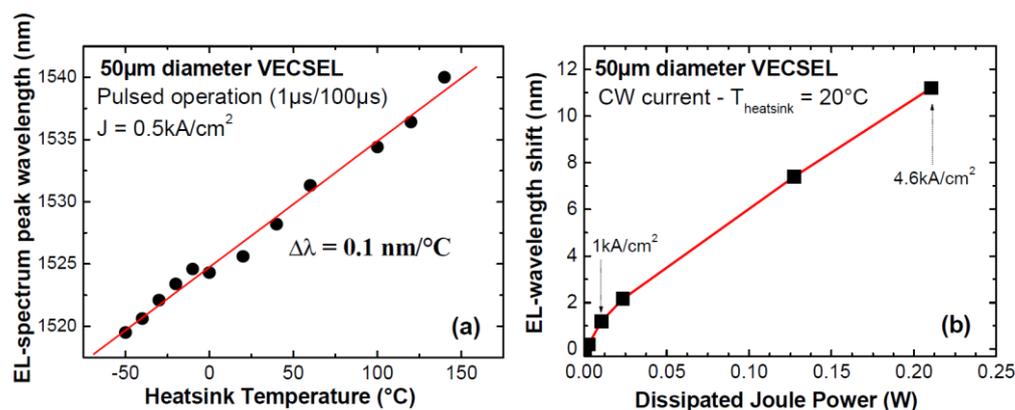


Figure I.2-14 : Variation de la longueur d'onde du pic du spectre d'électroluminescence (EL) dans le cas d'une puce VECSEL à microcavité résonnante, de diamètre 50 μ m (technologie ITJ), en fonction de (a) la température de la monture sous injection pulsée, et (b) la puissance électrique dissipée par effet Joule en régime continu.

² Le mode optique « résonnant » de la microcavité est positionné à une longueur d'onde proche du maximum de gain des puits quantiques, soit ~ 1550 nm. Cet aspect sera discuté plus en détail au paragraphe § I.2.2.3. sur la conception et fabrication d'une puce VECSEL optimisée thermiquement.

Notons que l'équation **(1)** suppose que la variation de λ avec P_{IV} est principalement due à la variation de l'indice de réfraction optique des couches avec la température qui augmente avec l'injection de porteurs. Cette hypothèse est vérifiée pour des variations de température importantes, ce qui est notre cas ici. Lorsque l'échauffement devient faible, l'effet de la densité de porteurs (N) sur l'indice de réfraction, $n(N)$, [SHI 95], [ZEG 04] peut devenir comparable (et d'effet opposé) à l'effet de la température, $n(T)$. La méthode devient alors trop imprécise [TOU 08]. Ce sera le cas pour les puces VECSELS optimisées thermiquement.

- **Détermination de R_{th} à partir de la caractéristique P(I) du VECSEL :**

Une autre manière de déterminer la résistance thermique de la puce VECSEL consiste à modéliser la courbe P(I) du laser VECSEL en régime continu suivant la relation [WIE 96] :

$$P_{opt} = \eta(T) \cdot h\nu \cdot S \times (J - J_{th}(T)) \quad (2)$$

où :

P_{opt} est la puissance optique émise,

$T = T_{heatsink} + \Delta T$, avec $T_{heatsink}$ la température de la monture et ΔT l'augmentation de température dans la couche active,

S est la surface d'injection,

J est la densité de courant injectée ($J=I/S$),

$J_{th}(T)$ est la densité de courant de seuil qui serait mesurée à la température T induite par échauffement de la structure sous l'effet du courant J ,

$\eta(T)$ est le rendement externe du laser également mesuré à cette température,

et $h\nu = c/\lambda$ est l'énergie des photons émis.

Les évolutions de $J_{th}(T)$ et $\eta(T)$ sont déterminées expérimentalement en régime d'injection électrique quasi-continu (1 μ s, rapport cyclique ~1%), dans lequel on suppose comme précédemment que ΔT est négligeable, et que $T = T_{heatsink}$. Elles sont ensuite entrées dans l'équation **(2)** avec R_{th} comme paramètre de fit où :

$$R_{th} = \Delta T / P_{IV} \quad (3)$$

Les équations **(2)** et **(3)** nous permettent de fitter la courbe P(I) du VECSEL au-dessus du seuil laser, avec simplement R_{th} comme paramètre de fit.

Les résultats obtenus sont rapportés sur la **Figure I.2-13** pour des VECSELS de diamètre 20 μ m et 50 μ m. Ils correspondent à des valeurs de résistance thermique de respectivement 1 400 K/W et 570 K/W. Ces valeurs sont proches de celles déterminées à partir des spectres d'électroluminescence comme résumé dans le **tableau I.2-A**.

| VECSEL diameter | 20 μm | 50 μm |
|---|------------------|------------------|
| R_{th} from electrolum. spectrum | 1380 K/W | 540 K/W |
| R_{th} from P(I) curve | 1400 K/W | 570 K/W |
| ΔT at $P = P_{max}$ (roll-over) | ~ 40 K | ~ 40 K |
| ΔT at 5 kA/cm^2 | 35 K | 110 K |

Tableau I.2-A : Résistances thermiques des puces VECSEL de diamètre 20 μm et 50 μm mesurées selon les deux méthodes, et élévation de température dans la puce VECSEL calculée à partir de la valeur de R_{th} déduite du fit de la courbe d'émission laser (fig. I.1-13).

L'élévation de température ΔT dans la puce VECSEL, calculée à partir de la valeur de R_{th} , est également rapportée sur la **figure I.2-13** et dans le **tableau I.2-A**. Une élévation de température de plus de 100 $^{\circ}\text{C}$ est estimée à une densité de courant de $\sim 5 \text{ kA}/\text{cm}^2$ (équivalente à ~ 4 fois la densité de courant de seuil) pour le VECSEL de diamètre 50 μm . Nous pouvons aussi estimer la valeur de ΔT pour laquelle la puissance émise atteint son maximum (effet de « roll-over » sur la caractéristique laser) : $\Delta T \sim 40 \text{ K}$.

La modélisation thermique la plus simple du composant VECSEL consiste à considérer un flux de chaleur unidimensionnel (1D) dans la structure d'épaisseur h , de diamètre D fixé, de surface $S = \pi D^2/4$, et de conductivité thermique équivalente κ_{eq} [LEE 95]. En supposant que le flux de chaleur généré est constant au travers de la surface S , la résistance thermique du composant s'exprime comme :

$$R_{th}^{1D} = \frac{1}{\kappa_{eq}} \times \frac{h}{S} \quad (4)$$

où $\frac{1}{\kappa_{eq}} = \sum_i h_i \frac{1}{\kappa_i}$, (5)

avec h_i et κ_i les épaisseurs et conductivités thermiques des couches constituant la structure.

La **figure I.2-15** montre que ce modèle 1D est trop simpliste pour décrire nos structures, excepté dans le cas des grands diamètres d'émission ($D > 50 \mu\text{m}$). Néanmoins l'équation (4) sera utile pour comparer les impédances thermiques de différents types de DBR.

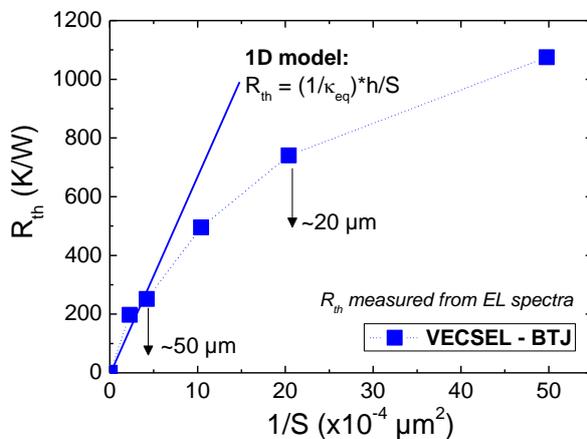


Figure I.2-15 : Résistance thermique R_{th} des puces VECSELS (BTJ) en fonction de l'inverse de la surface d'injection S , déduites des mesures de spectres d'électroluminescence (carrés bleus et trait pointillé), pour des diamètres d'injection variant entre 75 μm et 16 μm , et comparaison au modèle 1D de diffusion de la chaleur (trait plein).

Pour les diamètres considérés, il est plus réaliste de tenir compte d'un flux de chaleur bi-dimensionnel avec une composante radiale. Les modèles thermiques analytiques 2D établis pour les VCSELS monolithiques [SAL 85], [NAK 92], [YU 03] prédisent qu'une composante de la résistance thermique varie toujours en $1/S$, alors qu'une seconde composante varie comme $1/D$:

$$R_{th}^{2D} \propto \frac{1}{2 \kappa'_{eq} D_{eq}} \quad (6)$$

où κ'_{eq} est la conductivité thermique effective, et où $D_{eq} \simeq D$ dans le cas d'un diamètre d'injection D modéré, c'est-à-dire pour une taille totale du composant et une épaisseur du substrat bien supérieurs à D .

Les résistances thermiques des structures VCSEL *ITJ* et *BTJ* sont tracées en fonction de l'inverse du diamètre d'injection sur la **Figure I.2-16**. Deux autres technologies de structures VCSEL *ITJ* sont également montrées sur la figure. La technologie de jonction tunnel enterrée conduit à des résistances thermiques plus faibles notamment pour les plus petits diamètres d'injection. Nous pouvons attribuer ce comportement à la meilleure diffusion de chaleur 2D dans la couche de contact supérieure InP:n, lorsque la jonction tunnel gravée latéralement ne forme pas de barrière thermique. Ceci est une indication supplémentaire du rôle néfaste des matériaux quaternaires pour l'évacuation de la chaleur hors de la zone active de la puce VCSEL.

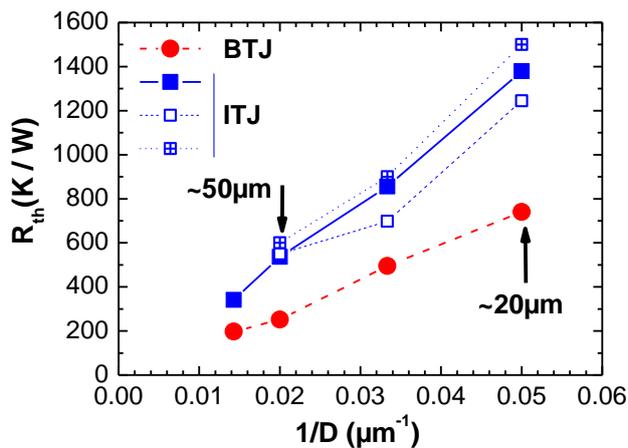


Figure I.2-16 : Résistance thermique R_{th} des puces VCSEL à jonction tunnel implantée (ITJ- ronds rouges), et à jonction tunnel gravée et enterrée (BTJ - carrés pleins bleus) de la figure I.2-10 mesurée à partir des spectres d'électroluminescence, en fonction de l'inverse du diamètre d'injection D . Deux autres technologies ITJ sont également rapportées sur la figure (carrés évidés bleus).

En conclusion, nous avons obtenu l'effet laser sous injection électrique continue à la température ambiante. Néanmoins l'échauffement est responsable de la faible puissance de sortie et du mauvais rendement laser dans cette première génération de structure VCSEL tout épitaxiée sur substrat InP. Il est crucial de minimiser l'épaisseur des couches minces en semiconducteur quaternaire, voire d'éliminer ces couches. Suivant la modélisation ci-dessus, nous pouvons également nous fixer comme objectif que la température de la puce ne doit pas augmenter de plus de ~ 40 K pour éviter la saturation de la puissance émise.

I.2.2. VECSELS à 1.5 μm optimisés thermiquement

I.2.2.1. Gestion thermique dans les VECSELS pompés optiquement (OP-VECSEL)

Ce travail d'optimisation a été effectué dans le cadre du post-doctorat de J.-P. Tourrenc que j'ai encadré, puis de la thèse de Z. Zhao dont j'ai été directrice de thèse. Il a été mené sur des puces VECSEL pompées optiquement (OP-VECSEL) ce qui rend la fabrication plus simple et rapide, et facilite le pompage sur grands diamètres.

Les mauvaises performances des VECSEL entièrement épitaxiés sur substrat InP proviennent de la faible conductivité thermique κ des matériaux quaternaires (InGaAsP, InGaAlAs) utilisés dans les miroirs de Bragg et dans la zone active : $\kappa \sim 3\text{-}4$ K/Wm, à comparer à la conductivité thermique des matériaux binaires comme InP ($\kappa \sim 70$ K/Wm), GaAs ($\kappa \sim 50$ K/Wm), AlAs ($\kappa \sim 100$ K/Wm), ou à celle du Silicium ($\kappa \sim 150$ K/Wm). Compte tenu de l'épaisseur du DBR (50 paires, $e \sim 10$ μm), c'est lui qui apporte la plus grande contribution à la résistance thermique globale du VECSEL.

L'approche développée dans la littérature au début des années 2000 pour mieux dissiper la chaleur dans les VECSELS pompés optiquement, consistait à « attacher » à la surface de la puce VECSEL un dissipateur thermique en matériau de très bonne conductivité thermique, et optiquement transparent à la longueur d'onde de pompage et d'émission laser. La technique avait été proposée par W. J. Alford *et al.* (*Sandia National Laboratories*) en 2001. En utilisant comme « radiateur » une lame de saphir monocristallin, ces auteurs avaient obtenu une puissance émise de 2 W sous pompage optique continu à partir d'un VECSEL en GaAs à la longueur d'onde de 980 nm [ALF 02]. La **Figure I.2-17** représente schématiquement leur montage.

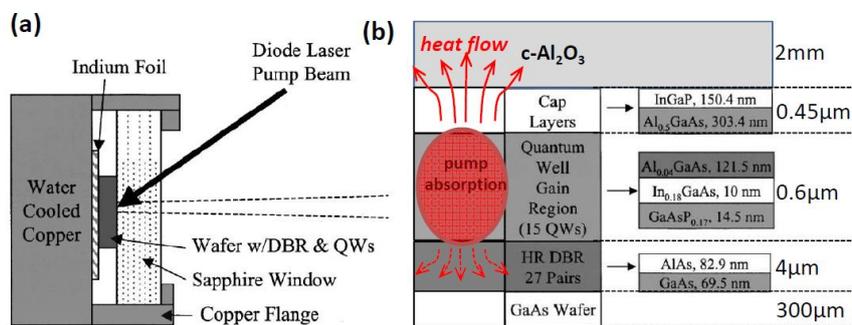


Figure I.2-17 : (a) Montage de la structure VECSEL avec dissipateur intra-cavité ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) attaché à la face avant du VECSEL. L'ensemble est pressé sur une monture en cuivre régulée en température, par l'intermédiaire d'une feuille Indium. (b) Schéma de l'hétérostructure montrant la zone d'absorption de la pompe et la dissipation de la chaleur dans le dissipateur. D'après [ALF 02].

La technique a ensuite été appliquée avec succès pour l'émission $\text{TEM}_{0,0}$ de puissance à différentes longueurs d'ondes : à 850 nm sur GaAs [HAS 03], à 1300 nm avec le système de matériau InGaAsN/GaAs [SMI 04], dans le rouge ($\lambda \sim 650$ nm) avec le système (Al)GaInP/GaAs [HAS 05], etc. Le dissipateur intracavité en saphir ($\kappa \sim 40$ K/Wm) a rapidement été remplacé par une lame cristalline de meilleure conductivité thermique : SiC ($\kappa \sim 400$ K/Wm) ou diamant naturel ($\kappa \sim 2000$ K/Wm).

L'évacuation de la chaleur avec un dissipateur intra-cavité s'est aussi avérée très efficace pour les VECSELS à 1.5 μm pompés optiquement. Partant d'une structure VECSEL épitaxiée sur InP avec un DBR InP/InGaAsP et une couche active à puits quantiques InGaAsP contraints (soit très proche de notre structure VECSEL pompée électriquement, excepté les couches de contact), l'équipe de A. Larsson (*Chalmers University*) a d'abord utilisé un dissipateur intra-cavité en silicium monocristallin,

puis en diamant synthétique. Avec ce dernier ils ont obtenu une puissance de 170 mW en pompage continu à la température ambiante, en émission quasi-TEM_{0,0} [LIN 04a], [LIN 04b], [LIN 05]. Toujours avec un dissipateur intra-cavité en diamant, l'équipe de O. G. Okhotnikov (*Tampere University*) a optimisé la technique pour améliorer le contact thermique et la dissipation de chaleur, et a pu obtenir en collaboration avec l'EPFL (*Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne*) une puissance record de plus de 2 W à la température ambiante à la longueur d'onde de 1.5 μm , avec une diode laser de pompe de 25 W à 980 nm [RAU 08], [SIR 11], [SIR 13]. La structure VECSEL épitaxiée à l'EPFL par le groupe de A. Sirbu et E. Kapon comprend une structure active à puits quantiques quaternaires contraints épitaxiée sur substrat InP, assemblée ensuite avec un DBR GaAs/AlGaAs par fusion épitaxiale. Nous reviendrons sur cette approche dans la suite.

En conclusion, l'approche du dissipateur intra-cavité est extrêmement efficace, mais elle pose plusieurs problèmes : d'une part le dissipateur (d'épaisseur variable, entre 100 μm et 300 μm pour être efficace avec de larges diamètres d'émission) se retrouve dans la cavité et il peut produire un effet de filtre Fabry-Pérot parasite modifiant les caractéristiques spectrales de l'émission laser, ce qui limitera certaines applications comme l'émission impulsionnelle. D'autre part, il est difficile de rendre l'approche compatible avec un pompage électrique, de l'appliquer à des « chips » de petite taille, ou à des surfaces de puces VECSEL non parfaitement planes...

J'ai donc exploré une autre approche consistant à « reporter » la couche active (préalablement épitaxiée sur InP), sur un miroir de Bragg de bonne conductivité thermique, lui-même collé sur un substrat hôte bon conducteur thermique : la surface de la puce VECSEL reste libre et la dissipation thermique se fait « par le bas », comme illustré sur la **Figure I.2-18(a)**.

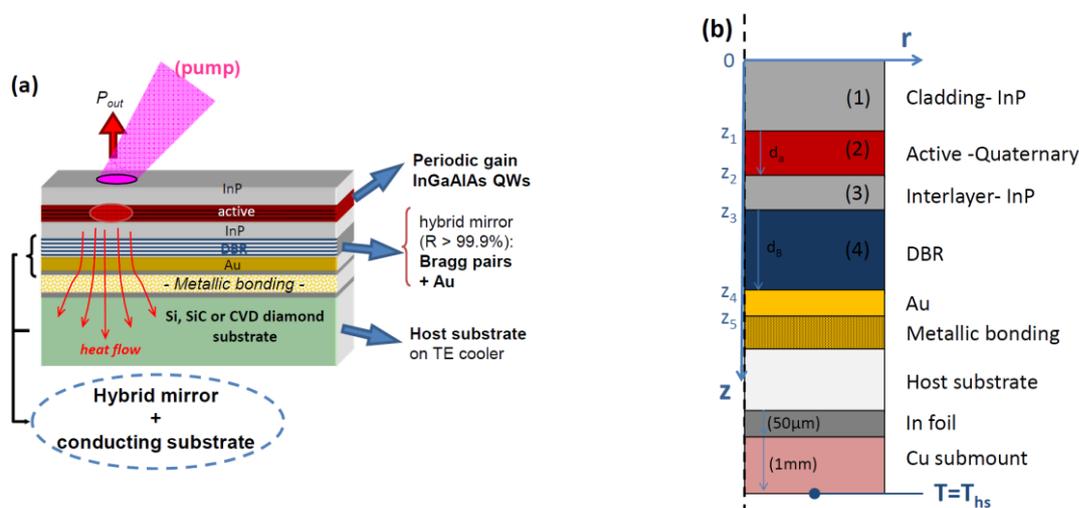


Figure I.2-18 : **(a)** Représentation schématique de la structure VECSEL pompée optiquement avec dissipation de la chaleur « par le bas ». L'assemblage {miroir hybride + substrat hôte} doit présenter une conductivité thermique élevée. **(b)** Structure simplifiée du VECSEL utilisée pour la modélisation thermique, considérant 4 zones semiconductrices homogènes numérotées (1) à (4).

I.2.2.2. OP-VECSELS à 1.5 μm optimisés thermiquement - Modélisation

Cette technologie a été mise au point dans le cadre du post-doctorat de J.-P. Tourrenc, puis d'une partie de la thèse de Z. Zhao. Nous avons comparé les performances thermiques de puces VECSEL utilisant différents types de miroir de Bragg et différents substrats hôtes, à la fois

expérimentalement et par simulation. **Nous avons conclu que le meilleur choix consistait à utiliser un miroir hybride métal-semiconducteur Au-GaAs/AlAs, intégré à un substrat hôte en diamant.**

❖ **Sélection du miroir de Bragg et du substrat hôte :**

Afin de réduire la résistance thermique du miroir inférieur (voir fig. I.2-18), celui-ci est toujours constitué d'une couche d'or complétée par un DBR comprenant un nombre minimal de paires de Bragg, dit « miroir hybride ».

• **Equation de la chaleur à deux dimensions :**

La résistance thermique a été évaluée par des simulations numériques à l'aide du module thermique du logiciel COMSOL-Multiphysics, qui nous permet de résoudre l'équation de la chaleur à deux dimensions dans un empilement de couches minces, en régime permanent et en supposant une symétrie radiale du système :

$$\nabla(-\kappa(z)) \cdot \vec{\nabla}(T(r, z)) = \sigma_Q(r, z) \quad (7)$$

où $\kappa(z)$ est la conductivité thermique de la couche mince à la distance z , $T(r, z)$ la température au point (r, z) et $\sigma_Q(r, z)$ la quantité de chaleur générée par unité de volume au point (r, z) .

Pour simplifier le maillage, la structure semiconductrice est approximée en 4 régions homogènes, comme schématisé sur la **Figure I.2-18(b)**.

Toutes les interfaces entre couches sont supposées parfaitement conductrices. Dans chaque couche, la conductivité thermique est constante, et égale à sa valeur à 300 K. Dans la région « DBR », nous devons introduire des valeurs moyennes de la conductivité thermique pour les deux directions radiales et verticales [OSI 93] :

$$\kappa_{r,DBR} = \frac{n_2 \kappa_1 + n_1 \kappa_2}{n_1 + n_2} \quad (8)$$

$$\kappa_{z,DBR} = \frac{n_2 + n_1}{n_1 / \kappa_2 + n_2 / \kappa_1} \quad (9)$$

où κ_1 et κ_2 sont les conductivités thermiques des deux couches haut-indice et bas-indice du miroir de Bragg, et où n_1 et n_2 sont les indices optiques de ces couches liés par la relation de Bragg :

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \frac{\lambda}{4} \quad (10)$$

d_1 et d_2 étant les épaisseurs des couches d'indices n_1 et n_2 , et λ la longueur d'onde de conception du DBR ($\lambda = 1550$ nm).

La quantité de chaleur générée par unité de volume, $\sigma_Q(r, z)$, dépend de la puissance de pompe absorbée au point (r, z) . Considérons un faisceau de pompe de profil gaussien à la surface du VECSEL, $Q(r, z=0)$:

$$Q(r, z=0) = Q_0(r) = \frac{2(1-R_p)P_p}{\pi \omega_p^2} \times e^{-\frac{2r^2}{\omega_p^2}} \quad (11)$$

Dans la relation **(11)**, P_p est la puissance de pompe incidente, R_p est le coefficient de réflexion du signal de pompe à la surface du VECSEL, ω_p est le rayon de pompe à $1/e^2$.

Le signal de pompe se propage dans la structure suivant la direction verticale z , où il subit l'absorption optique. La puissance absorbée par unité de longueur (dans la direction z) au point (r, z) s'écrit :

$$q_{abs}(r, z) = \alpha(z) \cdot Q(r, z) \quad (12)$$

où $\alpha(z)$ est le coefficient d'absorption optique à la longueur d'onde de la pompe dans la couche à la distance z de la surface du VECSEL.

Dans les couches d'InP nous supposons que l'absorption de la pompe est nulle (le coefficient d'absorption dans l'InP intrinsèque à la longueur d'onde de 970 nm - 980 nm est inférieur à 2 cm^{-1} [PAL 85]). Dans la couche en semiconducteur quaternaire (puits quantiques et zones d'absorption entourant les puits quantiques), nous considérons un coefficient d'absorption moyen (lié au gap du matériau quaternaire), α_a . Dans les couches de Bragg, nous considérons un coefficient d'absorption moyen α_B , où α_B dépend des matériaux utilisés.

Dans ces conditions $\sigma_Q(r, z)$ s'écrit :

- Dans la couche quaternaire ($z_1 < z \leq z_2$)

$$\sigma_Q(r, z) = \eta_a \cdot \alpha_a \cdot Q_0(r) \cdot [e^{-\alpha_a(z-z_1)} + R_m \cdot e^{-2(\alpha_a d_a - \alpha_B d_B)} \cdot e^{+\alpha_a(z-z_1)}] \quad (13)$$

- Dans la couche DBR ($z_3 < z \leq z_4$)

$$\sigma_Q(r, z) = \eta_B \cdot \alpha_B \cdot Q_0(r) \cdot e^{-\alpha_a d_a} [e^{-\alpha_B(z-z_3)} + R_m \cdot e^{-2\alpha_B d_B} \cdot e^{+\alpha_B(z-z_3)}] \quad (14)$$

- Dans la couche métallique en or ($z_4 < z \leq z_5$)

$$\sigma_Q(r, z) = \eta_m \cdot \alpha_m \cdot Q_0(r) \cdot e^{-\alpha_a d_a} e^{-\alpha_B d_B} (1 - R_m) [e^{-\alpha_m(z-z_4)}] \quad (15)$$

Dans les équations (13) à (15), α_a , α_B , et α_m sont respectivement les coefficients d'absorption de la pompe dans les couches quaternaire, DBR et or,

d_a et d_B sont respectivement les épaisseurs des couches quaternaire et DBR,

z_1, z_2, z_3, z_4 et z_5 sont définis sur la **figure I.2-18(b)**,

R_m est le coefficient de réflexion de la pompe à l'interface Au / DBR,

et η_a , η_B et η_m sont respectivement les coefficients de conversion en chaleur de la puissance optique absorbée.

Nous supposons que $\eta_B = \eta_m = 1$ dans les couches DBR et métallique (or).

Dans la couche quaternaire, $\eta_a = 1 - \eta_i \cdot \frac{\lambda_p}{\lambda}$, où η_i est le rendement quantique interne dans nos structures actives, et λ_p et λ sont respectivement les longueurs d'onde de pompe et d'émission du VECSEL. Avec $\eta_i \approx 0.80 \pm 0.05$, $\lambda_p = 980 \text{ nm}$ et $\lambda = 1550 \text{ nm}$, il vient $\eta_a \approx 0.49$.

Compte-tenu du coefficient d'absorption à 980 nm dans la couche quaternaire, α_a , presque 100% de la pompe est absorbée après une réflexion sur la couche d'or constituant le miroir hybride. Les équations (13) à (15) ne considèrent donc qu'un aller-retour de la pompe dans la structure. L'effet de microcavité pour la pompe entre l'interface InP/air et le miroir d'or est négligé (ainsi que la réflexion de la pompe aux interfaces entre couches semiconductrices compte-tenu du très faible saut d'indice).

- **Conditions aux limites :**

Selon la direction verticale (voir **fig. I.2-18(b)**), la température est supposée constante dans la monture en cuivre ($T=T_{HS}$) à une distance de $\sim 1 \text{ mm}$ de sa surface, correspondant à la position de la thermistance de régulation dans notre montage expérimental. L'interface InP/air en $z=0$ est supposée thermiquement isolée (la conductivité thermique de l'air, et la convection sont négligées). Dans la direction radiale, le rayon de la puce VECSEL est fixé entre 2 et 4 mm, soit typiquement plus de 10 fois plus grand que le rayon de la source de pompage. A cette distance la température est supposée constante et la périphérie du VECSEL est supposée thermiquement isolée.

- **Paramètres du modèle**

Nous avons comparé 2 types de DBR : DBR diélectrique a-SiN_x/a-Si:H, et DBR semiconducteur GaAs/AlAs. Le nombre de paires de Bragg garantissant une réflectivité totale du miroir hybride supérieure à 99.9 %, est de 2.5 pour le cas diélectrique, et de 15 pour le cas semiconducteur. Le miroir de Bragg InP/InGaAsP sur substrat InP utilisé dans la précédente génération de VECSEL est également considéré à titre comparatif. Les autres couches restent inchangées et leurs épaisseurs sont proches des structures fabriquées (voir **fig. I.2-18(b)**). Dans le cas des structures reportées, les substrats hôtes considérés sont c-Si, SiC-6H, et le diamant.

Les valeurs des paramètres utilisés dans la simulation sont résumées dans le **tableau I.2-B**. La plus grande incertitude concerne la conductivité thermique des matériaux amorphes dans les DBR diélectriques. Elle peut chuter d'un à deux ordres de grandeur par rapport à la valeur théorique supposant un réseau ordonné. Par exemple pour le silicium, $\kappa_{c-Si} = 150$ K/Wm pour la phase cristalline, alors que $\kappa_{a-Si} \sim 2$ K/Wm est généralement estimé dans la phase amorphe [WAD 96], [ZIN 06]. Pour le nitrure de silicium en couche mince, des valeurs théoriques [PIP 95], ou mesurées sur des céramiques avec des grains de taille micrométrique [KIT 99], comprises entre 30 K/Wm et 16 K/Wm ont été rapportées. Mais des valeurs ~ 10 fois plus faibles [1 K/Wm – 5 K/Wm] ont été déterminées pour du nitrure de silicium amorphe [ZIN 04], [STO 07], [JAI 08]. Dans le cadre d'une collaboration avec Gilles Teissier à l'ESPCI, nous avons tenté de mesurer la conductivité thermique des matériaux diélectriques amorphes déposés en couches minces au LPN (SiO₂, SiN_x, a-Si, YF₃, ZnS, ..) par la technique de photoréflectance modulée [BIN 99], [MAL 11]. La valeur extraite pour le SiN_x déposé par PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) se situait plutôt autour de ~ 2 K/Wm, proche de celle trouvée pour le silicium amorphe (a-Si:H) ...

| Layer | Thickness (μm) | Thermal conductivity (K/Wm) | Absorption coefficient @980 nm (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|----------------|---|--|
| (1) Cladding InP | 1 | 68 | 0 |
| (2) Quaternary | 0.7 | 4.5 | 1.5 10 ⁴ |
| (3) Interlayer InP | 0.25 | 68 | 0 |
| (4) DBR : | | | |
| a-Si/SiN _x (2.5 pairs) | 0.8 | $\kappa_r = 2.8$ (min) – 20 (max) $\kappa_z = 2.8$ (min) – 6.3 (max) | 20 |
| GaAs/AlAs (15 pairs) | 4 | $\kappa_r = 76$ $\kappa_z = 68$ | 0(min) – 20(max) |
| InP/QP (48 pairs) | | $\kappa_r = 37$ $\kappa_z = 9$ | 1.6 10 ⁴ |
| Au | 0.15 | 320 | 1.3 10 ⁶ |
| Metallic bonding | 0.4 | 400 | -- |
| Host substrate : | | | |
| InP | 300 | 68 | -- |
| c-Si | 300 | 150 | -- |
| SiC:6H | 300 | 400 | -- |
| CVD diamond | 300 | 2000 | -- |
| Cu | 300 (varied) | 400 | -- |
| Au | 300 | 320 | -- |
| Heatspreader (diamond) | 300 | 2000 | 0 |

Tableau I.2-B : Epaisseur, conductivité thermique, et coefficient d'absorption optique à la longueur d'onde de pompe, considérés pour les différentes couches dans la simulation thermique. Deux valeurs de conductivités thermiques sont testées

pour $a\text{-SiN}_x$: 3 K/Wm (min) et 30 K/Wm (max). La valeur la plus probable dans notre cas est la valeur minimum (min). QP=InGaAsP (Quaternaire Phosphore).

• Principaux résultats

La **figure I.2-19** compare les performances des miroirs hybrides métal-diélectrique, et métal-GaAs/AlAs, dans le cas d'un substrat hôte en SiC. L'élévation de température dans la couche quaternaire (couche active) est calculée en fonction du rayon du spot de pompe ω_p pour une densité de puissance de pompe fixée à 10 kW/cm². Le cas du DBR InP/QP sur substrat InP, ainsi que le cas limite où il n'y aurait pas de couches de Bragg dans le miroir hybride sont également représentés sur la figure.

On constate que l'utilisation d'un miroir hybride sur substrat hôte est toujours plus intéressante que le DBR InP/QP sur InP. Mais l'échauffement le plus faible est obtenu avec le miroir hybride utilisant un DBR GaAs/AlAs, malgré son épaisseur plus importante que celle du DBR diélectrique, compte-tenu de la bien meilleure conductivité thermique des semiconducteurs GaAs et AlAs. Ceci reste vrai si le nombre de paires dans le DBR diélectrique est réduit à 1,5, et même en considérant des valeurs très optimistes de conductivités thermiques pour les matériaux amorphes.

Considérant un miroir hybride Au-GaAs/AlAs, l'effet du substrat est illustré sur la **Figure I.2-20**. Le plus faible échauffement est obtenu avec un substrat en diamant CVD, qui est le seul matériau permettant d'atteindre une diffusion de la chaleur quasi-1D pour des rayons de pompe de l'ordre de 100 μm : l'élévation de température devient quasiment indépendante de la taille du spot de pompe à densité de puissance constante. De plus la simulation prédit une augmentation de température en-dessous de 40 K, à une densité de pompe élevée (10 kW/cm²).

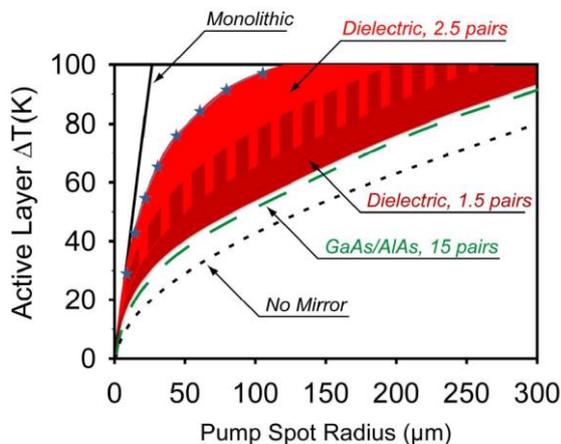


Figure I.2-19 : Augmentation de température dans la couche active calculée en fonction du rayon du spot de pompe pour une densité de puissance de pompe fixée à 10 kW/cm², et un substrat hôte en SiC (épaisseur 300 μm). **Pointillé vert :** cas du DBR GaAs/AlAs (15 paires). **Points bleus :** DBR diélectrique $a\text{-Si/SiN}_x$ de 2.5 paires avec $\kappa_{\text{SiN}_x} = 3$ K/Wm. **Zone hachurée rouge clair :** cas du DBR diélectrique de 2.5 paires avec κ_{SiN_x} variant de 3 à 30 K/Wm. **Zone hachurée rouge foncé :** DBR diélectrique 1.5 paire et κ_{SiN_x} variant de 3 à 30 K/Wm. **Pointillé noir :** cas limite sans DBR sous la couche active. **Trait plein noir :** cas du VECSEL avec DBR InP/QP épitaxié sur substrat InP. La température de la monture est fixée ($T_{\text{HS}} = 300$ K).

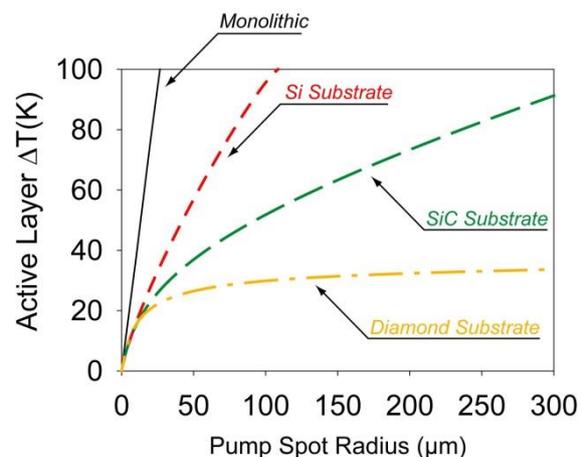


Figure I.2-20 : Augmentation de température dans la couche active calculée en fonction du rayon du spot de pompe pour une densité de puissance de pompe fixée à 10 kW/cm², un DBR GaAs/AlAs (15 paires), et différents substrats hôtes : c-Si (pointillé rouge), SiC:6H (pointillé vert) et diamant CVD (pointillé jaune). L'épaisseur du substrat est fixée à 300 μm . Trait plein noir : cas du VECSEL avec DBR InP/QP épitaxié sur substrat InP. La température de la monture est fixée ($T_{\text{HS}} = 300$ K).

Le diamant est donc le matériau le plus performant, mais il pose certaines difficultés pratiques : cher et difficilement disponible en substrat de grande surface, il est également dur à découper si l'on envisage des puces individuelles de taille sub-millimétrique (par exemple dans la perspective du pompage électrique). Nous avons donc essayé d'identifier un substrat alternatif, métallique, pouvant être formé par dépôt électrolytique. La **Figure I.2-21** compare les performances du substrat diamant au cas d'un substrat en or, et en cuivre. Dans la figure **I.2-21** le miroir hybride Au-GaAs/AlAs est remplacé par un miroir hybride Au-GaAs/Al_{0.97}Ga_{0.03}As de 17 paires ($R \geq 99.9\%$), présentant des caractéristiques thermiques très proches. Le cuivre, moins cher et de meilleure conductivité thermique que l'or, paraît une alternative intéressante pour des diamètres de pompage modérés (typ. $< 100 \mu\text{m}$), puisque les simulations prédisent une élévation de température $\Delta T \leq 10 \text{ K}$ pour $\omega_p < 50 \mu\text{m}$ à une densité de pompage de 10 kW/cm^2 (soit pour fixer les ordres de grandeur : $P_p = 785 \text{ mW}$ si $\omega_p = 50 \mu\text{m}$). L'épaisseur du substrat doit être adaptée à la taille de la zone de pompage, et la **figure I.2-22** montre qu'une épaisseur de substrat de cuivre de $\sim 100 \mu\text{m}$ est suffisante pour minimiser l'élévation de température dans la zone active, pour des rayons de pompage de l'ordre de $30 \mu\text{m}$ à $50 \mu\text{m}$. Une telle épaisseur est parfaitement compatible avec l'intégration du substrat métallique par dépôt électrolytique.

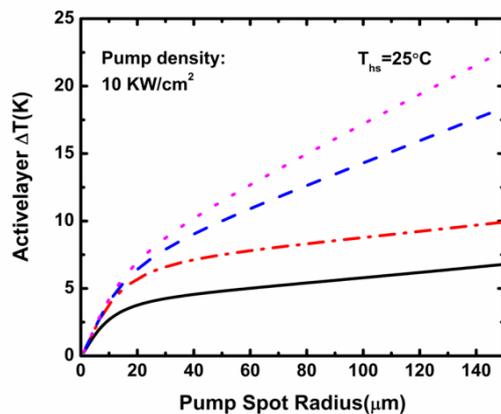


Figure I.2-21 : Augmentation de température dans la couche active calculée en fonction du rayon du spot de pompe pour une densité de puissance fixée de pompe à 10 kW/cm^2 , et un DBR GaAs/Al_{0.97}Ga_{0.03}As (17 paires), pour différents substrats hôtes : diamant CVD (tiret rouge), Cu (tiret bleu), et Au (pointillé rose). Trait plein noir : cas limite sans DBR sous la couche active.

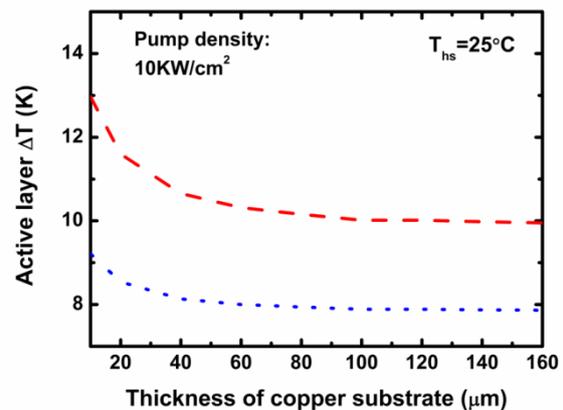


Figure I.2-22 : Augmentation de température dans la couche active calculée en fonction de l'épaisseur du substrat hôte pour une densité de puissance de pompe fixée à 10 kW/cm^2 , un DBR GaAs/Al_{0.97}Ga_{0.03}As (17 paires), et un substrat hôte en cuivre ($\text{Cu} - \kappa_{\text{Cu}} = 400 \text{ K/Wm}$). Tiret rouge : rayon de pompe $\omega_p = 50 \mu\text{m}$. Pointillé bleu : rayon de pompe $\omega_p = 30 \mu\text{m}$.

Enfinement nous avons comparé l'approche de dissipation de la chaleur par le substrat, à celle basée sur le dissipateur intra-cavité. La structure considérée est schématisée en insert dans la **figure I.2-23**, et reprend le principe de la **figure I.2-17** utilisé pour les VECSELs à $1.5 \mu\text{m}$ par l'équipe de A. Larsson à KTH [LIN 05], et de O.G. Okhotnikov à l'Université de Tampere en collaboration avec l'EPFL [RAU 08]. La partie semiconductrice {InP (1) /quarternaire (2) /InP (3)} est identique à celle des simulations précédentes. Un dissipateur intracavité en diamant d'épaisseur $300 \mu\text{m}$ est reporté sur l'InP en surface avec une interface supposée parfaitement conductrice. Deux types de DBR sont considérés : DBR InP/QP (50 paires) épitaxié sur substrat InP [LIN 05], et DBR GaAs/AlGaAs (35 paires) sur substrat GaAs [RAU 08]. L'élévation de température dans la couche active est calculée en fonction du rayon du spot de pompe pour une densité de puissance de pompage fixée à 10 kW/cm^2 . Pour des rayons de pompe jusqu'à $150 \mu\text{m}$, on observe que l'élévation de température reste très

faible ($\Delta T < 6$ K) et dépend peu de la nature du DBR inférieur et du substrat : l'évacuation de chaleur par le dissipateur est largement prédominante.

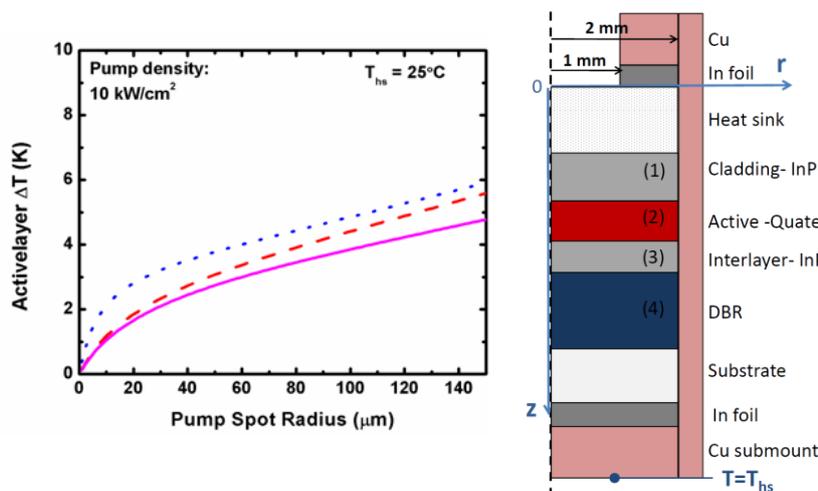


Figure I.2-23 : Elévation de température dans la couche active calculée en fonction du rayon du spot de pompe pour une densité de puissance de pompe fixée à 10 kW/cm^2 . Pointillé bleu : DBR InP/QP (48 paires) sur substrat InP. Tiret rouge : DBR GaAs/AlGaAs (35 paires) sur substrat GaAs. Trait rose : cas limite où il n'y a pas de DBR.

- **Comparaison à l'état de l'art**

Lors du démarrage de ces simulations en 2006, il n'y avait pas de publication au sujet des VECSELS à $1.5 \mu\text{m}$ optimisés thermiquement suivant l'approche de l'évacuation de chaleur « par le substrat ». Néanmoins des études théoriques [ZAK 03] et expérimentales [LUT 03], [CHI 04] avaient été menées pour les VECSELS sur GaAs. Différentes solutions avaient aussi été testées pour les VCSELS monolithiques sur InP de petit diamètre ($d < 10 \mu\text{m}$) [DUD 94], [WIP 95], [BAB 95], [MAT 96], [BOU 99a-b], [ORT 00], [SYR 98], [CAL 11]. **Il est intéressant de situer nos conclusions par rapport à cet état de l'art.**

L'intégration de zones épaisses métalliques en or [WIP 95] ou en cuivre [MAT 96] agissant comme un pseudo-substrat, avait déjà permis d'améliorer les performances thermiques des VCSELS monolithiques en GaAs (**figure I.2-24(a)**).

Pour l'émission vers $1.3\mu\text{m}/1.5\mu\text{m}$, le remplacement du DBR en InP/QP sur substrat InP, par un DBR en GaAs/AlAs sur substrat GaAs, avait été exploré par plusieurs équipes. L'équipe de J. E. Bowers à UCSB (*University of California – Santa Barbara*) avait obtenu le premier VCSEL monolithique fonctionnant sous injection électrique continue à $1.3 \mu\text{m}$, puis à $1.5 \mu\text{m}$, [DUD 94], [BAB 95], en utilisant la technique de fusion épitaxiale pour assembler un DBR en GaAs/AlAs (≥ 27 paires) avec la couche active épitaxiée sur InP. La technique de fusion épitaxiale a été largement développée par l'équipe de A. Syrbu à l'EPFL [SYR 98], qui a démontré en 2011 des VCSELS à $1.5 \mu\text{m}$ avec miroirs GaAs/AlAs émettant près de 7 mW en émission monomode transverse et longitudinale sous pompage électrique continu pour des diamètres d'émission de $\sim 7 \mu\text{m}$ (**figure I.2-24(b)**) [CAL 11]. Pour effectuer l'intégration du DBR en GaAs/AlAs, J. Boucart *et al.* à Alcatel ont proposé une reprise de croissance métamorphique du DBR GaAs/AlAs sur la couche active épitaxiée sur InP (**figure I.2-24(c)**) [BOU 99a].

Suivant une approche différente, l'équipe de M.-C. Amann (*WSI-Wurzburg*) a remplacé le DBR inférieur InP/QP, par un miroir diélectrique-métal. En utilisant des couples de matériaux à fort saut d'indice (a-Si/Al₂O₃, a-Si/MgF₂, ou a-Si/CaF₂ [SHA 00], [ORT 00], [SHA 01]), ces auteurs ont limité le nombre de paires de Bragg à 2.5 paires ou 1.5 paires, et ont complété le DBR par un dépôt électrolytique de métal (Ag, ou Au - quelques dizaines de microns) servant à la fois de miroir hybride métal-diélectrique et de pseudo-substrat (**figure I.2-24(d)**). Ils ont obtenu près de 2 mW en émission

monomode transverse et longitudinale sous pompage électrique continu pour des diamètres d'émission de 5 à 6 μm . Toutes ces approches ont permis d'améliorer l'évacuation de chaleur « par le substrat » dans les VCSELs monolithiques.

A posteriori, notre solution pour les VECSELs de grands diamètres peut donc être vue comme une combinaison de l'approche miroir hybride de l'équipe de M.-C. Amann et du DBR en GaAs/AlAs. Mais exceptée une étude théorique de J. Piprek mentionnant cette possibilité [PIP 95], le miroir hybride métal-GaAs/AlAs n'a pas été mis en oeuvre pour les VCSELs monolithiques. Cela peut se comprendre, compte-tenu de la plus grande contribution de la diffusion radiale de la chaleur dans le cas des petits diamètres.

Pour finir, notons que l'approche du dissipateur intra-cavité reste la plus performante, tant que le diamètre de la zone pompée reste inférieur à l'épaisseur du dissipateur. Mais pour les très grands diamètres d'émission, l'approche devient moins efficace que la dissipation de la chaleur par le substrat, comme illustré par les simulations de la **figure I.2-25** pour le cas d'un VECSEL en GaAs.

A l'heure actuelle, les plus fortes puissances d'émission à la longueur d'onde de 980-1000 nm (et vers 500 nm par doublage de fréquence intra-cavité) sont d'ailleurs atteintes pour des diamètres d'émission de plusieurs centaines de microns, **avec la dissipation par le substrat** [HEI 12], [ZHA 14].

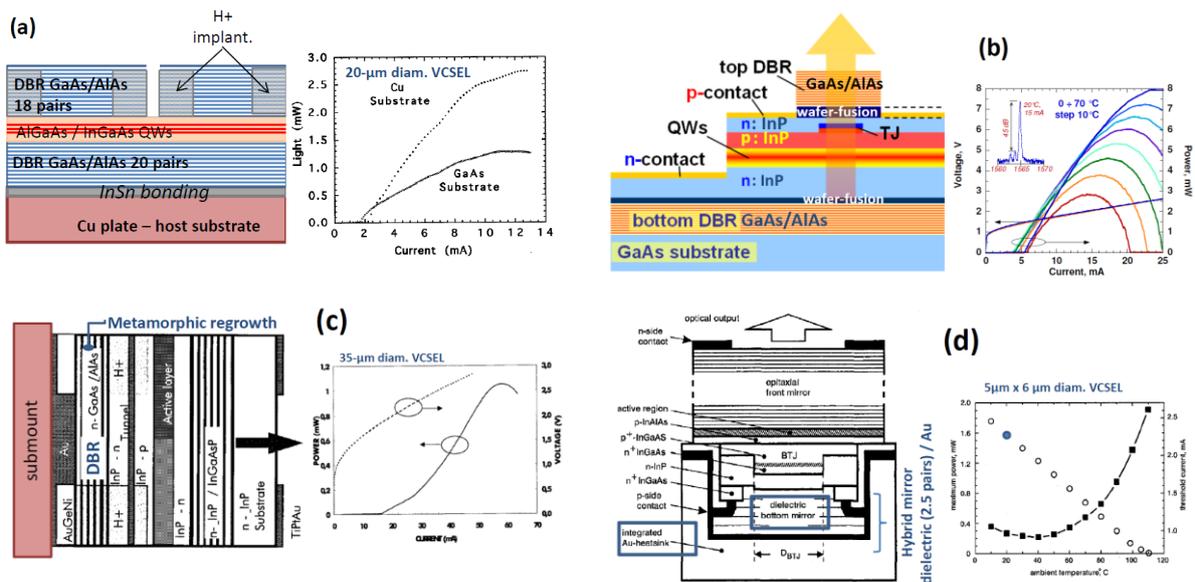


Figure I.2-24 : Structures VCSELs monolithiques avec dissipation de la chaleur par le substrat. **(a)** VCSEL GaAs avec report par soudure sur substrat hôte en cuivre – d'après [MAT 96]; **(b)** DBR GaAs/AlAs sur substrat GaAs intégré à la structure active en InP par fusion épitaxiale – d'après [CAL 11]; **(c)** DBR GaAs/AlAs sur substrat GaAs intégré à la structure active en InP par reprise d'épitaxie métamorphique – d'après [BOU 99a]; **(d)** DBR hybride diélectrique-métal, le métal jouant le rôle de pseudo-substrat – d'après [SHA 01].

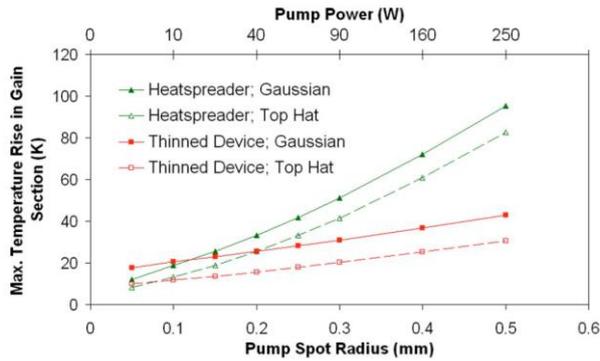


Figure 1.2-25 : Extrait de [Maclean 09] - Simulation par éléments finis de l'augmentation de température dans la couche active en fonction du diamètre du spot de pompe pour un VECSEL en GaAs/AlGaAs émettant à la longueur d'onde de $1\ \mu\text{m}$. Le DBR inférieur est constitué de paires de Bragg GaAs/AlGaAs. Dans le cas du dissipateur intracavité (« heatspreader » - diamant, $300\ \mu\text{m}$ d'épaisseur), le substrat est en GaAs, dans le cas de la dissipation par le substrat (« thinned device »), le substrat GaAs est remplacé par du diamant. L'épaisseur du substrat est de $300\ \mu\text{m}$ dans les deux cas. Il est soudé sur montage en cuivre. Deux profils de spot de pompe sont considérés : gaussien, et carré (« top hat »).

1.2.2.3. Conception et Fabrication

La structure VECSEL réalisée est représentée schématiquement sur la **Figure 1.2-26**, dans le cas d'un DBR semiconducteur GaAs/Al(Ga)As. On y retrouve les principales parties présentées au paragraphe précédent.

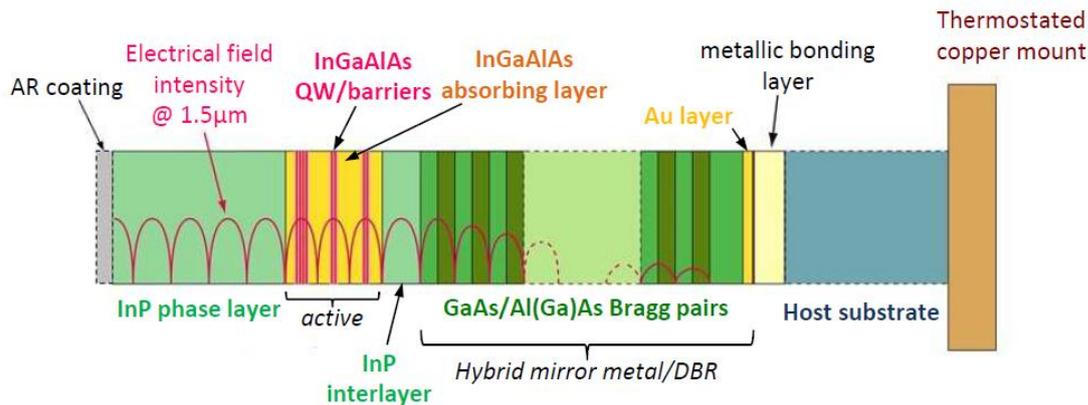


Figure 1.2-26 : Représentation schématique de la structure VECSEL avec miroir hybride DBR-métal et report sur substrat hôte bon conducteur thermique.

❖ Zone active

La zone active a été épitaxiée par MOVPE sur substrat InP, en collaboration avec J. Decobert du 3-5 Lab (Alcatel-Thalès). Elle consiste en des puits quantiques en InGaAlAs contraints en compression ($\epsilon_{\text{well}} \approx +1.1\%$) émettant à $1.5\ \mu\text{m}$ entourés de barrières InGaAlAs en tension avec compensation partielle des contraintes ($\epsilon_{\text{bar}} \approx -0.6\%$). Nous avons choisi ce système de matériaux pour bénéficier du fort offset de conduction (environ 70% de la différence de gap, contre moins de 50% dans le système InGaAsP) qui induit un fort confinement des électrons et permet de maximiser le recouvrement des fonctions d'ondes électrons-trous des premiers niveaux dans les puits. Partant des compositions des puits/barrières en InGaAlAs utilisés par le 3-5 Lab pour la réalisation de laser-modulateurs à émission par la tranche, nous avons modifié la composition des barrières pour assurer

un confinement important des électrons et des trous lourds en nous appuyant sur des calculs de la structure de bandes (voir **figure I.2-27**).

L'ensemble puits/barrières est intégré dans une couche épaisse en matériau quaternaire aluminium adapté en maille au substrat InP, dite « couche d'absorption » dont l'énergie de gap ($E_{g-\text{InGaAlAs}} \sim 1.10 \text{ eV} \pm 30 \text{ meV}$) résulte d'un compromis. En plus d'absorber la pompe à la longueur d'onde de 980 nm, elle doit former une barrière de potentiel pour les électrons et les trous à l'interface InGaAlAs/InP, sans pour autant créer une barrière de potentiel trop importante à l'interface avec les puits/barrières (**figure I.2-28**). L'épaisseur optique de toute cette zone en quaternaire aluminium est fixée à $3\lambda/2$ (où $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ est la longueur d'émission), ce qui conduit à une absorption quasi-totale du signal de pompe (fraction absorbée > 99%). Les puits quantiques sont répartis sur les 3 ventres de l'onde optique stationnaire formée dans la structure VECSEL à la longueur d'onde de $1.5 \mu\text{m}$. Le nombre de puits quantiques sur chacun des ventres est déterminé pour obtenir une concentration de porteurs à peu près homogène dans tous les puits, en tenant compte du profil d'intensité du signal de pompe traversant la couche d'absorption. Le nombre total de puits quantiques a été varié entre 6 et 12, mais les principaux résultats présentés dans la suite ont été obtenus pour des structures à 6 ou 8 puits quantiques.

L'ensemble de la zone active en quaternaire aluminium est entourée de deux couches en InP (« InP interlayer » et « InP phase layer » sur la **fig. I.2-26**), transparentes à la longueur d'onde de pompe. La couche InP « phase layer » pourra être légèrement gravée en fin de fabrication pour contrôler finement l'épaisseur optique de la structure. L'épaisseur de la couche InP « interlayer » permet de démarrer la reprise de croissance métamorphique du DBR GaAs/Al(Ga)As sur un noeud de l'onde optique stationnaire. L'épaisseur optique totale de la partie semiconductrice sur InP est de l'ordre de 4λ comme illustré sur la **fig. I.2-26**.

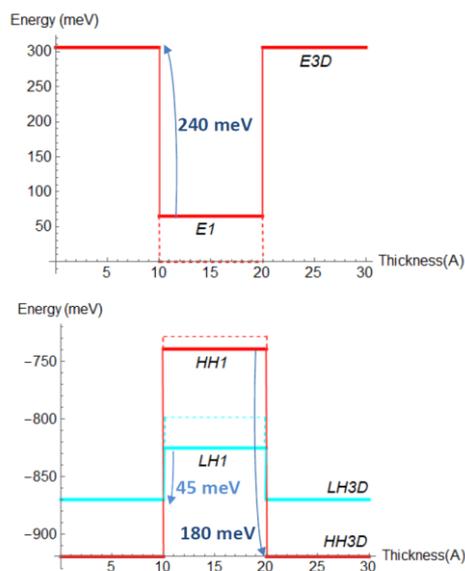


Figure I.2-27 : Niveaux d'énergie pour les électrons (E), les trous lourds (HH) et les trous légers (LH) calculés pour la composition de structure puits/barrières optimisée avec le 3-5 Lab pour l'épitaxie de la structure VECSEL. Les puits sont contraints en compression ($\epsilon_{\text{well}} \approx +1.1 \%$) et les barrières en tension ($\epsilon_{\text{bar}} \approx -0.6 \%$). La transition E1-HH1 est calée près de 1550 nm en modifiant légèrement l'épaisseur des puits quantiques ($e_{\text{well}} \sim 8 \text{ nm}$). L'origine des énergies correspond au fond de bande de conduction dans le puits quantique.

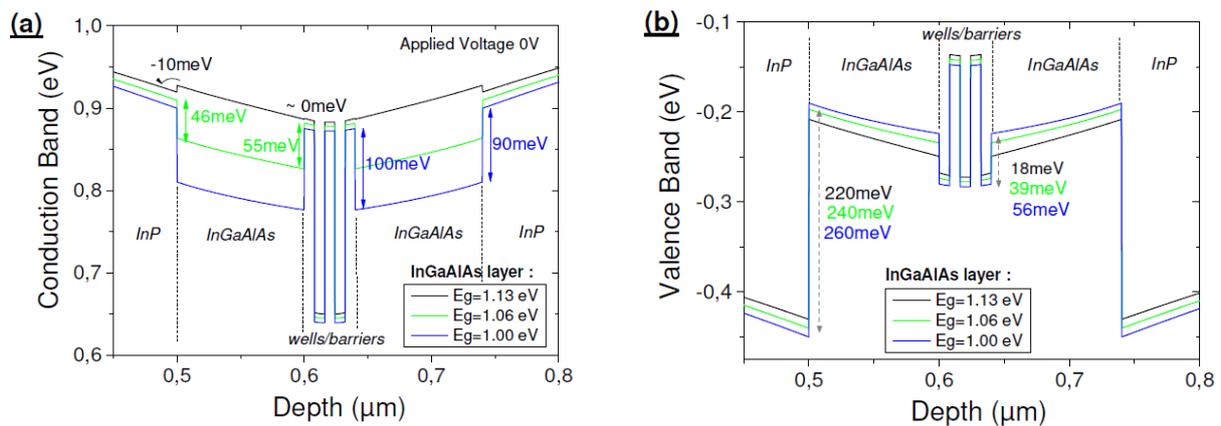


Figure 1.2-28 : Profils de la bande de conduction (a) et de la bande de valence (b) de la zone active sur InP calculés pour des couches d'absorption en InGaAlAs ayant différentes énergie de gap, et une tension appliquée de 0 V. Pour une énergie de gap supérieure à 1.10 eV, l'interface InP/InGaAlAs devient de type II et les électrons ne sont plus confinés dans la couche InGaAlAs. Une énergie de gap inférieure à 1.06 eV induit une barrière de potentiel significative (comparée à $kT=25$ meV à 300K) pour les électrons entre la couche d'absorption et les barrières. Dans ces diagrammes, les fonds de bande de valence représentés dans les puits/barrières correspondent au gap induit par la contrainte hydrostatique (soit $E_{g-hydro} = (E_{g-HH} + E_{g-LH})/2$, où E_{g-HH} et E_{g-LH} correspondent respectivement au gap pour les trous lourds et légers).

❖ Miroir de Bragg Au-GaAs/AlAs

Le miroir inférieur est constitué de paires de Bragg en semiconducteurs GaAs/AlAs complétées par une couche d'or. Le nombre de paires de Bragg a été fixé pour assurer une réflectivité du miroir supérieure à 99.9% (l'absorption optique étant supposée quasi-nulle à la longueur d'onde de 1.5 μm dans les semiconducteurs GaAs, AlAs épitaxiés). Nous avons par la suite remplacé le matériau binaire AlAs par le ternaire $Al_{0.97}Ga_{0.03}As$ pour éviter des problèmes de vieillissement dus à une oxydation rapide de l'AlAs. Dans le cas de l' $Al_{0.97}Ga_{0.03}As$, le nombre de paires de Bragg est porté à 17 pour maintenir la même réflectivité. La fraction d'aluminium dans le matériau ternaire ne peut pas être diminuée en-deçà de ~ 95 % pour conserver un empilement DBR de faible résistance thermique. En effet, le nombre de paires de Bragg doit être augmenté à cause du plus faible saut d'indice, mais surtout la conductivité thermique de l'AlGaAs décroît rapidement à cause du désordre d'alliage [ADA93]. Les tests de vieillissement des structures après fabrication nous ont montré qu'une concentration en aluminium de 97 % permet de garantir leur stabilité sur plusieurs années.

Pour intégrer le miroir de Bragg en semiconducteur cristallin GaAs/Al(Ga)As, avec la structure active sur substrat InP, nous avons suivi avec J.-C. Harmand au LPN l'approche de reprise d'épitaxie « métamorphique » par MBE, développée notamment par J. Boucart *et al.* pour les VCSELs monolithiques à 1.5 μm [BOU 99b]. Un réseau de dislocations de relaxation confiné à l'interface entre l'InP et le GaAs est formé en optimisant le démarrage de croissance à basse température. Comme l'illustre la vue en coupe par microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) de la figure 1.2-29 (a), des dislocations émergentes se propagent dans l'empilement GaAs/AlAs mais leur densité n'est pas suffisante pour dégrader la rugosité des interfaces du DBR. De l'ordre de $7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ à $9 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ dans la couche GaAs à l'interface, la densité décroît graduellement jusqu'à $\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ dans la dernière couche en GaAs. Les images STEM montrent aussi que la reprise métamorphique ne dégrade pas la zone active à base d'InP, ce qui a été confirmé par des mesures de temps de vie des porteurs minoritaires ($\tau_n > 2$ ns) par photoluminescence résolue en temps sur les structures VCSELs.

Dans le cadre de la thèse de Zhuang ZHAO, nous avons également réalisé l'intégration du miroir de Bragg GaAs/AlAs par fusion épitaxiale en collaboration avec l'équipe de A. Syrbu à l'EPFL [SYR 98]. Nous sommes partis d'une structure active épitaxiée sur substrat InP par MOVPE au 3-5Lab, et d'un empilement DBR épitaxié par MBE sur substrat GaAs au LPN avec J.-C. Harmand, identiques à ceux utilisés dans l'approche « métamorphique ». La fusion épitaxiale suivie du retrait du substrat de GaAs a été effectuée à l'EPFL, puis la structure a été reportée sur substrat hôte au LPN comme pour l'approche « métamorphique ». La fusion épitaxiale est optimale pour intégrer un DBR de très bonne qualité structurale comme l'illustre l'observation TEM de la **figure 1.2-29 (b)**. Cependant pour réussir une fusion sur large surface, des structures épitaxiées sans défaut morphologique et de faible rugosité sont requises. La chimie de surface lors de la fusion doit être bien maîtrisée si l'on veut éviter la formation d'une couche d'oxyde interfacial (observable sur la **figure 1.2-29 (b)**), amorphe, qui peut dégrader la résistance thermique d'interface. Pour ces raisons nous avons poursuivi l'approche « métamorphique » au LPN.

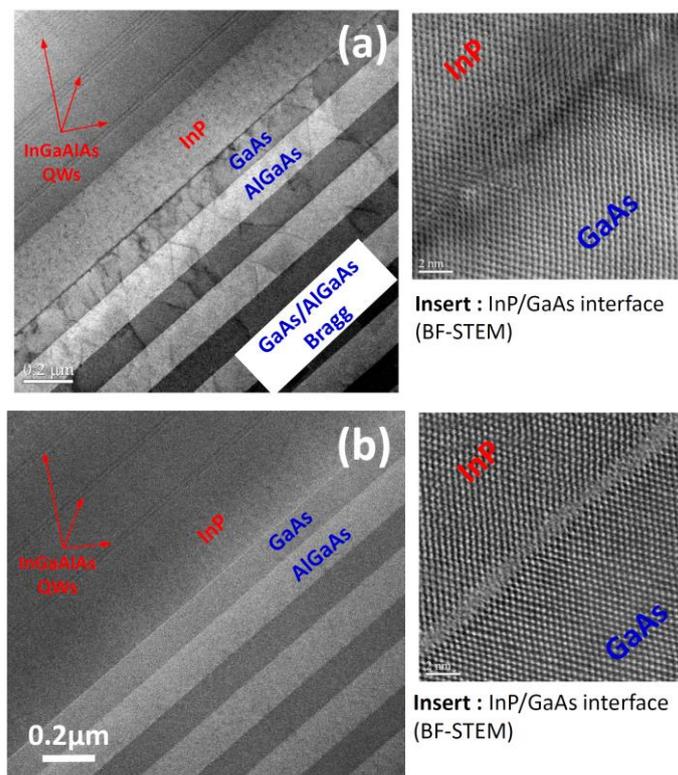


Figure 1.2-29 : Vue en coupe par microscopie électronique à transmission en champ clair (BF-STEM) de la structure VECSEL obtenue par reprise d'épitaxie métamorphique **(a)**, et par fusion épitaxiale en collaboration avec l'EPFL **(b)**. Dans le cas **(a)** les interfaces GaAs/Al_{97%}GaAs du DBR restent peu rugueuses et abruptes malgré les dislocations émergentes, et la partie active en InP n'est pas dégradée. Dans le cas **(b)** aucune dislocation n'est observée dans le DBR ni dans la couche active. Dans le cas **(b)**, on observe à l'interface un oxyde amorphe d'une épaisseur de 2 à 3 nm (vue de l'interface InP/GaAs en insert).

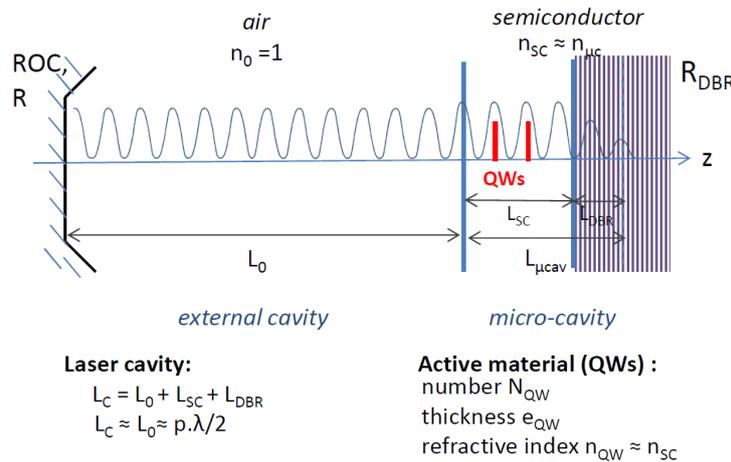
❖ Intégration au substrat hôte

Une fois le miroir de Bragg intégré, la structure épitaxiée est découpée en échantillons de surface $\sim 1 \text{ cm}^2$, qui sont soudés sur un substrat hôte par une brasure métallique de type Au-Au ou AuIn₂. Le substrat InP de départ est ensuite éliminé par gravure chimique sélective.

❖ Accord de la microcavité et traitement de surface

• Effet de la microcavité : gain modal et facteur de confinement longitudinal

La zone active (région en InGaAlAs et couches InP) dans la puce VECSEL, entourée par l'air et le DBR inférieur, forme une microcavité optique comme schématisé sur la **figure I.2-30**. L'intensité optique de l'onde stationnaire dans cette microcavité sera plus ou moins renforcée par l'effet de résonance, dépendant de la longueur d'onde et de l'épaisseur optique de la microcavité.



Optical mode – electrical field :

External cavity

$$\mathcal{E} = U(x, y, z) \cdot E_0(z) \cdot e^{j(\omega t)} = U(x, y, z) \cdot |E_0| \cdot e^{j(\omega t - \beta_0 z)}$$

$$\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Semiconductor microcavity:

$$\mathcal{E} = U(x, y, z) \cdot E_{\mu c}(z) \cdot e^{j(\omega t)} = U(x, y, z) \cdot |E_{\mu c}| \cdot e^{j(\omega t - \beta_{sc} z)}$$

$$\beta_{sc} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{sc}$$

Figure I.2-30 : Représentation schématique de la cavité laser comprenant la partie étendue dans l'air, et la partie semiconductrice dans la puce VECSEL qui forme entre le miroir DBR et l'interface semiconducteur-air une microcavité de faible finesse. Le profil périodique de l'onde optique stationnaire est schématisé par la courbe « sinusoïdale » en bleu. Les puits quantiques sont schématisés par les traits rouges.

Au seuil laser, le gain subi par le mode de cavité (ou gain modal) est égal aux pertes totales (pertes internes + pertes aux miroirs) sur un aller-retour de cavité, ce qui s'écrit avec les notations de la **figure I.2-30** :

$$G \times A_{int} \times \mathfrak{R}_m \times \mathfrak{R}_{DBR} = 1 \quad (16)$$

où $G = \exp[2g_{mod} \cdot L_c]$ est le facteur de gain sur un aller-retour de cavité

$A_{int} = \exp[2\langle\alpha_i\rangle \cdot L_c]$ est le facteur de pertes internes

\mathfrak{R}_m et \mathfrak{R}_{DBR} sont les réflectivités aux miroirs.

G et A_{int} dépendent respectivement du coefficient de gain modal linéique g_{mod} , et du coefficient de pertes linéiques moyen $\langle\alpha_i\rangle$ dans la cavité. L_c est la longueur totale de la cavité définie sur la Fig. I.2-30.

L'équation (16) indique que pour diminuer le seuil laser et compenser les pertes aux miroirs³, ou les pertes internes⁴, **il faut maximiser le coefficient de gain modal linéique g_{mod} .**

Le calcul de g_{mod} (détaillé dans l'Annexe 1) conduit à l'expression :

$$g_{mod} = g \times \Gamma_{xy} \times \Gamma_z \quad (17)$$

où g est le coefficient de gain linéique du matériau actif (puits quantiques) supposé constant dans les puits,

Γ_{xy} est le facteur de confinement transverse du mode dans la zone de gain,

Γ_z est le facteur de confinement longitudinal du mode de cavité dans la zone de gain.

Γ_{xy} dépend du recouvrement spatial du mode de cavité avec le spot de pompe à la surface du VECSEL, et dans le cas où $\omega_p \geq \omega_0$, Γ_{xy} est proche de 1 au moins pour le mode fondamental de cavité.

Toujours suivant les notations de la **figure I.2-30**, Γ_z s'exprime comme (voir Annexe 1):

$$\Gamma_z = \frac{2n_{QW}}{L_C} \times \frac{\int_{QW} E_{\mu c}(z) \cdot E_{\mu c}^*(z) dz}{|E_0|^2} \quad (18)$$

On peut introduire un facteur de confinement longitudinal « réduit », Γ'_z , normalisé par rapport à l'épaisseur de la zone de gain L_{QW} :

$$\Gamma'_z = \frac{L_C}{L_{QW}} \cdot \Gamma_z \quad (19)$$

Finalement le facteur de gain G qui dépend de la concentration de porteurs N dans les puits quantiques, de la longueur d'onde λ et de la température T , s'écrit :

$$G(N, \lambda, T) = \exp[2g(N, \lambda, T) \cdot \Gamma_{xy}(\lambda, T) \cdot \Gamma'_z(\lambda, T) \cdot L_{QW}] \quad (20)$$

Γ_{xy} dépendant faiblement de λ et de T , les équations (17) à (20) montrent que **pour maximiser le gain modal il faut faire coïncider le maximum du gain matériau g avec celui de Γ'_z .**

La **figure I.2-31** donne l'évolution du facteur de confinement longitudinal réduit Γ'_z en fonction de la longueur d'onde pour la structure VECSEL à 8 puits quantiques, dans le cas où la couche InP « phase layer » est gravée pour obtenir une cavité résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550$ nm. Le cas d'une structure anti-résonnante à λ_0 est également rapporté en comparaison. Les profils de l'amplitude du champ électrique correspondant à ces deux cas se trouvent sur la **Figure I.2-32 (a)-(b)**. La **figure I.2-31** montre qu'une microcavité résonnante permet de maximiser Γ'_z , au prix d'une plus faible largeur spectrale de $\Gamma'_z(\lambda)$. La valeur du produit $g \cdot \Gamma'_z$ devient donc plus sensible aux imperfections technologiques (imprécision sur l'épaisseur des couches, etc..), et également plus sensible aux variations de température. En effet les variations avec la température du pic de gain des puits quantiques $g(\lambda, T)$ et du mode résonnant $\Gamma_z(\lambda, T)$ diffèrent.

³ notamment les pertes au miroir de sortie dont la réflectivité est à optimiser pour maximiser le rendement laser.

⁴ notamment dans la partie étendue dans l'air qui peut contenir des éléments supplémentaires.

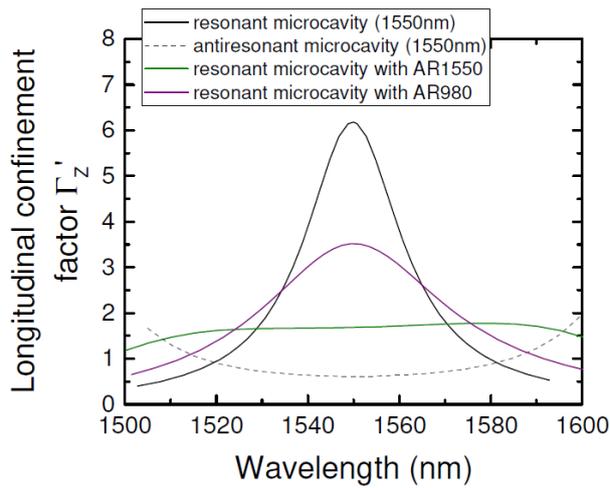


Figure 1.2-31 : Facteur de confinement longitudinal réduit $\Gamma'_z(\lambda)$ calculé en fonction de la longueur d'onde, pour la structure VECSEL à 8 puits quantiques avec miroir hybride or – DBR GaAs/Al_{0,97}Ga_{0,03}As (17 paires), dans le cas où la couche InP « phase layer » est gravée pour obtenir une cavité résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (courbe noire), le cas où la couche InP « phase layer » est gravée pour obtenir une cavité anti-résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (tirets gris), le cas d'une microcavité résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ avec dépôt d'une couche anti-reflet à $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (courbe verte), et le cas d'une microcavité résonnante à $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ avec dépôt d'une couche anti-reflet pour le faisceau de pompe (45° incidence, $\lambda=980\text{nm}$) (courbe violette). Les couches anti-reflet sont des quart-d'onde en $\alpha\text{-SiN}_x$.

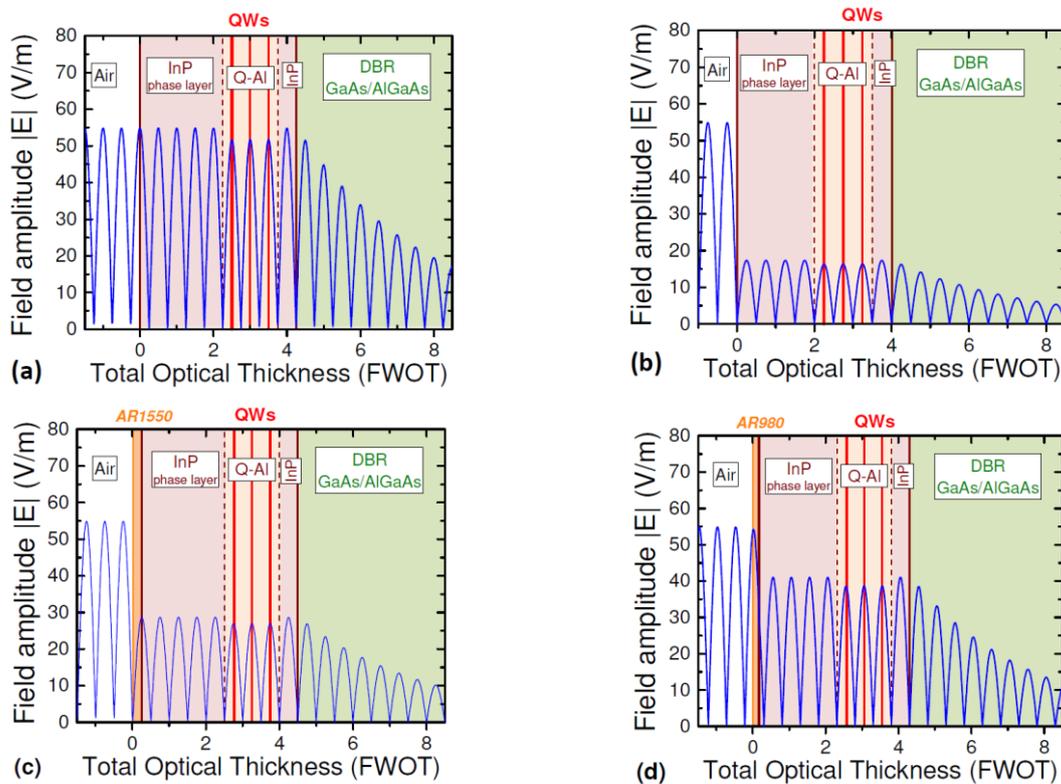


Figure 1.2-32 : Profil de l'amplitude du champ électrique (courbe bleue) en fonction de l'épaisseur optique dans la microcavité exprimée en fraction de longueur d'onde ($\text{FWOT} = e \cdot n / \lambda_0$) pour la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{ nm}$, pour les 4 cas de la fig. 1.2-31 : structure résonnante à λ_0 (a), structure anti-résonnante à λ_0 (b), structure résonnante à λ_0 avec AR1550 (c), et structure résonnante à λ_0 incorporant un AR980 (d). Le calcul est effectué pour une intensité optique incidente (dans l'air) fixée à 1W/m^2 .

- **Effet d'un traitement de surface**

La figure 1.2-31 donne également l'évolution de Γ'_z en fonction de la longueur d'onde pour la structure VECSEL à 8 puits quantiques dans le cas où un dépôt anti-reflet à $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (AR1550) est déposé en surface de la microcavité résonnante. L'anti-reflet consiste en une couche quart-d'onde

en a-SiN_x. Le profil correspondant de l'amplitude du champ électrique à la longueur d'onde λ_0 est rapporté sur la Figure **I.2-32 (c)**. L'effet de microcavité étant éliminé, le maximum de $(g \cdot \Gamma'_z)$ sera essentiellement déterminé par le maximum du gain matériau g .

Pour augmenter le rendement d'absorption de la pompe, il est également possible de réaliser une microcavité résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0=1550\text{nm}$, incorporant en surface une couche en SiN_x anti-reflet à la longueur d'onde de pompe (AR980). L'évolution correspondante de Γ'_z en fonction de la longueur d'onde est rapportée sur la Figure I.2-31, et le profil de l'amplitude du champ électrique se trouve **fig. I.3-32 (d)**. La valeur maximum de Γ'_z est plus faible que dans le cas de la structure résonnante sans couche anti-reflet, car la couche en SiN_x réduit le saut d'indice effectif à l'interface avec l'air. En contrepartie la valeur du produit $g \cdot \Gamma'_z$ devient moins sensible aux imperfections technologiques de par la plus grande largeur spectrale de $\Gamma'_z(\lambda)$. De plus seulement 5%-10% de la puissance de pompe incidente est réfléchiée par la structure (au lieu de ~25%-35% dans le cas résonnant sans couche AR980).

Dans les applications ultérieures, pour des raisons pratiques liées aux imprécisions technologiques et aux conditions expérimentales variables, nous avons choisi de réaliser des structures à microcavités résonnantes avec couche anti-reflet à 980nm.

- **Méthodologie pour la fabrication de VECSELS à 1.5 μm à microcavité résonnante**

L'accord du mode résonnant avec le maximum de gain dans la configuration avec couche AR890 est obtenu expérimentalement de la manière suivante :

- La couche InP « phase layer » est gravée pour obtenir une résonance de microcavité proche de la longueur d'onde supposée du maximum de gain ($\lambda_{G\text{-theo}} \approx \lambda_0 = 1550\text{nm}$), puis une couche quart d'onde AR1550 est déposée en surface. La structure VECSEL est testée en cavité externe, et la longueur d'onde d'émission laser mesurée, nous donne celle du maximum de gain de la structure, $\lambda_{G\text{-exp}}$, comme on peut l'attendre du profil spectral de Γ'_z .
- La couche InP « phase layer » est ensuite finement gravée de façon à ce que la résonance de la microcavité coïncide avec $\lambda_{G\text{-exp}}$ après le dépôt de la couche AR980.
- Pour estimer la position du mode résonnant en cours de gravure, les spectres de réflectivité expérimentaux de la structure VECSEL sont fittés en tenant compte de l'absorption excitonique des puits quantiques. La précision de ce fit est de l'ordre de $0.005 \lambda_0$, soit une précision sur la longueur d'onde de résonance de l'ordre de $\pm 7 \text{ nm}$.

La Figure **I.2-33** illustre cette procédure pour une structure VECSEL à 8 puits quantiques avec DBR GaAs/AlGaAs métamorphique, reportée sur substrat en diamant. La simulation des spectres de réflectivité mesurés (**fig. I.2-33 (a)-(c)**) permet d'estimer la longueur d'onde du mode résonnant (λ_{res}) au cours de la gravure de la couche InP « phase layer », et de faire coïncider cette longueur d'onde avec celle du maximum de gain. La position du maximum de gain est déduite de la longueur d'onde de l'émission laser de la structure avec dépôt AR1550, soit dans ce cas 1560-1565 nm (**fig. I.2-33 (d)**). L'optimisation de la résonance ($\lambda_{\text{res}} \sim 1560\text{nm}$ après dépôt AR980) permet de diminuer le seuil laser (par augmentation du gain modal) et de maximiser la puissance émise.

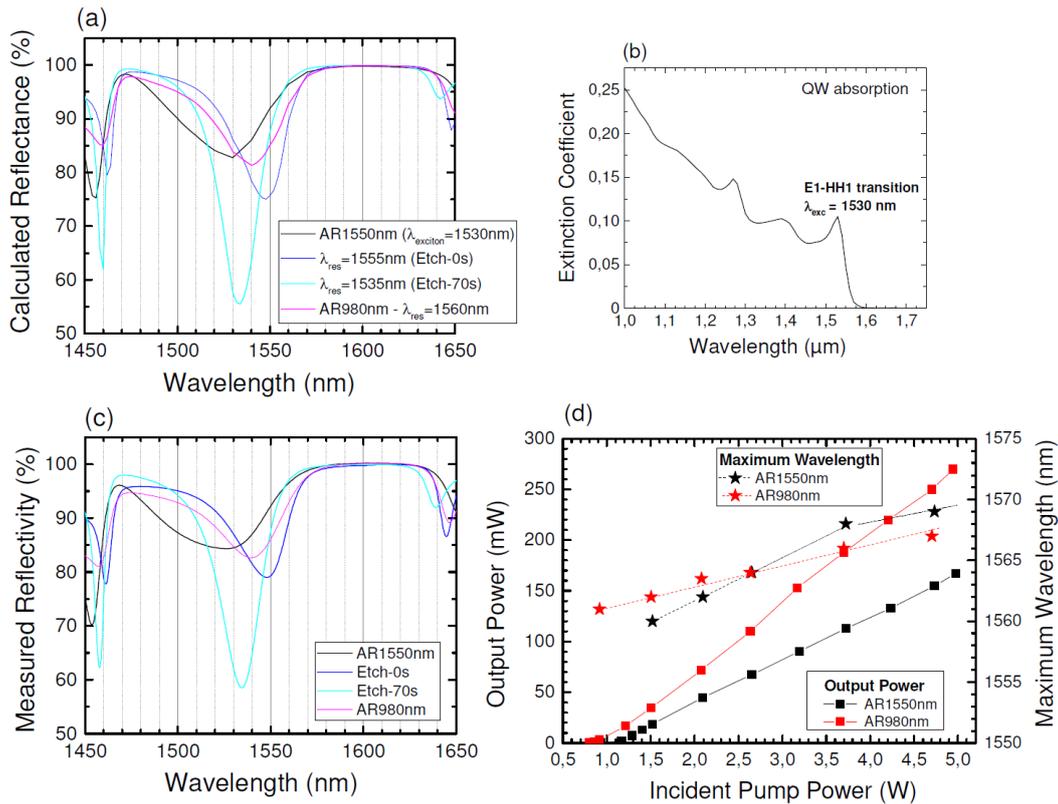


Figure 1.2-33 : (a) Spectres de réflectivité calculés en tenant compte de l'absorption des puits quantiques, dans le cas de la structure VECSEL à 8 puits quantiques avec AR1550 (courbe noire), le cas résonnant avec une couche InP « phase layer » dont l'épaisseur est adaptée pour reproduire les mesures expérimentales (courbes bleues), et le cas résonnant avec couche AR980 (courbe rose). La longueur d'onde de résonance λ_{res} est indiquée sur la figure dans les 3 cas résonnants. (b) : Spectre d'absorption des puits quantiques utilisé dans les calculs (estimé à partir du spectre de photocourant). (c) : Spectres de réflectivité mesurés pour la structure avec AR1550 (courbe noire), pour le cas résonnant au démarrage de la gravure de la couche InP « phase layer » (courbe bleu foncé), après une gravure de 70 s (courbe bleu clair), puis après dépôt de la couche AR980 (courbe rose). (d) : Courbes d'émission laser (carrés pleins) et longueur d'onde d'émission (étoiles) mesurées après le dépôt AR1550 (noir), et après optimisation de la résonance et dépôt AR980 (rouge).

1.2.2.4. Résultats laser

❖ Caractérisation expérimentale : évaluation thermique.

Nous avons d'abord déterminé la résistance thermique des différentes puces VECSEL fabriquées, par la méthode des spectres de luminescence. La couche InP « phase layer » est gravée pour obtenir une microcavité résonnante à une longueur d'onde proche du maximum de gain, ce qui facilite le suivi du pic de luminescence comme expliqué au paragraphe § 1.2.1.3. (*Limites thermiques de la puce VECSEL sur substrat InP*). Le pompage optique est assuré par une diode laser à 980 nm monomode fibrée, et la résistance thermique est déterminée pour une taille fixe du spot de pompe à la surface de la puce (diamètre de pompe $2\omega_p \sim 50 \pm 10\mu\text{m}$).

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 1.2-C**. Ils confirment la simulation : la meilleure solution consiste à utiliser un DBR GaAs/AlAs. Une structure VECSEL sur substrat SiC avec seulement 1.5 paire de couches diélectriques à fort saut d'indice ($\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$) présente une résistance thermique plus élevée qu'une structure intégrant 15 paires de Bragg GaAs/AlAs. Le meilleur résultat est obtenu avec un miroir de Bragg GaAs/AlAs et un substrat hôte en diamant CVD, mais la résistance thermique devient trop faible pour être déterminée correctement par la méthode des spectres de

luminescence. En effet, la diminution de l'indice de réfraction des couches semiconductrices avec l'augmentation de la concentration de porteurs (effet « plasma » dû aux porteurs libres) [SHI 95], [ZEG 04], devient du même ordre de grandeur que l'augmentation de l'indice avec l'augmentation de la température, comme le montre la **figure I.2-34 (b)**.

| Substrate | Bragg mirror | R _{th} (K/W) exp. | R _{th} (K/W) model Φ _{pump} = 40 μm | R _{th} (K/W) model Φ _{pump} = 60 μm |
|-------------|---------------------------------|----------------------------|--|--|
| InP | 40 paires InP/InGaAlAs | 550 | 605 | 385 |
| Si | 2.5 paires YF ₃ /ZnS | 180 | 200 | 116 |
| Si | 2.5 paires a-Si:H / SiNx | 90 | 200 | 116 |
| SiC | 1.5 paires a-Si:H / SiNx | 60 | 125 | 66 |
| SiC | 15 paires GaAs/AlAs | 34 | 114 | 61 |
| CVD diamond | 15 paires GaAs/AlAs | - | 94 | 46 |

Tableau I.2-C : Valeurs expérimentales de la résistance thermique de puces VECSEL de diamètre ~50 μm (pompees optiquement) réalisées avec différents types de DBR et différents substrats hôtes. Dans le cas du DBR GaAs/AlAs + substrat diamant, la résistance thermique devient trop faible pour être estimée correctement par la méthode des spectres de luminescence. Le cas du VECSEL « monolithique sur InP » est rappelé sur la première ligne du tableau. Les miroirs YF₃/ZnS sont élaborés par évaporation sous vide, les miroirs SiNx/a-Si:H sont élaborés par dépôt en phase vapeur assisté par plasma radio-fréquence (RF-PECVD). Les deux dernières colonnes correspondent aux valeurs de résistances thermiques calculées pour un diamètre de pompage de 40, et 60 μm (incertitude expérimentale sur la surface pompée). Extrait de la publication [TOU 08].

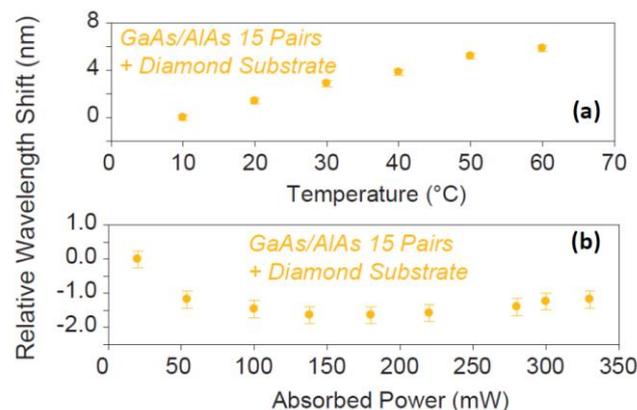


Figure I.2-34 : Variation de la longueur d'onde du pic du spectre de luminescence avec la température pour une puissance de pompe absorbée fixée à 20 mW (a), et avec la puissance de pompe absorbée pour une température fixée à 300 K (b), dans le cas d'une puce VECSEL intégrant un DBR GaAs/AlAs (15 paires) sur substrat hôte en diamant.

On peut supposer que la résistance thermique du VECSEL sur diamant est inférieure à celle de la même structure reportée sur substrat SiC (voir tableau I.2-C) pour laquelle la méthode des spectres de luminescence est encore valide [TOU 08], donc $R_{th} < 34$ K/W.

On peut aussi tenter d'extraire la valeur de R_{th} de la **figure I.2-34 (b)** pour les faibles valeurs de puissance de pompe absorbée P_{abs} . La variation de la longueur d'onde λ du pic de luminescence peut s'écrire comme :

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda|_{P_{abs} \rightarrow 0} = \Delta\lambda_{therm}|_{P=cst} + \Delta\lambda_{f-c}|_{T=cst} = \frac{\partial\lambda}{\partial T}|_{P=cst} \cdot R_{th} \cdot P_{abs} + \frac{\partial\lambda}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial N}|_{T=cst} \cdot N(P_{abs}) \quad (21)$$

où $\Delta\lambda_{therm}|_{P=cst} = \left. \frac{\partial\lambda}{\partial T} \right|_{P=cst} \cdot R_{th} \cdot P_{abs}$, et $\Delta\lambda_{f-c}|_{T=cst} = \left. \frac{\partial\lambda}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial N} \right|_{T=cst} \cdot N(P_{abs})$ sont respectivement les décalages de longueur d'onde dus à l'effet thermique et à l'effet des porteurs libres.

Dans l'équation (21), n est l'indice de réfraction de la zone dans laquelle sont générés les porteurs de concentration N , et N est relié à la puissance de pompe absorbée selon :

$$P_{abs} = V \cdot h\nu_p \cdot \frac{N}{\tau_n(N)} = V \cdot h\nu \cdot (AN + BN^2 + CN^3) \quad (22)$$

où V est le volume de la zone dans lequel sont générés les porteurs, $h\nu_p$ est l'énergie des photons de pompe, et A, B, C sont les coefficients de recombinaison, linéaire, radiatif, et Auger.

Le premier terme à droite dans l'équation (21) correspond à l'effet thermique, avec (fig. I.2-34 (a)) :

$$\left. \frac{\partial\lambda}{\partial T} \right|_{P=cst} = cste \approx +0.12 \text{ nm/K.}$$

Le second terme correspond à la diminution de l'indice n avec l'augmentation de la concentration en porteurs libres N . Supposant que la densité de porteurs N , et donc l'indice de réfraction n , augmentent dans toute la zone d'absorption en InGaAlAs [TOU 08], on a :

$$\frac{\partial\lambda}{\partial n} = \frac{L_{InGaAlAs}}{4} \sim 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ m, pour une microcavité } 4 \times \lambda.$$

Avec $\left. \frac{\partial n}{\partial N} \right|_{T=300K} = cste \approx -2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$ [ZEG 04], et $A \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $B \sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $C \sim 5 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ [AGR 93], les équations (21) et (22) permettent de reproduire la variation de la longueur d'onde λ du pic de luminescence mesurée pour les faibles puissances de pompe ($P_{abs} \leq 50$ mW, fig. I.2-34 (b)) pour une valeur de R_{th} de l'ordre de 30 K/W.

❖ Caractérisation expérimentale : effet laser.

• Comparaison des DBR « métamorphique » et « diélectrique »

Nous avons vérifié l'intérêt du miroir « métamorphique » (15 paires GaAs/AlAs) par rapport au miroir « diélectrique » (2.5 paires YF_3/ZnS , ou $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$), en partant de la même structure active InGaAlAs/InP (structure à 8 puits quantiques).

La couche InP « phase layer » a été gravée sur les structures fabriquées, pour obtenir un mode résonnant de la microcavité à la même longueur d'onde.

Les VECSELS sur une monture en cuivre régulée en température ont été testés dans la même cavité externe (longueur 6.5 mm, miroir concave de rayon de courbure 7.5 mm et de réflectivité nominale $R = 98\%$ à 1.55 μm). Une diode laser continue à 890 nm, multimode, fibrée, de puissance maximum ~ 1.8 W, en incidence à 45° sur la structure VECSEL, a été utilisée pour le pompage. Le faisceau forme un spot de pompe elliptique de diamètre $\sim 120 \mu\text{m} \times 170 \mu\text{m}$ au maximum de focalisation.

La puissance de sortie obtenue avec les DBR en diélectrique et un substrat hôte en Si ou en SiC ne dépassait pas le mW à une température de 20 °C. Cette observation est cohérente avec les résultats antérieurs obtenus en collaboration avec le LPN et KTH (*Institut Royal de Technology – Suède*) à partir d'une structure active à puits quantiques InGaAsP/InP épitaxiée à KTH [SYM 04].

Dans les mêmes conditions, près de 80 mW ont été atteints avec la structure métamorphique reportée sur SiC comme l'illustre la figure I.2-35 (a). Le faible rendement est principalement dû au mauvais recouvrement spatial du faisceau de pompe et des modes de cavité (diamètre du mode fondamental de cavité $2\omega_0 = 70 \mu\text{m}$).

Même en utilisant un miroir de réflectivité nominale $R > 99.5\%$ à $1.5 \mu\text{m}$ pour réduire les pertes de cavité et diminuer le seuil laser, la puissance de sortie restait près de 10 fois plus faible et le seuil laser plus élevé avec le DBR en diélectrique. L'augmentation du seuil laser avec la température de consigne était beaucoup plus rapide dans le cas du DBR diélectrique (fig. I.2-35 (b)), une autre indication de l'échauffement plus important dans la structure.

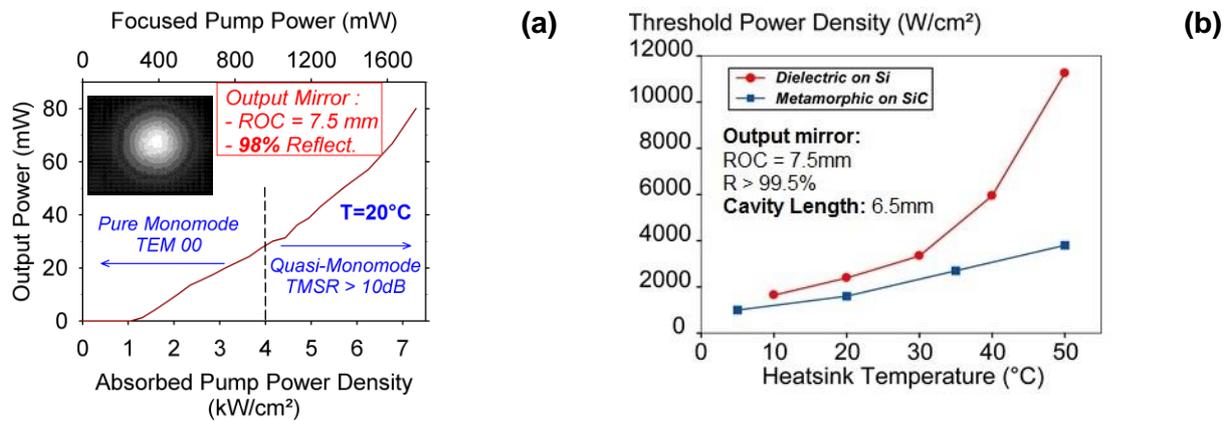


Figure I.2-35 : (a) Courbe d'émission laser du VECSEL avec DBR métamorphique GaAs/Al (15 paires) sur substrat SiC à une température de consigne de 20°C et un miroir de réflectivité nominale $R=98\%$. (b) Evolution des densités de puissance de pompe au seuil laser en fonction de la température de consigne, pour la structure métamorphique (bleu), et pour la structure VECSEL avec DBR diélectrique SiNx/a-Si:H (2.5 paires) sur substrat Si, avec le miroir de réflectivité nominale $R > 99.5\%$. La longueur de cavité est fixée à 6.5 mm dans les deux cas. La taille du spot de pompe est $\sim 120\mu\text{m} \times 170\mu\text{m}$.

En diminuant la longueur de la cavité à ~ 3.7 mm (diamètre du mode fondamental de cavité $2\omega_0 = 90 \mu\text{m}$) pour améliorer le recouvrement entre le mode de pompe et le mode de cavité, une puissance de sortie de plus de 100 mW a été obtenue à 20°C avec la structure métamorphique sur substrat SiC, et près de 80 mW en fonctionnement monomode longitudinal comme illustré sur la Figure I.2-36.

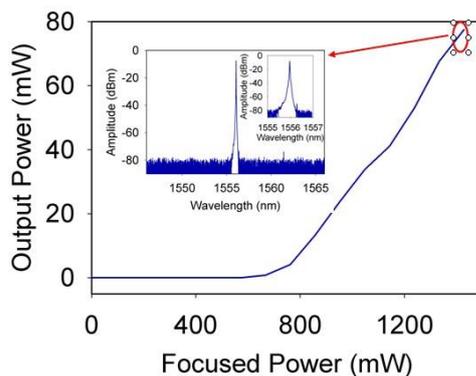


Figure I.2-36 : Courbe d'émission laser en pompe optique continue du VECSEL avec DBR métamorphique GaAs/AlAs (15 paires) et substrat SiC. Le fonctionnement monomode longitudinal stable à $1.5 \mu\text{m}$ est obtenu par l'insertion d'un étalon en silice (d'épaisseur $200\mu\text{m}$) dans la cavité externe.

Longueur de cavité externe : ~ 6.5 mm.

Miroir de sortie : ROC = 7.5 mm, $R = 98\%$.

Source de pompe multimode à 980nm, taille du spot de pompe $\sim 120\mu\text{m} \times 170\mu\text{m}$

- **DBR métamorphique : Effet du substrat hôte**

Nous avons obtenu les puissances de sortie les plus élevées avec le substrat en diamant CVD, soit près de 350 mW à la température ambiante comme illustré sur la figure I.2-37. Les structures sont ici pompées avec une diode laser à 980nm multimode fibrée, délivrant davantage de puissance (jusqu'à 7 W) mais présentant aussi une plus grande taille de spot de pompe ($\sim 150 \mu\text{m} \times 220 \mu\text{m}$ en incidence à 45° au maximum de focalisation).

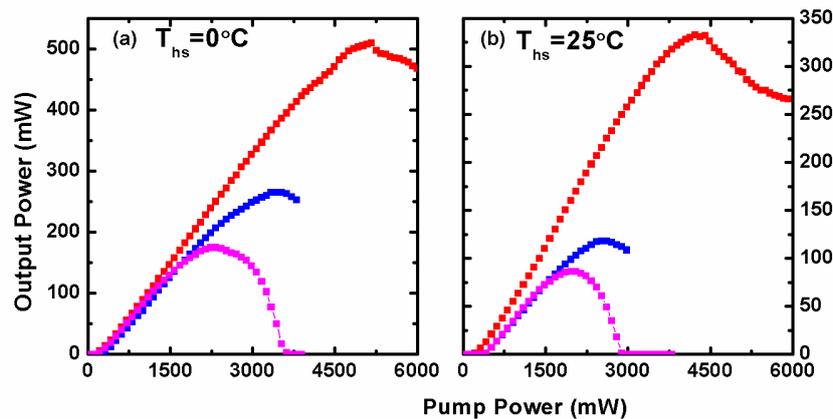


Figure 1.2-37 : Courbes d'émission laser obtenues en régime de pompage optique continu à une température de consigne de 0°C **(a)** et de 25°C **(b)**, avec la structure active InGaAlAs/InP à 6 puits quantiques et un DBR GaAs/Al_{0,97}Ga_{0,03}As (17 paires), reportée sur substrat en diamant CVD (courbe rouge), ou intégrée avec un pseudo-substrat électrolytique de 150 μm d'épaisseur en cuivre (courbe bleue) et en or (courbe rose). Le DBR GaAs/AlGaAs a été assemblé par fusion épitaxiale. La couche InP de surface « phase layer » a été gravée pour obtenir dans les 3 cas une microcavité résonnante à la longueur d'onde de 1565 nm, proche du maximum de gain. Longueur de cavité externe : ~ 22.5 mm ± 0.5 mm. Miroir de sortie : ROC = 25 mm, R = 99%. Diamètre théorique du mode fondamental de cavité 2ω₀ ~ 110 -120 μm. Source de pompage multimode à 980nm, taille du spot de pompe ~150μm x 220μm.

Nous avons poursuivi l'étude du substrat hôte au cours de la thèse de Zhuang ZHAO. Les simulations thermiques ont montré qu'un substrat en cuivre de conductivité thermique similaire à celle du SiC ($\kappa_{\text{Cu}} \sim 400$ K/Wm) était un autre candidat potentiel, avec l'avantage de pouvoir être déposé par voie électrolytique sur des surfaces de dimensions variables, de la centaine de microns à plusieurs dizaines de millimètres.

Nous avons donc réalisé des structures avec un pseudo-substrat de cuivre d'épaisseur ~ 150 μm, formé par dépôt électrolytique après la reprise métamorphique [ZHAO 12a]. La **figure 1.2-37** montre que cette solution reste moins performante que le diamant CVD, mais que des puissances optiques de plus de 100 mW peuvent être atteintes à la température ambiante.

Selon nos simulations thermiques, avec un substrat en cuivre, l'augmentation de température dans la région active peut être maintenue en-deça de 10 K sous forte densité de pompage (10 kW/cm²) pour des diamètres de spot de pompe modérés (jusqu'à ~ 80 μm, cf **fig. 1.2-22**). Nous avons donc testé les VECSEL sur cuivre avec une diode de pompe à 980 nm monomode permettant d'obtenir une taille de spot de pompe de ~ 60 μm x 85 μm. Les résultats sont rapportés sur la **figure 1.2-38**. Une puissance de sortie de près de 80 mW en émission monomode transverse a pu être obtenue à la température ambiante, pour une puissance de pompe incidente de 550 mW. Considérant la puissance effectivement absorbée dans la structure, nous pouvons déduire un rendement quantique différentiel externe $\eta_{\text{ext}} = \frac{h\nu_{\text{pump}}}{h\nu_{\text{laser}}} \cdot \frac{\Delta P_{\text{laser}}}{\Delta P_{\text{pump}}} \approx 35\%$. Ce rendement s'élève à 43 % (puissance maximum de 105 mW) si la température de consigne est abaissée à 10 °C, ce qui correspond à un très bon résultat pour des structures laser à émission par la surface à 1.5 μm.

Finalement pour valider nos conditions de dépôt électrolytique, nous avons vérifié que nous pouvions obtenir d'aussi bonnes performances avec le pseudo-substrat électrolytique qu'avec une plaque de cuivre massif intégrée par brasure AuIn₂, comme illustré sur la **figure 1.2-38**. Les estimations des résistances thermiques de ces deux structures par la méthode des spectres de luminescence conduisent à des valeurs de résistance thermique similaires : respectivement 50 ± 3 K/W et 43 ± 4

K/W pour une taille de spot de pompe $\sim 60 \mu\text{m} \times 85 \mu\text{m}$ (diode de pompe monomode), pour la structure avec pseudo-substrat électrolytique et la structure reportée sur plaque de cuivre par fusion AuIn_2 [ZHAO 12a].

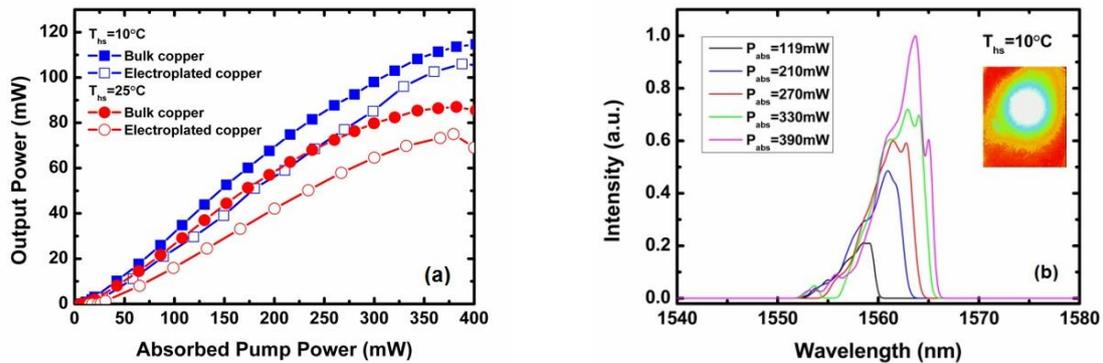


Figure 1.2-38 : (a) Courbes d'émission laser pour les structures VECSEL à zone active InGaAlAs/InP (6 puits quantiques) et DBR $\text{GaAs/Al}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As}$ (17 paires) intégré par fusion épitaxiale, avec pseudo-substrat en cuivre électrolytique d'épaisseur $150 \mu\text{m}$, et avec report sur substrat en cuivre massif par brasure AuIn_2 . (b) Spectres optiques mesurés à différentes puissances de pompe pour le VECSEL avec pseudo-substrat électrolytique (température de consigne $T_{hs} = 10^\circ\text{C}$). insert : profil en intensité de l'émission (image champ proche) mesuré pour une puissance absorbée de 390 mW . L'émission est monomode transverse. La couche InP de surface « phase layer » a été gravée pour obtenir dans les 2 cas une microcavité résonnante à la longueur d'onde de 1565 nm (proche du maximum de gain). Miroir de sortie : $\text{ROC} = 15 \text{ mm}$, $R = 99\%$. Longueur de cavité externe : $\sim 14.5 \pm 0.5 \text{ mm}$. Source de pompage monomode à 980 nm , taille du spot de pompe $\sim 60\mu\text{m} \times 85\mu\text{m}$.

- **DBR « métamorphique » versus « fusion épitaxiale »**

L'interface de reprise métamorphique GaAs/InP étant constituée d'un réseau dense de dislocations, on ne connaît pas la conductivité thermique effective du matériau dans cette zone. Dans le cas de la fusion épitaxiale, la même question se pose pour l'oxyde amorphe d'interface (cf fig. I.2-29).

Partant de la même structure active épitaxiée sur substrat InP , en collaboration avec l'EPFL, nous avons réalisé l'intégration du DBR ($\text{GaAs/Al}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As} - 17$ paires) pour une partie par fusion épitaxiale (le DBR étant épitaxié séparément sur substrat GaAs), et pour l'autre partie par reprise métamorphique. Les deux structures ont été reportées sur substrat hôte par la même brasure AuIn_2 . Les échantillons ont ensuite été testés après gravure de la couche InP « phase layer » pour obtenir la même position du mode résonnant par rapport au pic excitonique (et donc au maximum de gain).

Les résultats obtenus sont résumés sur la **figure I.2-39**. On n'observe pas de différence notable sur les performances laser des deux structures. Nous avons conclu que le réseau de dislocations de la reprise métamorphique n'avait pas une influence significative sur la résistance thermique (et la réflectivité) du DBR GaAs/AlGaAs . Ou plus exactement : que son effet n'était pas plus important que celui de l'interface d'oxyde amorphe dans le cas de la fusion épitaxiale ...

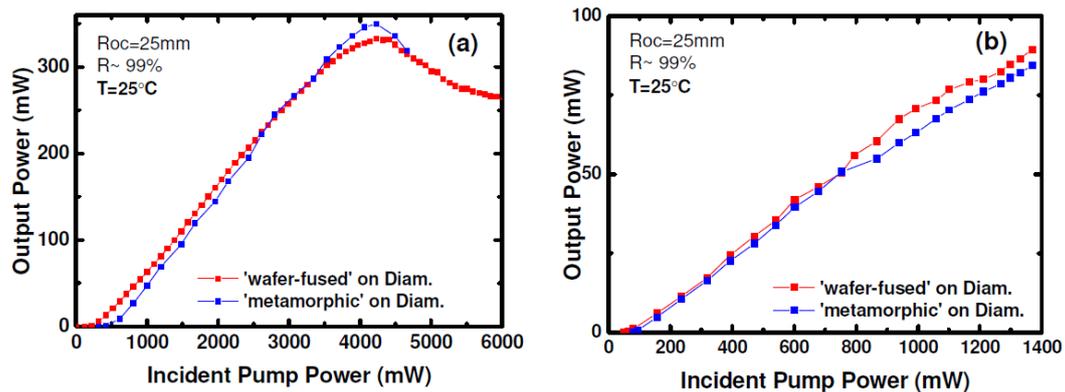


Figure 1.2-39 : Courbes d'émission laser obtenues sous pompage continu à la température ambiante pour les deux structures VECSEL avec DBR GaAs/Al_{0,97}Ga_{0,03}As métamorphique (courbe bleue) ou intégrée par fusion épitaxiale (courbe rouge). (a) taille du spot de pompe $\sim 150\mu\text{m} \times 220\mu\text{m}$, (b) taille du spot de pompe $\sim 100\mu\text{m} \times 140\mu\text{m}$. La longueur de la cavité externe est fixée.

1.2.2.5. Conclusions sur les VECSELS à 1.5 μm optimisés thermiquement

Nous avons développé une technologie de VECSEL à 1.5 μm n'utilisant pas de dissipateur thermique intra-cavité, et permettant d'obtenir sous pompage optique continu des seuils laser modérés (de l'ordre de 1 – 2 kW/cm^2) et des puissances de sortie dans la gamme 100 mW- 500 mW, sans limitation significative à cause du « roll-over » thermique.

La technique de dépôt d'un pseudo-substrat électrolytique en cuivre, même si elle n'est pas optimale pour les VECSELS de grands diamètres, est une approche bas-coût intéressante pour des dispositifs de plus petits diamètres (typ. < 50 μm). Elle est compatible avec des dispositifs VECSELS ou VCSELS en pompage électrique, s'adapte à des substrats de taille variable, et permet (par dépôt électrolytique localisé) de fabriquer des puces facilement « découpables ». Ce potentiel a été exploité avec Jean-Louis Oudar pour proposer une technologie de fabrication « bas-coût » d'absorbants saturables en microcavité à couplage par la surface [OUD 14].

Bien que cela n'ait pas été notre objectif par la suite, on peut se demander si une puissance d'émission supérieure au Watt pourrait être atteinte avec notre technologie, comme cela a été obtenu avec le dissipateur intra-cavité [RAU 08], [SIR 11], [SIR 13]. La dissipation de la chaleur « par le bas » s'est montrée efficace pour l'émission de puissance (> 10 W) avec des VECSELS en GaAs à 1.0 μm de grands diamètres [HEI 12], [ZHA 14].

Atteindre le Watt requiert avant tout de contrôler précisément le gain modal dans la structure, donc la position des puits quantiques par rapport au champ optique stationnaire, et celle du maximum de gain dans le cas d'une microcavité résonnante. Pour maximiser le rendement laser, le profil du spot de pompe et son recouvrement avec le mode de cavité devraient être optimisés, ainsi que les pertes du miroir de sortie ... des études que nous n'avons pas menées de manière systématique.

Pour minimiser la résistance thermique du VECSEL, il faut maîtriser parfaitement l'intégration du DBR en GaAs avec la couche active sur InP, mais aussi le report sur le substrat hôte. La couche de soudure métallique doit être parfaitement homogène pour réaliser des VECSELS de grands diamètres. Le procédé de brasure AuIn₂ que nous avons utilisé n'est pas optimal comme le montrent les images par microscopie électronique en transmission de la **Figure 1.2-40**. Aujourd'hui nous utilisons la

soudure par thermocompression Au-Au sous vide, mais l'homogénéité de la couche de soudure resterait à vérifier.

Enfin, nous avons utilisé des substrats en diamant CVD d'épaisseur 300 μm , soit une épaisseur toujours plus grande que les diamètres de spot de pompe. Pour les grands diamètres d'émission ($> 100 \mu\text{m}$), l'épaisseur du substrat en diamant aura une influence sur la résistance thermique de l'ensemble. De plus, l'interface entre le diamant et la monture ne doit pas former de barrière thermique. Finalement le système de régulation en température de la monture devra dissiper efficacement plus d'une dizaine de Watts autour de 20°C (supposant un rendement laser de $\sim 10\%$), ce qui n'était pas le cas des éléments Peltier de notre montage.

Atteindre le Watt n'est donc pas impossible, moyennant une optimisation de la structure, de la monture et du pompage.

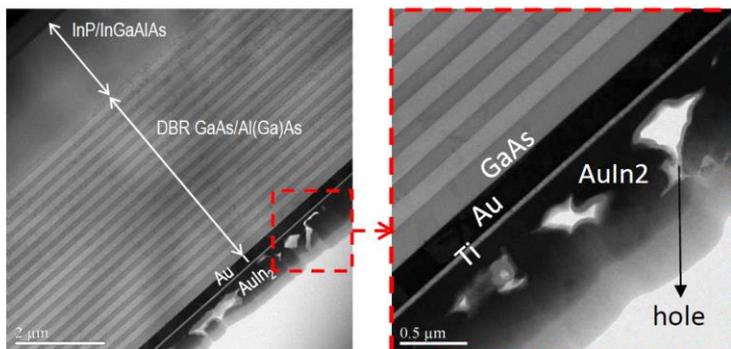


Figure 1.2-40 : Vue en coupe par microscopie électronique en transmission en champ clair (BF-STEM) d'une structure VECSEL reportée sur substrat hôte par brasure AuIn_2 . La hauteur de la lame TEM permet d'accéder à la couche de brasure qui apparaît inhomogène, par la formation de « micro-cavités » pendant le recuit de formation de l'eutectique.

En conclusion, avec les structures OP-VECSELs réalisées, nous avons obtenu l'effet laser avec des pertes de cavité jusqu'à 4% [CHA 16a], ce qui nous a permis d'envisager des applications requérant l'introduction d'éléments supplémentaires dans la cavité étendue. Sur cette base j'ai pu m'engager dans le développement de sources impulsionnelles à 1.5 μm avec Jean-Louis Oudar (§ 1.2.3. ci-après), et initier de nouveaux partenariats pour réaliser des prototypes de sources VECSELs à 1.5 μm pour des applications du domaine des communications hyperfréquences ou des capteurs sur fibre optique (§ 1.2.4.).

1.2.3. VECSELs à 1.5 μm en régime de blocage de modes pour la génération d'impulsions courtes

1.2.3.1. Contexte

J'ai démarré ce travail sur la génération d'impulsions à partir de VECSEL à 1.5 μm en collaboration avec Jean-Louis Oudar, dans le cadre du projet RNRT *TONICS* (2006 – avec les partenaires Alcatel Thalès 3-5 Lab, Thalès Research and Technology (TRT), Thalès Aeroported Systems (TAS)). *TONICS* portait sur le développement d'un système d'échantillonnage linéaire (à une fréquence d'échantillonnage de $\sim 2 \text{ GHz}$) et de conversion analogique/numérique tout-optique. Pour TRT et TAS, l'objectif était d'effectuer la conversion analogique/numérique d'un signal radar sur porteuse optique. Les impulsions optiques générées par la source laser (à 1.5 μm) servaient de signal optique de déclenchement pour l'échantillonnage et devaient donc présenter une faible largeur

temporelle, mais également une gigue temporelle ultra-faible. Nous avons proposé une source VECSEL impulsionnelle pour répondre à ce besoin.

Le régime de fonctionnement exploité pour obtenir l'émission impulsionnelle à partir d'un VECSEL est le blocage de modes (ou verrouillage de modes) passif [SIE 86], [KEL 06], [KEL 10]. Son principe consiste à intégrer dans la cavité un élément à absorption saturable, ce qui module les pertes de cavité (et donc l'intensité du laser). Un régime stationnaire peut s'établir, correspondant à l'émission d'un train d'impulsions. Du point de vue fréquentiel, ce régime peut être vu comme la mise en phase des modes longitudinaux de la cavité [SIE 86], [IPP 94]. La fréquence du train d'impulsions correspond à la fréquence de la cavité (blocage de modes fondamental –une impulsion circule dans la cavité) ou à un multiple de cette fréquence (blocage de modes harmonique –plusieurs impulsions circulent dans la cavité). Du point de vue temporel, lors de son passage dans l'absorbant, l'impulsion sature l'absorption ce qui ouvre une fenêtre temporelle de gain net dans la cavité laser. Il se produit également une saturation du gain au passage de l'impulsion dans le milieu amplificateur à semiconducteur, même si elle reste plus faible que la saturation de l'absorption.

Différents modèles décrivant le régime de blocage de modes passif ont été établis, suivant que le temps de recouvrement de l'absorption saturable est plus court (absorbant saturable « rapide ») ou plus long (absorbant saturable « lent ») que la durée de l'impulsion de blocage de modes circulant dans la cavité [SIE 86], [IPP 94], [PAS 01]. Dans notre cas, la durée d'impulsions est plus faible que le temps caractéristique de recouvrement de l'absorption saturable ou comparable à ce temps, et nous pouvons considérer que le modèle de l'absorbant saturable lent s'applique, en tenant compte également de la saturation du gain [PAS 02]. Les propriétés spectro-temporelles théoriques des impulsions de blocage de modes dépendent de nombreux paramètres comme la profondeur de modulation des pertes, la dynamique de saturation de l'absorption saturable et la dynamique de saturation du milieu de gain, mais aussi de la dispersion de vitesse de groupe (*GDD, Group delay dispersion*) de la cavité laser [SIE 86], [HAU 75], [KAR 98], [PAS 01]. La *GDD* est la résultante de la *GDD* des différents éléments optiques dans la cavité, et est dans notre cas un paramètre difficile à contrôler *a priori*.

Les premières démonstrations de génération d'impulsions en régime de blocage de modes passif à partir de VECSEL ont été effectuées à la longueur d'onde de 1 μm sur GaAs au début des années 2000 [HOO 00]. L'absorbant saturable introduit dans la cavité est un SESAM (*SEmiconductor Saturable Absorber Mirror*), c'est-à-dire une couche absorbante semiconductrice (un puits quantique) intégré dans une microcavité sur un miroir de Bragg [KEL 96]. Depuis, des performances impressionnantes ont été atteintes à 1 μm , avec des fréquences de répétition de plus de 100 GHz [WIL 12], des durées d'impulsions inférieures à 100 fs [QUA 09] et des puissances optiques moyennes de plusieurs Watts [RUD 10].

Au démarrage du projet *TONICS*, peu de résultats avaient été rapportés à la longueur d'onde de 1.5 μm , principalement à cause des moins bonnes performances des structures VECSEL et du manque de SESAM à dynamique rapide. A. C. Tropper et son équipe (*Southampton University - UK*) avaient réalisé le 1^{er} VECSEL à modes bloqués à 1.5 μm en 2003 [HOO 03]. Il fonctionnait à une température de -8°C et délivrait des impulsions de ~ 6 ps à la fréquence de ~ 1.2 GHz. En 2005, l'équipe de A. Larsson (*Chalmers University - Suède*) avait associé à une structure VECSEL à 1.5 μm avec dissipateur intra-cavité, un SESAM rapide à base de puits quantiques InGaAsN, et ils avaient obtenu des impulsions de largeur temporelle ~ 3.2 ps à la cadence de ~ 3 GHz (toujours à basse température) [LIN 05]. En 2009, l'équipe de O. G. Okhotnikov de l'Université de Tampere a augmenté la puissance émise jusqu'à 0.6 W à la température ambiante (~ 15 °C) pour des durées d'impulsions de ~ 15 ps à la

cadence de 1.2 GHz, en utilisant un VECSEL avec dissipateur intracavité en diamant, et un SESAM à puits quantique InGaAsN [SAA 09]. Ces performances restaient loin derrière celles obtenues à 1 μm .

1.2.3.2. Premiers résultats à 1.5 μm en régime de blocage de modes

Au sein du Groupe PHOTEL, J.-L. Oudar avait développé des absorbants saturables rapides (ou SESAMs) à 1.5 μm pour la régénération tout-optique de signaux haut-débit pour les télécommunications optiques. En collaboration avec J.-C. Harmand dans le cadre de la thèse de M. Le Du, il avait proposé un SESAM à 1.5 μm à dynamique rapide utilisant comme absorbant saturable un puits quantique InGaAsSbN/GaAs inséré dans une microcavité en GaAs avec un miroir de Bragg en GaAs/AlAs, le tout épitaxié par MBE sur substrat de GaAs. Pour diminuer le temps de recouvrement de l'absorption saturable, des plans GaAsN à forte concentration d'azote ont été insérés près du puits quantique pour coupler par effet tunnel les niveaux d'énergie du puits à des états mi-gap dans les plans GaAsN [LeDu 06a]. Le principe est illustré sur la **figure I.2-41**. Le temps caractéristique de recombinaison des porteurs photogénérés est ainsi réduit à une dizaine de picosecondes.

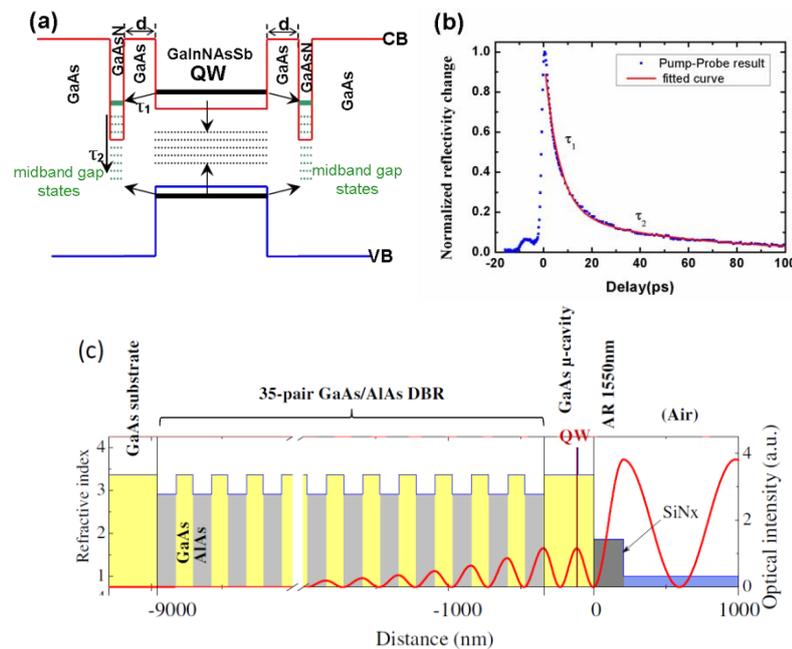


Figure I.2-41 : (a) Schéma des états d'énergie dans le puits quantique InGaAsSbN couplé par des barrières tunnel à des états mi-gap dans des plans GaAsN à forte concentration d'azote. La largeur du puits quantique InGaAsSbN est de l'ordre de 8 nm, et la distance entre le puits quantique et les plans GaAsN est $d \sim 1-2$ nm (b) : Dynamique de relaxation de l'absorption saturable mesurée par une expérience pompe-sonde résolue en temps, de type bi-exponentielle, où le temps τ_1 (~ 5 ps) peut être associé au couplage tunnel des porteurs du puits quantiques vers les plans GaAsN, et le temps τ_2 (~ 20 ps), à la recombinaison des porteurs sur les états mi-gap. D'après [ZHAO 12]. (c) : Schéma de la microcavité SESAM utilisée dans les expériences de blocage de modes (d'après [KHA 10].)

Nous avons donc associé les VECSELs optimisés et absorbants saturables rapides. **Dans un premier temps, nous voulions démontrer la possibilité de générer des impulsions de largeur temporelle $\sim 1-2$ ps, stables, à la cadence de 2 GHz, ce qui a représenté l'objectif du travail de thèse de A. Khadour.**

Nous avons utilisé une structure VECSEL à 8 puits quantiques à microcavité résonnante avec dépôt AR980 en surface. Le SESAM utilisé dans les expériences, épitaxié par MBE sur substrat GaAs, comprend un miroir de Bragg GaAs/AlAs de 35 paires centré à 1.5 μm , et une microcavité anti-résonnante avec dépôt anti-reflet à 1.5 μm en surface, comme schématisé sur la **Figure I.2-41-(c)**.

Les principaux résultats obtenus sont résumés **Figure I.2-42**. La cavité étendue de type « cavité en Z » développée dans le cadre de la thèse de A. Khadour est schématisée sur la **Figure I.2-43**. Sa longueur totale est ~ 75 mm pour obtenir une fréquence de répétition de ~ 2 GHz. Un premier avantage de la configuration de « cavité en Z » est qu'une impulsion circulant dans la cavité passe deux fois par la structure VECSEL, ce qui maximise le facteur de gain par aller-retour. Un second avantage est que les diamètres du mode de cavité à la surface du VECSEL et à la surface du SESAM peuvent être ajustés avec un choix judicieux des rayons de courbure des miroirs de cavité et des longueurs des bras, pour parvenir à saturer l'absorption du SESAM sans saturer trop le gain dans la structure VECSEL. Dans la géométrie de cavité retenue (**fig. I.2-43**), le rapport des diamètres du mode de cavité à la surface du VECSEL et à la surface du SESAM, est de l'ordre de 4. De plus une variation fine de la longueur du bras entre le miroir concave de renvoi et le SESAM, d_s , permet d'ajuster la taille du mode sur le SESAM. Il est donc possible d'atteindre des conditions où la fluence est 10 à 20 fois plus élevée sur le SESAM que sur le VECSEL. Ceci est particulièrement important dans notre cas où nous utilisons des puces VECSELS à microcavité résonnante qui augmente le gain modal, mais conduit aussi à une saturation plus rapide du gain. En ajustant le paramètre d_s , la durée des impulsions de blocage de modes a été réduite de la dizaine de picosecondes à ~ 1.7 ps (**fig. I.2-42 (a)**) [KHA 10]. Le spectre électrique radio-fréquence (RF) du train d'impulsions est rapporté sur la **figure I.2-42 (c)-(d)**. Une largeur de raie des premières composantes RF inférieures à ~ 2 kHz a pu être mesurée sans boucle d'asservissement sur la cavité. Il paraissait donc possible de générer de trains d'impulsions de faible gigue temporelle avec la source VECSEL.

Dans le cadre de *TONICS* nous avons fourni le VECSEL à modes bloqués au partenaire TRT pour déterminer la gigue du train d'impulsions. Sans asservissement de la cavité, la gigue s'est avérée trop importante pour réaliser la conversion analogique/numérique tout-optique d'un signal hyperfréquence. Mais avec une modulation optique externe sur le SESAM à la fréquence de blocage de modes, TRT a pu diminuer le bruit de phase dans la gamme de fréquence [10 Hz- 10 MHz] et déduire une gigue temporelle du train d'impulsion inférieure à ~ 400 fs [BAI 10].

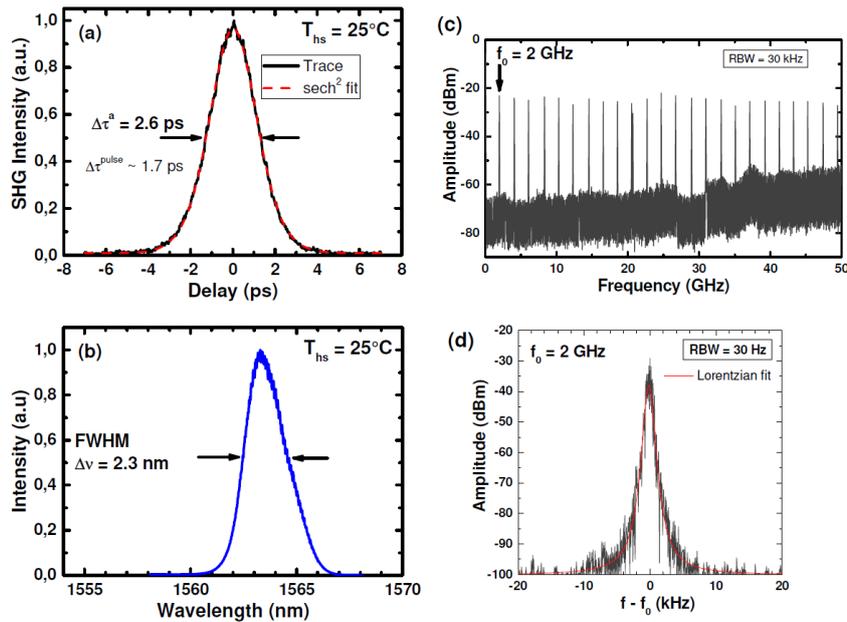


Figure 1.2.42 : Trace d'autocorrelation et fit par une fonction sécante hyperbolique **(a)** et spectre optique moyen **(b)** de l'impulsion de blocage de modes mesurés après ajustement du bras d_s . Spectre électrique RF du train d'impulsions **(c)** et raie à la fréquence fondamentale ($f_0=2$ GHz) mesurée avec une résolution de 30 Hz **(d)**. Le fit lorentzien conduit à une largeur à mi-hauteur de 2 kHz. Extrait de [KHA 10].

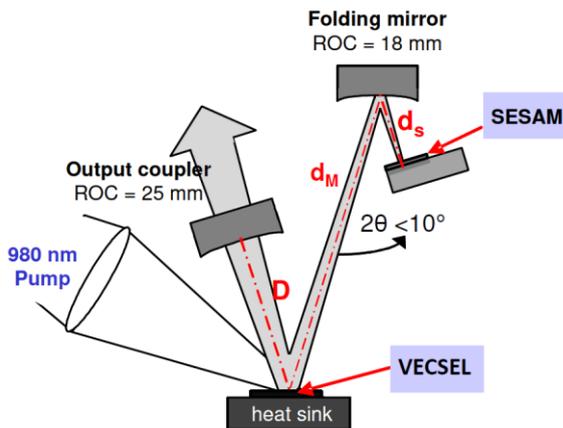


Figure 1.2.43 : Schéma de la cavité à 4 miroirs (dite « cavité en Z ») assemblée pour l'émission impulsionnelle en régime de blocage de modes. La longueur totale de la cavité est $D + d_M + d_s \sim 75$ mm. Pour une longueur de bras $D = 25$ mm, $d_M = 39$ mm, et $d_s \sim 11$ mm, le rapport des diamètres du mode de cavité à la surface du VECSEL (ω_V) et du SESAM (ω_S) est $\omega_V/\omega_S \sim 4$, soit une fluence 8 fois plus importante sur le SESAM que sur le VECSEL.

La transmission des deux miroirs concaves de rayon de courbure 25 mm et 18 mm est de l'ordre de 0.3 % à la longueur d'onde de 1550 nm.

La diode de pompe utilisée est une pompe fibrée multimode de puissance maximum 7 W, avec un diamètre de spot de pompage de ~ 150 μm .

A partir de la **figure 1.2.42 (a)-(b)**, nous pouvons estimer le produit {largeur spectrale x largeur temporelle} des impulsions de blocage de modes et le comparer à la limite de la transformée de Fourier (LTF) : $\Delta\tau^{\text{pulse}} \cdot \Delta\nu \approx 0.49 = 1.5$ LTF. Ce calcul nous indique la présence de « chirp » (ou dérive de la « fréquence instantanée») dans l'impulsion de blocage de modes, qui est le signe d'une compensation imparfaite de la variation de phase induite par la modulation du gain et de l'absorption, par la dispersion de vitesse de groupe (GDD) dans la cavité [PAS 02], [HOF 10], [SAA 07].

La saturation de l'absorption et du gain lors du passage de l'impulsion dans les milieux absorbant et amplificateur semiconducteurs s'accompagne en effet d'une variation de l'indice dans ces milieux qui induit une variation de phase non-linéaire (en partie négative pour la saturation de l'absorption, et en partie positive pour la saturation du gain). Cette variation de phase doit être compensée par la dispersion de vitesse de groupe de la cavité pour obtenir des impulsions « de

type soliton »⁵ en limite de Fourier. L'équipe de U. Keller à l'ETHZ en collaboration avec A.-C. Tropper de l'Université de Southampton a ainsi montré théoriquement [PAS 02], [SIE 13] et vérifié expérimentalement [HOF 10] que dans le cas d'une saturation prédominante de l'absorption saturable, la variation de phase induite était négative, et qu'une valeur de GDD totale de la cavité positive était requise pour atteindre un régime de blocage de mode passif « de type soliton » en limite de Fourier.

Dans notre cas, pour maximiser le gain modal nous avons conçu des structures VECSEL à micro-cavité résonnante. Ce type de structure se comporte comme un interféromètre Gires-Tournois et présente près de la résonance une dispersion de vitesse de groupe non nulle et variable. La **figure I.2-44** illustre cet effet pour les différentes structures VECSEL considérées dans la **figure I.2-31**. Dans le cas résonnant pour lequel le gain modal est élevé, la GDD varie fortement avec la longueur d'onde jusqu'à des valeurs supérieures à $10\,000\text{ fs}^2$, passant d'une valeur fortement positive à une valeur fortement négative suivant la position de la longueur d'onde laser par rapport à la longueur d'onde de résonance de la micro-cavité. Dans le cas du dépôt anti-reflet à 1550 nm , la GDD varie moins rapidement avec la longueur d'onde et sa valeur reste beaucoup plus faible ($< 1000\text{ fs}^2$); en contrepartie le gain modal est plus faible ce qui fixera une limite aux pertes intra-cavité. Dans le cas résonnant avec couche anti-reflet à 980 nm , on retrouve une variation de GDD typique d'une microcavité résonnante, mais avec une amplitude de variation réduite ($\sim 3000\text{ fs}^2$) par rapport au cas résonnant. **Notre choix représente donc un compromis pour le régime de blocage de modes, entre gain modal suffisant (pour introduire des pertes saturables dans la cavité), et une dispersion intra-cavité modérée (pour obtenir des impulsions stables à faible chirp).**

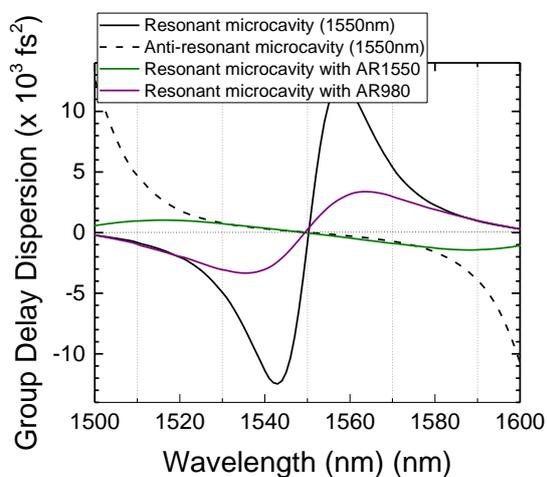


Figure I.2-44 : Dispersion de vitesse de groupe (GDD) en réflexion calculée en fonction de la longueur d'onde, pour la structure VECSEL à 8 puits quantiques avec miroir hybride or – DBR $\text{GaAs}/\text{Al}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As}$ (17 paires), dans les cas de la Figure I.2-31 : couche InP « phase layer » gravée pour obtenir une cavité résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (courbe noire); couche InP « phase layer » gravée pour obtenir une cavité anti-résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (tirets gris); cas d'une microcavité résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ avec dépôt d'une couche anti-reflet à $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ (courbe verte); et cas d'une microcavité résonnante à $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ incorporant une couche anti-reflet pour le faisceau de pompe (45° incidence, $\lambda=980\text{nm}$) (courbe violette). Le calcul est effectué en supposant un gain dans les puits quantiques nul, il correspond à la dispersion de la microcavité. Les couches anti-reflet sont des quart-d'onde en SiN_x .

Selon la **figure I.2-44**, la valeur exacte de la GDD subie par l'impulsion lors de son passage dans la structure VECSEL à microcavité résonnante, dépendra de la longueur d'onde d'émission laser, et est difficile à déterminer *a priori*. **Pour étudier expérimentalement l'effet de la GDD globale de la cavité sur la durée des impulsions de blocage de modes, nous avons tenté de modifier la GDD du SESAM. Ce travail a fait l'objet de la thèse de Zuang ZHAO.**

⁵ L'appellation régime de blocage de modes « de type soliton » vient de l'analogie mathématique avec le cas de la propagation d'une impulsion dans une fibre standard, milieu dispersif à GDD négative, compensée par la variation de phase (positive) induite par l'effet Kerr dans la fibre: la solution stable est une impulsion soliton (de profil temporel proche de la secante hyperbolique).

1.2.3.3. Résultats obtenus avec des SESAMs à GDD variable

Le SESAM formant une microcavité, la position de la résonance de cette microcavité (c-a-d l'épaisseur optique de la microcavité) modifie la valeur de la *GDD*. Partant de la structure SESAM anti-résonnante à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1550\text{nm}$ utilisée dans la thèse d'A. Khadour, nous l'avons complétée par des couches successives en $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ et GaAs d'épaisseur optique variable, baptisées « couches de phase », comme schématisé sur la **Figure I.2-45 (a)**. Lorsqu'elles sont gravées une à une de manière sélective, ces couches permettent de modifier pas à pas la position de la résonance de la microcavité, et donc la valeur de la *GDD* à une longueur d'onde donnée, comme l'illustre l'exemple de la **Figure I.2-45 (b) –(d)**. L'évolution exacte de la *GDD* dépend de la longueur d'onde considérée, mais dans l'intervalle $1545\text{ nm} - 1565\text{ nm}$ qui correspond à la plage d'émission laser avec nos structures VECSEL, on observe pour l'exemple d'empilement de la **Fig. 1.2-45** que la *GDD* décroît continuellement quand on retire progressivement des couches de phase, puis augmente rapidement pour revenir finalement à une *GDD* proche de zéro pour la cavité anti-résonnante (*SESAM-12*).

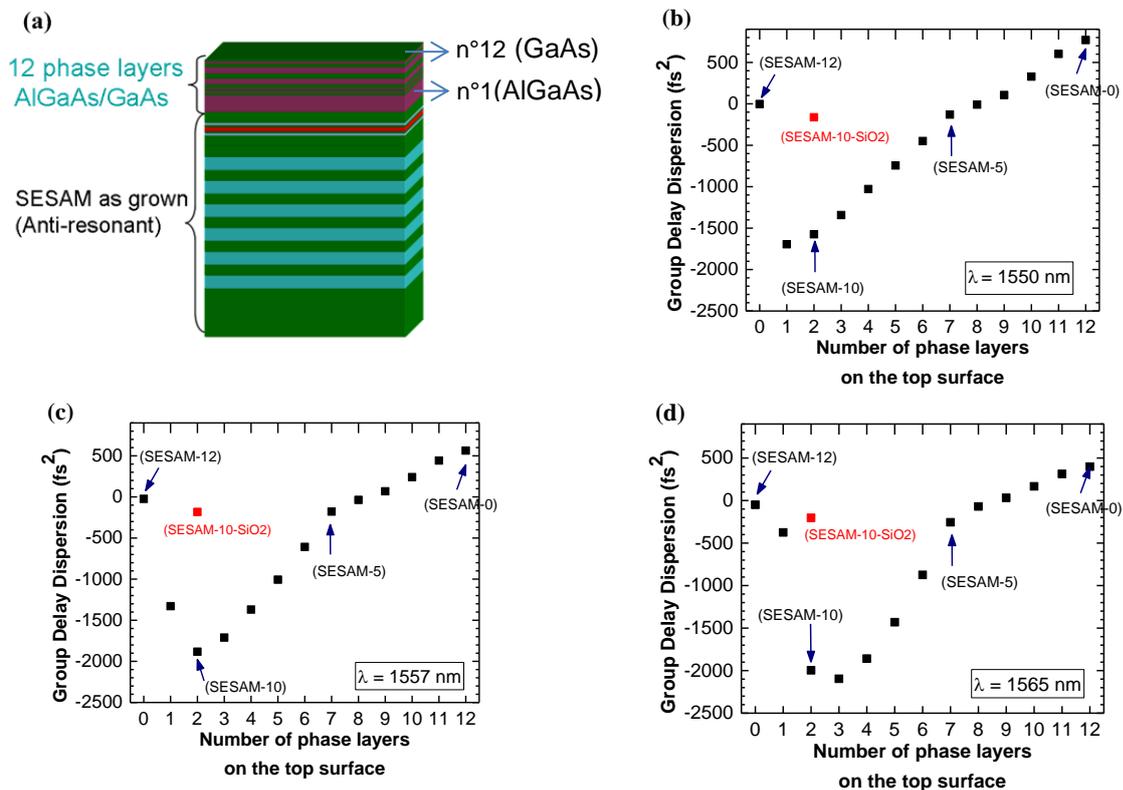
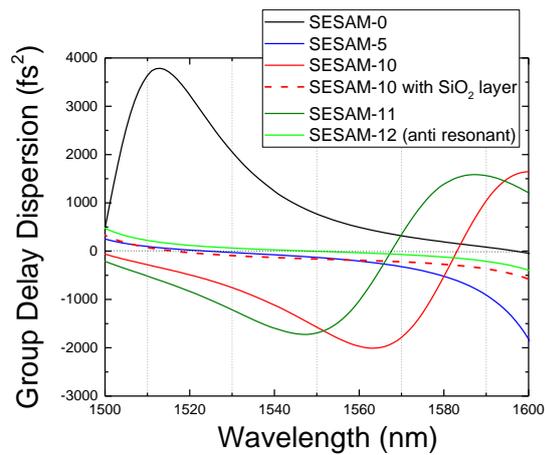


Figure I.2-45 : (a)- Schéma de principe d'une structure SESAM incluant 12 « couches de phase » $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ en surface. La couche rouge correspond au puits quantique $\text{InGaAsSbN}/\text{GaAs}$ couplé aux plans GaAsN , et le DBR GaAs/AlAs comprend 35 paires de Bragg. La longueur d'onde du design est $\lambda_0 = 1550\text{ nm}$. (b)- Calcul de la *GDD* en réflexion à la longueur d'onde $\lambda = 1550\text{ nm}$ en fonction du nombre de couches de phase restant en surface de la structure. (c)- Même calcul à la longueur d'onde $\lambda=1557\text{ nm}$. (d)- Même calcul pour $\lambda=1565\text{ nm}$.

La *GDD* en réflexion calculée en fonction de la longueur d'onde pour les 4 cas théoriques *SESAM-0* (12 couches de phase en surface), *SESAM-10* (2 couches de phase en surface), *SESAM-11* (1 couche de phase en surface) et *SESAM-12* (plus de couche de phase, configuration anti-résonnante),

est rapportée sur la **Figure I.2-46**. Les structures *SESAM-10* et *SESAM-11* sont assez proches d'une configuration de microcavité résonnante (la résonance se traduisant par un zéro de la *GDD*). Pour les structures proches d'une configuration de microcavité résonnante, une manière de modifier la *GDD* sans graver de couches de phase supplémentaire, est de déposer en surface une couche en matériau diélectrique d'indice plus faible que les semiconducteurs GaAs/AlGaAs. De manière générale, la réflexion plus faible à l'interface diélectrique/air (par rapport à l'interface (Al)GaAs/air) atténue la résonance de la microcavité, et donc l'amplitude de variation de la *GDD* en fonction de la longueur d'onde. Le cas de la structure *SESAM-10* avec une couche en SiO₂ de type quart d'onde, se comportant comme un anti-reflet est illustré sur la **Figure I.2-45**. On obtient une *GDD* proche de zéro à $\lambda_0 = 1550\text{nm}$.

Figure I.2-46 : Dispersion théorique de la vitesse de groupe (*GDD*) en réflexion, calculée en fonction de la longueur d'onde pour la structure *SESAM* avec les 12 couches de phase en surface (*SESAM-0*), 5 couches de phase gravées (*SESAM-5*), 10 couches gravées (*SESAM-10*), 10 couches de phase gravées et un dépôt SiO₂ en surface (*SESAM-10-SiO₂*), 11 couches gravées (*SESAM-11*), et avec toutes les couches de phase gravées (*SESAM-12*, configuration anti-résonnante). L'épaisseur de la couche SiO₂ est égale à $\sim 0.26 \times \lambda_0$, $\lambda_0 = 1550\text{ nm}$ (\sim couche quart d'onde).



L'approche des couches de phase va donc nous permettre de comparer l'effet de la *GDD* sur le régime de blocage de modes, pour un absorbant saturable identique. Le spectre d'absorption du puits quantique et le temps de relaxation de l'absorption saturable sont fixes, des paramètres qui peuvent modifier la durée de l'impulsion de blocage de modes.

Néanmoins la modification de la résonance de la microcavité *SESAM* modifie aussi le facteur de confinement longitudinal et donc « l'absorption modale », par analogie au cas de la microcavité *VECSEL*. La profondeur de modulation des pertes saturables (ΔR) et la fluence de saturation du *SESAM* (F_{sat}) se trouvent donc modifiées en même temps que la *GDD*. Or ces deux paramètres conditionnent également l'obtention du régime de blocage de modes. Ils se définissent comme :

$$\Delta R = R_{ns} - R_{lin} \quad (23)$$

$$R(F_p = F_{sat}) = R_{lin} + \frac{1}{e} \Delta R \quad (24)$$

Dans l'équation (23), R_{ns} correspond à la réflectivité du *SESAM* au maximum de saturation de l'absorption. Si les pertes non saturables dans la structure *SESAM* sont nulles, R_{ns} est proche de 100 %, compte-tenu de la très forte réflectivité du *DBR*. R_{lin} correspond à la réflectivité du *SESAM* quand l'absorption n'est pas saturée ($R_{lin} = R(F_p \rightarrow 0)$, où F_p est la fluence incidente). La fluence de saturation F_{sat} , est la valeur de la fluence incidente sur le *SESAM* pour laquelle la réflectivité R est augmentée de $1/e \times \Delta R$, par rapport à sa valeur en l'absence de saturation, R_{lin} .

En pratique, ΔR et F_{sat} peuvent être déterminés par la mesure de la réflectivité R du SESAM en fonction de la fluence incidente, dans une configuration pompe-sonde résolue en temps [ZHAO 12b].⁶ Un exemple de mesure est donné sur la **Figure I.2-47**, pour la structure SESAM **AAR54**, épitaxiée sur substrat GaAs par MBE, comprenant un puits quantique InGaAsSbN d'épaisseur $\sim 8\text{nm}$ entouré de deux plans GaAsN (%N $\sim 14\%$) à une distance de $\sim 2\text{nm}$, et des couches de phase en surface selon le design précédent. Les mesures pompe-sonde correspondent aux échantillons, **AAR54-10** (10 couches de phase retirées), **AAR54-10-SiO₂** (10 couches de phase retirées avec dépôt SiO₂ en surface), et **AAR54-11** (11 couches de phase retirées). Les valeurs obtenues pour ΔR (mesurée à la longueur d'onde de sonde $\lambda = 1557\text{nm} \pm 1\text{nm}$), et pour F_{sat} (mesurée pour la longueur d'onde de pompe, légèrement inférieure à celle de la sonde dans la configuration pompe-sonde utilisée), sont résumées dans le **tableau I.2-D**.

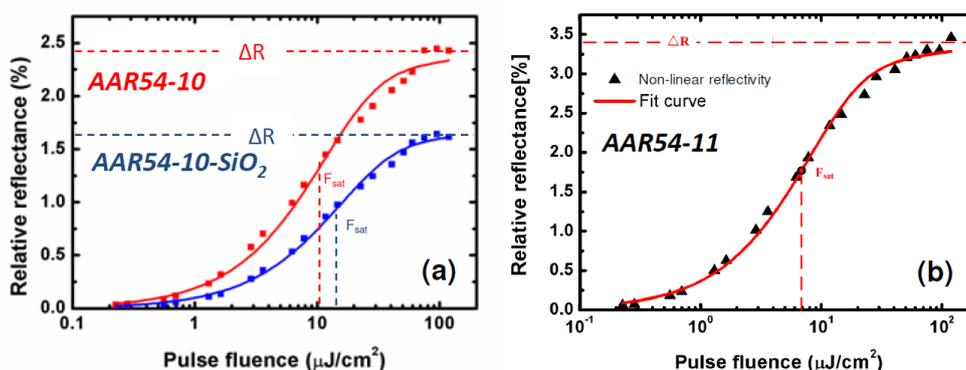


Figure I.2-47 : Réflectivité non-linéaire mesurée en fonction de la fluence incidente sur la structure SESAM AAR54, dans les configurations AAR54-10, AAR54-10-SiO₂ (a), et AAR54-11 (b). La longueur d'onde du signal de sonde est $\sim 1557\text{ nm}$ pour une durée d'impulsion de $\sim 1.5\text{ ps}$. La longueur d'onde de pompe est légèrement inférieure à celle de la sonde afin de pouvoir filtrer la pompe dans le signal réfléchi. La mesure est effectuée avec un délai temporel nul entre la pompe et la sonde.

| | | AAR54-10 | AAR54-10-SiO ₂ | AAR54-11 | AAR54-12 |
|--|------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------|
| Layer nominal Thickness (nm) | SiO ₂ | × | 277 | × | × |
| | GaAs | 9.1 | 9.1 | × | × |
| | Al _{0.7} GaAs | 140.0 | 140.0 | 140.0 | × |
| F_{sat} (μJ/cm²) | | 7.2 | 13.7 | 10.1 | (63) |
| ΔR (%) | | 3.4 | 1.6 | 2.4 | (0.4) |
| ΔR × F_{sat} | | 24.5 | 22 | 24.2 | 25 |

Tableau I.2-D : Profondeur de modulation des pertes ΔR et fluence de saturation F_{sat} de la structure SESAM AAR54, déduites des mesures de réflectivité non-linéaire résolue en temps dans les configurations de microcavité AAR54-10, AAR54-10-SiO₂, AAR54-11. Les valeurs sont estimées par calcul pour la structure AAR54-12 (configuration anti-résonnante).

La fluence de saturation incidente est de l'ordre de $10\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ dans les trois cas. Pour la configuration **AAR54-10**, proche d'une configuration de micro-cavité résonnante à la longueur d'onde de pompe, F_{sat} est plus faible que pour la structure **AAR54-10-SiO₂**, où la couche de SiO₂ joue le rôle d'un anti-reflet. En contrepartie la profondeur de modulation des pertes (ΔR) est plus importante

⁶ Un banc de mesure de la réflectivité non-linéaire de type pompe-sonde à $1.5\ \mu\text{m}$ avait été développé par J.-L. Oudar pour la caractérisation des absorbants saturables pour la régénération tout-optique de signaux haut-débit, dans le cadre du post-doctorat de H.-T. Nguyen [NGU 08].

pour la structure *AAR54-10* que pour *AAR54-10-SiO₂*, puisque pour un absorbant donné, à une longueur d'onde et une température fixes, le produit $\Delta R \times F_{\text{sat}}$ reste constant quand on change simplement le facteur de confinement longitudinal [ZAU 14].

Le cas *AAR-54-11* représente une situation intermédiaire, indiquant que la longueur d'onde de résonance de microcavité se trouve plus éloignée de la longueur d'onde de pompe que dans le cas *AAR-54-10*. Néanmoins l'absorption modale reste plus élevée que dans le cas anti-reflet.

Dans la configuration *AAR54-12*, très proche d'une configuration anti-résonnante à la longueur de pompe, la fluence de saturation est trop élevée pour pouvoir déduire ΔR et F_{sat} de la mesure. En considérant les épaisseurs optiques nominales des couches de phase et le spectre d'absorption du puits quantique InGaAsSb (**fig. I.2-48(a)**), ΔR peut être estimé à partir du calcul de la réflectivité de la structure avec et sans absorption. F_{sat} est estimé à partir de l'absorption modale $\alpha_{\text{mod}}(\lambda) = \alpha(\lambda) \times \Gamma_Z(\lambda)$, considérant que F_{sat} est inversement proportionnel à $\alpha_{\text{mod}}(\lambda)$ et donc à $\Gamma_Z(\lambda)$ dans les différentes configurations de la structure. Il vient que ΔR est faible et F_{sat} beaucoup plus élevée dans la configuration anti-résonnante *AAR54-12*.

Nous allons voir par la suite que toutes les valeurs de ΔR et de F_{sat} ne permettent pas d'obtenir un régime de blocage de modes stable avec notre structure VECSEL.

Le spectre de réflectivité théorique de la structure SESAM épitaxiée, pour les différentes configurations *AAR54-09*, *AAR54-10*, *AAR54-10-SiO₂*, *AAR54-11*, et *AAR54-12*, est rapporté sur la **figure I.2-48(b-f)**, et comparé à la mesure. Nous observons un bon accord pour ΔR entre le calcul et la mesure pompe-sonde de la réflectivité relative (**fig. I.2-47** et **tableau I.2-D**), et également un assez bon accord entre les spectres de réflectivité calculés et mesurés, compte-tenu des incertitudes sur la mesure absolue de R ($\pm 1\%$) et sur l'épaisseur des couches de phase ($\pm 5\%$) après gravure. Les paramètres des différentes configurations étant ainsi fixées, la *GDD* calculée pour chacune d'entre elles, est rapportée sur la **figure I.2-49**.

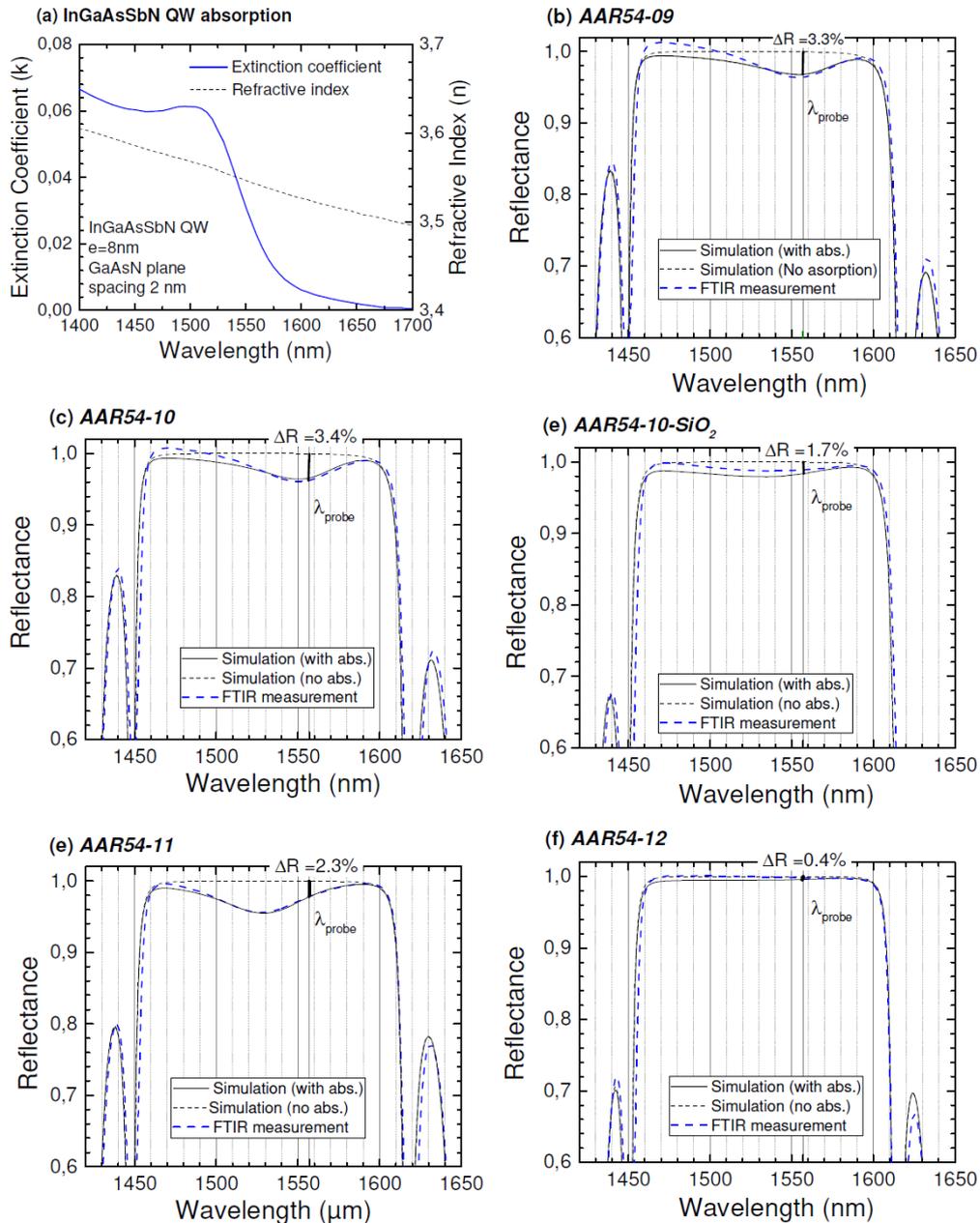


Figure 1.2-48 : (a) - Absorption du puits quantique InGaAsSbN de la structure SESAM extraite des mesures de M. Le Du et al. [LeDu 06b], et indice de réfraction du puits quantique (supposé \sim constant) utilisés dans les calculs de réflectivité. (b)-(f) - Calcul du spectre de réflectivité avec et sans l'absorption du puits quantique pour différentes configurations de microcavité après gravure des couches de phase (AAR54-09, AAA54-10, AAR-5410-SiO₂, AAR54-11, AAR54-12), et comparaison à la mesure par spectrométrie FTIR.

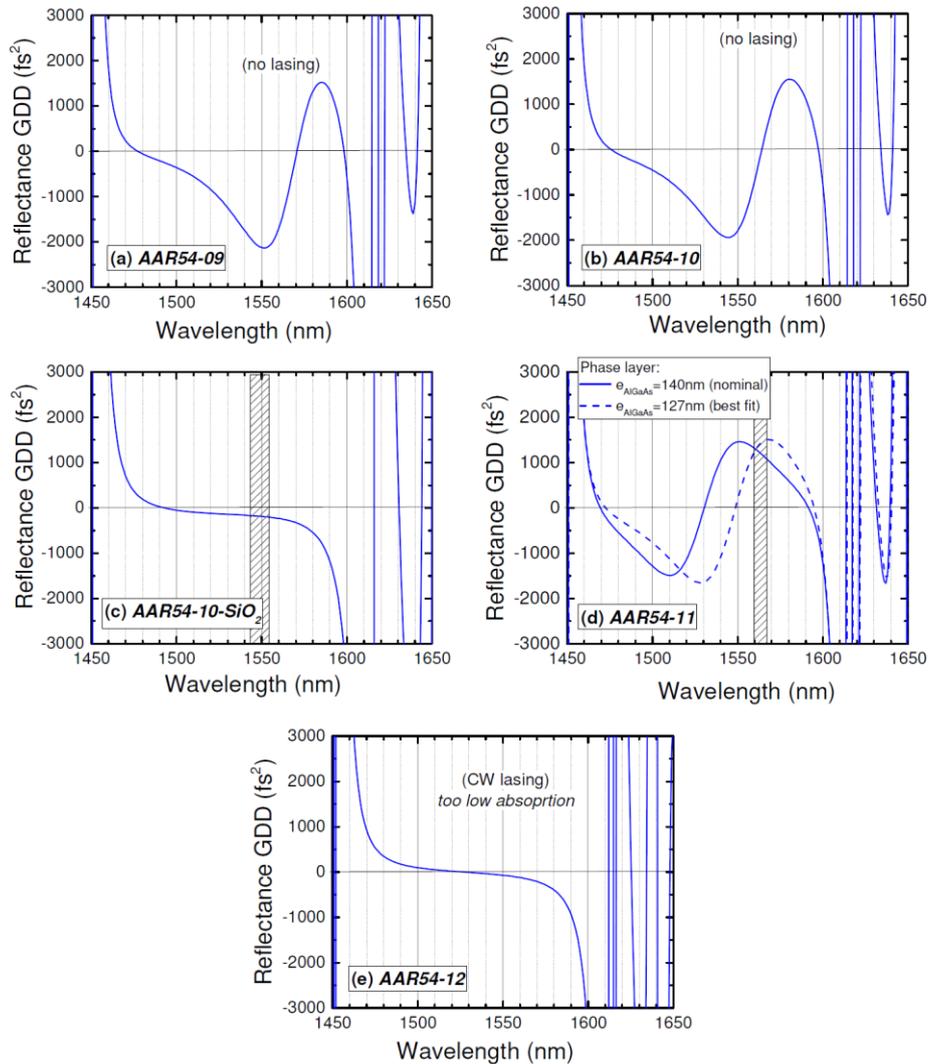


Figure 1.2-49 : Dispersion de vitesse de groupe (GDD) calculée pour la structure AAR54 épitaxiée, dans les configurations de microcavité AAR54-09 (a), AAR54-10 (b), AAR54-10-SiO₂ (c), AAR54-11 (d), AAR54-12 (e). Les paramètres du calcul sont ceux de la figure 1.2-48. Dans le cas de la configuration AAR54-11, les courbes de GDD sont calculées pour la valeur nominale de l'épaisseur de la dernière couche de phase ($e_{\text{AlGaAs}} = 140\text{nm}$ –trait pointillé), et pour l'épaisseur correspondant au meilleur fit de la mesure du spectre de réflectivité ($e_{\text{AlGaAs}} = 127\text{nm}$, fig. 1.2-47(e) – trait plein). La zone hachurée en (c) et (d) correspond à la plage de longueur d'onde laser observée expérimentalement en régime de blocage de modes.

Nous n'avons pas pu obtenir de régime de blocage de modes stable avec les structures AAR54-01 à AAR54-08. Dans les configurations AAR54-09, et AAR54-10, nous n'avons pas obtenu d'effet laser, ce qui indique une absorption modale du SESAM trop élevée. Avec la configuration AAR54-12 nous avons obtenu l'effet laser en régime continu, certainement parce que l'absorption modale devenait insuffisante.

Partant de AAR54-10, l'absorption modale peut être réduite avec un dépôt SiO₂ en surface (AAR54-10-SiO₂). Un régime de blocage de modes stable à la fréquence de $\sim 2\text{ GHz}$ a été atteint dans ce cas, comme illustré sur la Figure 1.2-50. La largeur temporelle des impulsions est de l'ordre de $\sim 8\text{ ps}$, et le produit {largeur spectrale \times largeur temporelle} reste supérieur à la limite de Fourier ($\Delta\tau \times \Delta\nu > 1.3$), ce qui nous indique que la GDD totale de la cavité n'est pas optimale. Un régime de blocage de modes stable a également été atteint avec la structure SESAM dans la configuration AAR54-11 qui présente une profondeur de modulation des pertes et une dispersion de vitesse de groupe plus importante que

AAR54-10-SiO₂. Les caractéristiques spectro-temporelles des impulsions de blocage de modes sont rapportées sur la **Figure I.2-51**. Le VECSEL émet des impulsions de largeur sub-picoseconde ($\Delta\tau \sim 900$ fs), à la fréquence fondamentale de cavité (2 GHz). De plus le produit $\Delta\tau \times \Delta\nu = 0.36$, très proche de la limite de Fourier en considérant un profil temporel de l'impulsion de type sech^2 (profil soliton).

Nous avons conclu que nous approchions de la valeur optimale de GDD de la cavité. Ce résultat a représenté la première observation d'impulsions sub-picosecondes générées à partir de VECSEL à 1.5 μm [ZHAO 11].

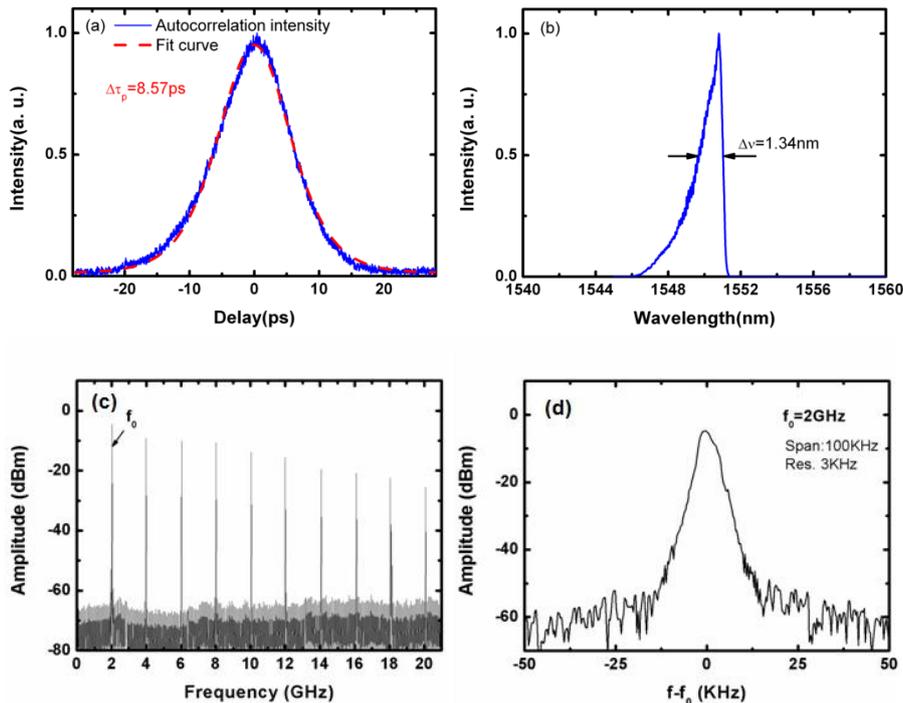


Figure I.2-50 : Caractéristiques spectro-temporelles des impulsions de blocage de mode obtenues avec la structure **AAR54-10-SiO₂**. **(a)**-Trace d'autocorrélation et fit en supposant une impulsion de profil sech^2 de largeur temporelle 8.6 ps. **(b)**-Spectre optique de l'impulsion. **(c)**-Spectre électrique du train d'impulsions sur l'intervalle [10 MHz-21GHz]. **(d)**-Profil de la raie à la fréquence fondamentale. La largeur à mi-hauteur est limitée par la résolution de la mesure, ce qui remplit notre critère de stabilité.

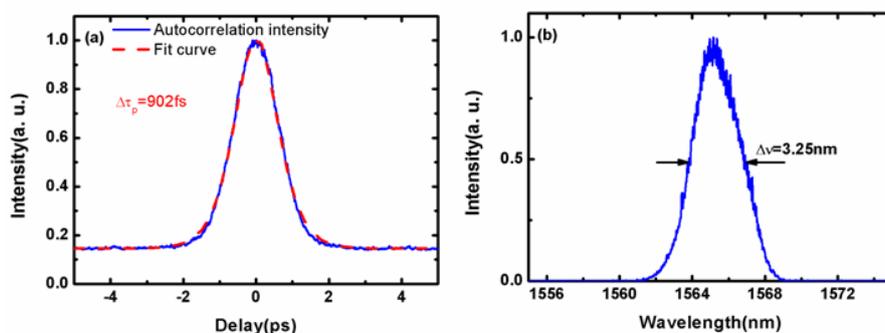


Figure I.2-51 : Caractéristiques spectro-temporelles des impulsions de blocage de mode obtenues avec la structure **AAR54-11**. **(a)**-Trace d'autocorrélation et fit en supposant une impulsion de profil sech^2 de largeur temporelle 0.9 ps. **(b)**-Spectre optique de l'impulsion. L'analyse du spectre électrique confirme un régime de blocage de stable à la fréquence fondamentale de la cavité de 2 GHz (la largeur à mi-hauteur de la raie du spectre électrique était < 3 kHz – non montré ici).

En nous appuyant sur les calculs des **figures I.2-48** et **I.2-49**, la contribution de la microcavité SESAM AAR54-11 à la *GDD* totale de la cavité serait positive (et de l'ordre de $\sim 1000 \text{ fs}^2$). Reprenant les résultats théoriques du groupe de U. Keller [PAS 02], [HOF 10], nous attendons une *GDD* totale de cavité faible mais légèrement positive pour compenser la *GDD* négative induite par la saturation de l'absorption, et atteindre un régime de blocage de modes de type soliton. Cela implique que dans nos expériences, la *GDD* induite par la microcavité VECSEL était négative. Cette condition est remplie si la résonance de la microcavité VECSEL se trouve légèrement décalée vers les grandes longueurs d'ondes par rapport à la longueur d'onde de l'émission laser en régime de blocage de modes ($\lambda \sim 1.56 \mu\text{m}$). Compte-tenu des incertitudes expérimentales sur le positionnement de la résonance de cavité lors de l'optimisation de la structure VECSEL, il est très possible que nous soyons dans cette situation. La **figure I.2-44** montre que la structure VECSEL résonnante avec une couche AR980nm en surface, peut présenter des valeurs de *GDD* de l'ordre de -1000 fs^2 du côté courte longueur d'onde de la résonance.

1.2.3.4. Conclusions sur le régime de blocage de modes à $1.5\mu\text{m}$

Nous avons développé des puces VECSEL optimisées thermiquement à microcavité résonnante offrant un gain modal suffisant pour obtenir l'effet laser avec des pertes saturables jusqu'à $\sim 3 \%$. En associant ce VECSEL à une structure SESAM à base de puits quantiques InGaAsSbN/GaAsN sur GaAs, dans une configuration de cavité « en Z », nous avons démontré la première génération d'impulsions sub-picosecondes à une cadence multi-GHz. Les caractéristiques spectro-temporelles des impulsions de blocage de modes dépendent de différents paramètres (temps de relaxation de l'absorption, profondeur de modulation des pertes, et fluence de saturation du SESAM), mais pour générer des impulsions proches de la limite de Fourier, il est également important de compenser la *GDD* introduite par les différents éléments intra-cavité. Malgré le mauvais contrôle *a priori* de la *GDD* de la microcavité VECSEL résonnante, l'étude expérimentale menée avec des SESAMs à *GDD* variable, montre qu'il est possible d'obtenir des impulsions en limite de Fourier en modifiant « pas à pas » la *GDD* du SESAM. Finalement, nous avons obtenu les meilleurs résultats avec un SESAM proche d'une configuration résonnante. Une approche assez similaire avec un SESAM résonnant a d'ailleurs été suivie pour la génération d'impulsions de blocage de modes à la longueur d'onde de $1\mu\text{m}$ à partir de VECSELS en GaAs pompés électriquement. Ces derniers, comme les VECSELS à $1.5\mu\text{m}$, nécessitent des structures VECSELS à microcavité résonnante pour assurer suffisamment de gain modal [ZAU 14].

Pour réduire davantage la durée d'impulsions avec des structures résonnantes, un meilleur contrôle de la résonance de la structure VECSEL est possible, et la *GDD* de la microcavité VECSEL pourrait être mesurée [GOS 05], [HOF 10]. Un SESAM avec couches de phase mieux optimisées pourrait être conçu pour explorer plus finement l'effet sur la durée d'impulsion. Par ailleurs pour une *GDD* donnée de la cavité SESAM, il reste possible d'accorder la profondeur de modulation ΔR en décalant la courbe d'absorption du puits quantiques InGaAsSbN avec la température [ZAU 14]. Le SESAM que nous avons utilisé dans nos expériences présentait un pic d'absorption excitonique peut-être trop décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la longueur d'onde laser (**Fig. I.2-48(a)**).

Dans nos expériences, la puissance moyenne émise en régime de blocage de modes restait modérée, de l'ordre de 20 mW. Notons que dans notre montage expérimental, entre 50% et 70% de la puissance émise est perdue au niveau du miroir de repliement (*folding mirror* – Fig. I.2-42) compte-tenu de la réflectivité de ce miroir. La puissance moyenne émise pourrait donc être augmentée d'un facteur ~ 3 ou davantage en utilisant un miroir de repliement de réflectivité plus élevée et en optimisant la réflectivité du miroir de sortie.

Des largeurs de raies du spectre électrique du train d'impulsions de l'ordre du kHz ont été mesurées ce qui est encourageant pour la stabilité du train d'impulsions. Cependant la cavité « de laboratoire » que nous avons assemblée n'était pas assez stable pour viser des applications comme la conversion analogique-numérique tout-optique : selon les conclusions du projet TONICS une gigue temporelle inférieure à 100 fs serait nécessaire pour échantillonner un signal sur 8 bits. Or la meilleure valeur de gigue mesurée avec le partenaire TRT est de l'ordre de 400 fs avec une modulation optique externe sur le SESAM. Améliorer la gigue temporelle nécessite un travail d'ingénierie de la cavité laser pour obtenir un design plus compact avec le moins de degrés de liberté possible. De plus, le contrôle de température de l'ensemble est indispensable. L'amélioration de la stabilité de la cavité est une problématique générale des applications des VECSELS comme il sera discuté dans le paragraphe suivant sur les VECSELS en régime continu.

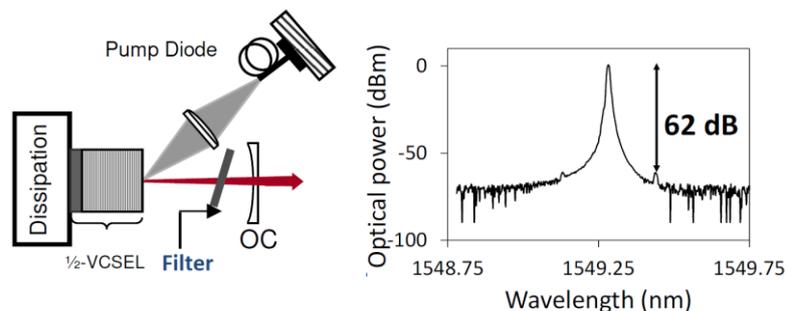
1.2.4. VECSELS à 1.5 μm en régime continu

L'amélioration des performances des puces VECSEL a permis d'envisager la réalisation de prototypes fonctionnels pour des applications du domaine des communications optiques ou de l'instrumentation sur fibre optique. J'ai d'abord collaboré avec Thales Research & Technology (TRT) pour évaluer un VECSEL à 1.5 μm mono-fréquence comme source optique dans une liaison optique micro-ondes pour applications radar. J'ai ensuite étudié la possibilité d'utiliser une source VECSEL bi-fréquence à 1.5 μm comme source optique dans un système interrogateur fondé sur l'effet Brillouin dans les fibres optiques, intéressant le laboratoire LISIS⁷ à l'IFSTTAR⁸.

1.2.4.1. VECSELS à 1.5 μm à faible bruit pour liens opto-RF

Dans le cadre d'un contrat de collaboration de recherche avec TRT (dans le contexte général du projet DGA PEA-ORGE), j'ai développé des puces VECSEL à 1.5 μm de forte puissance (> 100 mW couplé dans une fibre monomode, à la température ambiante). Le but de TRT était de réaliser une source laser continue monofréquence à très faible bruit relatif d'intensité (ou *RIN – relative intensity noise*), pour des liaisons radar large bande (~100 MHz - 20 GHz).

Il est possible de rendre monomode longitudinale (ou monofréquence) l'émission laser d'un VECSEL monomode transverse, en insérant dans la cavité un étalon F-P jouant le rôle de filtre à faibles pertes, comme déjà vu au § 1.2.2.4.-*Résultats laser*. La **Figure 1.2-52** donne un exemple du fonctionnement monofréquence obtenu dans le cadre de la collaboration avec TRT (G. Baili *et al.*).



⁷ Laboratoire Instrumentation, Simulation et Informatique Scientifique (LISIS) du département composants et systèmes (COSYS) à l'IFSTTAR dirigé par P. Chatellier.

⁸ Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux.

Figure I.2-52 : Emission mono-fréquence obtenue en pompage optique continu avec filtre étalon intra-cavité. Réflectivité du miroir de sortie $R=98\%$. Rayon de courbure = 10mm. Longueur de cavité ~ 7 mm, soit un intervalle spectral libre de cavité (ISL) de ~ 20 GHz ou ~ 0.17 nm. L'émission monofréquence est atteinte en insérant dans la cavité une lame YAG d'épaisseur 100 μm . Extrait de [BAI 14].

Dans une diode laser monolithique « classique », la fonction de transfert du bruit est du type filtre du 2nd ordre, et le RIN augmente autour de la fréquence des oscillations de relaxation (résonance photons-électrons), qui se situe dans le domaine GHz, compte-tenu des valeurs relatives des temps de vie des photons et des électrons ; il s'agit d'un laser « de classe B ». Si le temps de vie des photons dans la cavité laser, τ_p , devient supérieur au temps de vie des porteurs, τ_N , le comportement dynamique du laser devient « de classe A » c'est-à-dire sans l'oscillation de relaxation typique d'une diode laser classique. Au contraire, le régime de classe A se traduit par un spectre de bruit « plat » dans le domaine de fréquence utile pour les applications radar. Les équipes de TRT avaient prédit en collaboration avec F. Bretenaker au Laboratoire Aimé Cotton (LAC –Orsay) que le régime de classe A pouvait être atteint avec un laser à semiconducteur à temps de vie de photons élevé. Par exemple pour une cavité VECSEL de longueur ~ 10 mm, on calcule $\tau_p > 1\text{ns}$, ce qui devient supérieur à τ_N ($\tau_N \sim 0.5$ ns ou moins au dessus-du seuil laser). Cette transition vers un régime de classe A est illustrée sur la **Figure I.2-53** [BAI 09a]. En utilisant d'abord un laser à semiconducteur à cavité étendue dans une fibre [BAI 06], puis un VECSEL continu monofréquence émettant à 1 μm , TRT et le LAC avaient démontré une réduction du RIN du laser quasiment au niveau du bruit de grenaille sur une large plage de fréquence [BAI 07].

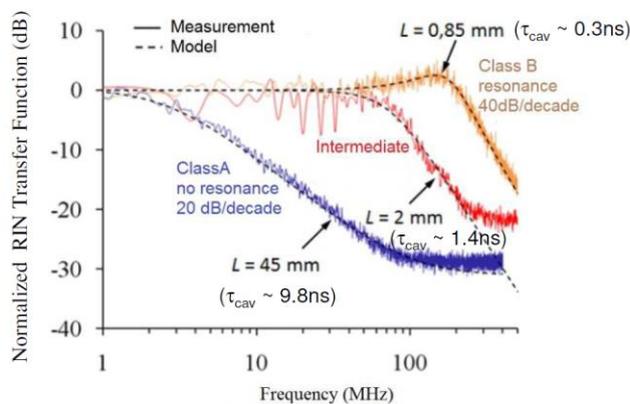


Figure I.2-53 : Spectre de bruit d'intensité normalisé du laser VECSEL dans la bande de fréquence [1 MHz – 500 MHz] en fonction de la longueur de la cavité VECSEL L , mettant en évidence le passage au régime laser de classe A lorsque le temps de vie de photons dans la cavité devient plus grand que le temps de vie des porteurs dans le milieu de gain semiconducteur. En régime de classe A, la fonction de transfert du bruit est de type filtre du 1^{er} ordre passe-bas, avec une fréquence de coupure qui varie comme l'inverse du temps de vie de photons. En régime de classe B, on retrouve une fonction de type filtre du 2nd-ordre dont la fréquence de résonance correspondant à la fréquence des oscillations de relaxation du laser, typique des diodes laser « classiques ». Extrait de [BAI 09a].

Or une diode laser de classe A émettant à 1.5 μm est intéressante pour les liaisons radar large-bande déployées pour distribuer par fibre optique (sur une porteuse optique) le signal radio/hyperfréquence reçu (ou à émettre) par une antenne. En effet l'utilisation d'une diode laser classique pénalise le bilan de la liaison autour de la fréquence des oscillations de relaxation, tandis que cette limite n'existe plus avec un laser de classe A. Pour améliorer le rapport signal à bruit au niveau du récepteur, il est également nécessaire de disposer d'une puissance couplée dans la fibre suffisante (idéalement ~ 100 mW en fonctionnement monomode longitudinal, compte-tenu du budget global de la liaison radar). **Un candidat possible est une source VECSEL à 1.5 μm de forte puissance.**

Pour le projet PEA-ORGE, j'ai réalisé un VECSEL délivrant en fonctionnement monomode transverse une puissance de près de 250 mW, pour une puissance de pompage de l'ordre de 1.5 W à

980 nm accessible avec une diode de pompe monomode, comme le montre la **Figure I.2-54**. La puce VECSEL optimisée thermiquement est soudée sur substrat diamant. La puissance optique émise en pompage monomode a été maximisée en adaptant la transmission du miroir de sortie ($T \sim 1.5\% - 2\%$), de plus la structure VECSEL est de type micro-cavité résonnante avec AR980nm en surface, et son épaisseur optique a été accordée pas à pas suivant l'approche du paragraphe § 1.2.2.3.

Le résultat marquant obtenu à TRT avec cette puce VECSEL est résumé sur la **Figure I.2-55**. Le spectre de bruit d'intensité mesuré démontre le fonctionnement en régime de classe A, avec une densité spectrale de puissance limitée par le plancher de bruit du système de mesure à 170 dB/Hz dans la bande [100 MHz – 40 GHz]. Le pic de bruit observé sur le spectre juste après 20 GHz, est dû à l'émission spontanée amplifiée à la fréquence de la cavité VECSEL. Dans l'intervalle de fréquence [10 MHz – 500 MHz], en-deçà de ~ 300 MHz, le VECSEL transfère principalement le bruit de la diode de pompe. En-deçà du MHz et dans le domaine kHz, le laser transfère le bruit dû aux instabilités thermiques, et aux instabilités mécaniques de la cavité étendue.

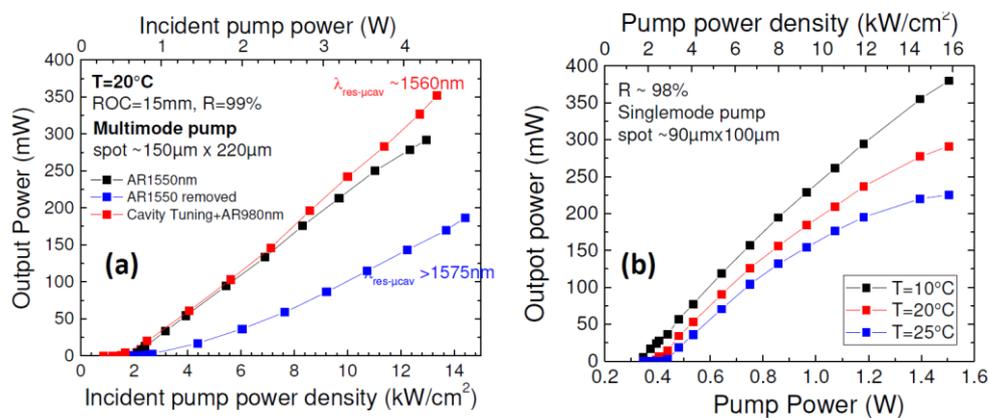


Figure I.2-54 : Puissance émise par la puce VECSEL développée pour le projet PEA ORGE pour le partenaire TRT. La structure VECSEL comprend une couche active à 8 puits quantiques InGaAlAs contraints avec un miroir hybride or / GaAs-Al_{0.97}GaAs métamorphique, reportée sur substrat diamant. **(a)** : Diode de pompe multimode transverse. **(b)** : Diode de pompe monomode transverse et transmission du miroir de sortie $T \sim 2\%$, pour la structure à microcavité résonnante accordée avec AR980nm en surface.

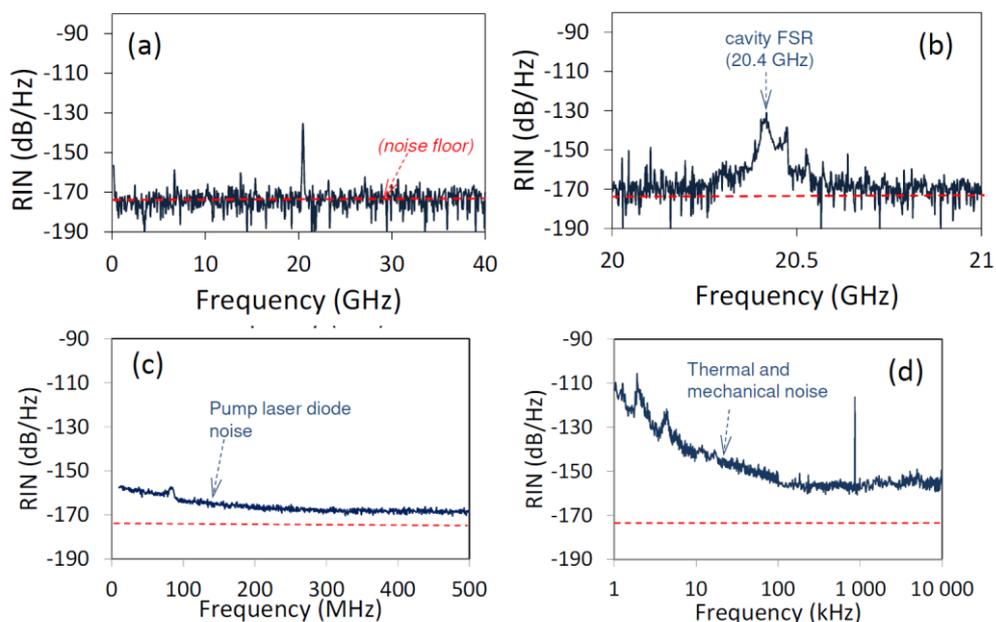


Figure 1.2-55 : Spectre de bruit relatif d'intensité (*RIN*) du prototype VECSEL réalisé et mesuré à TRT avec un analyseur de spectre électrique et une photodiode rapide (DC-40 GHz) de forte sensibilité, couplée à un amplificateur électrique faible bruit. La mesure est effectuée pour un photocourant de 6 mA. **(a)** : Intervalle [100 MHz] – 40 [GHz]. **(b)** : Mesure autour de la fréquence de la cavité VECSEL (20.4 GHz). **(c)** : Intervalle [10 MHz – 500 MHz]. **(d)** : Intervalle [1 kHz – 10 MHz].

L'intérêt du VECSEL a été démontré par le partenaire TRT en comparant dans une liaison optique les performances obtenues avec le prototype VECSEL, et avec une diode laser DFB « classique » développée par le 3-5 Lab pour obtenir un faible *RIN*. La fréquence de relaxation de la diode laser DFB (située autour de 12 GHz) restait un facteur limitant par rapport au VECSEL dans la bande de fréquence [0-20 GHz], de même que l'augmentation du bruit à la fréquence de la cavité DFB (située autour de 32 GHz, pour $L_{DFB} \sim 1.4$ mm) dans la bande [20-40 GHz]. [BAI 14]

En vue d'une application dans un lien opto-hyper large-bande (> 20 GHz), une limite du VECSEL provient du pic de bruit à la fréquence de la cavité. Ce pic de bruit étant restreint à un intervalle spectral de l'ordre de la centaine de MHz, il pourrait peut-être être filtré dans la liaison opto-hyper. Il serait aussi possible de réduire son amplitude en utilisant un filtre étalon intra-cavité plus sélectif que le filtre YAG utilisé dans ces expériences, c'est-à-dire introduisant davantage de pertes à la fréquence des modes longitudinaux qui ne lasent pas [BAI 08]. Nous reviendrons sur la sélectivité du filtre étalon au sujet des VECSEL bi-fréquence.

Pour réduire le *RIN* du laser dans la bande 10 MHz - 500 MHz, il faut principalement réduire le bruit de la diode laser de pompe elle-même. Mais notons que la diode laser de pompe utilisée dans ces expériences était déjà sélectionnée pour son faible bruit d'intensité dans cette bande de fréquence. Une autre solution consisterait à augmenter le temps de vie de photons dans la cavité pour diminuer la fréquence de coupure de la fonction de transfert de bruit du VECSEL (cf. Fig. 1.2-53). Cependant augmenter la longueur de cavité conduit aussi à décaler le pic de bruit à la fréquence de la cavité vers les basses fréquences (< 20 GHz). Il est aussi possible d'augmenter la réflectivité du miroir de sortie, au prix d'un rendement laser plus faible et donc d'une puissance de sortie moins élevée. Mais la puissance émise remplit déjà largement les spécifications visées pour une liaison opto-hyper.

Pour diminuer le bruit à basse fréquence (< 1 MHz), il est nécessaire d'éliminer les instabilités thermiques mais aussi les instabilités mécaniques qui existent dans la cavité VECSEL. Ce bruit se trouve en-deça de la bande de fréquence utile pour les applications radar large-bande (~100 MHz – 40 GHz), néanmoins les instabilités thermiques et mécaniques posent aussi des limites pratiques à l'utilisation du VECSEL comme source laser à faible *RIN*. Sur les temps longs, ces perturbations peuvent être à l'origine de saut de modes longitudinaux de cavité, ou de fonctionnement instable. Nous retrouvons ici la nécessité d'améliorer la stabilité de la cavité déjà évoquée pour les lasers VECSEL à modes bloqués.

1.2.4.2. VECSELS à 1.5 μ m bi-fréquence pour capteurs sur fibre

Dans la suite des résultats obtenus en régime monofréquence, je me suis intéressée à l'émission bi-fréquence au travers de deux collaborations. D'une part avec F. Bretenaker au LAC qui avait proposé le concept de laser VECSEL monofréquence de classe A [BAI 07], puis de laser VECSEL bi-fréquence [BAI 09b]. L'objectif principal du LAC est d'étudier le bruit de phase dans les VECSELS bi-fréquence, en principe de classe A. D'autre part avec P. Chatellier et A. Khadour au LISIS qui souhaitaient évaluer le VECSEL comme source bi-fréquence dans une architecture potentiellement bas-coût d'interrogateur à fibre optique fondé sur l'effet Brillouin, pour la surveillance des structures.

J'ai accueilli au LPN une doctorante du LISIS pour assembler une première cavité VECSEL bi-fréquence à 1.5 μ m.

❖ Contexte des interrogateurs à effet Brillouin sur fibre optique

Le phénomène de rétro-diffusion Brillouin dans les fibres optiques permet de concevoir des interrogateurs pour la mesure distribuée de la température et de la contrainte le long de la fibre, en exploitant la dépendance de la fréquence Brillouin à la température et à la contrainte dans la fibre. La fibre est ensuite installée sur des ouvrages de génie civil, réseaux de transport et d'extraction de gaz ou pétrole, sites d'enfouissement de déchets, etc. Aujourd'hui, des solutions commerciales sont proposées (par exemple par la société Omnisens en Suisse ; Oz-Optics au Canada, la société Cementys en France..), mais à un coût prohibitif⁹ pour un large déploiement sur des infrastructures.

Le principe des capteurs de déformations et de température sur fibre optique exploitant le phénomène de diffusion Brillouin repose sur l'analyse spectrale et temporelle du signal optique Brillouin rétrodiffusé tout le long de la fibre, à partir d'une impulsion optique provenant d'une source laser injectée dans la fibre. Cette impulsion est appelée « signal de pompe » dans la suite. La fréquence centrale du spectre du signal optique rétrodiffusé est décalée par rapport à la fréquence du signal de pompe et ce décalage, appelé « fréquence Brillouin ν_B » ($\nu_B \sim 11$ GHz¹⁰ dans les fibres monomodes standard) dépend localement de la contrainte et de la température dans la fibre (typiquement, une variation de ~ 1 MHz pour une variation de température $\Delta T \sim 1$ °C).

Généralement le signal Brillouin rétrodiffusé est mélangé au niveau du récepteur avec l'impulsion optique de départ, générant un signal électrique hyperfréquence (de fréquence proche de ~ 11 GHz), qui est analysé dans le domaine électrique par de l'électronique rapide de haute sensibilité [SHI 93], [THE 10]. L'hétérodynage dans le domaine hyperfréquence représente une part du coût des interrogateurs.

Une autre possibilité est d'effectuer l'hétérodynage dans le domaine optique, c'est-à-dire de mélanger le signal optique rétrodiffusé avec le signal d'un second laser (dit oscillateur local) dont la fréquence optique est décalée de celle du signal de pompe d'environ ~ 11 GHz. Le signal de battement à plus basse fréquence (< 1 GHz) peut alors être analysé dans le domaine électrique basse fréquence [SHI 93]. Les fréquences optiques de la pompe et de l'oscillateur local doivent présenter une stabilité relative suffisante pour détecter des variations de la fréquence du signal Brillouin rétrodiffusé inférieures au MHz.

Ce principe proposé par Shimidzu *et al.* (NTT – Japon) [SHI 93], a été mis en œuvre par J. Geng *et al.* (NP Photonics –USA) [GEN 07] en 2007 en utilisant pour le signal de pompe un laser à fibre dopée Erbium à 1.55 μ m (laser n°1), et pour l'oscillateur local un laser Brillouin à fibre pompé par le laser n°1, comme schématisé sur la **figure 1.2-56**. La fréquence de l'oscillateur local est stabilisée activement sur celle de la pompe [GEN 06]. La différence de fréquence entre la pompe et l'oscillateur local est naturellement très proche de 11 GHz puisque l'oscillateur local est lui-même un laser Brillouin à fibre. Au final, la différence de fréquence entre le signal Brillouin retro-diffusé et l'oscillateur local est inférieure à 500 MHz. Ce système a donné de très bons résultats grâce à la

⁹ Le cout typique d'un interrogateur Brillouin est de l'ordre de 100 k€ TTC (source : ANDRA, IFSTTAR, EDF)

¹⁰ Le signal optique rétrodiffusé par effet Brillouin est décalé en fréquence par rapport à l'onde optique incidente de fréquence optique ν_0 , d'une valeur $\nu_B = 2n_{eff}V_a \frac{c}{\nu_0}$, appelée fréquence Brillouin. c est la vitesse de la lumière, n_{eff} est l'indice effectif du mode optique guidé dans la fibre et V_a la vitesse accoustique dans la fibre. Pour une fibre en silice monomode standard, $\nu_B \approx 11$ GHz.

grande stabilité de fréquence entre le signal de pompe et l'oscillateur local, mais au prix d'une boucle d'asservissement complexe [GEN 06] qui ne va pas dans le sens d'une réduction du coût des systèmes interrogateurs.

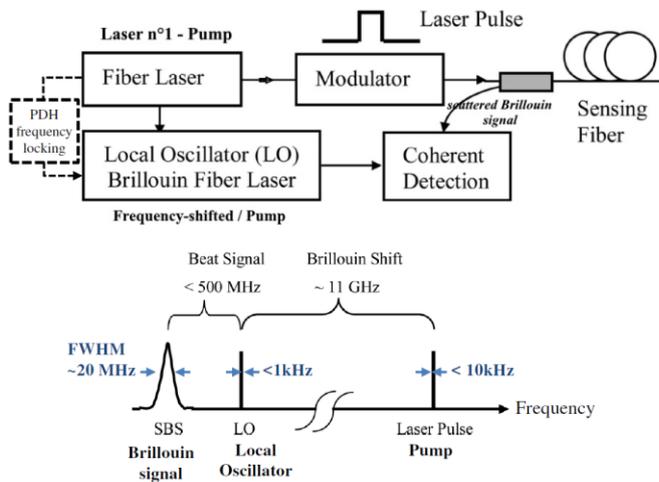


Figure 1.2-56 : Principe de la détection cohérente du signal Brillouin rétrodiffusé dans le domaine basse fréquence (< 500 MHz) proposé par J. Geng et al. D'après [GEN 07].

Une solution similaire mais plus simple pourrait être mise en œuvre en utilisant un laser bi-fréquence, avec une fréquence laser utilisée comme signal de pompe, et l'autre comme oscillateur local, suivant le schéma de la **figure 1.2-57**. Si les deux fréquences partagent la même cavité laser, elles pourraient présenter « intrinsèquement » une grande stabilité relative ce qui simplifierait l'asservissement des fréquences au bénéfice d'un système plus compact.

En se fondant sur les performances des interrogateurs à effet Brillouin actuels, pour pouvoir être utilisé dans un système interrogateur le laser bi-fréquence devra remplir certaines conditions en termes de puissance couplée dans la fibre, et de stabilité, résumées dans le **tableau 1.2-E** [CHA 16b].

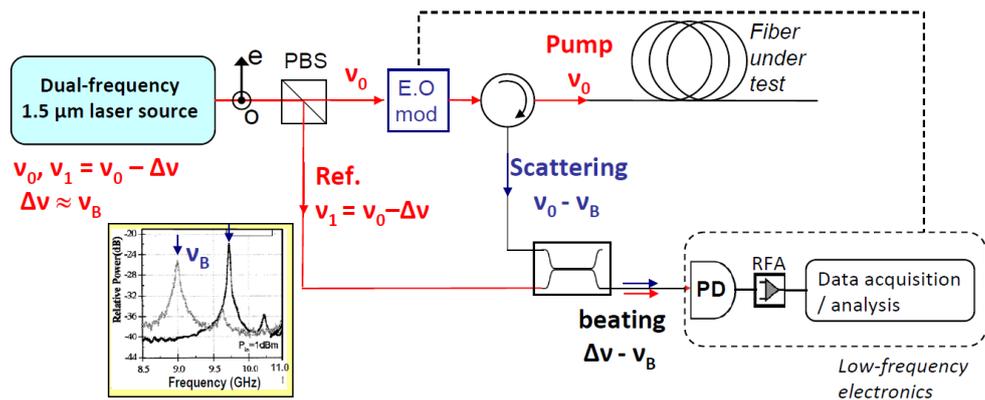


Figure 1.2-57 : Représentation schématique du principe de mesure Brillouin envisagé avec une source laser bi-fréquence. Un spectre Brillouin spontané rétrodiffusé est montré en insert (bas, droite). PBS : polarization beamsplitter ; E.O. mod : electro-optic modulator ; PD : photodiode ; RFA : amplifieur. L'injection sous forme d'impulsion optique (E.O. mod.) permet la mesure distribuée localement le long de la fibre.

| Objectif | Spécification de la source bi-fréquence |
|---|---|
| Faibles pertes de propagation dans la fibre | $\lambda = 1550\text{nm}$ |
| Puissance de sortie | Interrogateur Brillouin spontané : $\sim 5\text{ mW}$ |

| | |
|---|---|
| | Interrogateur Brillouin stimulé : ~ 100 mW |
| Fréquence de battement < 500 MHz (électronique basse fréquence) | $\Delta\nu - \nu_B \leq \pm 0.5$ GHz |
| Seuil de détection $\Delta T = 0.5$ °C (durée d'acquisition ~ 10 min) | Signal de battement : * Largeur de raie < 500 kHz (sur quelques secondes) * Dérive en fréquence < 500 kHz (pendant 10 min) |
| Accordabilité * accord proche de ν_B * balayage du spectre Brillouin (FWHM ~ 20 MHz) | Accordabilité de la fréquence de battement * large : $[10 - 13 \text{ GHz}] \pm 0.5$ GHz * fine : ~ 10 MHz ± 1 MHz |

Tableau I.2-E : Spécifications typiques visées pour la source bi-fréquence sur la base des performances des systèmes interrogateurs actuels, pour fixer les ordres de grandeur. ν_B est la fréquence Brillouin dans la fibre et $\Delta\nu$ est la différence entre les deux fréquences optiques du laser. Les spécifications plus précises dépendront de la résolution spatiale visée pour la mesure, de la longueur de la fibre optique, du niveau de sensibilité des composants électriques basse fréquence, etc.. [CHA 16b].

❖ Sources laser bi-fréquence

Pour générer deux fréquences à partir de diodes laser, une 1^{ère} possibilité est d'asservir deux diodes laser, mais on revient alors à une boucle d'asservissement complexe [FRI 10], [YAO 09]. Une autre solution consiste à utiliser la bande latérale de modulation d'une diode laser modulée dans le domaine hyperfréquence (~ 11 GHz) avec un modulateur externe [YAO 09]. Un générateur hyperfréquence est alors nécessaire, de plus la faible puissance dans la bande latérale et le bruit transmis dans cette bande de fréquence (la diode laser étant de classe B) peuvent limiter la sensibilité ultime du système [GEN 07]. Et dans tous les cas, il faut pouvoir accorder la différence de fréquence autour de la fréquence Brillouin.

Pour évaluer le concept d'interrogateur intéressant l'IFSTTAR, une autre solution est d'utiliser un laser bi-fréquence à 1.5 μm .

Pour obtenir une émission laser bi-fréquence sur deux polarisations linéaires orthogonales, il est possible d'introduire dans la cavité laser un élément biréfringent induisant une différence de chemin optique entre les deux polarisations. Le principe a été proposé et démontré initialement avec un laser à gaz (He-Ne) en introduisant dans la cavité un cristal de quartz [YANG 88], puis une lame rendue biréfringente par effet photoélastique [HAN 99].

Les premiers lasers bi-fréquence à état solide, plus compacts, ont été obtenus en utilisant comme milieu de gain des cristaux dopés (Nd^{3+} :YAG) pompés par diode [CZA 95], [YOS 99], [REN 09], puis des verres dopés Erbium/Ytterbium pour l'émission à 1.5 μm [ALO 98], [BRU 05], [PIL 08], [DAN 14]. L'approche, illustrée sur la **Figure I.2-58 (a-b)**, consiste à intégrer dans la cavité un filtre étalon pour atteindre l'émission monomode longitudinale, et un cristal biréfringent qui sépare spectralement les deux polarisations orthogonales. Une émission laser bi-fréquence stable générant un signal de battement dans le domaine GHz [PIL 08], [BRU 05], voire THz [ALO 98], [DAN 14] a ainsi été démontrée à partir de verres dopés.

Compte tenu du temps de relaxation de l'inversion de population dans les verres dopés, comparé au temps de vie de photons dans la cavité, ces micro-lasers à état solide sont de classe B : leur fonction de transfert du bruit est de type filtre du 2nd ordre (cf **Fig. 1.2-53**), ce qui induit une augmentation du bruit de phase du signal de battement à la fréquence des oscillations de relaxation du laser. Pour obtenir un signal plus pur spectralement, le LAC et TRT ont proposé d'utiliser un

VECSEL comme milieu de gain semiconducteur. La 1^{ère} démonstration d'un VECSEL bi-fréquence a été effectuée à partir d'une puce VECSEL en GaAs émettant vers $1\ \mu\text{m}$ [BAI 09b]. L'architecture de cavité utilisée est schématisée sur la **Figure I.2-59**. Elle peut se voir comme une version simplifiée de l'architecture de la **Fig. I.2-58(b)**.

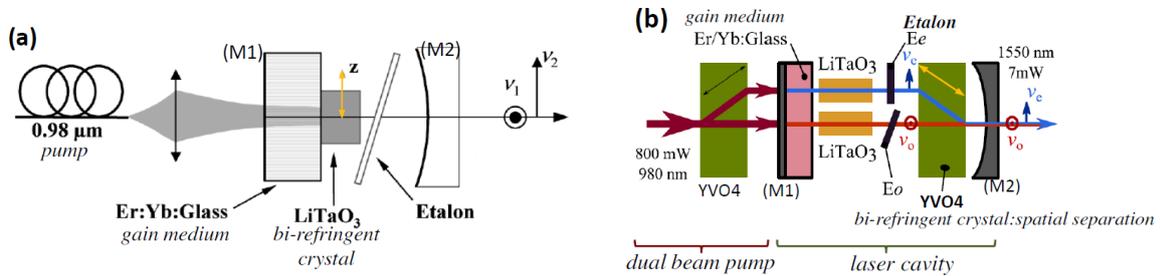


Figure I.2-58 : Schéma de la cavité laser bi-fréquence utilisant un verre dopé Er/Yb pompé par diode comme milieu de gain. La cavité laser est fermée par deux miroirs (M1) et (M2). Dans la cavité sont insérés une lame étalon et un cristal biréfringent. Dans la configuration (a) [PIL 08], les deux modes orthogonaux sont superposés spatialement dans la cavité et séparés en fréquence par le cristal bi-réfringent (LiTaO₃ coupé à 0° de son axe optique) ; le filtre étalon sélectionne un mode longitudinal de cavité pour chacune des deux polarisations. Dans la configuration (b) [ALO 98], [DAN 14], les deux modes orthogonaux sont séparés spatialement (et spectralement) dans une partie de la cavité par le cristal biréfringent (YVO₄) coupé à 45° par rapport à son axe optique ; l'utilisation de deux filtres étalons pour chacune des polarisations (Ee et Eo) permet de sélectionner deux modes longitudinaux de cavité avec une plus large séparation spectrale ; un accord fin de fréquence peut être obtenu en insérant un second cristal (LiTaO₃) dont la biréfringence est contrôlée par la température ou la tension appliquée [DAN14] ; le faisceau de pompe est également séparé en deux spots circulaires pour un pompage optimal des deux modes orthogonaux.

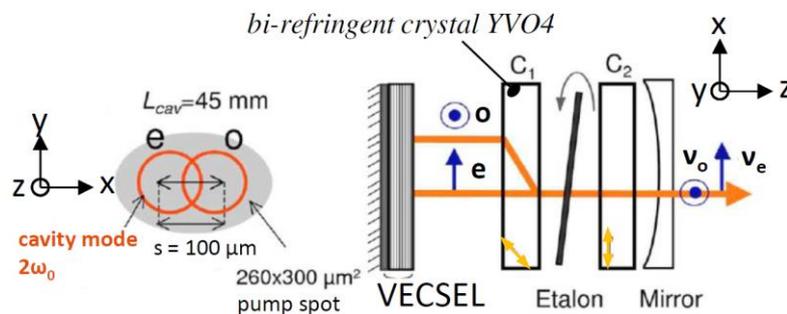


Figure I.2-59 : Schéma (vue de dessus) de la cavité laser bi-fréquence utilisant une puce VECSEL comme milieu de gain. Le cristal biréfringent coupé à 45° par rapport à son axe optique (C1) assure la séparation spatiale (s) et spectrale des deux modes orthogonaux au niveau du VECSEL. Le filtre étalon permet de sélectionner pour chacune des deux polarisations un mode longitudinal de cavité proche d'un maximum de transmission du filtre. Le cristal biréfringent (C2) (coupé à 90° de son axe optique – n'induisant pas de séparation spatiale des polarisations) permet un accord fin de la différence de fréquence s'il est contrôlé en température. Insert à gauche : représentation schématique des deux modes de cavité de polarisation orthogonale, séparés spatialement au niveau du milieu de gain de la distance s , et pompés à l'aide d'un spot de pompe elliptique sur la surface du VECSEL. D'après [BAI 09b].

Une caractéristique importante de la structure VECSEL est liée à l'élargissement homogène du gain (structure à puits quantiques InGaAs/GaAs dans [BAL 09b]).¹¹ La compétition de gain existant entre deux modes dans le cas d'un élargissement de gain homogène ne permet pas une émission bi-

¹¹ Le gain d'un puits quantique est à élargissement homogène, dans le sens où la saturation de gain induite à une fréquence ν , sature également le gain à une fréquence ν' dans la bande de gain [YAR 89]. De plus dans un VECSEL, la distribution spatiale, transverse et longitudinale, de l'intensité du champ électrique dans le milieu actif est quasiment identique pour tous les modes. L'élargissement du gain est donc homogène spatialement.

mode stable. En effet le comportement dynamique de deux modes laser peut être décrit par un système d'équations couplées faisant intervenir une constante de couplage C entre eux (modèle de Lamb) [LAM 64], [SAR 74], [SIE 86]. C correspond au produit des coefficients de saturation de gain croisée entre les deux modes¹², normalisé par le produit des coefficients d'auto-saturation de gain [LAM 64], [SAR 74], [SIE 86]. Le modèle de Lamb montre que deux modes ne peuvent pas laser simultanément si $C \geq 1$. Or dans le cas d'un gain homogène¹³, on attend $C=1$.

Pour réduire le couplage entre les deux modes, une solution consiste à les séparer spatialement au niveau du milieu de gain, en insérant dans la cavité un cristal biréfringent coupé à 45° degrés de son axe optique, qui induit une séparation spatiale des deux polarisations (cristal C1 sur la **figure I.2-59**). Un filtre étalon est toujours utilisé pour obtenir une émission monomode longitudinale sur chacune des deux polarisations. Sur la **figure I.2-59**, la différence de fréquence peut être accordée en contrôlant la biréfringence du cristal C_2 avec la température, mais ce cristal n'est pas nécessaire pour l'obtention du régime laser bi-fréquence.

Suite à ce premier résultat, d'autres applications ont été envisagées pour les VECSEL bi-fréquence, notamment au Laboratoire Charles-Fabry (LCF – IOGS, Orsay) pour la stabilisation d'horloges atomiques à piégeage cohérent d'atomes de Césium [CAM 12], [CAM 13], [DUM 14]. L'équipe de G. Lucas-Leclin a ainsi démontré le premier VECSEL bi-fréquence sur GaAs émettant à 852 nm (transition D2 de l'atome de Césium) avec une différence de fréquence stabilisée à 9.19 GHz (la fréquence d'horloge). Plus récemment, l'équipe de U. Keller à l'ETHZ a montré que l'insertion d'un élément biréfringent dans une cavité VECSEL à modes bloqués permettait de générer deux peignes de fréquences polarisés orthogonalement et légèrement décalés [LINK 15], avec des applications potentielles en spectroscopie d'absorption de gaz.

Dans notre cas, nous voulons évaluer si une source VECSEL bi-fréquence à 1.5 μm peut remplir le cahier des charges du prototype d'interrogateur Brillouin (**Fig. I.2-57** et tableau I.2-E). Au démarrage de l'étude, aucun VECSEL bi-fréquence n'avait été démontré à cette longueur d'onde. Ce travail a fait l'objet de la thèse de Léa Chaccour (partagée entre l'IFSTTAR et le LPN) qui a démarré en Janvier 2014, au cours de laquelle nous avons réalisé au LPN la première cavité bi-fréquence à 1.5 μm [**CHA 16a**].

❖ Cavité VECSEL bi-fréquence à 1.5 μm

La cavité assemblée est proche de celle présentée sur la **Figure I.2-59**. Le cristal biréfringent utilisé est une lame en YVO_4 (coupée à 45° de son axe optique) qui présente une biréfringence élevée ($\Delta n \sim 0.1$) et de très faibles pertes d'absorption à 1.5 μm . Pour un faisceau en incidence normale sur la lame, la séparation spatiale s au niveau de la zone de gain entre les deux modes polarisés orthogonalement (appelés « mode (o) » et « mode (e) » dans la suite, où le mode (o) présente une polarisation perpendiculaire à l'axe optique du cristal biréfringent) dépend de l'épaisseur de la lame L_{YVO_4} suivant la relation :

$$s = \tan(\rho) \cdot L_{\text{YVO}_4} \approx 0.1 \times L_{\text{YVO}_4} \quad (23)$$

¹² Saturation du gain pour le mode (i), induite par l'intensité optique du mode (j) ($i, j = 1, 2$).

¹³ Cas du gain à élargissement purement homogène, avec un recouvrement transverse et axial de 1 entre les deux modes, sans effets inhomogènes (tels que le « spatial hole burning », ou « spectral hole burning »).

où ρ est l'angle formé entre le rayon ordinaire (o) et le rayon extraordinaire (e) dans la lame YVO_4 , $\rho \approx -5.7^\circ$ pour un faisceau en incidence normale sur une lame YVO_4 coupée à 45° de son axe optique.

La constante de couplage C entre les deux modes, doit dépendre de leur séparation spatiale s . On peut écrire :

$$C = C_0 \times \eta = C_0 \times \frac{\int I_o(x,y) \cdot I_e(x,y) dx dy}{\sqrt{\int I_o^2(x,y) \cdot I_e^2(x,y) dx dy}} = C_0 \times \exp\left(-\frac{s^2}{\omega_0^2}\right) \quad (24)$$

où $I_o(x,y)$ et $I_e(x,y)$ sont les intensités des modes (o) et (e) supposés de profil gaussien, ω_0 est le rayon des modes (o) et (e) sur le VECSEL, η est l'intégrale de recouvrement en intensité entre les deux modes, et C_0 la constante de couplage mesurée sans séparation spatiale. Pour un gain parfaitement homogène, on attend $C_0 = 1$.

La constante C a été déterminée expérimentalement dans des micro-lasers à verre ou cristal dopé aux ions [BRU97a], [ALO 03], [BRU 05], et plus récemment pour un VECSEL à puits quantiques InGaAs/GaAs émettant à $1 \mu\text{m}$ [PAL 10]. Ces derniers auteurs ont montré que l'équation (24) était vérifiée et ont déterminé une constante $C_0 \sim 0.8$ pour ce type de structure à puits quantiques, soit proche de 1.

Dans le cas d'une émission bi-fréquence, le décalage en fréquence du peigne des modes Fabry-Perot entre les modes (o) et (e) pour le même ordre p de la cavité, s'écrit, en utilisant les notations de la **Figure I.2-60** :

$$\Delta\nu^{o-e} = \nu_p^o - \nu_p^e = \frac{p \cdot c}{2L_o} - \frac{p \cdot c}{2L_e} = ISL^o \times \frac{2\Delta L}{\lambda_p^e} \quad (25)$$

Où ν_p^o et ν_p^e sont les fréquences optiques des modes (o) et (e) pour le même ordre p de la cavité, p est un entier, c est la vitesse de la lumière, L_o et L_e sont les longueurs optiques de cavité pour les modes (o) et (e), $ISL^o = c/2L_o$ est l'intervalle spectral libre de cavité pour les modes (o), $\lambda_p^e = c/\nu_p^e$, et $\Delta L = L_e - L_o$.

En incidence normale sur la lame YVO_4 , on a :

$$L_o = L_{cav} - L_{YVO_4} (n_o - 1) \text{ et } L_e = L_{cav} - L_{YVO_4} (n(\theta_e) - 1) \quad (26)$$

où n_o est l'indice ordinaire vu par le mode (o), et $n(\theta_e)$ est l'indice vu par le mode (e) réfracté selon l'angle de réfraction θ_e dans la lame YVO_4 .

La différence de longueur optique s'écrit alors : $\Delta L = L_{YVO_4} (n(\theta_e) - n_o)$.

On en déduit la différence de fréquence entre les deux modes orthogonaux les plus proches du maximum de transmission de l'étalon Fabry-Perot :

$$\delta\nu = \nu_{p'}^o - \nu_p^e = \Delta\nu^{o-e} - k \cdot ISL^o = ISL^o \left(\frac{2\Delta L}{\lambda_p^e} - \Delta p \right) \quad (27)$$

où $k = p - p' = \Delta p$ est un entier.

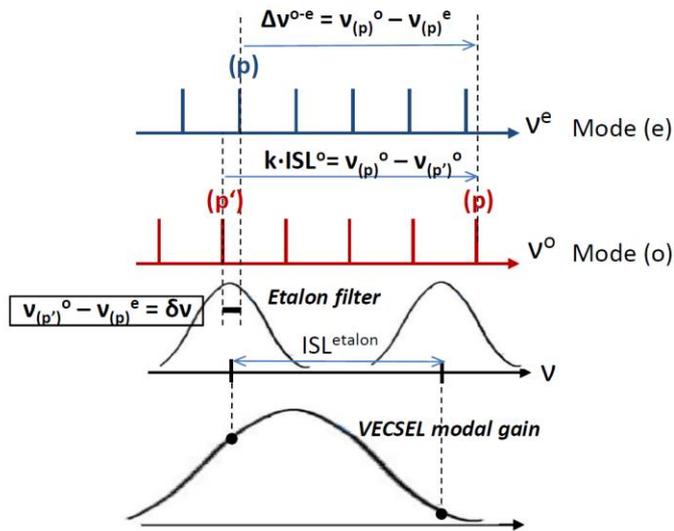


Figure I.2-60 : Représentation schématique du mécanisme de sélection des modes longitudinaux (o) et (e) de polarisation orthogonale. Le décalage des deux peignes de modes longitudinaux orthogonaux, $\Delta\nu^{o-e}$, est défini pour un ordre p de cavité fixé. La différence de fréquence, $\delta\nu$, est calculée entre les modes $\nu_{(p')}^o$ et $\nu_{(p)}^e$ les plus proches du maximum de transmission du filtre Fabry-Perot (supposé fixé) pour lequel le gain modal est maximum.

Pour fixer les ordres de grandeur, avec $L_{cav} = 8$ mm, une lame YVO_4 d'épaisseur $500 \mu\text{m}$ insérée dans la cavité, avec $n_o = 1.95$, $n(\theta_e) = 2.04$ (en incidence normale), et en supposant que la longueur d'onde du maximum de transmission de l'étalon Fabry-Perot est $\lambda_{ref} = 1550$ nm, on obtient :

$$p = 10\,992 \approx 11\,000$$

$$ISL^o \approx 17.7 \text{ GHz}, \text{ et } ISL^e \approx 17.6 \text{ GHz} \quad (ISL^o \approx ISL^e \approx ISL)$$

$$\Delta L \approx 47 \mu\text{m}, \Delta\nu^{o-e} \approx 1080 \text{ GHz} \quad (\text{avec } \lambda_p^e \approx \lambda_{ref} = 1550 \text{ nm})$$

$$k = \Delta p = 61$$

La valeur élevée de $\Delta\nu^{o-e}$ (plus de 50 fois l' ISL de la cavité) est due à la forte biréfringence du cristal YVO_4 .

L'équation (27) permet en principe de déterminer la différence de fréquence $\delta\nu$. En pratique, L_{YVO_4} n'est pas connue avec suffisamment de précision, de même que l'épaisseur optique de la lame étalon et donc λ_{ref} et Δp . De plus, l'épaisseur optique de la lame étalon qui peut modifier ISL^o , ISL^e , et λ_{ref} , n'est pas prise en compte.

La valeur de la différence de fréquence $\delta\nu$ prend donc en pratique *a priori* toutes les valeurs entre $-ISL$ et $+ISL$. Expérimentalement, pour nous approcher de la valeur de 11 GHz, nous pouvons modifier légèrement la position de la lame étalon dont l'épaisseur n'est pas constante, ou son inclinaison par rapport à l'axe optique de la cavité.

Enfin, pour éviter de sélectionner deux modes longitudinaux successifs de même polarisation, l'intervalle spectral libre de la cavité, ISL , doit en principe être supérieur à la différence de fréquence $\delta\nu$ visée. Dans notre cas où $\delta\nu \sim 11$ GHz, la longueur de cavité est fixée entre 8 mm et 9 mm ($ISL > 16.7$ GHz).

Pour un miroir concave de rayon de courbure $ROC = 10$ mm, et $L_{cav} = 8.7$ mm, le rayon de mode de cavité calculé est $\omega_0 \sim 40 \mu\text{m}$, soit un facteur de recouvrement $C/C_0 \sim 0.2$ pour une séparation spatiale $s = 50 \mu\text{m}$ ($L_{YVO_4} = 500 \mu\text{m}$).

Le faisceau de pompe en incidence à 45° nous permet de pomper simultanément les deux modes orthogonaux. Pour limiter l'excitation des modes transverses d'ordre supérieur qui perturberont le fonctionnement bi-fréquence, nous avons utilisé une diode laser fibrée à 980 nm, monomode transverse, délivrant une puissance maximum de ~ 1.4 W, avec un rayon de pompe ω_p ajustable dans

la gamme 40 μm – 90 μm sur la surface du VECSEL. Enfin nous pouvons modifier l'intensité de pompage sur chacun des modes en déplaçant légèrement la position du spot de pompe.

Sans élément biréfringent, l'émission laser de nos structures VECSEL à 1.5 μm présente une polarisation linéaire stable, avec un taux d'extinction de la polarisation de l'ordre de 30 dB [CHA 16b]. Nous avons attribué cette sélection de polarisation à une anisotropie de gain dans le plan des couches dans nos structures à puits quantiques InGaAlAs/InP contraints. Pour équilibrer le gain pour les deux modes orthogonaux (o) et (e) en émission bi-fréquence, la puce VECSEL est donc positionnée de telle sorte que la direction cristallographique selon laquelle le gain est maximum se trouve orientée à $\sim 45^\circ$ des directions de polarisation des modes (o) et (e). Avec des pertes de cavité similaires, nous pouvons attendre un seuil laser identique et une puissance optique émise équivalente pour les deux modes. Les légères variations de gain net peuvent être compensées en décalant légèrement le spot de pompe comme expliqué ci-dessus.

❖ Résultats expérimentaux et influence des éléments intra-cavité sur le fonctionnement bi-fréquence :

Dans les conditions expérimentales ci-dessus, nous avons obtenu en 2014-2015 l'émission laser bi-fréquence à 1.5 μm comme illustré sur la **Figure I.2-61**. Le miroir de sortie utilisé présentait une réflectivité nominale élevée ($R > 99.7\%$), ce qui limite le rendement du laser et la puissance émise autour de 10 mW. La **Figure I.2-62** montre qu'une puissance de sortie de ~ 50 mW peut être atteinte avec un miroir de sortie de réflectivité $R \sim 99\%$, ce qui remplit les spécifications visées pour l'interrogateur Brillouin (tableau I.2-E). Après avoir minimisé les sources de vibrations mécaniques sur le banc expérimental [CHA 16b], nous avons obtenu une émission bi-fréquence stable sans saut de mode longitudinal pendant plus d'une dizaine de minutes, sans boucle de stabilisation sur la cavité. Cela nous a permis d'évaluer l'effet des éléments intra-cavité sur le fonctionnement bi-fréquence, et de mesurer la largeur de raie du signal de battement.

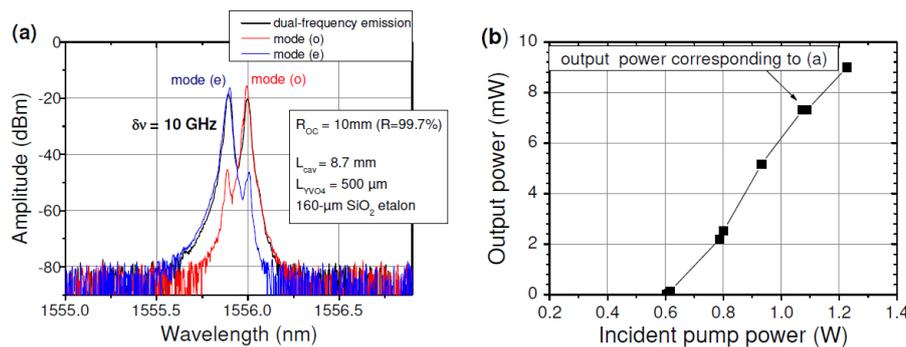


Figure I.2-61 : Fonctionnement bi-fréquence à 1.5 μm obtenu avec une lame YVO₄ (épaisseur 500 μm) et un filtre étalon en verre (SiO₂) d'épaisseur 160 μm insérés dans la cavité optique ($L_{cav} \sim 8.8$ mm). **(a)** : spectre optique mesuré avec et sans polariseur, et une résolution spectrale RBW = 0.01 nm (~ 1.2 GHz) **(b)** : puissance de sortie en fonction de la puissance de pompe incidente avec la pompe monomode transverse.

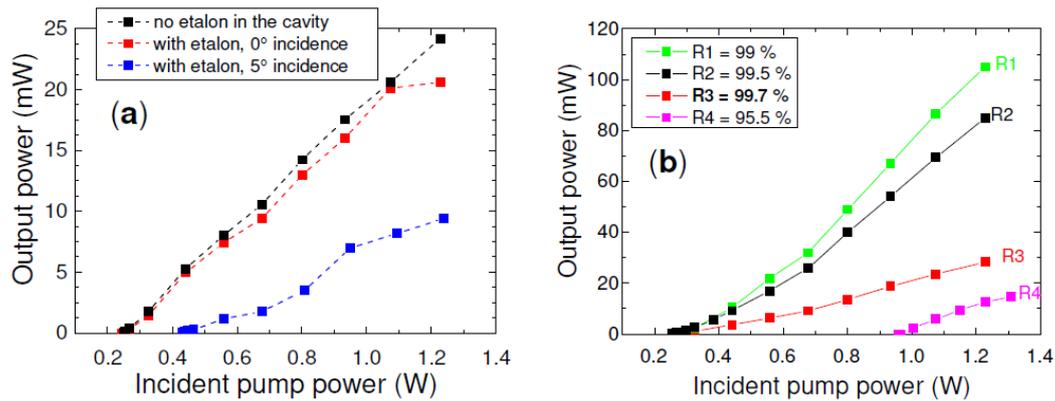


Figure 1.2-62 : (a) Puissance de sortie en fonction de la puissance de pompe incidente dans la configuration de cavité bi-fréquence ($L_{cav} = 8.8$ mm, $R_{OC} = 10$ mm, $R = 99.7\%$) sans élément intracavité, avec la lame étalon (verre épaisseur 160 μm) insérée dans la cavité en incidence normale, et insérée dans la cavité avec un angle de 5°. (b) Puissance de sortie en fonction de la puissance de pompe pour différentes valeurs de réflectivité du miroir de sortie, sans élément intra-cavité, pour un rayon de mode et une taille du spot de pompe fixés.

- **Épaisseur de la lame YVO4 et recouvrement spatial**

En modifiant l'épaisseur de la lame biréfringente ($L_{YVO4} = 250$ μm – 1 mm) et la taille du mode de cavité ($\omega_0 = 40$ μm – 50 μm), nous pouvons faire varier le facteur de recouvrement C/C_0 entre les deux modes. Avec la structure active à puits quantiques InGaAlAs/InP utilisée, une émission bi-fréquence stable est obtenue pour des valeurs de C/C_0 variant de 0 à ~ 0.70 ¹⁴. Dans ces conditions, L_{YVO4} ne paraît donc pas un paramètre critique pour atteindre le régime bi-fréquence à ~ 11 GHz [CHA 16a]. En pratique, nous avons conservé $L_{YVO4} = 500$ μm , qui permet de pomper les deux modes orthogonaux de manière équilibrée sans exciter des modes transverses d'ordres supérieurs avec $\omega_0 \sim 40$ μm et $\omega_p \sim 50$ μm .

- **Filtre étalon**

Les résultats ci-dessus ont été obtenus avec une lame étalon en verre d'épaisseur 160 μm , soit un intervalle spectral libre $ISL^{etalon} = c/2n_{etalon}L_{etalon} \approx 5$ nm. Cette valeur d' ISL^{etalon} est faible par rapport à la largeur du gain modal de la structure VECSEL, et provoque des sauts de modes entre les modes longitudinaux les plus proches de deux maxima de transmission successifs du filtre (fig. 1.2-60).¹⁵

Une émission laser stable sur un seul pic de transmission de l'étalon a été obtenue avec une lame en verre de 50 μm d'épaisseur ($ISL^{etalon} \approx 16$ nm). En revanche un fonctionnement bi-fréquence stable autour de 11 GHz n'a pas pu être atteint, comme l'illustre la Figure 1.2-63. De manière inattendue, nous avons mesuré une différence de fréquence $\delta\nu > 20$ GHz, pour un intervalle spectral libre de cavité $ISL \sim 15$ GHz. Les autres paramètres expérimentaux étant inchangés dans nos expériences, nous avons attribué la valeur élevée de $\delta\nu$ à la faible sélectivité spectrale du filtre de 50 μm (Tableau 1.2-F), qui ne permet plus de discriminer efficacement deux modes longitudinaux de cavité successifs. Nous avons supposé que, dans ces conditions, des modes (o) et (e) présentant la plus grande

¹⁴ Ces facteurs de recouvrement sont proches de ceux rapportés pour des VECSELs à puits quantiques en régime bi-fréquence à d'autres longueurs d'onde ([CAM 12] : $C/C_0 \sim 0.70$, [BAI 09b] : $C/C_0 \sim 0.13$). En revanche un facteur de recouvrement $C/C_0 \sim 0.9$ ne nous a pas permis d'obtenir l'émission simultanée sur deux modes orthogonaux [De 14].

¹⁵ Dans l'hypothèse d'un élargissement homogène du gain des puits quantiques, ces sauts de modes devraient être éliminés en l'absence de sources de bruit « technique » (comme les fluctuations thermiques, les vibrations mécaniques) dans la cavité [GAR 07].

différence de fréquence pouvaient être sélectionnés compte-tenu de leur constante de couplage plus faible.

Par la suite nous avons utilisé un filtre étalon en YAG d'épaisseur 75 μm qui représente un bon compromis entre les deux cas précédents (cf tableau I.2-F).

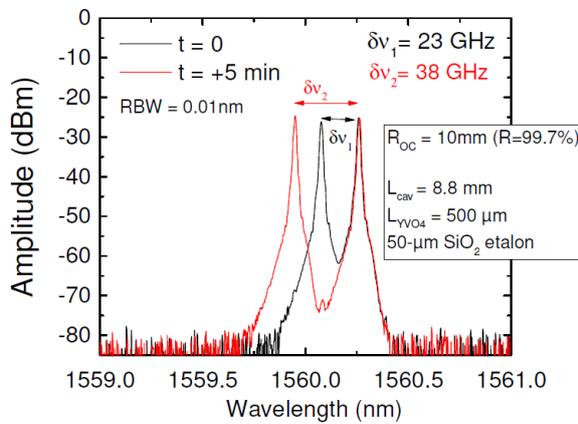


Figure I.2-63 : Spectre optique en régime d'émission bi-fréquence avec une lame étalon en verre (SiO_2) d'épaisseur 50 μm insérée dans la cavité. La résolution spectrale de mesure est $\text{RBW} = 0.01 \text{ nm} \sim 1.2 \text{ GHz}$. Les autres conditions sont identiques à celles de la **Fig. I.2-61**. Les sauts de modes longitudinaux conduisent à une différence de fréquence instable, avec $\delta\nu > \text{ISL}_{\text{cav}} \sim 15.5 \text{ GHz}$.

| Material | Thickness | Free Spectral Range (normal incidence) | Bandwidth at T=99% (normal incidence) |
|----------------|-------------------|--|---------------------------------------|
| SiO_2 | 160 μm | $\sim 5 \text{ nm}$ | 0.86 nm |
| SiO_2 | 50 μm | $\sim 17 \text{ nm}$ | 2.80 nm |
| YAG | 75 μm | $\sim 9 \text{ nm}$ | 0.90 nm |
| c-Si | 20 μm | $\sim 18 \text{ nm}$ | 0.70 nm |

Tableau I.2-F : Intervalle spectral libre et largeur de bande du filtre à 99 % de sa transmission maximale ($T_{\text{max}} = 100 \%$) calculés en incidence normale pour une lame étalon en verre ($n = 1.46$) de 160 μm d'épaisseur, de 50 μm d'épaisseur, en YAG ($n = 1.81$) de 75 μm d'épaisseur, et en silicium ($n = 3.48$) de 20 μm d'épaisseur.

- **Mesure du spectre électrique du signal de battement**

Le spectre optique et le spectre électrique du signal de battement en émission bi-fréquence sont rapportés sur la **Figure I.2-64**. Le signal de battement est analysé dans le domaine électrique avec une photodiode rapide après combinaison des deux polarisations au travers d'un polariseur optique orienté à 45° par rapport aux deux polarisations orthogonales. La largeur de raie mesurée sur des temps d'intégration « courts » (typ. < 100 ms) est de l'ordre de la centaine de kHz ce qui est compatible avec l'application visée. Ces valeurs sont d'ailleurs proches de celles rapportées pour des VECSELS à 852 nm sans stabilisation active de la différence de fréquence [CAM 12].

En revanche l'intégration sur les temps longs (> 1 min) a mis en évidence une gigue (ou dérive) de la fréquence de battement de l'ordre de 1 à 2 MHz (**Fig. I.2-65**). Cette dérive aux temps longs a été observée dans d'autres micro-lasers bi-fréquence à état solide, et attribuée aux sources de bruit « techniques » : vibrations acoustiques, fluctuations de température et de la puissance du laser de pompe [ALO 01], [PIL 08], [DAN 14]. Une gigue d'amplitude $\sim 1 \text{ MHz}$ a aussi été observée sur un intervalle de temps caractéristique encore plus faible (milliseconde) avec un VECSEL bi-fréquence émettant à 1 μm (Fig. I.2-59, [BAI 09b]), attribuée pour une part aux fluctuations de la puissance de pompe.

Dans notre montage expérimental, nous imputons l'instabilité du signal de battement aux vibrations mécaniques des éléments de la cavité : instabilités mécaniques provenant des nombreux

degrés de liberté des éléments opto-mécaniques discrets dans le montage, mais aussi instabilité des deux lames minces intra-cavité.¹⁶

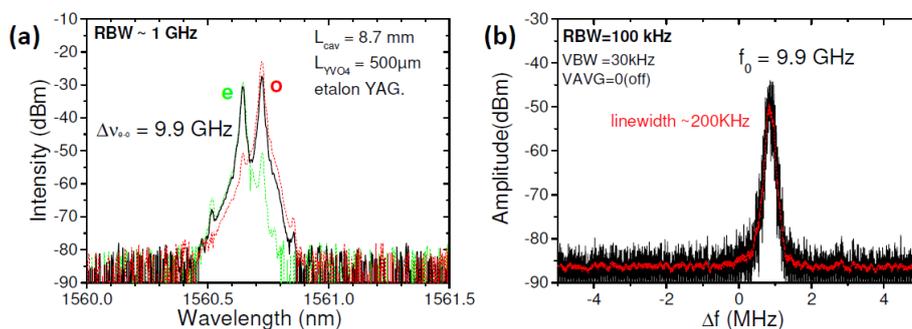


Figure I.2-64 : Spectre optique (a) et spectre électrique du signal de battement mesuré à l'analyseur de spectre électrique (b) en émission VECSEL bi-fréquence. Les conditions expérimentales sont $L_{cav} = 8.7$ mm, $ROC = 10$ mm ($R = 99.7\%$), $L_{VO4} = 500$ μ m et une lame étalon en YAG (50μ m) insérée dans la cavité.

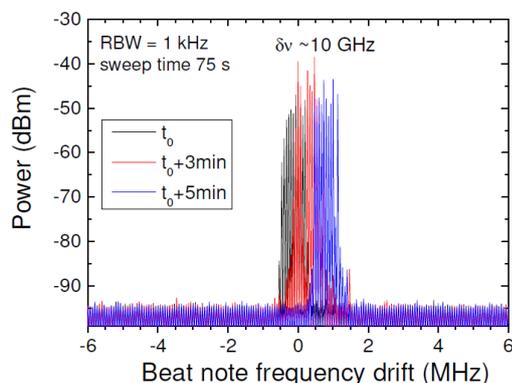


Figure I.2-65 : Gigue et dérive temporelle de la différence de fréquence intégrées sur un intervalle de temps de ~ 1 min et répétition après 3 min, et après 5 min.

1.2.4.3. Conclusions sur les VECSELS mono-/bi-fréquence

A partir des VECSELS à 1.5μ m optimisés thermiquement, nous avons pu envisager des applications en régime continu de puissance. La collaboration avec TRT a abouti à l'obtention d'un laser mono-fréquence de classe A avec une puissance optique des près de 200 mW couplée dans la fibre optique. Plus récemment, dans le cadre de la thèse de L. Chaccour, nous avons démontré un 1^{er} VECSEL bi-fréquence à 1.5μ m. Nous avons mis en évidence les potentialités de ces sources, telles que le fonctionnement en régime de classe A avec un bruit relatif d'intensité limité au bruit de grenaille sur une large plage fréquentielle, ou le régime bi-fréquence avec une fréquence de battement autour de 11 GHz, présentant une largeur de raie inférieure à la centaine de KHz. Notons que G. Baili *et al.* [BAI 09b] avaient estimé à partir d'un VECSEL bi-fréquence émettant à 1μ m, la largeur de raie « instantanée » du signal de battement (considérant qu'à l'échelle de temps d'intégration correspondante, le signal n'est pas affecté par les sources de bruit « technique »). Ils ont déduit une valeur inférieure à 5 kHz, ce qui confirme les potentialités de la source.

¹⁶ Les études menées au laboratoire LCF de l'IOGS avec des VECSELS à 850 nm, montrent que les instabilités des lames minces sont une source de gigue sur la différence de fréquence, même si la longueur de la cavité laser et la fréquence d'un des deux modes de cavité sont stabilisées par une boucle d'asservissement, voir [CAM 12].

Pour pouvoir intégrer un prototype VECSEL comme source optique dans un système de transmission ou dans un module interrogateur, les sources de bruit « technique » doivent être éliminées. Dans le cas de l'émission bi-fréquence, ce bruit induit d'une part des sauts de mode entre les maxima de transmission du filtre étalon, et d'autre part une gigue et une dérive de la fréquence de battement de l'ordre du MHz par min, trop élevée pour mesurer le décalage Brillouin avec la précision attendue. Une partie de la gigue peut provenir du bruit de la diode de pompe qui est transmise au VECSEL. Mais en comparant les résultats obtenus avec une diode de pompe multimode transverse et monomode transverse, nous n'avons pas observé de modification notable de l'instabilité du signal de battement. Nous en avons conclu que dans nos conditions expérimentales les autres sources de bruit techniques étaient la cause de l'instabilité observée : instabilités mécaniques des éléments opto-mécaniques discrets dans le montage, mais aussi instabilité des deux lames minces intra-cavité.

Afin d'évaluer quelle serait la stabilité « ultime » de notre VECSEL bi-fréquence, sans boucle d'asservissement, il est donc nécessaire de concevoir et d'assembler une cavité bi-fréquence plus monolithique et plus compacte.

1.2.5. Perspectives pour les VECSELS à 1.5 μm

1.2.5.1. Stabilité de la différence de fréquence

Pour pouvoir répondre à la question posée ci-dessus, nous devons reproduire les résultats obtenus en émission bi-fréquence avec un montage plus stable mécaniquement. Nous avons repris le prototype monofréquence compact développé dans le cadre de la collaboration avec TRT [BAI 14], avec l'objectif de l'adapter pour insérer le cristal bi-réfringent. Si les instabilités mécaniques sont suffisamment réduites, nous pourrions étudier plus précisément le bruit sur le signal de battement, et évaluer également l'impact du bruit de la pompe, ou des fluctuations thermiques. Actuellement, les meilleurs résultats publiés sur la stabilité des VECSELS bi-fréquence aux échelles de temps qui nous intéressent, sont ceux de l'équipe de G. Lucas-Leclin au LCF [CAM 12], [DUM 14]. Ces auteurs ont obtenu avec une cavité semi-compacte développée en collaboration avec le SYRTE¹⁷, une largeur de raie RF entre 500 kHz et 150 kHz (temps d'intégration \sim 50-100 ms) avec une dérive inférieure à 0.5 MHz sur 1 min sans boucle d'asservissement. Ils ont aussi conclu, en comparant les spectres électriques du signal de battement obtenus avec et sans asservissement de la longueur de la cavité, que la gigue du signal de battement était probablement due à l'instabilité de la biréfringence dans la cavité [CAM 12], d'où l'importance d'améliorer la stabilité de la lame YVO_4 dans notre montage.

Comme nous l'avons vu au travers des équations (25) à (27) dans le paragraphe précédent, et étant donnée la forte biréfringence de la lame YVO_4 ($\Delta n = n(\theta_e) - n_o = 0.1$), la valeur de $\Delta\nu^{o-e}$ pourrait être réduite d'un facteur \sim 50, c'est-à-dire qu'une lame d'épaisseur \sim 10 μm pourrait être utilisée, avec le même résultat pour la différence de fréquence $\delta\nu$. Une lame aussi mince peut être directement collée sur la surface du VECSEL, ce qui réduirait les problèmes d'instabilité mécanique... Cependant, la séparation spatiale entre les modes (o) et (e) est réduite à quelques microns, ce qui conduit à un coefficient de couplage entre les deux modes $C \approx C_0$, et requiert de disposer d'une structure VECSEL à gain inhomogène, comme c'est le cas dans les verres ou cristaux dopés [BRU 97b], [PIL 08]. Cette possibilité sera rediscutée au paragraphe § 1.2.5.2.

¹⁷ SYRTE – laboratoire des Systèmes de Référence Temps-Espace de l'Observatoire de Paris.

Sera-t-il possible de s'approcher de la stabilité visée sur les temps longs (de l'ordre de plusieurs minutes suivant les spécifications du tableau I.2-E), sans boucle d'asservissement de la différence de fréquence ?

Considérons l'effet de la variation de la longueur optique de la cavité. Pour $L_{\text{cav}} = 8.8$ mm et une lame YVO_4 d'épaisseur $250 \mu\text{m}$, nous calculons à partir des équations **(25)-(27)**, une dérive de la différence de fréquence $\delta\nu$ avec la dérive de L_{cav} de $\sim 50 \text{ MHz}/\mu\text{m}$.¹⁸ Il paraît difficile, mais pas impossible de maintenir cette spécification sans boucle d'asservissement. Il n'existe aucun résultat quantitatif rapporté dans la littérature pour des VECSELS bi-fréquence, mais nous pouvons estimer la dérive de $\delta\nu$, à partir des performances actuelles des lasers mono-fréquence ultra-stables. Ce type de laser, développé pour la spectroscopie ou la physique atomique utilise un montage totalement monolithique [COO 12]. La société Innoptics a développé sur ce principe un module VECSEL monofréquence (sans aucun élément mobile intra-cavité) qui présente une dérive « thermique » de la fréquence optique autour de $\sim 1\text{-}10 \text{ GHz}/\text{heure}$ en l'absence d'asservissement de fréquence [LEC 17]. Compte-tenu des caractéristiques de leur module, cela correspondrait à une variation « effective » de la longueur de cavité inférieure à 0.1 nm sur une minute¹⁹. A partir de cette estimation, pour une cavité VECSEL bi-fréquence de longueur $L_{\text{cav}} = 8.8$ mm avec une lame YVO_4 d'épaisseur $250 \mu\text{m}$, nous extrapolons une dérive de la différence de fréquence $\delta\nu$ de $\sim 50 \text{ kHz}$ sur 10 min , ce qui remplirait les spécifications attendues (cf. tableau I.2-E). Mais cette valeur ne considère aucune variation de la biréfringence dans la cavité, ni du filtre étalon...

1.2.5.2. Accordabilité de la différence de fréquence

Pour utiliser la source VECSEL bi-fréquence dans un système interrogateur, la différence de fréquence doit être accordable : de manière large pour rester dans le domaine « basse fréquence » ($|\delta\nu - \nu_B| \leq 0.5 \text{ GHz}$), et de manière fine pour « scanner » le spectre du signal Brillouin retrodiffusé (sur un intervalle de l'ordre de la dizaine de MHz).

Pour forcer le système à émettre deux modes séparés spectralement de $\sim 11 \text{ GHz}$ et s'affranchir de l'accordabilité large, une possibilité serait d'insérer dans la cavité un filtre étalon présentant l'*ISL* et la sélectivité spectrale adaptés, mais également une biréfringence contrôlée induisant un décalage spectral du maximum de transmission du filtre de l'ordre de 11 GHz pour les deux polarisations orthogonales : cette configuration peut théoriquement favoriser *a priori* la sélection de deux modes orthogonaux séparés d'environ 11 GHz comme l'a proposé l'équipe de G. Lucas-Leclin au LCF [DUM 16]. Une accordabilité large de l'ordre de quelques $\text{GHz}/^\circ$ peut aussi être obtenue par rotation de la lame bi-réfringente YVO_4 [CHA 16b], mais cette solution ne va pas dans le sens d'une plus grande stabilité mécanique.

L'exploitation des propriétés thermo-optiques du cristal YVO_4 permet une accordabilité fine (de l'ordre de quelques dizaines de MHz/K [CHA 16b]) compte-tenu des coefficients thermo-optique et d'expansion thermique de ce matériau. Les effets électro-optiques (variation de la bi-réfringence sous tension appliquée), sont eux négligeables. La variation de la longueur de la cavité avec un contrôle submicronique, permettrait aussi d'obtenir une accordabilité fine : la plage d'accord est de

¹⁸ Nous supposons dans le calcul que les modes (e) et (o) qui lasent sont toujours ceux dont la fréquence optique se trouve la plus proche du maximum de transmission du filtre étalon, supposé fixé à la longueur d'onde de 1550 nm .

¹⁹ Pour une cavité VECSEL de longueur $L = 375 \mu\text{m}$ et une longueur d'onde d'émission égale à $1 \mu\text{m}$.

l'ordre de la dizaine à la centaine de MHz [CHA 16b] avec la géométrie de cavité que nous avons utilisée. Cette solution est envisageable pour un interrogateur, car la valeur absolue de la longueur d'onde d'émission n'a pas besoin d'être fixée avec grande précision.

Une solution alternative consiste à insérer dans la cavité un second cristal biréfringent contrôlé en tension ou en température, comme proposé avec des micro-lasers à verre dopé ou des VECSELS à d'autres longueurs d'onde [BAI 09b], [DUM 14], [PIL 08], [DAN 14]. Une accordabilité de l'ordre du GHz a été obtenue expérimentalement par effet thermo-optique avec un second cristal YVO_4 ²⁰ de 3 mm d'épaisseur inséré dans une cavité VECSEL (voir Fig. I.2-57, [BAI 09b]). G. Lucas-Leclin et son équipe ont eux démontré une accordabilité de l'ordre du GHz en insérant un cristal en tantalate de lithium dopé au MgO [DUM 14] contrôlé en température. A la longueur d'onde de 1.5 μm , dans des cavités laser bi-fréquence à verre dopé Erbium, l'utilisation de cristaux de tantalate de lithium de plusieurs mm de longueur a permis aussi d'obtenir une accordabilité large de plusieurs GHz par effet thermo-optique, et une accordabilité plus fine et continue de l'ordre de ~ 1 MHz/V par effet électro-optique [PIL 08], [DAN 14].

Cependant ajouter un élément supplémentaire dans la cavité ne va pas dans le sens d'une plus grande stabilité mécanique. Cet élément pourrait-il être intégré de manière monolithique à la puce VECSEL ?

Une possibilité s'inspire des travaux menés actuellement dans le cadre du projet ANR/DGA HYPOCAMP, en partenariat avec INSA-FOTON et l'IPR à Rennes, Telecom Bretagne, et le LAAS : nous essayons d'intégrer une micro-cellule à cristal liquide [CAS 10a] à la surface de la puce VECSEL, pour obtenir une émission mono-fréquence accordable. Les avantages du cristal liquide sont sa transparence à la longueur d'onde de 1.5 μm et à la longueur d'onde de pompe, la possibilité de le déposer en couche mince de quelques microns d'épaisseur, sa biréfringence élevée et la possibilité de contrôler celle-ci par un champ électrique [CAS 11], [BEL 15]. Dans le cadre du projet HYPOCAMP, nous développons une micro-cellule à cristal liquide nématique dont le principe de fonctionnement est illustré sur la **figure I.2-66**. Si l'on parvenait à insérer un tel dispositif dans une cavité VECSEL en fonctionnement bi-fréquence, la différence de fréquence entre les modes de polarisations orthogonales serait facilement accordable. Partant de la configuration de la **Figure I.2-66** et des équations (25) – (27), la variation maximale de la différence de fréquence $\delta\nu$ est donnée par :

$$\delta(\delta\nu) \cong \frac{\nu_p^e}{L_o} \cdot d(n'_o - n'_e) \cong \frac{\nu_p^e}{L_e} \cdot d(n'_o - n'_e) \quad (28)$$

où $\nu_p^e = c/\lambda_p^e$ est la fréquence optique moyenne du mode (e), avec $\lambda_p^e \approx 1.55 \mu\text{m}$,

$L_o \approx L_e \approx L_{cav}$ est la longueur optique de la cavité,

d est l'épaisseur de la couche de cristal liquide, et n'_o et n'_e sont respectivement les indices ordinaires et extraordinaires du cristal liquide.

L'équation (28) est obtenue en supposant que la fréquence optique ν_p^e ne varie pas de plus de la moitié de l'ISL de la cavité, c'est-à-dire que p , p' , et Δp sont constants.

Considérant une cavité VECSEL à 1.55 μm avec $L_{cav} = 8.8$ mm, et considérant les indices optiques ordinaire et extraordinaire du cristal liquide nématique « E7 » de la société Merck ($n'_o \approx 1.50$ et $n'_e \approx 1.70$ à 1.55 μm) [Li 97], nous calculons une variation maximum de la différence de fréquence de ~ 4 GHz pour une couche de cristal liquide d'épaisseur 1 μm .

²⁰ coupé à 90° de son axe optique pour ne pas induire de séparation spatiale des deux modes orthogonaux

Une couche mince de cristal liquide permettrait donc d’obtenir l’accordabilité large et fine attendue, avec le potentiel de pouvoir être intégrée de manière monolithique à la puce VECSEL avec une technologie de micro-cellule [BEN 17].

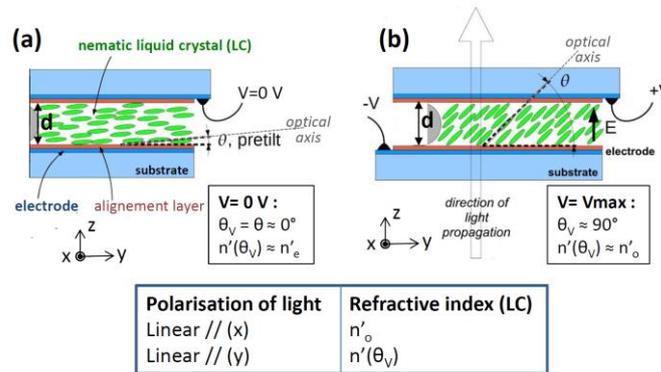
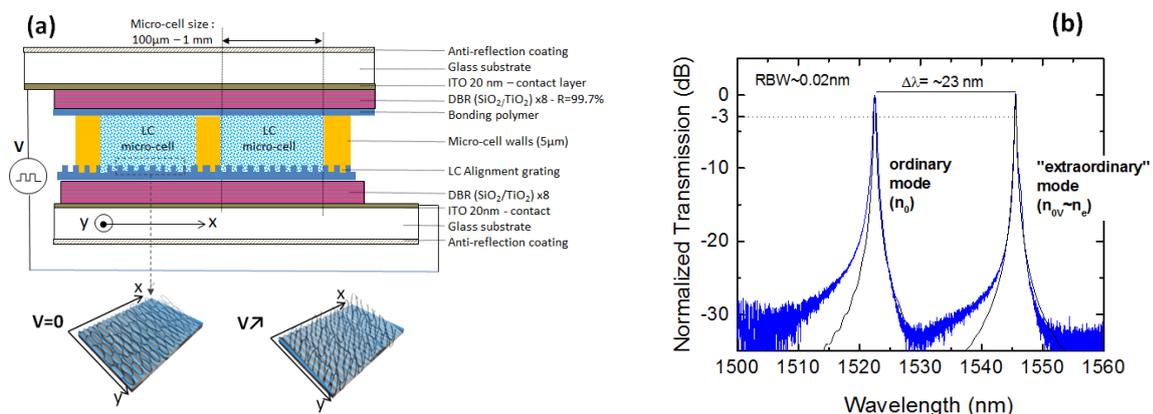


Figure 1.2-66 : Principe de fonctionnement de la micro-cellule à cristal liquide. La couche de cristal liquide biréfringent d’indices ordinaire et extraordinaire n'_o et n'_e , d’épaisseur d , est entourée par deux électrodes polarisées. Le mode optique se propageant selon (z) , de polarisation linéaire parallèle à la direction (x) voit l’indice n'_o quelle que soit la tension V appliquée. Le mode optique de polarisation linéaire parallèle à la direction (y) voit l’indice $n'(\vartheta_v)$ dépendant de V . Lorsque $V = 0$ V, si l’angle de pretilt est faible : $n'(\vartheta_v) = n'_e$. (cas (a)). Lorsque $V = V_{max}$ et $\vartheta \approx \pi/2$, $n'(\vartheta_v) = n'_o$ (cas (b)). D’après [CAS 10b].

Dans le cadre du projet HYPOCAMP, le LAAS a mis au point avec Telecom-Bretagne une technologie de fabrication collective de microcellule à cristal liquide. Nous avons récemment réalisé avec le LAAS des filtres passifs à fort facteur de qualité à base de micro-cellules à cristal liquide nématique « E7 » d’épaisseur $5\mu\text{m}$ (Fig. 1.2-67). La finesse du filtre est très proche de la valeur théorique, comme illustré sur la figure 1.2-67(a) ce qui démontre les faibles pertes optiques dans la microcellule (<1%), un résultat encourageant pour l’insertion dans une cavité VECSEL.

Le filtre est très largement accordable (fig. 1.2-67(c)), comme attendu pour une épaisseur de cristal liquide de $5\mu\text{m}$. Pour obtenir un contrôle de la différence de fréquence dans le domaine GHz, il sera nécessaire d’envisager des cellules beaucoup moins épaisses ou d’utiliser un cristal liquide nématique de plus faible bi-réfringence.



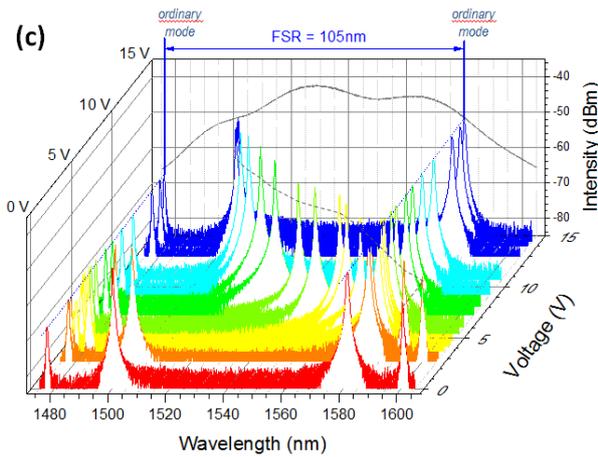


Figure 1.2-67 : Caractéristiques du filtre passif réalisé avec la technologie de fabrication collective de micro-cellules à cristal liquide. **(a)** : représentation schématique de la micro-cellule. **(b)** : spectre de transmission typique mesuré (courbe bleue) en utilisant un signal optique incident non polarisé (diode super-électroluminescente à $1.5 \mu\text{m}$ – SLED), et spectre calculé en supposant des pertes nulles dans la cellule. La largeur à mi-hauteur calculée (0.31nm) est très proche de la valeur expérimentale (0.35nm). **(c)** : spectres de transmission typiques mesurés en fonction de la tension appliquée à la micro-cellule en utilisant la SLED non-polarisée comme signal incident. Le mode ordinaire est fixe, le « mode extraordinaire » est accordable sur $\sim 100 \text{nm}$ (courbe en trait pointillé gris). Le spectre d'émission de la SLED est également rapporté sur la figure (courbe en trait plein gris).

Jusqu'à présent, nous avons supposé qu'une lame YVO_4 fixe intra-cavité assurait la séparation spatiale des modes (e) et (o). Est-elle nécessaire ?

Etant donné la bi-réfringence élevée du cristal liquide, une couche d'épaisseur $\sim 1\text{-}3 \mu\text{m}$ suffirait à accorder la différence de fréquence autour de 11GHz . Cependant, la séparation spatiale très faible introduite conduira à un facteur de recouvrement $C/C_0 \sim 1$. Pour maintenir une émission laser bi-fréquence stable, il faudrait disposer d'un milieu de gain à élargissement inhomogène, présentant une constante de couplage entre modes orthogonaux, $C_0^{\text{inhomogène}}$, inférieure à celle de notre structure à puits quantiques. Dans les expériences réalisées avec des verres ou cristaux dopés, $C_0^{\text{inhomogène}} < 0.2$ conduit à une émission bi-fréquence stable [BRU 97b]. D'après nos résultats, $C/C_0 < 0.7$ conduit à une émission bi-fréquence stable. En supposant pour notre structure à puits quantiques $C_0 \sim 0.8$ [PAL10], nous pouvons spéculer que $C_0^{\text{inhomogène}} < 0.5$ serait peut-être suffisant.

Des structures à semiconducteurs présentant une part significative de gain inhomogène sont les boîtes quantiques. Il serait donc intéressant de réaliser des VECSELS à $1.5 \mu\text{m}$ à boîtes quantiques, pour ensuite mesurer la constante de couplage entre modes orthogonaux. Dans le cadre du projet HYPOCAMP, j'ai réalisé en collaboration le laboratoire FOTON de Rennes²¹, une 1^{ère} structure laser VECSEL à boîtes quantiques InAs/InP comme illustré sur la Fig. 1.2-68 [PES 17]. Mais la structure doit être améliorée pour réduire le seuil laser et augmenter le gain modal avant de pouvoir envisager des mesures de coefficient de couplage.

La région active épitaxiée par FOTON était une structure à bâtonnets quantiques (QDH–*quantum dash*) qui sont des boîtes quantiques allongées dans une direction du plan de croissance, présentant une forte anisotropie de gain²² [LAM 07], [GAU 12]. Cette propriété est exploitée dans le projet HYPOCAMP pour obtenir une émission laser polarisée linéairement. Il serait aussi envisageable d'utiliser des boîtes quantiques InAs/InP à $1.5 \mu\text{m}$ de géométrie quasi-circulaire à fort gain comme couche active [BAN 16]. Si l'inhomogénéité de gain s'avérait suffisante, une émission bi-fréquence stable pourrait être obtenue avec une très faible séparation spatiale des deux modes orthogonaux.

Si ces conditions étaient vérifiées, il serait possible de réaliser une cavité VECSEL pour l'émission bi-fréquence accordable sans élément discret intra-cavité.

²¹ La structure active sur InP à boîtes quantiques a été réalisée par MBE au laboratoire INSA-FOTON à Rennes

²² Le gain optique selon la polarisation parallèle à l'axe long des QDH (correspondant à la direction cristallographique [1-10], la structure étant épitaxiée sur InP(001)) est plus élevé que dans la direction orthogonale.

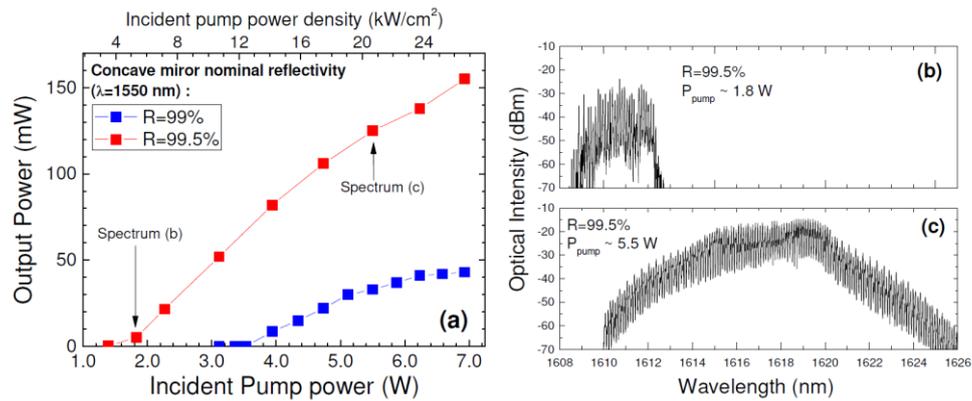


Fig. 1.2-68 : (a) - Caractéristique laser (L-P) obtenue avec la structure VECSEL à QDH InAs/InP sous pompage optique multimode transverse (spot de pompe $\sim 150\mu\text{m} \times 220\mu\text{m}$), avec deux miroirs concaves de rayon de courbure $\text{ROC} = 15\text{ mm}$ et de réflectivité nominale (à 1550 nm) $R \geq 99.5\%$ et $R = 99\%$. La longueur de cavité est fixée à 12 mm , correspondant à un rayon de mode théorique $\omega_0 \sim 55\ \mu\text{m}$. La structure VECSEL présente une couche anti-reflet AR1600nm en surface. Sans aucun élément intra-cavité, l'émission est multimode longitudinale, et devient multimode transverse sous fort pompage ($P_p > 4\text{ W}$) (b)-(c) : Spectres optiques mesurés près du seuil laser et à une puissance de pompe $P_p = 5.5\text{ W}$. Voir [PES 17].

ANNEXE 1

Le gain modal g_{mod} est déterminé par le recouvrement de l'onde optique correspondant au mode de cavité avec la distribution de gain dans le volume du mode [COL 95 – Chap. 2 , Appendix 5].

Partant des notations de la **figure I.2-30**, il s'exprime comme :

$$g_{mod} = \frac{\iiint_{act.vol} \mathcal{E}^*(x, y, z) \cdot n(x, y, z) \cdot g(x, y, z) \cdot \mathcal{E}(x, y, z) dx dy dz}{\iiint_{mod.vol} \mathcal{E}^*(x, y, z) \cdot \frac{v_{gav}}{v_g(z)} \tilde{n}(z) \cdot g(x, y, z) \cdot \mathcal{E}(x, y, z) dx dy dz} \quad (\text{A1})$$

Dans l'équation (A1),

- $g(x,y,z)$ décrit la distribution du gain du matériau dans le volume du mode. $g = 0$ en dehors du volume actif correspondant au volume des puits quantiques, et g peut s'écrire dans les puits quantiques comme :

$$g(x,y,z) = T(x, y) \times g \quad (\text{A2})$$

où g est le coefficient de gain linéique moyen, supposé indépendant de z (c-a-d que g est constant dans tous les puits quantiques),

et où $T(x,y)$ décrit la distribution transverse du gain, liée à la distribution d'intensité de pompe absorbée à la surface du VECSEL.

- $n(x,y,z)$ est l'indice de réfraction dans les puits quantiques, et on suppose que $n(x,y,z) = n_{QW} \approx n_{sc}$
- $\tilde{n}(z)$ est l'indice effectif du mode de cavité à la position z , v_{gav} est la vitesse de groupe moyenne du mode, et $v_g(z)$ est la vitesse de groupe du mode à la position z .

Toujours avec les notations de la **figure I.2-30**, l'équation (A1) se réécrit donc comme :

$$g_{mod} = g \frac{\iiint_{act.vol} T(x, y) \cdot n_{QW} \cdot |\mathcal{E}(x, y, z)|^2 dx dy dz}{\iiint_{mod.vol} n_0 \cdot |\mathcal{E}(x, y, z)|^2 dx dy dz} \quad (\text{A3})$$

Compte tenu que $L_{ext} \approx L_c \gg L_{\mu cav}$, on peut faire l'approximation dans le numérateur de l'équation (A3), que le volume modal correspond au volume du mode dans la partie externe de la cavité, et que $v_{gav} \approx v_g(z)|_{ext.cav.} = v_{g0}$, et $\tilde{n}(z)_{ext.cav.} = n_0$.

En supposant que le profil transverse du mode ne varie pas dans la cavité, c-à-d que $U(x, y, z) \approx U(x, y)$, et avec $n_0 = 1$, l'équation (A3) peut se simplifier comme :

$$g_{mod} = g \times \frac{\iint_{x,y} T(x, y) \cdot U(x, y)^2 dx dy}{\iint_{x,y} U(x, y)^2 dx dy} \times \frac{\int_{QW} n_{QW} \cdot |E_{\mu c}(z)|^2 dz}{\int_{L_{ext}} |E_0|^2 \cos^2(\beta z) dz} \quad (\text{A4})$$

$$g_{mod} = g \times \Gamma_{XY} \times \frac{\int_{QW} n_{QW} \cdot |E_{\mu c}(z)|^2 dz}{\int_{L_{ext}} |E_0|^2 \cos^2(\beta z) dz} \quad (\text{A5})$$

où $\Gamma_{XY} = \frac{\iint_{x,y} T(x,y) \cdot U(x,y)^2 dx dy}{\iint_{x,y} U(x,y)^2 dx dy}$ est le facteur de confinement transverse du mode dans la zone de gain.

En considérant $L_{ext} \approx p \cdot \lambda / 2$,

$$\int_{L_{ext}} |E_0|^2 \cos^2(\beta z) dz = |E_0|^2 \int_{L_{ext}} \cos^2(\beta z) dz = |E_0|^2 \cdot \frac{L_{ext}}{2} \approx |E_0|^2 \cdot \frac{L_C}{2},$$

et finalement, le gain modal s'écrit :

$$g_{mod} = g \times \Gamma_{XY} \times \Gamma_Z \quad (\text{A6})$$

$$\text{avec } \Gamma_Z = \frac{2n_{QW} \int_{QW} |E_{\mu c}(z)|^2 dz}{L_C |E_0|^2} \quad (\text{A7})$$

Γ_Z est le facteur de confinement longitudinal du mode optique dans la zone de gain. Il peut être déterminé par simulation numérique de l'empilement semiconducteur par la méthode des matrices de transfert [COL 95, Chap. 3], [MacLeod 01].

Dans la suite nous notons Γ'_Z le facteur de confinement longitudinal réduit, normalisé par l'épaisseur totale du milieu de gain (L_{QW}):

$$\Gamma'_Z = \frac{L_C}{L_{QW}} \cdot \Gamma_Z \quad (\text{A6})$$

Pour mettre en évidence la signification physique de Γ_Z et le rôle de la microcavité, remplaçons $E_{\mu c}(z)$ par son expression : $E_{\mu c}(z) = |E_{\mu c}| \cdot \cos(\beta_{\mu c} z)$, où $\beta_{\mu c} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_{\mu c}$

Le facteur de confinement longitudinal Γ_Z peut alors s'écrire :

$$\Gamma_Z = \Gamma_V \cdot \Gamma_{\mu c} \cdot \Gamma_{RG} \quad (\text{A8})$$

$$\text{avec } \Gamma_V = \frac{L_{QW}}{L_C} = \frac{N_{QW} \cdot e_{QW}}{L_C} \quad (\text{A9})$$

$$\Gamma_{\mu c} = \frac{n_{QW}}{n_0} \cdot \frac{|E_{\mu c}|^2}{|E_0|^2} \quad (\text{A10})$$

$$\Gamma_{RG} = \frac{2}{L_{QW}} \int_{QW} \cos^2(\beta_{\mu c} z) dz \quad (\text{A11})$$

- Γ_V correspond à la fraction d'épaisseur des puits quantiques par rapport à l'épaisseur totale de la cavité,
- $\Gamma_{\mu c}$ correspond à l'effet d'amplification du champ électrique dans la région semiconductrice dû à la microcavité,
- Et Γ_{RG} traduit l'amplification locale de l'intensité optique à la position des puits quantiques, qui dépend de la position des puits quantiques par rapport à l'onde optique stationnaire.

Γ_{RG} peut être re-écrit comme :

$$\Gamma_{RG} = \left(1 + \frac{\sin(\beta_{\mu c} \cdot e_{QW})}{\beta_{\mu c} \cdot e_{QW}} \times \sum_{i=1}^{N_{QW}} \frac{\cos(2\beta_{\mu c} \cdot z_i)}{N_{QW}} \right) \quad (\text{A12})$$

où z_i correspond au décalage entre le centre du puits quantique (i) et un ventre de l'onde stationnaire.

Dans le cas limite où $\beta_{\mu c} \cdot e_{QW} \ll 1$, et où chacun des puits quantiques est centré sur un ventre de l'onde stationnaire ($z_i=0$, $\cos(\beta z_i) = 1$), **on retrouve l'expression du facteur de confinement longitudinal d'une structure VCSEL à Gain périodique Résonnant** [COL 95 Chap.3],[WIL 01], [OKH 10] :

$$\Gamma_{RG} = 1 + \frac{\sin(\beta_{\mu c} \cdot e_{QW})}{\beta_{\mu c} \cdot e_{QW}} \approx 2. \quad (\text{A13})$$

Finalement on trouve : $\Gamma'_Z = \Gamma_{\mu c} \cdot \Gamma_{RG}$

REFERENCES

- [**ADA 93**] S. Adachi, Ed., Properties of Aluminum Gallium Arsenide, INSPEC/ EMIS Datareviews Series, no. 7, 1993.
- [**AGR 93**] G. P. Agrawal, N. K. Dutta, Semiconductor Lasers, 2nd Edition, Springer Verlag, 1993. [doi: 10.1007/978-1-4613-0481-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0481-4). (Chapter 3 - Recombination Mechanisms in Semiconductors)
- [**ALF 02**] W. J. Alford, T. D. Raymond, and A. A. Allerman, *High power and good beam quality at 980 nm from a vertical external-cavity surface-emitting laser*, J. Opt. Soc. Am. B 19, 663 (2002). [doi: 10.1364/JOSAB.19.000663](https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.000663)
- [**ALO 98**] M. Alouini, M. Brunel, F. Bretenaker, and M. Vallet, *Dual tunable wavelength Er,Yb:Glass laser for terahertz beat frequency generation*, IEEE Photon. Technol. Lett. 10, 1554 (1998). [doi: 10.1109/68.726747](https://doi.org/10.1109/68.726747)
- [**ALO 01**] M. Alouini, B. Benazet, M. Vallet, M. Brunel, P. Di Bin, F. Bretenaker, A. Le Floch, and P. Thony, *Offset Phase Locking of Er :Yb : Glass Laser Eigenstates for RF Photonics Applications*, IEEE Photon. Technol. Lett. 13, 367 (2001). [doi: 10.1109/68.917855](https://doi.org/10.1109/68.917855)
- [**ALO 03**] M. Alouini, F. Bretenaker, M. Brunel, A. Le Floch, and M. Vallet, *Existence of two coupling constants in microchip lasers*, Opt. Lett. 25, 896 (2000). [doi: 10.1364/OL.25.000896](https://doi.org/10.1364/OL.25.000896)
- [**ARZ 00**] M. Arzberger, M. Lohner, G. Böhm and M.-C. Amann, *Low-resistivity p-side contacts for InP-based devices using buried InGaAs tunnel junction*, Electron. Lett. 36, 87 (2000). [doi: 10.1049/el:20000039](https://doi.org/10.1049/el:20000039)
- [**BAB 95**] D. I. Babić, K. Streubel, R. P. Mirin, N. M. Margalit, J. E. Bowers, E. L. Hu, D. E. Mars, Long Yang, and K. Carey, *Room-Temperature Continuous-Wave Operation of 1.54- μ m Vertical-Cavity Lasers*, IEEE Photon. Technol. Lett. 7, 1225 (1995). [doi: 10.1109/68.473453](https://doi.org/10.1109/68.473453)
- [**BAI 06**] G. Baili, M. Alouini, C. Moronvalle, D. Dolfi, et F. Bretenaker, *Broad bandwidth shot-noise limited class-A operation of a monomode semiconductor fiber based ring laser*, Opt. Lett. 31, 62 (2006). [doi: 10.1364/OL.31.000062](https://doi.org/10.1364/OL.31.000062)
- [**BAI 07**] G. Baili, M. Alouini, D. Dolfi, F. Bretenaker, I. Sagnes and A. Garnache, *Shot-noise-limited operation of a monomode high-cavity-finesse semiconductor laser for microwave photonics applications*, Opt. Lett. 32, 650 (2007). [doi: 10.1364/OL.32.000650](https://doi.org/10.1364/OL.32.000650)
- [**BAI 08**] G. Baili, F. Bretenaker, M. Alouini, L. Morvan, D. Dolfi, and I. Sagnes, *Experimental Investigation and Analytical Modeling of Excess Intensity Noise in Semiconductor Class-A Lasers*, J. Light. Technol. 26, 952 (2008). [doi: 10.1109/JLT.2008.917756](https://doi.org/10.1109/JLT.2008.917756)
- [**BAI 09a**] G. Baili, M. Alouini, T. Malherbe, D. Dolfi, I. Sagnes et F. Bretenaker, *Direct Observation of the Class-B to Class-A Transition in the Dynamical Behavior of a Semiconductor Laser*, Europhys. Lett. 87, 44005 (2009). [doi: 10.1209/0295-5075/87/44005](https://doi.org/10.1209/0295-5075/87/44005)
- [**BAI 09b**] G. Baili, L. Morvan, M. Alouini, D. Dolfi, F. Bretenaker, I. Sagnes, and A. Garnache, *Experimental demonstration of a tunable dual-frequency semiconductor laser free of relaxation oscillations*, Opt. Lett. 34, 3421 (2009). [Doi: 10.1364/OL.34.003421](https://doi.org/10.1364/OL.34.003421)

- [BAI 10]** G. Baili, M. Alouini, L. Morvan, D. Dolfi, A. Khadour, S. Bouchoule, and J.-L. Oudar, *Timing Jitter Reduction of a Mode-locked VECSEL Using an Optically Triggered SESAM*, IEEE Photon. Technol. Lett. 22 1434 (2010). doi: [10.1109/LPT.2010.2058796](https://doi.org/10.1109/LPT.2010.2058796)
- [BAI 14]** G. Baili, L. Morvan, G. Pillet, S. Bouchoule, Zhuang Zhao, J.-L. Oudar, L. Menager, S. Formont, F. Van Dijk, M. Faugeron, M. Alouini, F. Bretenaker, and D. Dolfi, *Ultralow Noise and High-Power VECSEL for High Dynamic Range and Broadband RF/Optical Links*, J. Light. Technol. 32, 3489 (2014). doi: [10.1109/JLT.2014.2326956](https://doi.org/10.1109/JLT.2014.2326956)
- [BAN 16]** S. Banyoudeh, A. Abdollahinia, O. Eyal, F. Schnabel, V. Sichkovskiy, G. Eisenstein, J.P. Reithmaier, *Temperature-Insensitive High-Speed Directly Modulated 1.55 μm Quantum Dot Lasers*, IEEE Photon. Technol. Lett. 28, 2451 (2016), DOI: [10.1109/LPT.2016.2600508](https://doi.org/10.1109/LPT.2016.2600508)
- [BAR 11]** Y. Barbarin, M. Hoffmann, W. P. Pallmann, I. Dahhan, P. Kreuter, M. Miller, J. Baier, H. Moench, M. Golling, T. Südmeyer, B. Witzigmann, and U. Keller, *Electrically Pumped Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers Suitable for Passive Modelocking*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 17, 1779 (2011). doi : [10.1109/JSTQE.2011.2107313](https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2107313)
- [BEL 15]** C. Belmonte, L. Frasukiewicz, T. Czystanowski, H. Thienpont, Je. Beeckman, K. Neyts, and K. Panajotov, *Optimization of electrically tunable VCSEL with intracavity nematic liquid crystal*, Opt. Exp. 23, 15706 (2015). doi: [10.1364/OE.23.015706](https://doi.org/10.1364/OE.23.015706)
- [BEN 17]** B.Sadani, B. Boissard, T. Camps, J.-B. Doucet, V. Bardinal, C. Levallois, C. Paranthoen, S. Bouchoule, and L. Dupont, *Integration of tunable liquid crystal microcells on 1.55 μm photodetector arrays using nanoimprint technology*, 43rd International Conference on Micro and NanoEngineering, MNE2017, Braga, Portugal, Sept. 18-22 (2017)
- [BIN 99]** Bincheng Li, J. P. Roger, L. Pottier, and D. Fournier, *Complete thermal characterization of film-on-substrate system by modulated thermorefectance microscopy and multiparameter fitting*, J. Appl. Phys. 86, 5314 (1999). doi: [10.1063/1.371520](https://doi.org/10.1063/1.371520)
- [BOU 99a]** J. Boucart, C. Starck, F. Gaborit, A. Plais, N. Bouché, E. Derouin, L. Goldstein, C. Fortin, D. Carpentier, P. Salet, F. Brillouet, and J. Jacquet, *1-mW CW-RT Monolithic VCSEL at 1.55 μm* , IEEE Photon. Technol. Lett. 11, 629 (1999). doi: [10.1109/68.766766](https://doi.org/10.1109/68.766766)
- [BOU 99b]** J. Boucart, F. Gaborit, C. Fortin, L. Goldstein, J. Jacquet, K. Leifer, *Optimization of the metamorphic growth of GaAs for long wavelength VCSELs*, J. Cryst. Growth 201/202, 1015 (1999). doi: [10.1016/S0022-0248\(99\)00032-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00032-9)
- [BOU 04a]** S. Bouchoule, J.-L. Leclercq, P. Regrény, I. Sagnes, J. Jacquet, M. Strassner, A. Plais, and F. Poingt, *InP-Based wavelength tunable monolithic VCSEL structure with InP/air-gap top mirror compatible with a single epitaxy step*, Proc. SPIE 5453, Paper 5453-24, SPIE Photonics Europe Conference, Strasbourg, France, April 26-30, 2004.
- [BOU 04b]** A. Bousseksou, M. El Kurdi, M. D. Salik, I. Sagnes, and S. Bouchoule, *Wavelength-tunable InP-based EP-VECSEL operating at room-temperature and in CW at 1.55 μm* , Electron. Lett. 40, 1490 (2004). doi: [10.1049/el:20046999](https://doi.org/10.1049/el:20046999)
- [BOU 06]** A. Bousseksou, S. Bouchoule, M. El Kurdi, M. Strassner, I. Sagnes, P. Crozat, and J. Jacquet, *Fabrication and characterization of 1.55 μm single transverse mode large diameter electrically pumped VECSEL*, Opt. Quantum Electron. 38, 1269 (2006). doi : [10.1007/s11082-007-9060-1](https://doi.org/10.1007/s11082-007-9060-1)

- [BRU 97a]** M. Brunel, M. Vallet, A. Le Floch, and F. Bretenaker, Differential measurement of the coupling constant between laser eigenstates, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2070 (1997). [doi: 10.1063/1.118954](https://doi.org/10.1063/1.118954)
- [BRU 97b]** M. BRUNEL, O. EMILE, F. BRETENAKER, A. LEFLOCH, B. FERRAND and E. MOLVA, *Tunable Two Frequency Lasers for Lifetime Measurements*, *Opt. Rev.* 4, 550 (1997). [doi : 10.1007/s10043-997-0550-y](https://doi.org/10.1007/s10043-997-0550-y)
- [BRU 05]** M. Brunel, A. Amon, and M. Vallet, *Dual-polarization microchip laser at 1.53 μm* , *Opt. Lett.* 30, 2418 (2005). [Doi: 10.1364/OL.30.002418](https://doi.org/10.1364/OL.30.002418)
- [CAL 11]** A. Caliman, A. Mereuta¹, G. Suruceanu, V. Iakovlev, A. Sirbu and E. Kapon, *8 mW fundamental mode output of wafer fused VCSELs emitting in the 1550-nm band*, *Opt. Exp.* 19, 16996 (2011). [doi: 10.1364/OE.19.016996](https://doi.org/10.1364/OE.19.016996)
- [CAL 13]** A. Caliman, A. Sirbu, A. Mereuta, K. Pierściński, V. Iakovlev, and E. Kapon, *14XX nm-wavelength electrically-pumped VECSELs fabricated by wafer fusion*, *Opt. Exp.* 21, 13668 (2013). [doi: 10.1364/OE.21.013668](https://doi.org/10.1364/OE.21.013668)
- [CAM 12]** F. A. Camargo, J. Barrientos, G. Baili, L. Morvan, D. Dol, D. Holleville, S. Guerandel, I. Sagnes, P. Georges, et G. Lucasleclin., *Coherent Dual-Frequency Emission of a Vertical External-Cavity Semiconductor Laser at the Cesium D2 Line*, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 24, 1218 (2012). [doi : 10.1109/LPT.2012.2199103](https://doi.org/10.1109/LPT.2012.2199103)
- [CAM 13]** F. A. Camargo, N. Girard, J. M. Danet, G. Baili, L. Morvan, D. Dolfi, D. Holleville, S. Guérandel, I. Sagnes, P. Georges, and G. Lucas-Leclin, *Tunable high-purity microwave signal generation from a dual-frequency VECSEL at 852 nm*, *Proc. SPIE 8606, Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers (VECSELs) III, 86060S* (February 21, 2013); [doi:10.1117/12.2014240](https://doi.org/10.1117/12.2014240)
- [CAS 10a]** O. Castany and L. Dupont, *Liquid crystal micro-cells: collective fabrication of individual micro-cells*, *J. Micromech. Microeng.* 20, 065019 (2010). [doi: 10.1088/0960-1317/20/6/065019](https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/6/065019)
- [CAS 10b]** Olivier CASTANY, *Microtechnologie optoélectronique incluant des matériaux mésomorphes*, Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Sud (2010).
- [CAS 11]** O. Castany, L. Dupont, A. Shuaib, J. P. Gauthier, C. Levallois, and C. Paranthoën, *Tunable semiconductor vertical-cavity surface-emitting laser with an intracavity liquid crystal layer*, *Appl. Phys. Lett.* 98, 161105 (2011); [doi: 10.1063/1.3569591](https://doi.org/10.1063/1.3569591)
- [COHERENT]** Voir par exemple http://www.coherent.com/downloads/OPSLs_Oct2015.pdf, ou la gamme de lasers SAPPHIRE (VECSEL pompés optiquement et doublés intracavité) : http://www.coherent.com/downloads/Sapphire_Advantages_Summary_FINALrevised%208-8-2013.pdf
- [COO 12]** E. C. Cook, P.J. Martin, T. L. Brown-Heft, J. C. Garman, and D. A. Steck, *High passive-stability diode-laser design for use in atomic-physics experiments*, *Rev. Sci. Instr.* 83, 043101 (2012). [doi: 10.1063/1.3698003](https://doi.org/10.1063/1.3698003)
- [CHA 16a]** L. Chaccour, G. Aubin, K. Merghem, J.-L. Oudar, A. Khadour, P. Chatellier, S. Bouchoule, *Cross-Polarized Dual-Frequency VECSEL at 1.5 μm for Fiber-Based Sensing Applications*, *IEEE J. Photon.* 8, 6805310 (2016). [doi: 10.1109/JPHOT.2016.2619058](https://doi.org/10.1109/JPHOT.2016.2619058)

- [CHA 16b]** L. Chaccour, *Développement d'une source VECSEL bi-fréquence pour la mesure de l'effet Brillouin dans les fibres optiques*, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est (2016).
- [CHI 04]** J. Chilla, S. Butterworth, A. Zeitschel, J. Charles, A. Caprara, M. Reed, and L. Spinelli, *High Power Optically Pumped Semiconductor Lasers*, Proc. SPIE 5332, 143 (2004). doi: [10.1117/12.549003](https://doi.org/10.1117/12.549003)
- [CZA 95]** J. W. Czarnecki and H. Mueller, *Birefringent Nd:YAG microchip laser used in heterodyne vibrometry*, Opt. Comm. 114, 223 (1995). doi: [10.1016/0030-4018\(94\)00665-H](https://doi.org/10.1016/0030-4018(94)00665-H)
- [DAN 14]** G. Danion, C. Hamel, L. Frein, F. Bondu, G. Loas, and M. Alouini, *Dual frequency laser with two continuously and widely tunable frequencies for optical referencing of GHz to THz beatnotes*, Opt. Exp. 22, 17673 (2014). Doi: [10.1364/OE.22.017673](https://doi.org/10.1364/OE.22.017673)
- [DUD 94]** J. J. Dudley, D. I. Babić, R. Mirin, L. Yang, B. I. Miller, R. J. Ram, T. Reynolds, E. L. Hu, and J. E. Bowers, *Low threshold, wafer fused long wavelength vertical cavity lasers*, Appl. Phys. Lett. 64, 1463 (1994). doi: [10.1063/1.111913](https://doi.org/10.1063/1.111913)
- [DUM 14]** P. Dumont, F. Camargo, J.-M. Danet, D. Holleville, S. Guerandel, G. Pillet, G. Bailly, L. Morvan, D. Dolfi, I. Gozhyk, G. Beaudoin, I. Sagnes, P. Georges, and G. Lucas-Leclin, *Low-noise dual-frequency laser for compact Cs atomic clocks*, J. Light. Technol. 32, 3817 (2014). doi: [10.1109/JLT.2014.2318179](https://doi.org/10.1109/JLT.2014.2318179)
- [DUM 16]** Paul Dumont, *Laser à semiconducteur pompé optiquement bifréquence pour les horloges à atomiques à piégeage cohérent d'atomes de Césium*, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, 2016. [tel-01469227v1](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01469227v1)
- [ELK 04]** M. El Kurdi, S. Bouchoule, A. Bousseksou, I. Sagnes, A. Plais, M. Strassner, C. Symonds, A. Garnache, and J. Jacquet, *Room temperature continuous-wave laser operation of an Electrically-Pumped 1.55 μ m VECSEL*, Electron. Lett. 40, 671 (2004). doi: [10.1049/el:20040445](https://doi.org/10.1049/el:20040445)
- [FRI 10]** F. Friederich, G. Schuricht, A. Deninger, F. Lison, G. Spickermann, P. Haring Bolívar, and H. G. Roskos, *Phase-locking of the beat signal of two distributed-feedback diode lasers to oscillators working in the MHz to THz range*, Opt. Exp. 18, 8621 (2010). doi: [10.1364/OE.18.008621](https://doi.org/10.1364/OE.18.008621)
- [GAR 07]** A. Garnache, A. Ouyard, and D. Romanini, *Single-Frequency operation of External-Cavity VCSELs: Non-linear multimode temporal dynamics and quantum limit*, Opt. Express 15, 9403 (2007). doi: [10.1364/OE.15.009403](https://doi.org/10.1364/OE.15.009403)
- [GAU 12]** J.-P. Gauthier, C. Paranthoën, C. Levallois, A. Shuaib, J.-M. Lamy, H. Folliot, M. Perrin, O. Dehaese, N. Chevalier, O. Durand, and A. Le Corre, *Enhancement of the polarization stability of a 1.55 μ m emitting vertical-cavity surface-emitting laser under modulation using quantum dashes*, Opt. Express 20, 16832 (2012). doi: [10.1364/OE.20.016832](https://doi.org/10.1364/OE.20.016832)
- [GIN 96]** E. Gini and H. Melchior, *Thermal dependence of the refractive index of InP measured with integrated optical demultiplexer*, J. Appl. Phys. 79, 4335 (1996). doi: [10.1063/1.361742](https://doi.org/10.1063/1.361742)
- [GEN 06]** J. Geng, S. Staines, Z. Wang, J. Zong, M. Blake, and S. Jiang, *Highly Stable Low-Noise Brillouin Fiber Laser With Ultranarrow Spectral Linewidth*, IEEE Photon. Technol. Lett. 18, 1813 (2006). doi: [10.1109/LPT.2006.881145](https://doi.org/10.1109/LPT.2006.881145)

- [GEN 07]** J. Geng, S. Staines, M. Blake, and S. Jiang, *Distributed fiber temperature and strain sensor using coherent radio-frequency detection of spontaneous Brillouin scattering*, Appl. Opt. 46, 5928 (2007). doi : [10.1364/AO.46.005928](https://doi.org/10.1364/AO.46.005928)
- [GOS 05]** A. Gosteva, M. Haiml, R. Paschotta, and U. Keller, *Noise-related resolution limit of dispersion measurements with white-light interferometers*, J. Opt. Soc. Am. B 22, 1868 (2005). doi: [10.1364/JOSAB.22.001868](https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.001868)
- [HAD 93]** M. A. Hadley, G. C. Wilson, K. Y. Lau, and J. S. Smith, *High single-transverse-mode output from external-cavity surface-emitting laser diodes*, Appl. Phys. Lett. 63, 1607 (1993). doi: [10.1063/1.110710](https://doi.org/10.1063/1.110710)
- [HAN 99]** Y. Han, Y. Zhang, Y. Li, and S. Zhang, *Two kinds of novel birefringent dual-frequency lasers*, Opt. Las. Eng. 31, 207 (1999). doi: [10.1016/S0143-8166\(99\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0143-8166(99)00018-4)
- [HAS 03]** J. E. Hastie, J. M. Hopkins, S. Calvez, C. W. Jeon, D. Burns, R. Abram, E. Riis, A. I. Ferguson, and M. D. Dawson, *0.5-W single transverse-mode operation of an 850-nm diode-pumped surface-emitting semiconductor laser*, IEEE Photon. Tech. Lett. 15, 894 (2003). doi: [10.1109/LPT.2003.813446](https://doi.org/10.1109/LPT.2003.813446)
- [HAU 75]** H. A. Haus, *Theory of mode locking with a slow saturable absorber*, IEEE J. Quant. Electr. 11, 736 (1975). Doi:
- [HEI 12]** B. Heinen, T. -L. Wang, M. Sparenberg, A. Weber, B. Kunert, J. Hader, S. W. Koch, J. V. Moloney, M. Koch, W. Stolz, *106 W continuous-wave output power from vertical-external-cavity surface-emitting laser*, Electron. Lett. 48, 516 (2012). doi: [10.1049/el.2012.0531](https://doi.org/10.1049/el.2012.0531)
- [HOF 10]** M. Hoffmann, O. D. Sieber, D. J. H. C. Maas, V. J. Wittwer, M. Golling, T. Südmeyer, and U. Keller, *Experimental verification of soliton-like pulse-shaping mechanisms in passively mode-locked VECSELs*, Opt. Exp. 18, 10143 (2010). doi: [10.1364/OE.18.010143](https://doi.org/10.1364/OE.18.010143)
- [HOO 00]** S. Hoogland, S. Dhanjal, A. C. Tropper, J. S. Roberts, R. Haring, R. Paschotta, F. Morier-Genoud, and U. Keller, *Passively mode-locked diode-pumped surface-emitting semiconductor laser*, IEEE Photon. Technol. Lett. 12, 1135 (2000). doi: [10.1109/68.874213](https://doi.org/10.1109/68.874213)
- [HOO 03]** S. Hoogland, A. Garnache, I. Sagnes, B. Paldus, K.J. Weingarten, R. Grange, M. Haiml, R. Paschotta, U. Keller, A.C. Tropper, *Picosecond pulse generation with 1.5 μm passively modelocked surface-emitting semiconductor laser*, Electron. Lett. 39, 846 (2003). doi: [10.1049/el:20030576](https://doi.org/10.1049/el:20030576)
- [IPP 94]** E. P. Ippen, *Principles of passive mode locking*, Appl. Phys. B 58, 159 (1994). Doi:
- [JAI 08]** A. Jain, K. E. Goodson, *Measurement of the Thermal Conductivity and Heat Capacity of Freestanding Shape Memory Thin Films Using the 3ω Method*, J. Heat Transfer 130, 102402 (2008). doi: [10.1115/1.2945904](https://doi.org/10.1115/1.2945904)
- [KAR 98]** F. X. Kärtner, J. Aus. der Au, and U. Keller, *Mode-Locking with Slow and Fast Saturable Absorbers—What’s the Difference?*, IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 4, 159 (1998). doi: [10.1109/2944.686719](https://doi.org/10.1109/2944.686719)
- [KEL 96]** U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kartner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Honninger, N. Matuschek, and J. Aus der Au, *Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAM's) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2, 435 (1996).

- [KEL 06]** U. Keller and A. C. Tropper, *Passively modelocked surface-emitting semiconductor lasers*, Physics Reports 429, 67 (2006). [Doi: 10.1016/j.physrep.2006.03.004](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.03.004)
- [KEL 10]** U. Keller, *Ultrafast solid-state laser oscillators: a success story for the last 20 years with no end in sight*, Appl. Phys. B 100,18 (2010).
- [KHA 10]** A. Khadour, S. Bouchoule, G. Aubin, J. C. Harmand, J. Decobert, and J. L. Oudar, *Ultrashort pulse generation from 1.56 μm mode-locked VECSEL at room temperature*, Opt. Exp. 18, 19902 (2010). [doi: 10.1364/OE.18.019902](https://doi.org/10.1364/OE.18.019902)
- [KIT 99]** M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, *Thermal conductivity of beta-Si₃N₄: I, effects of various microstructural factors*, J. Am. Ceram. Soc. 82, 3105 (1999). [doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02209.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02209.x)
- [KUZ 97]** M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague and A. Mooradian, *High power (>0.5 W cw) diode-pumped vertical-external-cavity surface emitting semiconductor lasers with circular TEM_{0,0} beams*, IEEE Photon. Technol. Lett. 9, 1063 (1997). [doi: 10.1109/68.605500](https://doi.org/10.1109/68.605500)
- [KUZ 99]** M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague, and A. Mooradian, *Design and Characteristics of High-Power (0.5-W CW) Diode-Pumped Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Semiconductor Lasers with Circular TEM_{0,0} Beams*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 5, 561 (1999). [doi: 10.1109/2944.788419](https://doi.org/10.1109/2944.788419)
- [LAM 64]** W. E. Lamb, Jr., *Theory of an Optical Maser*, Phys. Rev. 134, A1429 (1964). [Doi: 10.1103/PhysRev.134.A1429](https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1429)
- [LAM 07]** J. M. Lamy, C. Paranthoën, C. Levallois, A. Nakkar, H. Folliot, J. P. Gauthier, O. Dehaese, A. Le Corre, and S. Loualiche, *Polarization control of 1.6 μm vertical-cavity surface-emitting lasers using InAs quantum dashes on InP(001)*, Appl. Phys. Lett. 95, 011117 (2009). [doi : 10.1063/1.3176437](https://doi.org/10.1063/1.3176437)
- [LEC 17]** V. Lecocq, B. Chomet, La.Ferrières, M. Myara, G. Beaudoin, I. Sagnes, L. Cerutti, S. Denet, A. Garnache, *Industrial integration of high coherence tunable single frequency Semiconductor lasers based on VECSEL technology for scientific instrumentation in NIR and MIR*, Proc. SPIE 10087, Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers (VECSELs) VII, 1008704 (2017). [doi: 10.1117/12.2253230](https://doi.org/10.1117/12.2253230)
- [LeDu 06a]** M. Le Dû, J. C. Harmand, O. Mauguin, L. Largeau, L. Travers, and J. L. Oudar, *Quantum-well saturable absorber at 1.55 μm on GaAs substrate with a fast recombination rate*, Appl. Phys. Lett. 88, 201110 (2006).
- [LeDu 06b]** M. Le Dû, *Absorbants saturables sur GaAs pour fonctions optiques rapides à 1.55 μm* , Thèse de doctorant de l'Université Paris-Sud (2006)
- [LEE 95]** T. P. Lee, *Current Trends In Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*, World Scientific, 1995.
- [LI 97]** Jun Li, Shin-Tson Wua, S. Brugioni, R. Meucci, S. Faetti, *Infrared refractive indices of liquid crystals*, J. Appl. Phys. 97, 073501 (2005). [doi: 10.1063/1.1877815](https://doi.org/10.1063/1.1877815)
- [LIN 04a]** H. Lindberg, M. Strassner, J. Bengtsson, and A. Larsson, *High-Power Optically Pumped 1550-nm VECSEL With a Bonded Silicon Heat Spreader*, IEEE Photon. Technol. Lett. 16, 1233 (2004). [doi: 10.1109/LPT.2004.826235](https://doi.org/10.1109/LPT.2004.826235)

- [LIN 04b]** H. Lindberg, M. Strassner, E. Gerster and A. Larsson, *0.8 W optically pumped vertical external cavity surface emitting laser operating CW at 1550 nm*, Electron. Lett. 20, 601 (2004). doi: [10.1049/el:20040435](https://doi.org/10.1049/el:20040435)
- [LIN 05]** H. Lindberg, M. Sadeghi, M. Westlund, S. M. Wang, A. Larsson, M. Strassner, and S. Marcinkevicius, *Mode locking a 1550 nm semiconductor disk laser by using a GaInNAs saturable absorber*, Opt. Lett. 30, 2793 (2005). doi: [10.1364/OL.30.002793](https://doi.org/10.1364/OL.30.002793)
- [LINK 15]** S.M. Link, A. Klenner, M. Mangold, C. A. Zaugg, M. Golling, B. W. Tilma and U. Keller, *Dual-comb modelocked laser*, Opt. Exp. 23, 5521 (2015). doi:[10.1364/OE.23.005521](https://doi.org/10.1364/OE.23.005521)
- [LU 94]** B. Lu, P. Zhou, J. Cheng, K. J. Malloy, *High temperature pulsed and continuous-wave operation and thermally stable threshold characteristics of vertical-cavity surface-emitting lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys., Lett. 65, 1337 (1994). doi: [10.1063/1.112044](https://doi.org/10.1063/1.112044)
- [LUT 03]** S. Lutgen, T. Albrecht, P. Brick, W. Reill, J. Luft, and W. Späth, *8-W high-efficiency continuous-wave semiconductor disk laser at 1000 nm*, Appl. Phys. Lett. 82, 3620 (2003). doi: [10.1063/1.1579137](https://doi.org/10.1063/1.1579137)
- [MacLean 09]** A. J. Maclean, R. B. Birch, P. W. Roth, A. J. Kemp, and D. Burns, *Limits on efficiency and power scaling in semiconductor disk lasers with diamond heatspreaders*, J. Opt. Soc. Am. B 26, 2228 (2009). doi: [10.1364/JOSAB.26.002228](https://doi.org/10.1364/JOSAB.26.002228)
- [MAL 11]** J. A. Malen, K. Baheti, T. Tong, Y. Zhao, J. A. Hudgings, and A. Majumdar, *Optical Measurement of Thermal Conductivity Using Fiber Aligned Frequency Domain Thermorefectance*, J. Heat Transfer 133, 081601 (2011). doi: [10.1115/1.4003545](https://doi.org/10.1115/1.4003545)
- [MAT 96]** D. L. Mathine, H. Nejad, D. R. Allee, R. Droopad and G. N. Maracas, *Reduction of the thermal impedance of vertical-cavity surface-emitting lasers after integration with copper substrates*, Appl. Phys. Lett. 69, 464 (1996). doi: [10.1063/1.118140](https://doi.org/10.1063/1.118140)
- [McIN 03a]** J. G. McInerney, A. Mooradian, A. Lewis, A. V. Shchegrov, E. M. Strzelecka, D. Lee, J. P. Watson, M. Liebman, G. P. Carey, B. D. Cantos, W. R. Hitchens and D. Heald, *High-power surface emitting semiconductor laser with extended vertical compound cavity*, Electron. Lett. 39, 523 (2003). doi: [10.1049/el:20030300](https://doi.org/10.1049/el:20030300)
- [McIN 03b]** J. G. McInerney, A. Mooradian, A. Lewis, A. V. Shchegrov, E. M. Strzelecka, D. Lee, J. P. Watson, M. K. Liebman, G. P. Carey, A. Umbrasas, C. A. Amsden, B. D. Cantos, W. R. Hitchens, D. L. Heald, V.t V. Doan, J. L. Cannon, and K. L. Lear, *High-brightness 980-nm pump lasers based on the Novalux extended cavity surface-emitting laser (NECSEL) concept*, Proc. SPIE 4947, 240 (2003). doi:[10.1117/12.476231](https://doi.org/10.1117/12.476231)
- [NAK 92]** W. Nakwaski, M. Osinski, *Thermal resistance of top-surface-emitting vertical-cavity semiconductor lasers and monolithic two-dimensional arrays*, Electron. Lett. 28, 572 (1992). doi: [10.1049/el:19920361](https://doi.org/10.1049/el:19920361)
- [NECSEL]** un VECSEL en GaAs pompé électriquement et doublé intracavité pour produire une émission dans le vert, basé sur le concept *Novalux Extended Cavity Surface Emitting Laser*, est intégré dans les modules RGB commercialisés par NECSEL : <http://necsel.com/about>. Voir aussi : *Laser lighting revolution*, Optik & Photonik No. 4, pp . 34-37, December 2010.

- [NGU 08]** H. T. Nguyen, J.-L. Oudar, S. Bouchoule, G. Aubin, and S. Sauvage, *A passive all-optical semiconductor device for level amplitude stabilization based on fast saturable absorber*, APPL. PHYS. LETT. 92, 111107 (2008). [doi: 10.1063/1.2899940](https://doi.org/10.1063/1.2899940)
- [OKH 10]** *Semiconductor Disk Lasers –Physics and Technology*, ed. by O. G. Okhotnikov, Wiley-VCH Verlag GmbH (2010).
- [ORC 11]** J. R. Orchard, D. T. D. Childs, L. C. Lin, B. J. Stevens, D. M. Williams, and R. Hogg, *Tradeoffs in the realization of electrically pumped vertical external cavity surface emitting lasers*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 17, 1745 (2011). [doi: 10.1109/JSTQE.2011.2146756](https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2146756)
- [ORT 00]** M. Ortsiefer, R. Shau, G. Böhm, F. Köhler, and M.-C. Amann, *Low-threshold index-guided 1.5 μm long-wavelength vertical-cavity surface-emitting laser with high efficiency*, Appl. Phys. Lett. 76, 2179 (2000). [doi: 10.1063/1.126290](https://doi.org/10.1063/1.126290)
- [OSI 93]** M. Osinski and W. Nakwaski, *Effective thermal conductivity analysis of 1.55 μm InGaAsP/InP vertical-cavity top-surface-emitting microlasers*, Electron. Lett. 29, 1015 (1993). [doi: 10.1049/el:19930677](https://doi.org/10.1049/el:19930677)
- [OUD 14]** Jean-Louis Oudar et Sophie Bouchoule, *Fabrication collective de composants absorbants saturables à accès vertical*, Dépositant : Centre National de la Recherche Scientifique - depot N° 1450430 du 20.01.2014 – n° brevet WO 2015107186 A1.
- [PAL 85]** E. D. Palik, *Handbook of Optical constants of Solids*, Academic Press (1985)
- [PAL 10]** V. Pal, P. Trofimoff, B.-X. Miranda, G. Baili, M. Alouini, L. Morvan, D. Dolfi, F. Goldfarb, I. Sagnes, R. Ghosh, and F. Bretenaker, *Measurement of the coupling constant in a two-frequency VECSEL*, Opt. Exp. 18, 5008 (2010). [doi: 10.1364/OE.18.005008](https://doi.org/10.1364/OE.18.005008)
- [PAL 12]** W.P. Pallmann, C.A. Zaugg, M. Mangold, V.J. Wittwer, H. Moench, S. Gronenborn, M. Müller, B.W. Tilma, T. Südmeyer, and U. Keller, *Gain characterization and passive modelocking of electrically pumped VECSELS*, Opt. Express 20, 24791 (2012). [doi: 10.1364/OE.20.024791](https://doi.org/10.1364/OE.20.024791)
- [PAL 13]** W. P. Pallmann, C. A. Zaugg, M. Mangold, I. Dahhan, M. Golling, B. W. Tilma, B. Witzigmann, and U. Keller, *Ultrafast Electrically Pumped VECSELS*, IEEE J. Photonics 5, 1501207 (2013). [doi: 10.1109/JPHOT.2013.2274773](https://doi.org/10.1109/JPHOT.2013.2274773)
- [PAS 01]** R. Paschotta and U. Keller, *Passive mode locking with slow saturable absorbers*, Appl. Phys. B 73, 653 (2001). [doi: 10.1007/s003400100726](https://doi.org/10.1007/s003400100726)
- [PAS 02]** R. Paschotta, R. Haring, A. Garnache, S. Hoogland, A. C. Tropper, and U. Keller, *Soliton-like pulse-shaping mechanism in passively mode-locked surface-emitting semiconductor lasers*, Appl. Phys. B 75, 445 (2002). [doi: 10.1007/s00340-002-1014-5](https://doi.org/10.1007/s00340-002-1014-5)
- [PES 17]** S. Pes, C. Paranthoën, C. Levallois, N. Chevalier, C. Hamel, K. Audo, G. Loas, S. Bouhier, C. Gomez, J.-C. Harmand, S. Bouchoule, H. Folliot, M. Alouini, *Class-A operation of an optically-pumped 1.6 μm-emitting quantum dash-based vertical-external-cavity surface-emitting laser on InP*, Opt. Express 25, 11760 (2017). [doi: 10.1364/OE.25.011760](https://doi.org/10.1364/OE.25.011760)
- [PIL 08]** G. Pillet, L. Morvan, M. Brunel, F. Bretenaker, D. Dolfi, M. Vallet, J.-P. Huignard, and A. Le Floch, *Dual-Frequency Laser at 1.5 μm for Optical Distribution and Generation of High-Purity Microwave Signals*, J. Lightwave Technol. 26, 2764 (2008). [doi: 10.1109/JLT.2008.927209](https://doi.org/10.1109/JLT.2008.927209)

- [PIP 95]** J. Piprek, H. Wenzel, H.-J. Wuensche, D. Braun and F. Henneberger, *Modeling light versus current characteristics of long-wavelength VCSELs with various DBR materials*, Proc. SPIE 2399, Physics and Simulation of Optoelectronic Devices III, 605 (June 19, 1995). [doi: 10.1117/12.212533](https://doi.org/10.1117/12.212533)
- [QUA 09]** A. H. Quarterman, K. G. Wilcox, V. Apostolopoulos, Z. Mihoubi, S. P. Elsmere, I. Farrer, D. A. Ritchie, and A. C. Tropper, *A passively mode-locked external-cavity semiconductor laser emitting 60-fs pulses*, Nat. Photonics 3, 729 (2009). [doi: 10.1038/nphoton.2009.216](https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.216)
- [RAU 08]** J. Rautiainen, J. Lyytikäinen, A. Sirbu, A. Mereuta, A. Caliman, E. Kapon, and O. G. Okhotnikov, *2.6 W optically-pumped semiconductor disk laser operating at 1.57- μ m using wafer fusion*, Opt. Exp. 16, 21881 (2008). [doi: 10.1364/OE.16.021881](https://doi.org/10.1364/OE.16.021881)
- [REN 09]** C. Ren, and S. Zhang, *Diode-pumped dual-frequency microchip Nd :YAG laser with tunable frequency difference*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 155107 (2009). [doi: 10.1088/0022-3727/42/15/155107](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/15/155107)
- [RUD 08]** B. Rudin, A. Rutz, M. Hoffmann, D. J.H.C. Maas, A.-R. Bellancourt, E. Gini, T. Südmeyer, and U. Keller, *Highly efficient optically pumped vertical-emitting semiconductor laser with more than 20 W average output power in a fundamental transverse mode*, Opt. Lett. 33, 2719 (2008). [doi: 10.1364/OL.33.002719](https://doi.org/10.1364/OL.33.002719)
- [RUD 10]** B. Rudin, V. J. Wittwer, D. J. H. C. Maas, M. Hoffmann, O. D. Sieber, Y. Barbarin, M. Golling, T. Südmeyer, and U. Keller, *High-power MIXSEL: an integrated ultrafast semiconductor laser with 6.4 W average power*, Opt. Exp. 18, 27582 (2010). [doi: 10.1364/OE.18.027582](https://doi.org/10.1364/OE.18.027582)
- [SAA 07]** E. J. Saarinen, R. Herda, and O. G. Okhotnikov, *Dynamics of pulse formation in mode-locked semiconductor disk lasers*, J. Opt. Soc. Am. B 24, 2784 (2007). [doi: 10.1364/JOSAB.24.002784](https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.002784)
- [SAA 09]** E. S. Saarinen, J. Puustinen, A. Sirbu, A. Mereuta, A. Caliman, E. Kapon, and O. G. Okhotnikov, *Power-scalable 1.57 μ m mode-locked semiconductor disk laser using wafer fusion*, Opt. Lett. 34, 3139 (2009). [doi: 10.1364/OL.34.003139](https://doi.org/10.1364/OL.34.003139)
- [SAL 85]** T.E. Sale, Vertical Cavity Surface Emitting Laser, Reserch Studies Press LTD, 1985.
- [SAL 02]** M. D. Salik, C. Nicolas, A. Carre, and S. J. Carracci, *Fiber Fabry Perot interferometer for optical channel monitoring*. Paper 10.4.6, Proc. 28th European Conf. on Optical Communication, Copenhagen, Denmark (2002)
- [SAR 74]** M. Sargent III, M. O. Scully, and W. E. Lamb, Jr., *Laser Physics* (Addison-Wesley, 1974)
- [SHA 00]** R. Shau, M. Ortsiefer, M. Zigl drum, J. Roskopf, G. Böhm, F. Köhler and M.-C. Amann, *Low-threshold InGaAlAs/InP vertical-cavity surface-emitting laser diodes for 1.8 μ m wavelength range*, Electron. Lett. 36, 1286 (2000). [doi: 10.1049/el:20000934](https://doi.org/10.1049/el:20000934)
- [SHA 01]** R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, G. Böhm, F. Köhler and M.-C. Amann, *Vertical-cavity surface-emitting laser diodes at 1.55 μ m with large output power and high operation temperature*, Electron. Lett. 35, 1295 (2001). [doi: 10.1049/e1:20010885](https://doi.org/10.1049/e1:20010885)
- [SHI 93]** K. Shimizu, T. Horiguchi, Y. Koyamada, and T. Kurashima, *Coherent self-heterodyne detection of spontaneously Brillouin-scattered light waves in a single-mode fiber*, Opt. Lett. 18, 185 (1993). [doi : 10.1364/OL.18.000185](https://doi.org/10.1364/OL.18.000185)

- [SHI 95]** J.-I. Shim, M. Yamaguchi, P. Delansay, and Mi. Kitamura, *Refractive Index and Loss Changes Produced by Current Injection In InGaAs(P)-InGaAsP Multiple Quantum-Well (MQW) Waveguides*, J. Sel. Top. Quantum Electron. 1, 408 (1995). [Doi: 10.1109/2944.401223](https://doi.org/10.1109/2944.401223)
- [SIE 86]** A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books (1986). Chap. 19 *Stable two-mirrors resonators* – Chap. 25 *Laser Mode Competition*
- [SIE 13]** O. D. Sieber, M. Hoffmann, V. J. Wittwer, M. Mangold, M. Golling, B. W. Tilma, T. Südmeyer, and U. Keller, *Experimentally verified pulse formation model for high-power femtosecond VECSELS*, Appl. Phys. B 113, 133 (2013). [doi: 0.1007/s00340-013-5449-7](https://doi.org/0.1007/s00340-013-5449-7)
- [SIR 11]** A. Sirbu, N. Volet, A. Mereuta, J. Lytikainen, J. Rautiainen, O. Okhotnikov, J. Walczak, M. Wasiak, T. Czystanowski, A. Caliman, Q. Zhu, V. Iakovlev, and E. Kapon, *Wafer-Fused Optically Pumped VECSELS Emitting in the 1310-nm and 1550-nm Wavebands*, Adv. Opt. Technol. 2011, 209093 (2011). [doi: 10.1155/2011/209093](https://doi.org/10.1155/2011/209093)
- [SIR 13]** A. Sirbu, O. Okhotnikov, and E. Kapon, *Wafer-fused 1300 and 1550nm-waveband vertical external cavity lasers*, SPIE Newsroom (2013). [doi: 10.1117/2.1201307.004905](https://doi.org/10.1117/2.1201307.004905)
- [SMI 04]** S. A. Smith, J. M. Hopkins, J. E. Hastie, D. Burns, S. Calvez, M. D. Dawson, T. Jouhti, J. Kontinnen, and M. Pessa, *Diamond-microchip GaInNAs vertical external-cavity surface-emitting laser operating CW at 1315nm*, Electron. Lett. 40, 935 (2004). [doi: 10.1049/el:20045378](https://doi.org/10.1049/el:20045378)
- [STO 07]** N. Stojanovic, J. Yun, E. B. K. Washington, J. M. Berg, M. W. Holtz, and H. Temkin, *Thin-Film Thermal Conductivity Measurement Using Microelectrothermal Test Structures and Finite-Element-Model-Based Data Analysis*, J. Microelectromech. Sys. 16, 1269 (2007). [doi: 10.1109/JMEMS.2007.900877](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2007.900877)
- [STR 03]** E. M. Strezelcka, J. G. McInerney, A. Mooradian, A. Lewis, A. V. Shchergov, D. Lee, J. P. Watson, K. W. Kennedy, G. P. Carey, H. Zhou, W. Ha, B. D. Cantos, W. R. Hitchens, D. L. Heald, V. V. Doan, K. L. Lean, *High power, high brightness 980nm based on the extended cavity surface emitting lasers concept*, Proceed. SPIE 4993, pp. 57-67 (2003). [doi: 10.1117/12.479437](https://doi.org/10.1117/12.479437)
- [SYR 98]** A.V. Syrbu, V.P. Iakovlev, C.-A. Berseth, O. Dehaese, A. Rudra, E. Kapon, J. Jacquet, J. Boucart, C. Stark, F. Gaborit, I. Sagnes, J.C. Harmand, R. Raj, *30°C CW operation of 1.52 μm InGaAsP/AlGaAs vertical cavity lasers with in situ built-in lateral current confinement by localised fusion*, Electron. Lett. 34, 1744 (1998). [doi: 10.1049/el:19981215](https://doi.org/10.1049/el:19981215)
- [THE 10]** L. Thevenaz, *Brillouin distributed time-domain sensing in optical fibers: state of the art and perspectives*, Front. Optoelectron. 3, 13 (2010). [Doi: 10.1007/s12200-009-0086-9](https://doi.org/10.1007/s12200-009-0086-9)
- [TOU 08]** J.-P. Turrenc, S. Bouchoule, A. Khadour, J.-C. Harmand, A. Miard, J. Decobert, N. Lagay, X. Lafosse, I. Sagnes, L. Leroy, and J.-L. Oudar, *Thermal optimization of 1.55 μm OP-VECSEL with hybrid metal - metamorphic mirror for single-mode high power operation*, Opt. Quantum Electron. 40, 155 (2008). [doi : 10.1007/s11082-007-9174-5](https://doi.org/10.1007/s11082-007-9174-5)
- [WAD 96]** H. Wada and T. Kamijoh, *Thermal Conductivity of Amorphous Silicon*, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L648 (1996). [doi: 10.1143/JJAP.35.L648](https://doi.org/10.1143/JJAP.35.L648)

- [WIE 96] T. Wiepiejewski, M. G. Peters, B. J. Thibeault, D. B. Young, L. A. Coldren, *Size-dependent output power saturation of vertical-external cavity surface emitting laser diodes*, IEEE Photon. Technol. Lett. 8, 10 (1996). [doi: 10.1109/68.475761](https://doi.org/10.1109/68.475761)
- [WIL 12] K. G. Wilcox, A. H. Quarterman, V. Apostolopoulos, H. E. Beere, I. Farrer, D. A. Ritchie, and A. C. Tropper, *175 GHz, 400-fs-pulse harmonically mode-locked surface emitting semiconductor laser*, Opt. Exp. 20, 7040 (2012). [doi: 10.1364/OE.20.007040](https://doi.org/10.1364/OE.20.007040)
- [WIP 95] T. Wipiejewski, D. B. Young, M. G. Peters, B. J. Thibeault, L. A. Coldren, *Improved performance of vertical-cavity surface-emitting laser diodes with Au-plated heat spreading layer*, Electron. Lett. 31, 279 (1995). [doi: 10.1049/el:19950190](https://doi.org/10.1049/el:19950190)
- [YANG 88] S. Yang and S. Zhang, *The frequency split phenomenon in a He-Ne laser with a rotational quartz plate in its cavity*, Opt. Commun. 68, 55 (1988). [doi: 10.1016/0030-4018\(88\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0030-4018(88)90013-2)
- [YAO 09] Jianping Yao, *Microwave Photonics*, (Invited Tutorial), J. Light. Technol. 27, 314 (2009). [doi: 10.1109/JLT.2008.2009551](https://doi.org/10.1109/JLT.2008.2009551)
- [YOS 99] T. Yoshino and Y. Kobayashi, *Temperature characteristics and stabilization of orthogonal polarization two-frequency Nd³⁺:YAG microchip lasers*, Appl. Opt. 38, 3266 (1999). [Doi: 10.1364/AO.38.003266](https://doi.org/10.1364/AO.38.003266)
- [YU 03] S. F. Yu, *Analysis and Design of Vertical Cavity Surface Emitting Laser*, J. WILEY & SONS, Inc., publication, 2003.
- [ZAK 03] A. R. Zakharian, J. Hader, J. V. Moloney, S. W. Koch, P. Brick, and S. Lutgen, *Experimental and theoretical analysis of optically pumped semiconductor disk lasers*, Appl. Phys. Lett. 83, 1313 (2003). [doi: 10.1063/1.1601672](https://doi.org/10.1063/1.1601672)
- [ZAU 14] C. A. Zaugg, S. Gronenborn, H. Moench, M. Mangold, M. Miller, U. Weichmann, W. P. Pallmann, M. Golling, B. W. Tilma, and U. Keller, *Absorber and gain chip optimization to improve performance from a passively modelocked electrically pumped vertical external cavity surface emitting laser*, Appl. Phys. Lett. 104, 121115 (2014). [doi: 10.1063/1.4870048](https://doi.org/10.1063/1.4870048)
- [ZEG 04] M. Zegaoui, J. Harari, J.P. Vilcot, F. Mollot, D. Decoster, H.W. Li, J. Chazelas, *Determination of carrier-induced optical index and loss variations in GaInAsP/InP heterostructures from static and dynamic Mach-Zehnder interferometer measurements*, Electron. Lett. 40, 1019 (2004). [doi: 10.1049/el:20045539](https://doi.org/10.1049/el:20045539)
- [ZHA 14] Fan Zhang, B. Heinen, M. Wichmann, C. Möller, B. Kunert, A. Rahimi-Iman, W. Stolz, and M. Koch, *A 23-watt single-frequency vertical-external-cavity surface-emitting laser*, Opt. Exp. 22, 12817 (2014). [doi: 10.1364/OE.22.012817](https://doi.org/10.1364/OE.22.012817)
- [ZHAO 11] Zhuang Zhao, S. Bouchoule, J. Song, E. Galopin, J.-C. Harmand, J. Decobert, G. Aubin, and J.-L. Oudar, *Subpicosecond pulse generation from a 1.56 μm mode-locked VECSEL*, Opt. Lett. 36, 4377 (2011). [doi: 10.1364/OL.36.004377](https://doi.org/10.1364/OL.36.004377)
- [ZHAO 12a] Z. Zhao, S. Bouchoule, L. Ferlazzo, A. Sirbu, A. Mereuta, E. Kapon, E. Galopin, J.-C. Harmand, J. Decobert, and J.-L. Oudar, *Cost-Effective Thermally-Managed 1.55-μm VECSEL With Hybrid Mirror on Copper Substrate*, IEEE J. Quant. Electron. 48, 643 (2012). [doi: 10.1109/JQE.2012.2189371](https://doi.org/10.1109/JQE.2012.2189371)

[ZHAO 12b] Zhuang ZHAO, *Pulse generation from Mode-Locked VECSELS at 1.55 μm* , Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud (2012). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00750763v1>

[ZIN 04] B.L. Zink, F. Hellman, *Specific heat and thermal conductivity of low-stress amorphous Si–N membranes*, Sol. State Communications 129, 199 (2004). doi: [10.1016/j.ssc.2003.08.048](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.08.048)

[ZIN 06] B. L. Zink, R. Pietri, and F. Hellman, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Thin-Film Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett. 96, 055902 (2006). doi: [10.1103/PhysRevLett.96.055902](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.055902)

I.3. Gravure par plasma réactif de l'InP

La gravure est une étape critique en photonique pour la fabrication des guides d'ondes et cavités laser. La qualité de gravure (rugosité de la surface et des flancs gravés, anisotropie du profil de gravure) détermine en grande partie les pertes optiques dans les dispositifs. Au sein du groupe PHODEV, nous nous intéressons principalement aux composants pour les communications optiques émettant à 1.5 μm , à base d'InP et des composés quaternaires associés (InGaAsP, InGaAlAs).

Jusqu'aux années 1990, les guides d'onde fabriqués sur InP (pour la réalisation de diodes laser à émission par la tranche, de modulateurs, ou de circuits passifs intégrés) utilisaient la technique de gravure réactive par plasma à couplage capacitif (appelée CCP dans la suite).

A partir des années 1990 des réacteurs de gravure avec source plasma à couplage inductif (ICP) ont été introduits, produisant un plasma plus dense (c'est-à-dire davantage ionisé et dissocié). Un moteur de leur introduction dans les laboratoires de recherche en photonique a été le démarrage des études sur les guides d'ondes et cavités à cristaux photoniques, à fort facteur d'aspect. La gravure ICP de composants photoniques III-V s'est généralisée au cours des années 2000. Dans le cadre du programme 'RTB', le LPN a acquis un premier réacteur de gravure ICP en 2005. Le laboratoire n'avait alors aucune expérience de ce type de réacteur.

A cette date, la gravure ICP s'était déjà largement déployée dans la filière silicium, au sein du réseau 'RTB' pour la gravure profonde de MEMS, mais aussi au LTM à Grenoble pour la technologie CMOS. Par ailleurs cette technique était étudiée depuis les années 1990 par les laboratoires de physique des procédés plasma (à l'IMN à Nantes, au GREMI à Orléans ..), et elle avait été appliquée à la gravure de l'InP. Par exemple, le CNET-Bagneux avait étudié en collaboration avec l'IMN, la gravure de l'InP par plasma ICP en chimie méthane-hydrogène [ETR 96]. Puis au début des années 2000, des résultats pour la gravure d'hétérostructures photoniques III-V, utilisant des chimies à base de gaz chlorés, ont été publiés dans la littérature [DUP 04, HEI 05, ROM 02, ..]. **Cependant les mécanismes de gravure de l'InP par plasma ICP en chimie chlorée restaient mal connus. Quels étaient les processus physico-chimiques en jeu ? Quelle était l'origine de l'anisotropie ou de la rugosité de gravure ? Quels paramètres du plasma contrôlaient cette anisotropie ?**

J'ai voulu comprendre ces mécanismes en amont de la mise au point des procédés de gravure pour la fabrication des dispositifs. Cela m'a conduit à coupler les expériences de gravure à des techniques d'analyse de la chimie des surfaces, d'abord en collaboration avec Gilles Patriarche au LPN, puis avec d'autres laboratoires (l'IMN, et le LTM). Pour tenter de corrélérer les résultats de gravure avec les paramètres du plasma, j'ai aussi introduit des diagnostics simples, et j'ai dû me pencher sur leur domaine de validité... Je me suis rapprochée de laboratoires de physique des plasmas : l'IMN et le LTM déjà cités, mais également le LPP (Palaiseau – Polytechnique).

Mes premières études ont été menées dans le cadre d'un contrat de collaboration industrielle conclu avec la société Sentech GmbH (2007-2008). J'ai pu démarrer les collaborations avec le LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique), l'IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes) et le LPP (Laboratoire de Physique des Plasmas) en bénéficiant d'un projet 'PEPS' du CNRS (ICPSi35, 2008), qui a débouché ensuite sur un projet ANR (INCLINE, 2009-2012). En parallèle j'ai bénéficié d'un soutien du RTRA Triangle de la physique (projet PSYCHE pour l'étude de nouvelles chimies de gravure, 2009-2010).

Les résultats présentés ci-dessous n'auraient pas été obtenus sans ces nombreuses collaborations, ni sans le travail de deux post-doctorants que j'ai encadrés au LPN au cours de ces projets (Lina Gatilova et Garret Curley). Toutes les analyses STEM-EDX ont été effectuées en collaboration avec Gilles Patriarce au LPN. Enfin j'ai bénéficié de l'expérience des ingénieurs de la salle blanche avec qui j'ai collaboré sur cette thématique : plus particulièrement Stéphane Guilet de la ressource gravure, et Luc Le Gratiet et Edmond Cambрил pour la lithographie électronique.

Dans la suite de ce chapitre, je présente d'abord un bref historique de la gravure de l'InP au LPN avant l'arrivée du réacteur ICP. Je détaille ensuite les études expérimentales menées pour comprendre l'origine de l'anisotropie de gravure ICP de l'InP en chimie chlorée.

En dernière partie de chapitre, je présente les analyses de chimie de surface du fond et des flancs de gravure, en montrant plus particulièrement l'importance de la température de surface.

Auparavant, je présenterai un exemple d'étude effectuée dans le but de corréliser les résultats de gravure avec les paramètres du plasma : le cas de la chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ qui permet d'obtenir une gravure anisotrope de l'InP.

1.3.1. Petit historique

1.3.1.1. Plasma capacitif méthane-hydrogène

La gravure des matériaux III-V par plasma réactif à base de chlore remonte aux années 1980. De nombreuses études, menées avec des réacteurs plasma à couplage capacitif (CCP), ont concerné la gravure de GaAs/AlGaAs, un système de matériaux semiconducteurs alors mieux maîtrisé que InP/InGaAsP. Concernant l'InP, il avait été montré que la température de l'échantillon devait être suffisamment élevée pour rendre les produits de gravure de type InCl_x volatils. La température avait été estimée être de l'ordre de 150 °C ou davantage [DON 82], [DeM 85], [McNE 86].

Cette condition nécessaire est illustrée par la **figure 1.3-1** qui représente la pression de vapeur saturante du composé InCl en fonction de la température. Dans le cas des réacteurs CCP, la pression de travail est typiquement de plusieurs dizaines de mTorr, ce qui impose une température de l'échantillon de plus de 200 °C.

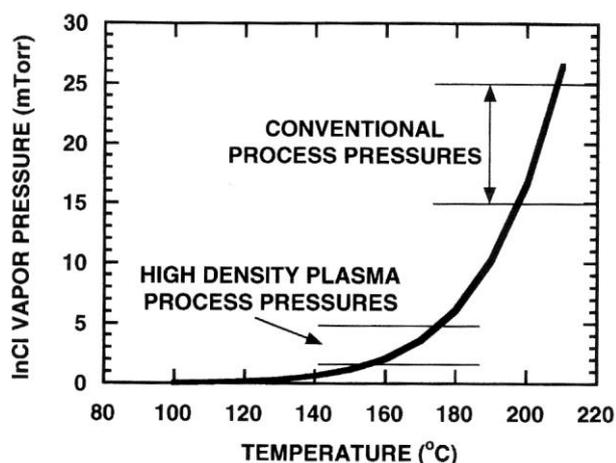
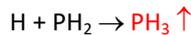
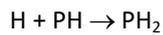
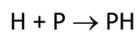
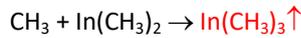
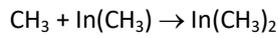
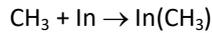
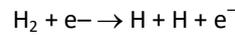
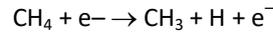
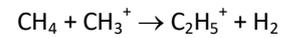
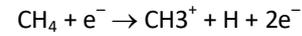
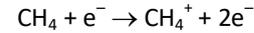


Fig. 1.3-1 : Pression de vapeur saturante pour le composé InCl en fonction de la température (repris de [PEA 00], chap. 13, p. 564, Fig. 13.10). Des pressions de vapeur (p_v) du même ordre de grandeur sont calculées pour le composé InCl_3 : $p_v \sim 0.1$ mTorr à 180°C, $p_v \sim 10$ mT à 250°C (d'après CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2004 – 85th edition).

Pour contourner cette difficulté expérimentale, une chimie de gravure compatible avec la température ambiante avait été proposée par U. Niggebrügge *et al.* (Heinrich-Hertz Institut Berlin) vers 1985 : la chimie CH₄-H₂ [NIG 85]. Le principe de gravure est le suivant :

Gravure :**Formation des radicaux réactifs :****Formation des principaux ions :**

Pendant très longtemps, la gravure CPP CH₄-H₂ a été quasiment exclusivement utilisée dans les filières de micro-fabrication des composants sur InP. Elle a fait l'objet de nombreuses études entre les années 1985 et 2000, brièvement résumées ci-dessous.

- Pour obtenir des vitesses de gravure de l'InP de l'ordre de 50 à 100 nm/min, les pressions utilisées sont typiquement de l'ordre de 50 mT ou davantage. Le matériau quaternaire InGaAsP est également gravé en plasma CCP CH₄-H₂, mais avec une vitesse de gravure réduite (typiquement le ternaire InGaAs se grave 2,5 fois moins vite que l'InP).

- La vitesse de gravure est principalement limitée par l'élimination de l'élément In, et la vitesse de gravure augmente généralement lorsque le pourcentage de méthane augmente dans le mélange, comme illustré sur la **figure I.3-2(a)**. Les études de la stoechiométrie de la surface gravée (menées notamment à l'IMN à Nantes [FEU 97a], [FEU 98]) ont montré que celle-ci est systématiquement riche en In, avec un ratio atomique P/In inférieur à 0.6 (P/In = 1 pour l'InP).

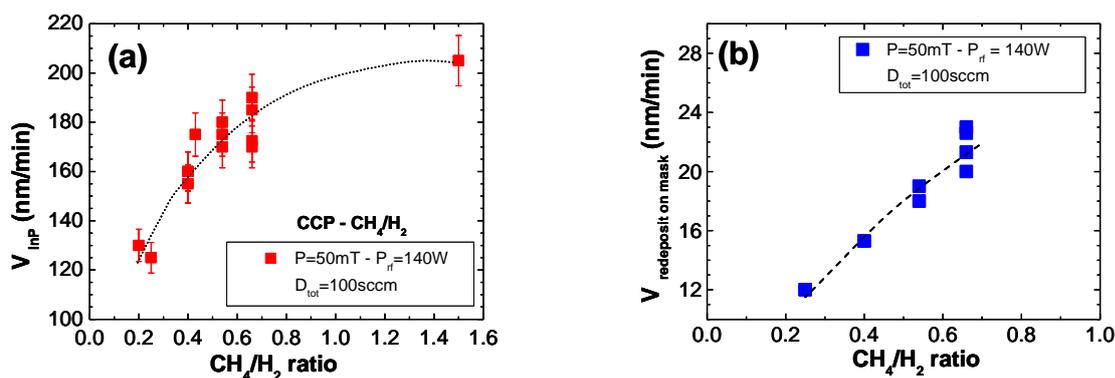


Figure I.3-2 : Vitesse de gravure de l'InP (a) et vitesse de redépôt sur le masque (b) en fonction du rapport des flux de CH₄ et H₂ dans le mélange. La pression est fixée à P=50 mT, la puissance RF P_{rf}=100W (~ -550 V dc bias), le débit total de gaz D_{tot}=100 sccm. La taille de l'échantillon est ~8x8mm², le motif gravé est un ruban isolé de 2μm de largeur, le masque est en SiN_x. La vitesse de gravure est typiquement réduite d'un facteur 2 lorsque l'échantillon est un wafer de 2 pouces de diamètre (effet de « loading »).

- Sur le fond et les flancs gravés, les radicaux CH_x sont consommés par la formation de produits de gravure avec l'élément In. En revanche sur les surfaces inertes (masque de gravure, électrode, parois du réacteur), ils conduisent à la formation de redépôts hydro-carbonés. La vitesse typique de formation du redépôt est de l'ordre de quelques nm/min, comme illustré sur la **figure I.3.2(b)**. Pour

des pourcentages de méthane importants dans la phase gazeuse (> 50% de CH₄ dans le mélange), une saturation de la vitesse de gravure de l'InP est aussi observée, avec des résultats non-reproductibles (voir figure I.3.2(a), ou [HAY 89]) : la vitesse de gravure est réduite par manque de radical hydrogène, et le redépôt carboné entre alors en compétition avec la gravure de l'InP.

- La gravure est généralement isotrope : il n'y a pas a priori de mécanismes de passivation des flancs de gravure par le carbone. Par ailleurs, le redépôt carboné s'accumulant sur le masque conduit à un profil de gravure non-vertical, par effet « d'ombrage », schématisé sur la **figure I.3-3**.

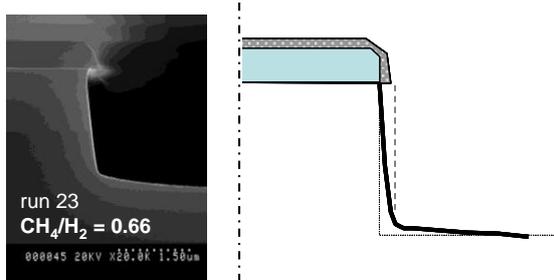


Figure I.3-3 : Profil typique de gravure d'un motif 'ridge' isolé (image SEM), et représentation schématisique de l'effet « d'ombrage » induit par le redépôt carboné sur le masque. $P=50mT$, $P_{rf}=140W$, $D_{tot}=100sccm$ avec 40% de CH₄ dans le mélange de gaz.

- Pour limiter les redépôts carbonés sur les surfaces inertes, les gaz réactifs sont dilués avec de l'Argon (CH₄-H₂-Ar), ce qui est censé limiter (par pulvérisation) la formation du redépôt. L'ajout d'azote peut aussi permettre de limiter les redépôts, et pourrait diminuer la rugosité de la surface InP gravée [CHE 02] bien que l'origine exacte de cette amélioration de rugosité *via* l'azote n'ait pas été clairement établie dans la littérature. Les expériences menées au LPN, conduisent à supposer que la formation de composés InN_x et PN_x non volatils, contribue à un meilleur équilibre de gravure des éléments In et P.

- Pour éliminer les redépôts carbonés sur le masque, la gravure CH₄-H₂ est souvent suivie d'un plasma oxygène. L'ajout d'oxygène dans le procédé de gravure, soit de manière cyclique [ADE 90], soit en très faible quantité dans le mélange CH₄-H₂ [McNa 91], avait été proposé pour éliminer la formation de polymères. Partant de ce principe, J.E. Schramm *et al.* [SCH 97] ont proposé un procédé de gravure anisotrope de l'InP en chimie CH₄-H₂. En effectuant un plasma cyclique CH₄-H₂ / O₂ alternant des étapes de gravure (CH₄-H₂) avec des étapes de « nettoyage » (O₂), les auteurs ont obtenu un profil de gravure vertical. Ils ont interprété ce résultat comme l'élimination de l'effet d'ombrage induit par le redépôt de polymères sur le masque (voir Fig. I.3-3). Il faut mentionner qu'un profil de gravure anisotrope avait déjà été obtenu avec un procédé cyclique [ADE 90], interprété aussi par l'élimination de l'effet d'ombrage. Mais très peu de détails étant fournis sur le procédé, et ce sont plutôt les résultats de J.E. Schramm *et al.* qui ont été retenus.

L'effet significatif de l'ajout d'une faible quantité d'oxygène dans le mélange CH₄-H₂ est illustré par la **figure I.3-4(a)** : environ 1% d'oxygène dans le mélange gazeux élimine quasiment la formation des redépôts carbonés sur les surfaces inertes. La proportion exacte d'oxygène dépend de la vitesse initiale de formation du redépôt, qui est influencée par d'autres facteurs, notamment le temps de résidence des espèces dans le réacteur [HAY 89]. La **figure 1.3-4(b)** montre l'effet du temps de résidence sur la vitesse de formation du redépôt : en pratique on préfère donc plutôt des conditions de fort flux pour une pression donnée (afin de réduire le temps de résidence des espèces).

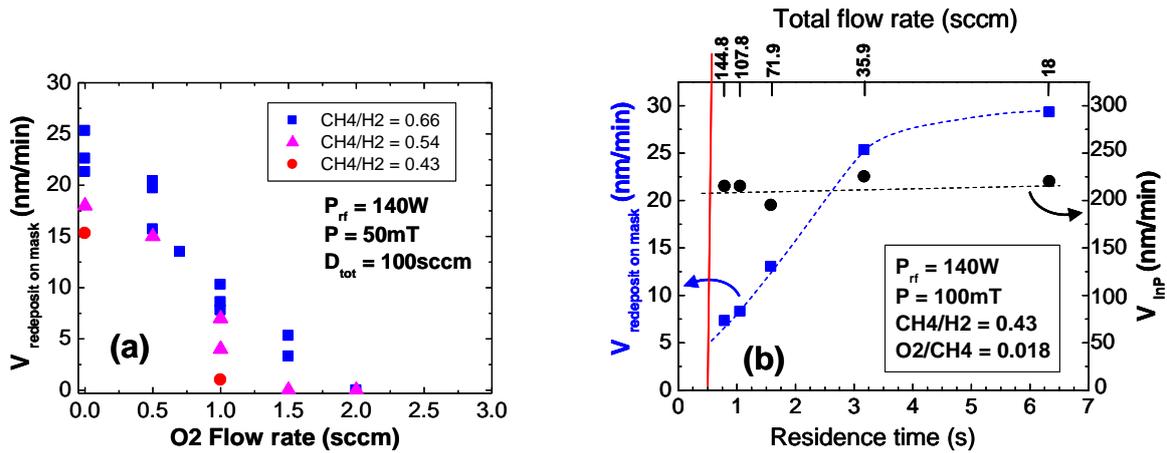


Figure I.3-4 : Vitesse de redépôt sur le masque mesurée en fonction du flux d'oxygène ajouté dans la phase gazeuse (a), et en fonction du temps de résidence pour un mélange gazeux fixé (b).

Le temps de résidence τ [s] s'exprime comme :

$$\tau = \frac{PV}{Q \times kT}$$

où P est la pression dans le réacteur, V son volume, Q est le flux d'espèces en molécules/s, T la température du gaz (~ 300 K), k est la constante de Boltzmann. Expriment le débit total de gaz D_{tot} en unité SCCM (standard cm^3 per minute), défini dans les conditions normales de température et de pression T_0 , P_0 ($P_0 = 760$ Torr et $T_0 \sim T$), on retrouve l'expression :

$$\tau[\text{min}] = \frac{P[\text{Torr}] \times V[\text{cm}^3]}{760 \times D_{\text{tot}}[\text{sccm}]}$$

- Suite à ce résultat, la gravure CCP CH₄-H₂/O₂ cyclique a été largement utilisée pour la gravure anisotrope de l'InP et de l'InGaAsP. Un faible pourcentage d'oxygène (typiquement < 1%) peut aussi être ajouté au mélange CH₄-H₂ pendant la phase de gravure, pour contribuer au mécanisme de passivation des flancs sans pour autant trop augmenter la rugosité de surface par formation d'oxydes et de micro-masquage. La **figure I-3-5** illustre ce mécanisme. Enfin, en optimisant finement les deux étapes gravure / plasma O₂, nous pouvons arriver à minimiser l'effet de « scalloping » inhérent aux gravures cycliques, comme le montre la **figure I.3-6**.

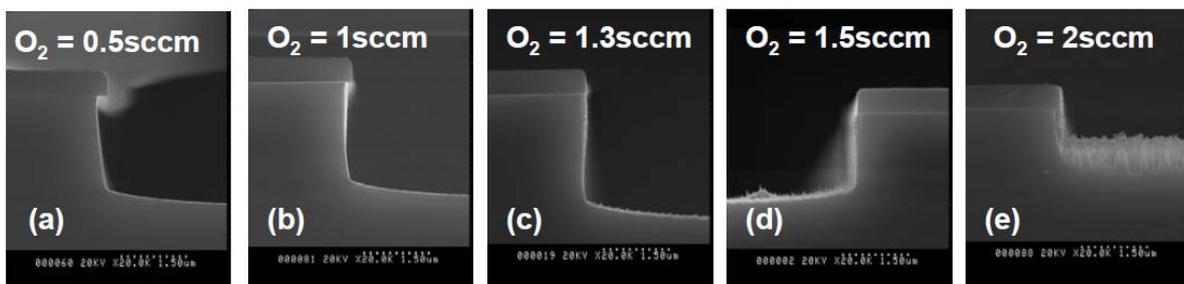


Figure I.3-5 (a-e) : Evolution du profil de gravure en fonction du flux d'oxygène ajouté dans le mélange CH₄-H₂. Les autres paramètres de gravure sont fixées $P = 50\text{mT}$, $P_{\text{rf}} = 70\text{W}$ (dc bias $\sim -550\text{V}$), $D_{\text{tot}} = 100$ sccm, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.43$.

Figure I.3-5 (f) : Le profil de gravure anisotrope ($O_2 = 1.3 \text{ sccm}$) est néanmoins obtenu au prix d'une plus grande rugosité du flanc de gravure. Ce qui conduit à utiliser un procédé cyclique $CH_4-H_2-O_2 / O_2$, avec une plus faible proportion d'oxygène dans la phase « gravure ».

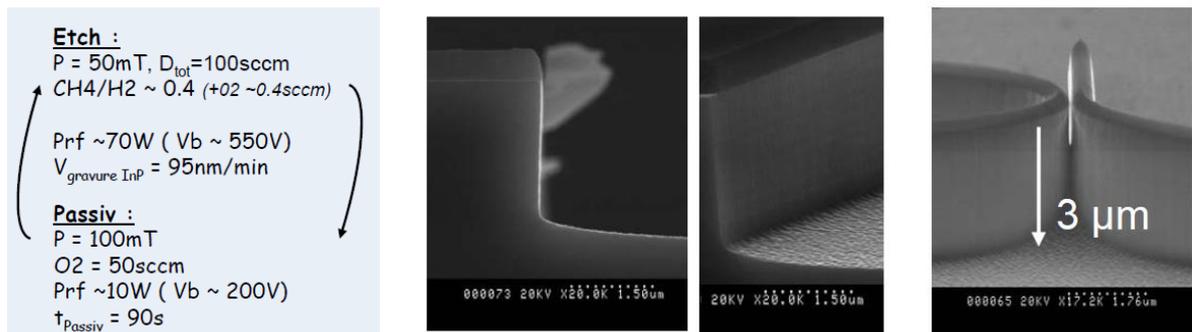
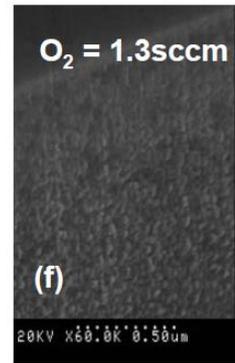


Figure I.3-6 : Profil de gravure obtenu en utilisant un procédé cyclique $CH_4-H_2-O_2 / O_2$, optimisant les durées des étapes gravure/passivation.

- Origine de la gravure anisotrope :

Avant l'achat du réacteur ICP, j'ai largement développé et utilisé ce type de procédé au LPN, pour la gravure de guides d'onde ou de miroirs de Bragg InP/InGaAsP pour les V(E)CSELs (figures I.3-2 à I.3-6).

A cette occasion j'ai pu conclure que l'anisotropie de gravure avait peu à voir avec l'élimination des polymères sur le masque de gravure et de l'effet d'ombrage induit comme indiqué dans la littérature. Il était la conséquence d'un mécanisme de passivation des surfaces : la formation d'oxyde d'indium sur les flancs de gravure bloquait la gravure latérale, comme le montre la figure I.3-7. L'observation des flancs de gravure a été effectuée par microscopie HR-STEM (*high-resolution scanning transmission electron microscopy*), couplée à de l'analyse par spectroscopie de rayons X (EDX, *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*), suivant une procédure qui sera présentée plus en détails dans le paragraphe § I.3.2.

Passivation layer (EDX) : Indium oxyde
O ~36%, Si~2%, P~2%, In~60%

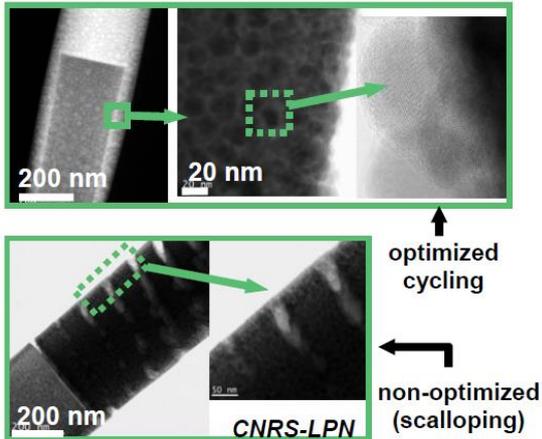


Figure 1.3-7 : Image par microscopie STEM d'un pilier sub-micronique en InP gravé par plasma CCP ; le masque utilisé est en SiNx. L'image STEM (Bright Field) en haut à gauche montre la présence d'une couche de passivation sur les flancs gravés. L'analyse de la composition atomique de cette couche par EDX en donne la composition moyenne ; il s'agit d'un oxyde d'Indium. L'effet de « scalping » est évident (image STEM en bas) dans le cas d'un mauvais équilibre des phases gravure/passivation.

Cependant, nous nous heurtons à un phénomène très limitant pour la gravure à fort facteur d'aspect : la diminution très rapide de la vitesse de gravure quand la dimension des surfaces ouvertes se réduit, un effet dénommé *aspect-ratio-dependent-etching* (ARDE). Combiné aux vitesses de gravure initiales relativement faibles (~ 50 nm/min), cela conduit à des temps de gravure rédhibitoires, comme le montre la **figure 1.3-8**. Dans un trou de diamètre ~ 200 nm, il devient quasiment impossible d'obtenir une gravure anisotrope sur une profondeur de plus de ~ 1 micron.

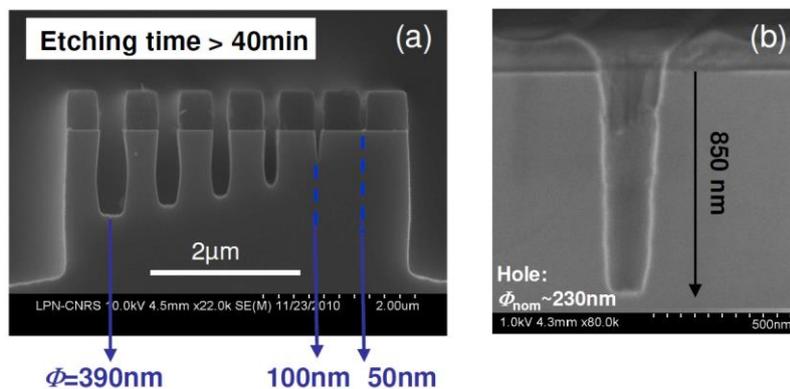
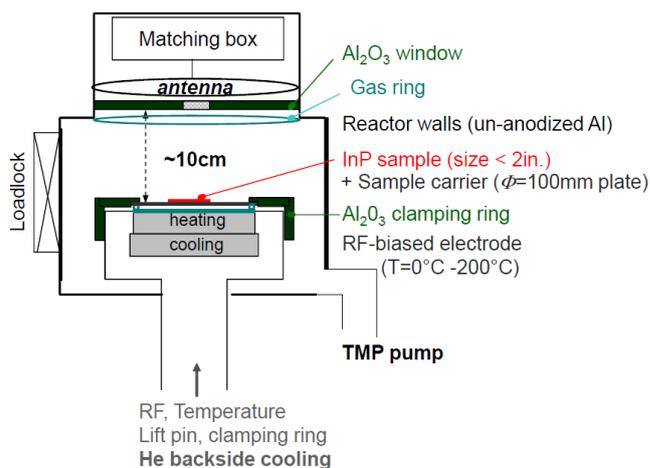


Figure 1.3-8 : (a)- vue en coupe (image SEM) de tranchées de diamètre variable illustrant l'effet d'ARDE en gravure plasma CCP ($\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2 / \text{O}_2$). (b)-saturation de la gravure dans un trou de diamètre nominal 230 nm (vue SEM en coupe à travers le trou).

1.3.1.2. Plasma haute densité basse pression à base de gaz chlorés

La difficulté d'obtenir des gravures à fort facteur d'aspect dans des ouvertures de dimensions réduites nous a conduits à nous équiper d'un réacteur de gravure ICP. La densité plus élevée du plasma permet d'utiliser des pressions de travail plus faibles qu'en gravure CCP méthane-hydrogène (< 10 mTorr), on peut donc graver l'InP avec du chlore en augmentant la température de l'échantillon de manière raisonnable (< 200 °C). Par ailleurs les chimies chlorées sont aussi adaptées à la gravure des matériaux GaAs/AlGaAs. Nous avons opté pour un réacteur ICP équipé de gaz chlorés ou apparentés, et d'une électrode chauffante. Ce réacteur (ICP SI500, Sentech GmbH) est schématisé sur la **figure 1.3-9**.



Source ICP antenne triple
« planaire »
(TPSA – Sentech)

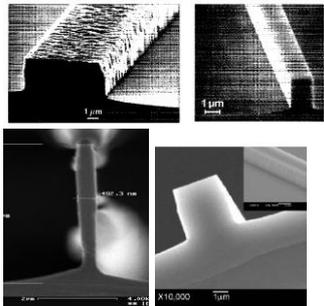
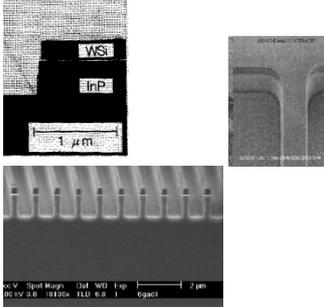
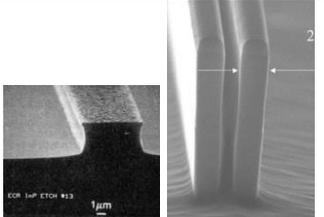
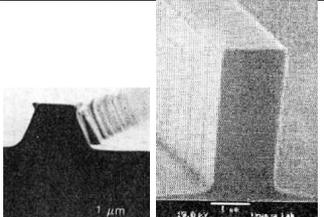
Figure I.3-9 : Représentation schématique du réacteur ICP SI500 (Sentech) acquis en 2005. Il est dimensionné pour la gravure de wafers de diamètre 100 mm. La fréquence des deux générateurs RF (source d'excitation ICP et électrode polarisée) est 13.56 MHz.

Les caractéristiques du réacteur importantes pour la suite sont les suivantes :

- La source ICP est constituée d'une antenne planaire (TPSA – Sentech). Un couplage au plasma très efficace permet d'atteindre la transition capacitif-inductif pour de faibles puissances RF source (typ. < 75 W, pour un générateur RF [0 – 1200 W]). De plus le plasma ICP peut être amorcé et stabilisé à très basse pression (typ. $P_{\min} \sim 0.1$ mT).
- Les dimensions caractéristiques de la chambre de gravure sont une hauteur de 11 cm et un diamètre de 36 cm, soit un volume du plasma de $\sim 11\,200$ cm³.
- Les parois du réacteur (chauffées de l'extérieur, mais non régulées en température), sont en aluminium non-anodisé. Elles sont donc conductrices électriquement (et à la masse) ce qui facilitera les mesures par sonde électrostatique (section I.3.4.). Leur surface en contact avec le plasma est de l'ordre de 1 200 cm².
- L'électrode est régulée en température. Le système de régulation combine une partie basse de l'électrode refroidie, à des résistances chauffantes intégrées dans la partie supérieure (en aluminium), ce qui garantit une dynamique rapide de régulation. La sonde de température est intégrée dans l'électrode à environ ~ 1 mm de sa surface.
- Le transfert thermique se fait par pression d'hélium par la face arrière d'un wafer de diamètre 100 mm (faisant office de sur-électrode ou porte-échantillon). Le « clamping » du wafer est mécanique, l'étanchéité face arrière (pression He) assurée par joint.
- L'anneau de clamping (épaisseur ~ 15 mm), ainsi que la fenêtre de couplage sont en céramique Al₂O₃.
- L'injection de gaz est annulaire sous la fenêtre de couplage. Le réacteur est équipé de 8 lignes de gaz (Cl₂, BCl₃, HBr, H₂, CH₄, N₂, Ar, He). Par la suite dans le cadre du projet PSYCHE j'ai ajouté en collaboration avec Sentech un second anneau d'injection de gaz (pour SiH₄ et SiCl₄). Nous avons également ajouté le gaz Xe sur l'anneau d'injection principal.

Les résultats procédés disponibles dans la littérature en 2005 permettaient d'identifier 3 grandes familles de chimie de gravure, avec lesquelles une gravure anisotrope de l'InP était obtenue : l'ajout de chlore dans un mélange méthane-hydrogène (Cl₂-CH₄-H₂), l'ajout d'azote dans un plasma

de chlore ($\text{Cl}_2\text{-N}_2$), et l'ajout d'hydrogène dans un plasma de chlore-argon ($\text{Cl}_2\text{-Ar-H}_2$). Les résultats obtenus avec ces chimies sont brièvement résumés dans le tableau ci-dessous.

| Chimie | Références | Résultats typiques | Commentaires |
|--------------------------------------|--|---|---|
| $\text{Cl}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2$ | [ROI 91] (CCP) [CON 92a] (ECR)* [DUP 04] (ICP) [LEE 06] (ICP) |  | Proposée et développée en ICP par Oxford Instruments - Origine de l'anisotropie ? - Température élevée en ICP (puissance ICP élevée) |
| $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ | [MIY 95] (ECR)* [LIN 04] (ICP) [HEI 05] (ICP) |  | Chimie également proposée par Trikon Technologies Ltd - faibles vitesse de gravure et sélectivité - Origine de l'anisotropie : PN_x ou InN_x ? [MIY 95] |
| $\text{Cl}_2\text{-Ar-H}_2$ | [CON 92b] (ECR)* [ROM 02] (ICP) |  | - Origine de l'anisotropie ? (équilibre des vitesses de gravure entre InP et InGaAsP ? [ROM 02]) |
| (HBr) | [PEA 92] (ECR)* [LEE 03] |  | Proposée et développée par PlasmaTherm. - Origine de l'anisotropie ? |

* ECR : Electron cyclotron resonance plasma source

Le gaz Cl_2 était généralement utilisé mais parfois remplacé par BCl_3 , ou SiCl_4 . Le gaz HBr était également susceptible de graver l'InP [PEA 92]. Des analyses de la chimie de surface gravée avec HBr avaient été menées par Vicknesh *et al.* [VIC 04], et des résultats intéressants en terme d'anisotropie avait été obtenus par D. Lishan *et al.* de PlasmaTherm [LEE 03].

Très peu d'analyses des résultats de gravure étaient disponibles. La tentative d'interprétation la plus approfondie était celle de S. L. Rommel *et al.* [ROM 02] pour la chimie chlore-argon-hydrogène. Partant du mélange $\text{Cl}_2\text{-Ar}$, les auteurs avaient obtenu une gravure lisse et anisotrope d'empilements InP/InGaAsP, pour une proportion optimale d'hydrogène dans le mélange de gaz. Ils avaient mesuré que la différence de vitesse gravure entre les matériaux InP et InGaAsP était la plus faible pour cette proportion optimale d'hydrogène. Ils avaient conclu que cette différence de vitesse de gravure minimale entre les matériaux, était à l'origine de la gravure lisse et anisotrope de l'hétérostructure.

Mais pourquoi la gravure de l'InP était-elle anisotrope ?

1.3.2. Gravure anisotrope par plasma à couplage inductif ICP

1.3.2.1. Contrôle de la température de l'échantillon

La gravure par plasma de l'InP par réaction avec les radicaux Cl (ou Br, ou I) résulte de la formation de produits de réaction PCl_x et InCl_x . Les composés InCl_x (ou InBr_x , InI_x) étant les moins volatils, leur désorption est le mécanisme limitant la gravure à basse température. La **figure 1.3-10** montre, de manière complémentaire à la figure 1.3-1, l'évolution de la pression de vapeur saturante des produits de réaction les plus volatils identifiés dans la gravure de l'InP par le chlore. Les composés PCl_x apparaissent toujours plus volatils que les chlorures d'indium dans toute la gamme de température $0\text{ °C} - 400\text{ °C}$. Dans la gamme de pression $1\text{ mT} - 10\text{ mT}$ typiquement utilisée en gravure ICP, une température d'échantillon supérieure à 150 °C apparaît nécessaire pour rendre le composé InCl volatil.

Une des premières expériences de gravure de l'InP par plasma chloré à haute température, est celle de R. H. Burton *et al.* en 1980 [BUR 80] : avec une température d'électrode fixée à 300 °C (pression de travail : 150 mT), les auteurs avaient obtenu une vitesse de gravure de $\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ en plasma CCP avec le gaz CCl_4 , et une profondeur de gravure de $\sim 70\text{ }\mu\text{m}$. La gravure restait très isotrope. Dans le prolongement de ces résultats, plusieurs études avaient estimé que la température nécessaire à la désorption des chlorures d'indium était de l'ordre de 150 °C ou davantage (dépendant aussi du flux et de l'énergie des ions, de la pression de travail, et de la chimie de gravure..) [DON 82], [DeM 85], [McNE 86].

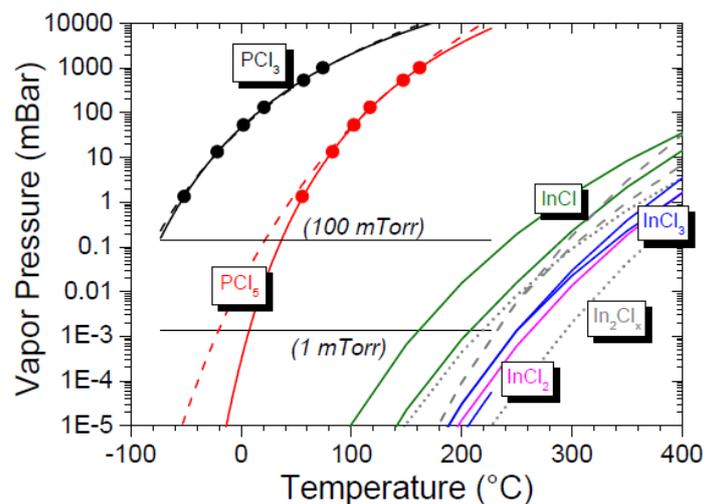


Figure 1.3-10 : Evolution de la pression de vapeur saturante des produits de réaction les plus volatils, identifiés dans la gravure de l'InP par le chlore : PCl_3 (noir), PCl_5 (rouge), InCl (vert), InCl_3 (bleu), InCl_2 (vert), et composés In_2Cl_x (gris). Le calcul de la pression de vapeur saturante se base sur les paramètres disponibles dans les bases de données CRC Handbook, NIST, et STGE. Les lois d'évolution et conditions du calcul sont détaillées dans la publication [CHA 14].

Ainsi, V. M. Donnelly *et al.* [DON 82] ont estimé expérimentalement l'énergie d'activation de la réaction de l'élément In avec le chlore, à partir de la mesure de la vitesse de gravure de l'InP en fonction de la température de l'échantillon, dans le cas d'un plasma CCP basse fréquence (250 kHz). L'échantillon d'InP était simplement posé sur l'électrode, et les auteurs ont supposé que la

température de l'échantillon était celle de l'électrode. Ils ont déduit une énergie d'activation de ~ 35 kcal/mol (1.5 eV), une valeur proche de la chaleur latente de vaporisation du composé InCl_3 . Ils ont conclu que la désorption de InCl_3 était l'étape limitante de la gravure, et leurs analyses de surface par spectroscopie Auger montraient que la surface était riche en élément In et composé InCl_3 .

La mesure exacte de la température de l'échantillon pendant la gravure, T_s , est le point très délicat de ces expériences. En effet T_s dépend directement du flux de chaleur induit par le plasma, et du transfert thermique entre l'échantillon et l'électrode. Or le chauffage de l'échantillon induit par le plasma ne peut pas être négligé dans le cas de la gravure ICP où le flux d'ions bombardant la surface est typiquement 100 fois plus élevé qu'en gravure CCP. Par ailleurs dans nos conditions de gravure, l'échantillon III-V de petite taille (≤ 2 pouces) est collé avec de la graisse, ou bien simplement posé sur un wafer de plus large diamètre, et le transfert thermique entre l'échantillon et le wafer est mal connu sous vide.

En utilisant la thermométrie *in-situ* par fibre optique,²³ S. Thomas *et al.* [THO 96] avaient montré que la température d'un échantillon d'InP placé sur un wafer de silicium (wafer régulé par pression d'He en face arrière) et soumis à un plasma de chlore (source plasma ECR), pouvait atteindre plus de 150 °C après quelques minutes, la température de l'électrode étant fixée à 20 °C.

En utilisant une autre méthode, E.W. Sabin [SAB 98] a également calibré de manière précise la température d'un échantillon d'InP fixé par de la graisse sur un wafer de saphir (wafer régulé par pression d'He en face arrière), et soumis à un plasma de chlore (source plasma ECR). Il a observé que la température de l'échantillon soumis au plasma pouvait dépasser de plus de 50 °C la température de l'électrode. Il a mesuré l'évolution de la vitesse de gravure de l'InP en fonction de la température de l'échantillon dans la gamme de température [100 °C – 170 °C], et il en a déduit une énergie d'activation de ~ 0.45 eV. Il a relié cette énergie d'activation à la chaleur latente de vaporisation du composé InCl .²⁴

Ces expériences antérieures montrent que la température de surface d'un échantillon d'InP soumis au plasma de gravure ICP, sera différente de la température de l'électrode. Nous avons donc cherché à estimer la température d'un échantillon d'InP pendant sa gravure, de la manière suivante : Des capteurs chimiques thermo-sensibles²⁵ de taille ~ 2 mm x 3 mm sont collés à la surface de l'échantillon d'InP par un film kapton adhésif double-face (d'épaisseur $\delta = 15$ μm). Ils sont également recouverts d'un second film kapton pour les protéger du plasma réactif. Lors de la sortie de l'échantillon InP du réacteur, le capteur renseigne sur la température maximale atteinte pendant la gravure, avec une précision de ± 7.5 °C. Plusieurs capteurs sont utilisés pour couvrir la gamme de température [100 °C – 350 °C]. Les mesures sont effectuées pour des échantillons InP simplement posés sur le wafer 100 mm en silicium que nous utilisons comme porte-échantillon, et pour des échantillons collés avec de la graisse sur le wafer.

²³ L'extrémité d'une fibre contenant un capteur optique de température est mise en contact solide avec la surface dont on souhaite mesurer la température (on suppose que la température de l'extrémité de la fibre est celle de la surface sondée). Un tel système de mesure a été commercialisé par Lumasense Technologies LumaSense (anciennement Luxtron) et utilise un capteur fluorescent, ou en GaAs, en extrémité de fibre. <http://www.lumasenseinc.com>. KLA-Tencor (anciennement SensArray) propose des wafers de calibration dans lesquels sont directement intégrés des capteurs RTD, ou des capteurs fluorescents sur fibre optique. <http://www.kla-tencor.com/chip-insituprocess.html>

²⁴ L'évolution de la vitesse de gravure en fonction de la température de l'échantillon est aussi donnée pour des températures supérieures à 170 °C dans l'article de E. W. Sabin. On peut observer qu'un second régime de gravure apparaît pour une température d'échantillon > 170 °C, dans lequel la vitesse de gravure dépend très faiblement de la température. C'est en général dans ce régime que sont démontrés les procédés de gravure lisse et anisotrope de l'InP. Comme on le montrera dans la suite : la gravure n'est plus limitée par la désorption de l'élément In dans ce régime.

²⁵ Nous avons utilisé des capteurs thermosensibles Thermax sous forme de patch ou de poudre, revendus par TH-industrie. <http://www.th-industrie.com>

En considérant la valeur de la diffusivité thermique D_{th} d'un film Kapton ($0.25 \text{ mm}^2/\text{s} - 0.21 \text{ mm}^2/\text{s}$) dans la gamme de température $25 \text{ }^\circ\text{C} - 200 \text{ }^\circ\text{C}$), l'échelle de temps caractéristique de la diffusion de la chaleur dans le film est $\tau \propto \delta^2/D_{th}$, soit moins de $100 \text{ } \mu\text{s}$. Or les échelles de temps caractéristiques de transfert thermique entre l'électrode et l'échantillon d'InP sont de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes à quelques minutes comme on va le voir par la suite. En régime permanent, la variation de température ΔT dans le film kapton est liée à la densité du flux de chaleur j_Q et à la conductivité thermique du kapton κ_{th} : $\Delta T = j_Q \times \delta / \kappa_{th}$. En considérant $j_Q < 4 \text{ W/cm}^2$ ²⁶ et avec $\kappa_{th} \sim 0.2 \text{ W/(m.K)}$, il vient $\Delta T < 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette différence de température n'est pas négligeable. Néanmoins compte-tenu de la résolution de mesure des capteurs thermo-chimiques, nous avons considéré que la température du capteur était proche de la température de l'échantillon d'InP sur lequel il est collé.

Un exemple de mesures est donné dans la **figure I.3-11(a)–(b)** pour un plasma de gravure Cl_2/Ar . La température de l'électrode est fixée à $175 \text{ }^\circ\text{C}$. L'évolution avec le temps de la température mesurée par capteur diffère suivant que l'échantillon est collé (fig. I.3-11(a)) ou simplement posé (fig. I.3-11(b)) sur le wafer. Une température stationnaire de l'échantillon est atteinte après $\sim 30 \text{ s}$ dans le cas (a), alors qu'il faut attendre $\sim 3 \text{ min}$ dans le cas (b). Ce résultat est cohérent avec un transfert thermique plus mauvais pour l'échantillon simplement posé sur l'électrode sous vide. Dans le cas (b), la température de l'échantillon d'InP dépasse $200 \text{ }^\circ\text{C}$ après 30 s , et peut atteindre une température stationnaire de plus de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Soit une différence de température de plus de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ avec l'électrode. Ces mesures seront exploitées plus en détail au paragraphe § 1.3.3. pour étudier la chimie de la surface InP gravée.

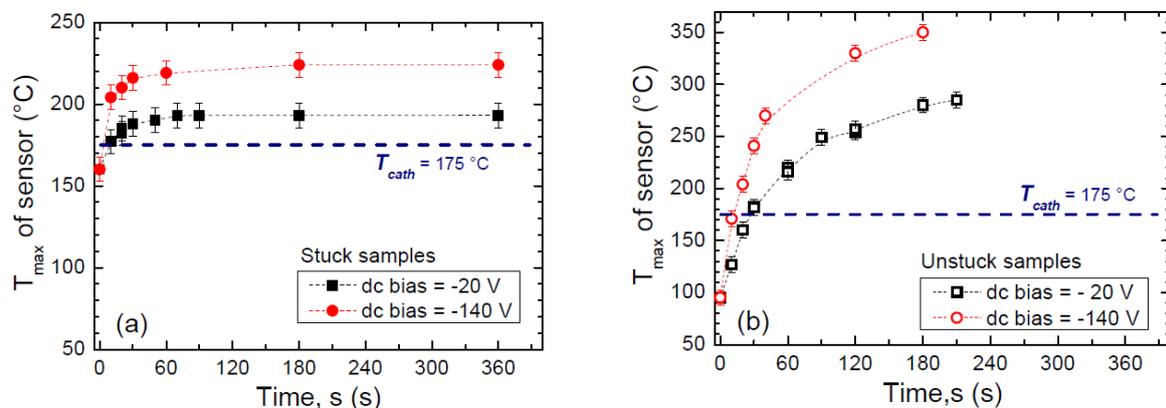


Figure I.3-11 : Température mesurée par le capteur collé sur l'échantillon InP en fonction du temps de gravure, en plasma Cl_2/Ar dans le réacteur Si500, pour un échantillon collé à la graisse sur un wafer 100mm en silicium (a), ou bien simplement posé sur le wafer (b). La température de l'électrode est fixée à $175 \text{ }^\circ\text{C}$. La tension d'autopolarisation de l'électrode (dc bias) est de -20 V , ou -140 V . Les autres conditions de gravure sont : puissance ICP de 800 W , pression de 4 mTorr , flux de $\text{Cl}_2/\text{Ar} = 17.5 / 70 \text{ sccm}$. La gravure est démarrée 10 min après que l'électrode ait atteint sa température nominale ($175 \text{ }^\circ\text{C}$). Les barres d'erreurs représentent la résolution de mesure $\Delta T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$. Voir [CHA 14].

En conclusion, l'échauffement induit par le plasma pour un échantillon InP « isolé » du wafer sur lequel il est posé, est très important. La température atteinte en régime permanent augmentera avec la puissance source ICP, et avec la tension d'auto-polarisation (dc bias) de l'électrode. Pour des valeurs de puissance ICP source de plus de 500 W et des tensions

²⁶ Si l'on suppose que toute la puissance RF fournie est convertie en chaleur à la surface du wafer, et en considérant une puissance maximum de $\sim 1 \text{ 200 W}$.

d'autopolarisation de l'ordre de -100 V, nous avons observé que la température de l'échantillon peut atteindre plus de 200 °C, même si la température de l'électrode est fixée à 100 °C.

Ce résultat explique pourquoi certains auteurs ont affirmé avoir gravé de l'InP en plasma ICP chloré « à la température ambiante » (par exemple [SUN 03] en chimie $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$). En réalité c'est inexact, la température de leurs échantillons était bien supérieure.

Finalement on peut essayer d'estimer la résistance thermique de l'interface échantillon/wafer sous vide, pour le cas d'un wafer en silicium. Pour un échantillon collé avec de la graisse, les résultats de la figure I.3-11(a) sont assez bien reproduits avec les paramètres du tableau ci-dessous : une différence de température entre l'échantillon et l'électrode de l'ordre de 20°C à 50°C est calculée en régime permanent. Sur cette base, pour arriver à reproduire les résultats de la figure I.3-11(b), il faut introduire une résistance thermique équivalente r_{th} de l'interface InP/wafer sous vide sans collage, au moins 20 fois plus élevée que celle de la couche de graisse : une variation de température de 100°C à 150°C entre l'échantillon et l'électrode en régime permanent, est calculée pour $r_{th} = 20 \text{ K/W/cm}^2$.

| Material | Thermal conductivity (W/(K.m)) T=300 K | Thermal conductivity (W/(K.m)) T=600 K | Thickness (mm) | Equivalent 1D thermal resistance r_{th} (K/W/cm ²) T=300 K |
|------------------------|--|--|----------------|--|
| Aluminium | 230 | | 1 | 0.044 |
| He ²⁷ | 0.17 | 0.24 | 0.1 | 5.8 |
| Si | 150 | 80 | 0.54 | 0.036 |
| silicone vacuum grease | 0.2 | -- | ~0.020 | ~1.0 |
| void (InP/wafer) | ? | -- | ? | ~20 (estimated) |
| InP | 70 | 30 | 0.35 | 0.043 |
| Kapton film | 0.12 – 0.4 | -- | 0.015 | 0.75 ($\kappa=0.2 \text{ W/(K.m)}$) |
| Quartz | 1.3 | 1.7 | 0.50 | 3.85 |
| Sapphire | 40 | 20 | 0.50 | 0.13 |

I.3.2.2. Effet de la nature du porte-échantillon

La taille de nos échantillons III-V est généralement comprise entre 0.25 cm² et 5 cm², et toujours inférieure à celle d'un substrat deux pouces (20 cm²). L'échantillon est posé sur un wafer de diamètre 100 mm faisant office de porte-échantillon et la surface du wafer est soumise comme celle de l'échantillon III-V au plasma de gravure et à la tension d'autopolarisation (dc bias). La nature du wafer utilisé a donc une influence sur le résultat de gravure.

La **figure I.3-12(a)-(d)** illustre cet effet pour un wafer de silicium et un wafer d'aluminium. Une surface plus rugueuse est toujours obtenue avec le wafer en aluminium, en particulier dans le cas de l'échantillon InP collé, ce qui ne s'explique pas par une différence significative de température de l'échantillon. En effet les conductivités thermiques et les diffusivités thermiques du silicium et de

²⁷ La conductivité thermique κ de l'hélium est calculée suivant la loi des gaz parfaits et dans l'hypothèse où les dimensions caractéristiques du volume du gaz sont grandes devant le libre parcours moyen. La conductivité du gaz ne dépend alors pas de la pression ; cette hypothèse est vérifiée dans notre cas où le gap d'hélium fait 100 μm , la température du gaz est de l'ordre de 200°C et la pression d'He est fixée entre 800 Pa et 1000 Pa (on calcule $P > 330 \text{ Pa}$ pour vérifier l'hypothèse). Un rayon de collision de $1.07 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ est utilisé pour l'He [CRC] dans le calcul de κ .

l'aluminium sont similaires ($\kappa = 150 \text{ W/(K.m)}$ et 230 W/(K.m) , et $D_{th} = 0.91$ et $0.95 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 300 K pour le silicium et l'aluminium, respectivement). De plus l'épaisseur des deux wafers utilisés est identique ($500 \mu\text{m}$). La température de l'échantillon doit être similaire, au moins quand il est collé à la graisse.²⁸ Nous pouvons donc supposer que les espèces dans la phase gazeuse résultant de la gravure du wafer en silicium contribuent à une gravure plus lisse de l'InP. Cette hypothèse est cohérente avec les conclusions de A. Matsutani *et al.* [MAT 01] tirées d'expériences similaires de gravure de l'InP en plasma Cl_2 pur. E. Zhirnov *et al.* [ZHI 04] ont aussi observé que la gravure d'échantillons AlGaN/GaN en plasma ICP Cl_2/Ar était plus lisse en utilisant un wafer c-Si, ce qu'ils ont imputé à la présence d'ions SiCl_x^+ .

Dans la suite de nos expériences, nous avons donc utilisé un wafer 100 mm en silicium.

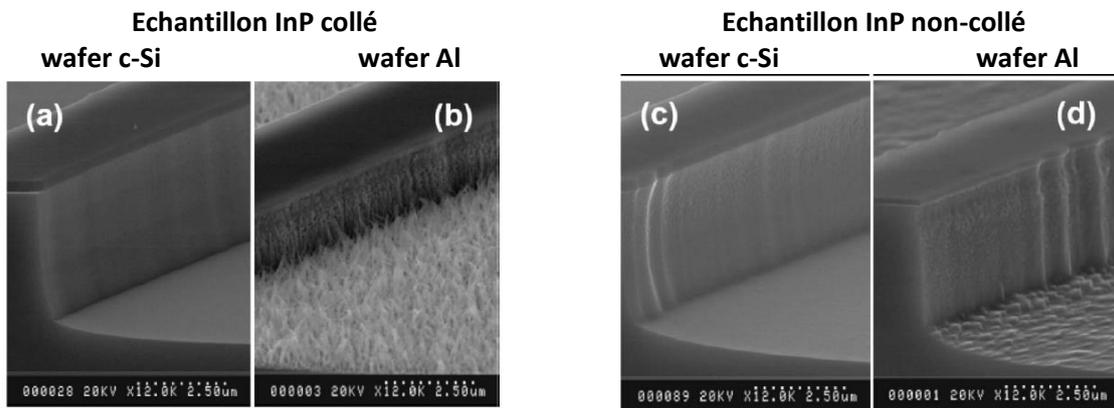


Figure 1.3-12 : Profil de gravure (image SEM) obtenu pour un échantillon d'InP collé sur le wafer dans le cas d'un wafer en silicium (a) et en aluminium (b), et pour un échantillon d'InP non-collé sur le wafer dans le cas d'un wafer en silicium (c) et en aluminium (d). Les autres paramètres de gravure sont fixés : température de l'électrode $T_{cath}=190^\circ\text{C}$, pression de 1 mT , puissance ICP de 500 W , dc bias de -145 V , chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ avec $\text{Cl}_2/\text{H}_2=10/4 \text{ sccm}$, durée de gravure $t=5 \text{ min}$. Voir [GUI 06].

1.3.2.3. Passivation des flancs de gravure en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$

Partant des résultats publiés par S. J. Rommel *et al.* [ROM 02] en chimie $\text{Cl}_2\text{-Ar-H}_2$, je me suis intéressée à la chimie de gravure $\text{Cl}_2\text{-H}_2$. Elle évitait l'utilisation du méthane et les effets secondaires potentiels dus aux redépôts carbonés. Avec le réacteur ICP *SI500*, la dilution avec de l'argon n'apparaissait pas nécessaire, puisqu'il n'y a pas de difficulté à amorcer le plasma à des pressions de travail inférieures à 1 mT .

Dans les expériences suivantes, des échantillons en InP (100) dopé n sont utilisés, de dimension $\sim 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, avec un motif de gravure de type ruban isolé (« ridge ») de largeur $\sim 1 \mu\text{m}$. Le masque de gravure en nitrure de silicium (SiN_x) est défini par gravure CCP anisotrope en chimie SF_6/CHF_3 , à partir d'un motif en résine ou en chrome défini par lithographie optique. Le motif utilisé pour l'analyse des flancs gravés est défini par lithographie électronique.

Des tests systématiques, non détaillés ici, nous ont conduits à fixer les paramètres de gravure dans la fenêtre suivante :

²⁸ Dans le cas de l'échantillon InP non collé, la comparaison de la température d'échantillon est plus difficile : la résistance thermique équivalente de l'interface c-Si/InP ou Al/InP sous vide, dépend certainement de l'état de surface du wafer qui est différent pour le wafer aluminium et le wafer c-Si.

- Température d'électrode T_{cath} entre 150 °C et 195 °C. Dans le cas d'échantillons InP non collés, la valeur de T_{cath} dans cet intervalle ne modifie pas les résultats de gravure.
- Puissance ICP source $P_{\text{ICP}} > 600$ W (la transition plasma capacitif-inductif intervient pour une puissance ICP de l'ordre de 70 W dans le réacteur *SI500*. Au-dessus de 100 W, nous avons mesuré que la densité ionique et électronique du plasma augmente de manière proportionnelle à P_{ICP} , jusqu'à $P_{\text{ICP}} = 1\,200$ W).
- Puissance RF sur l'électrode : elle est réglée pour maintenir une tension d'autopolarisation (dc bias) V_{bias} entre -100 V et -140 V. Une valeur plus faible de $|V_{\text{bias}}|$ conduit à une gravure rugueuse et une diminution de la vitesse de gravure dans le cas d'échantillons non-collés. Ceci est imputable à une baisse de la température de surface. Une valeur de $|V_{\text{bias}}|$ supérieure à 150 V, ne permet pas d'augmenter la vitesse de gravure, et diminue la sélectivité de gravure entre le masque et l'InP.
- Pression de travail P entre 0.5 mT et 1.5 mT. Au-delà de 2 mT la vitesse de gravure devient trop élevée pour nos applications photoniques : plus de 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour $P = 5$ mT en chimie Cl_2/H_2 .
- Flux total de gaz Φ_{tot} fixé, de l'ordre 20 sccm - 30 sccm (soit le débit maximum permis par le système de pompage pour maintenir une pression de 0.5 mT).

La **figure I.3-13(a)** montre l'évolution typique de la vitesse de gravure de l'InP avec la puissance ICP. Des échantillons InP collés sur le wafer Si et non collés sont utilisés dans l'expérience. Pour les échantillons collés la vitesse de gravure V_{InP} varie modérément avec P_{ICP} (+30 % entre 10 W et 800 W). Au contraire pour des échantillons non-collés, V_{InP} est quasiment nulle pour $P_{\text{ICP}} < 100$ W, puis augmente très rapidement autour de $P_{\text{ICP}} = 100$ W. V_{InP} peut devenir plus importante pour les échantillons non-collés que pour les échantillons collés pour $P_{\text{ICP}} > 500$ W. Ceci s'explique par la différence de comportement thermique entre les échantillons collés et non collés, déjà présentée au paragraphe I.3.2.1. La **figure I.3.13(b)** met en évidence que l'échauffement induit par le plasma devient important au moment où l'on dépasse la transition capacitif-inductif qui se situe vers $P_{\text{ICP}} = 50 - 100$ W.

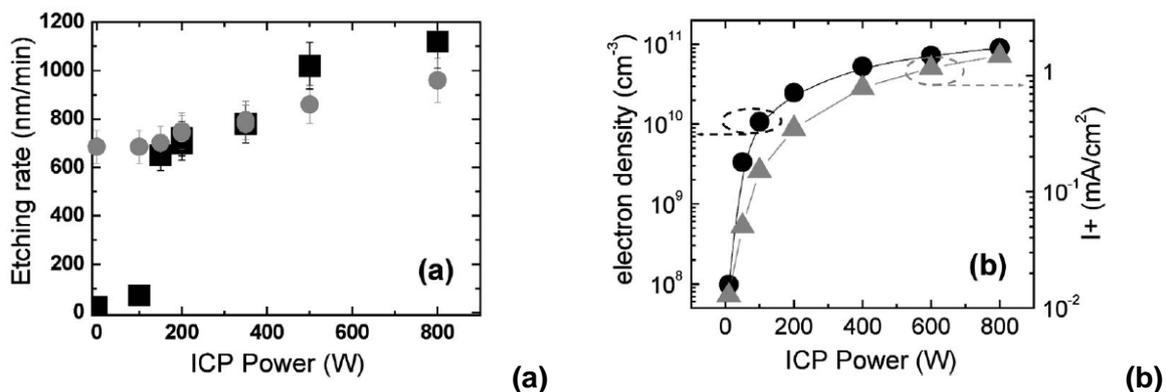


Figure I.3-13 : (a) Vitesse de gravure de l'InP mesurée en fonction de la puissance ICP pour des échantillons InP collés sur le wafer Si (ronds gris) ou posés non collés sur le wafer (carrés noirs). (b) Densité électronique mesurée par sonde de Langmuir et flux d'ions positifs mesuré aux parois du réacteur par sonde plane RF, dans les mêmes conditions. Les paramètres de gravure sont : $P=1$ mT, $V_{\text{bias}} = -140\text{V}$, chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ avec $\Phi_{\text{tot}}=14$ sccm et $\text{Cl}_2/\text{H}_2 = 10/4$ sccm, $T_{\text{cath}} = 190$ °C, wafer 100mm en silicium. Les sondes seront présentées au paragraphe I.3.4.

Dans la suite nous nous sommes intéressés aux échantillons InP non collés, qui ne nécessitent pas d'enduire la face arrière de graisse puis de la retirer, étapes délicates pour des échantillons de grande surface.

La **figure I.3-14** donne l'évolution de la vitesse de gravure de l'InP en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange de gaz (%H₂), les autres paramètres de gravure étant fixés. L'évolution du flux d'ions positifs est également rapportée sur la figure. Partant d'un plasma de Cl₂ pur, la vitesse de gravure diminue significativement dès que de l'hydrogène est ajouté dans le mélange, elle atteint ensuite un plateau (%H₂ ~ 35%-55%), puis décroît à nouveau pour une proportion élevée d'hydrogène (%H₂ > 60 %). Les profils de gravure observés dans ces 3 régimes sont montrés dans la **figure I.3-15**. Un profil lisse et anisotrope est obtenu dans la région intermédiaire, pour une proportion d'hydrogène optimisée autour de %H₂ ~ 45%. En plasma Cl₂ pur ou Cl₂-H₂ avec faible proportion d'hydrogène, les profils présentent une sous-gravure latérale, même à basse pression (P ~ 0.5 mT). Pour des proportions d'hydrogène plus élevées la gravure est trop rugueuse, et redevient isotrope.

Les paramètres de gravure étant fixés dans la fenêtre anisotrope (P_{ICP} = 800 W, V_{bias} = -140 V, P=0.5 mT, chimie Cl₂-H₂ avec Φ_{tot} = 28 sccm et Cl₂/H₂ = 18/10 sccm, échantillons non-collés sur le wafer en silicium), nous avons fait varier la température de l'électrode : la même vitesse de gravure et le même profil de gravure sont obtenus pour T_{cath} variant dans la gamme 100°C – 200°C (ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon collé). Nous pouvons conclure que le mécanisme de gravure lisse et anisotrope dépend peu de la température de l'électrode, une fois que l'échantillon a dépassé une température critique.

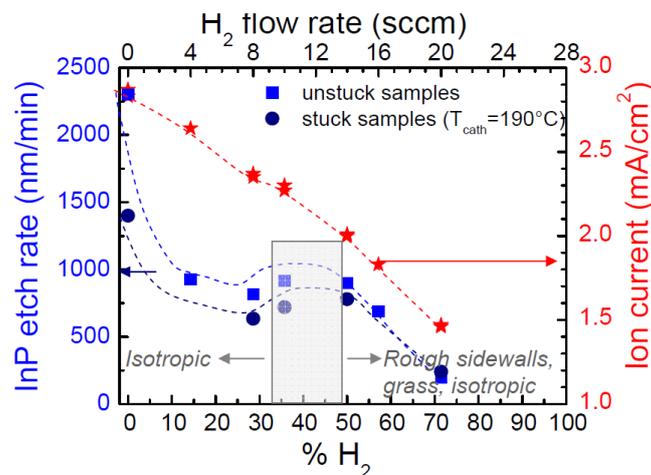


Figure I.3-14 : Evolution de la vitesse de gravure en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange %H₂ = [H₂]/([Cl₂]+[H₂]) = [H₂]/Φ_{tot}, pour des échantillons InP collés ou non-collés sur le wafer en silicium. L'évolution du flux d'ions positifs mesuré aux parois du réacteur par sonde plane RF est donnée sur l'axe de droite. Le rectangle gris matérialise la fenêtre de gravure anisotrope. Les autres paramètres de gravure sont fixés : P_{ICP} = 800 W, V_{bias} = -140 V, P=0.5 mT, chimie Cl₂-H₂ avec Φ_{tot} = 28 sccm, T_{cath} = 190 °C, wafer 100mm en silicium. Voir [GUI 06].

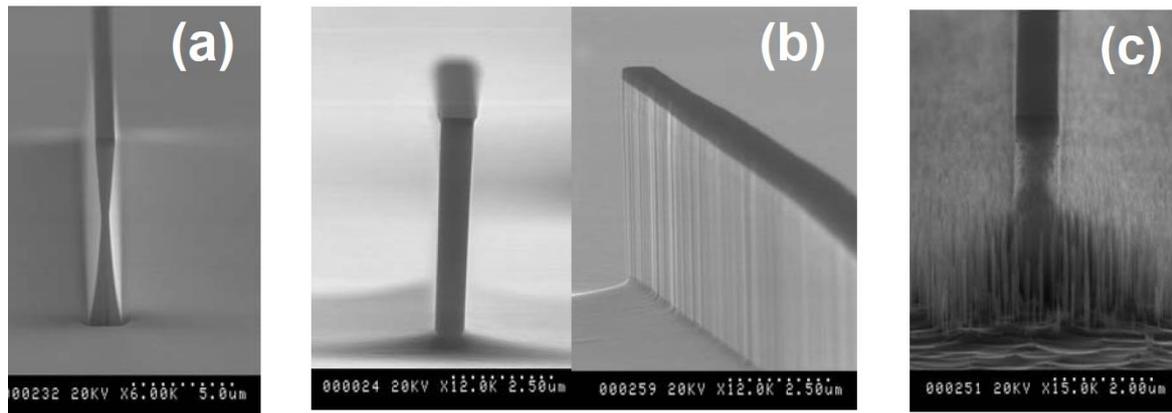


Figure I.3-15 : Profils de gravure obtenus pour des échantillons non collés, dans les 3 régimes identifiés sur la figure 1.3-14. (a) : %H₂ = 0 % ; (b) : %H₂ ~ 35 % ; (c) %H₂ = 60 %. Les autres paramètres de gravure sont identiques à ceux de la figure 1.3-14. Voir [GUI 06].

Ce comportement ne peut pas être reproduit en plasma Cl₂-Ar (les autres paramètres du plasma étant inchangés) comme le montrent les **figures I.3-16 et I.3-17**. Le profil du ruban est toujours sous-gravé. Nous concluons que l'hydrogène joue un rôle dans le mécanisme de passivation des flancs de gravure.

Par ailleurs la gravure lisse et anisotrope n'est pas maintenue si le wafer 100 mm en silicium sur lequel sont posés les échantillons InP est remplacé par un wafer d'une autre nature : aluminium, quartz, ou alumine (**Figure I.3-18**). Nous en concluons que le silicium intervient dans le mécanisme de passivation des flancs de gravure de l'InP. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'expérience suivante : partant d'un wafer 100 mm en aluminium qui conduit à une gravure isotrope, on ajoute avec l'échantillon d'InP quelques morceaux de substrat silicium : la gravure de l'InP devient lisse et anisotrope.

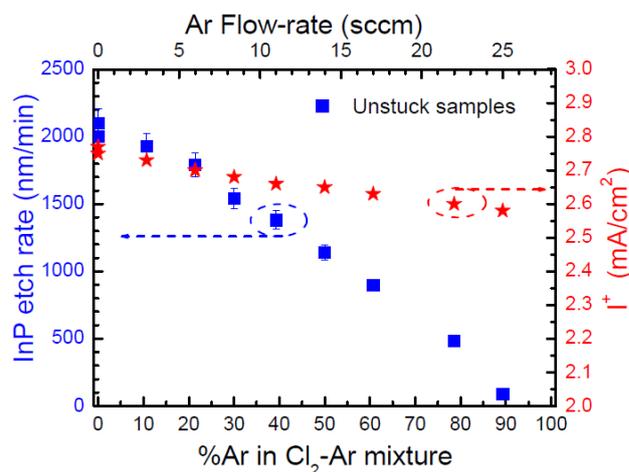


Figure I.3-16 : Evolution de la vitesse de gravure en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange pour des échantillons InP non collés sur le wafer. L'évolution du flux d'ions positifs mesuré aux parois est donnée sur l'axe de droite. Les autres paramètres de gravure sont fixés : $P_{ICP} = 800$ W, $V_{bias} = -140$ V, $P = 0.5$ mT, chimie Cl₂-Ar avec $\Phi_{tot} = 28$ sccm, $T_{cath} = 150$ °C, wafer 100mm en silicium.

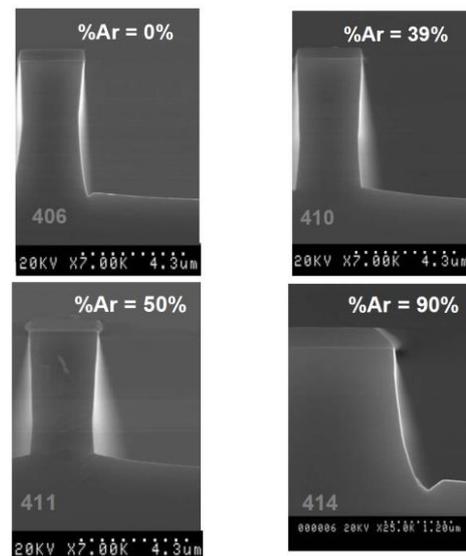


Figure I.3-17 : Evolution du profil de gravure (motifs type « rubans » isolés) pour différentes proportions d'argon dans le mélange. Les conditions de gravure sont celles de la figure 1.3-16. Un profil de gravure vertical n'est jamais obtenu dans l'intervalle %Ar = 0% - 90%.

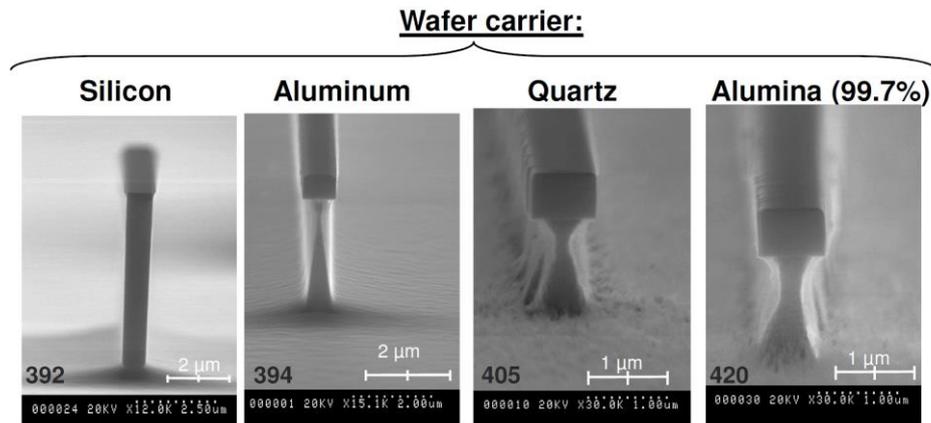


Figure 1.3-18 : Profils de gravure obtenus pour des motifs « rubans » isolés avec le procédé de gravure anisotrope, et avec différents wafers 100 mm : c-Si, aluminium, quartz, et céramique Al_2O_3 . Les paramètres de gravure sont : $P_{\text{ICP}} = 800 \text{ W}$, $V_{\text{bias}} = -140 \text{ V}$, $P = 0.5 \text{ mT}$, chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ avec $\Phi_{\text{tot}} = 28 \text{ sccm}$ et $\text{Cl}_2/\text{H}_2 = 18/10 \text{ sccm}$. Les échantillons sont non collés sur le wafer et $T_{\text{cath}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$. La largeur nominale du ruban gravé est $0.85 \text{ } \mu\text{m}$. Voir [BOU 08a].

Une gravure lisse et anisotrope est obtenue pour des motifs en InP massif, mais aussi pour des hétérostructures InP/InGaAsP, InP/InGaAs ou InP/InGaAlAs [GUI 06]. Pourtant les vitesses de gravure des matériaux InP, InGaAs ou InGaAlAs restent différentes (InGaAs se grave environ deux fois moins vite que InP). L'interprétation de S.J. Rommel *et al.* [ROM 02] pour expliquer la gravure lisse et anisotrope d'hétérostructures (équilibre des vitesses de gravure) ne s'adapte donc pas à notre cas. En revanche si l'on compare nos résultats avec ceux de S.J. Rommel *et al.* en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$, on constate que leur fenêtre de gravure anisotrope correspond à une proportion relative d'hydrogène $\% \text{H}_2 = [\text{H}_2]/([\text{Cl}_2]+[\text{H}_2])$ variant entre 33 % et 50 %. Ce qui est très proche de nos conditions. Nous avons étudié l'effet de l'ajout d'argon dans le mélange $\text{Cl}_2\text{-H}_2$, la conclusion tirée est que l'argon joue un rôle de dilution, mais ne modifie pas le mécanisme de passivation des flancs de motifs rubans « isolés », et que la fenêtre de gravure anisotrope reste déterminée par la proportion d'hydrogène par rapport au chlore dans le mélange de gaz [GAT 09].

Le wafer utilisé par S.J. Rommel *et al.* [ROM 02] pour poser les échantillons d'InP n'était pas précisé dans leur article. Nous pouvons suspecter qu'il s'agissait d'un wafer en silicium ...

Afin d'identifier le mécanisme de passivation des flancs de gravure en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$, nous avons procédé de la manière suivante [BOU 08a] :

- Des motifs de type piliers submicroniques de diamètre d variable entre $1 \text{ } \mu\text{m}$ et $0.1 \text{ } \mu\text{m}$ sont définis dans le masque en SiNx , sur un échantillon en InP.
- L'échantillon InP est ensuite gravé par plasma ICP, le temps de gravure étant adapté pour obtenir une profondeur de gravure h de l'ordre de $3 \text{ } \mu\text{m}$.
- L'échantillon est observé au microscope électronique à balayage (SEM) pour vérifier le profil de gravure, la profondeur de gravure ($h \sim 3 \text{ } \mu\text{m}$) et le rapport d'aspect (h/d) maximum.
- Les motifs micropiliers sont ensuite directement « grattés » (avec une lame de rasoir) et dispersés sur la membrane en carbone d'une grille TEM. L'observation STEM nous permet d'identifier si une couche de passivation de nature différente de l'InP est formée sur les flancs des micropiliers gravés. Enfin une analyse EDX utilisant comme source d'excitation le faisceau électronique du TEM, nous permet d'analyser de manière *ex-situ* la composition atomique de la couche de passivation, avec une résolution spatiale de l'ordre de 2-3 nm.

Les résultats d'analyse obtenus pour les échantillons en InP gravés par plasma de Cl_2 pur et plasma $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ donnant une gravure anisotrope ($\% \text{H}_2 = 36\%$) sont résumés dans la **figure I.3-19 (a)-(b)**. La comparaison avec la gravure en chimie $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ (le $\% \text{Ar}$ étant celui donnant la gravure la moins isotrope, $\% \text{Ar} = 39\%$) est donnée dans la **figure I.3-20**. Une couche de matériau amorphe est visible sur les flancs des micropiliers gravés. Cette couche est extrêmement fine en gravure Cl_2 (épaisseur de l'ordre de 2 nm) et en gravure $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ ($\sim 3\text{-}5$ nm, la mesure est rendue difficile à cause de la rugosité des flancs gravés). L'analyse EDX montre qu'il s'agit d'une couche d'oxyde de silicium, proche de la stoechiométrie SiO_2 . La couche étant très mince (épaisseur du même ordre de grandeur que l'oxyde natif sur Si), il est difficile de savoir si l'oxydation du silicium a eu lieu pendant la gravure ou résulte de la remise à l'air. On peut cependant conclure que ce dépôt n'est pas suffisant pour bloquer la gravure latérale de l'InP. Dans le cas de la chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$, les flancs gravés, très lisses, sont recouverts d'une couche amorphe d'épaisseur typique 10-15 nm. L'analyse EDX indique qu'il s'agit d'un oxyde de silicium riche en silicium, avec un ratio Si/O de l'ordre de ~ 1 .

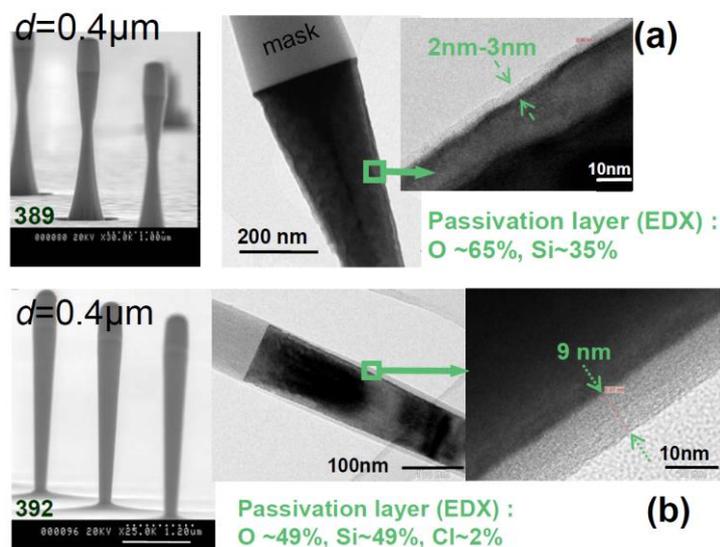


Figure I.3-19 : Profil de gravure (image SEM, à gauche) d'un micropilier, et image STEM en champ clair du flanc gravé (au centre et à droite) en chimie Cl_2 pur (a), et en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ anisotrope (b). La composition atomique estimée par EDX est donnée sous l'image STEM. Les conditions de gravure sont celles de la figure I.3-14.

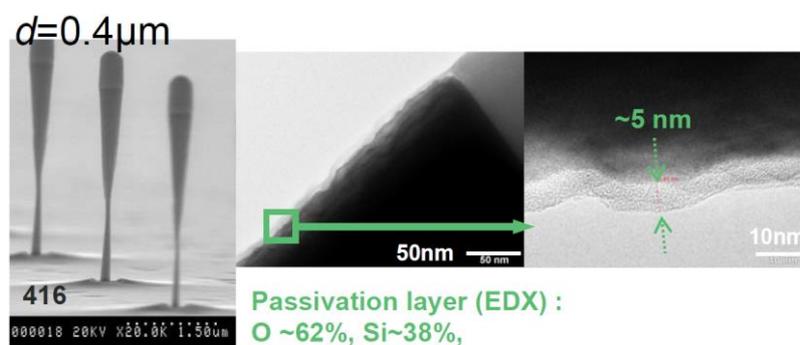


Figure I.3-20 : Profil de gravure (image SEM, à gauche) d'un micropilier, et image STEM en champ clair du flanc gravé (au centre et à droite) en chimie $\text{Cl}_2\text{-Ar}$. La composition atomique estimée par EDX est donnée sous l'image STEM. Les conditions de gravure sont celles de la figure I.3-16 ; Les flux de gaz sont $\text{Cl}_2/\text{Ar} = 17/11$ sccm ($\% \text{Ar} = 39\%$). Voir [BOU 08a].

Le silicium provient évidemment de la gravure du wafer 100 mm. On peut estimer le « flux équivalent de silicium » dans la phase gazeuse provenant de la gravure du wafer en mesurant sa

vitesse de gravure (**figure 1.3-21**). Le « flux équivalent de Si », Φ_{Si-eq} exprimé en sccm, est défini comme :

$$\phi_{Si-eq} [sccm] = \frac{[Si] \cdot S \cdot V_{Si} \cdot t \cdot k T_0}{P_0}$$

$$\phi_{Si-eq} \cong 1.2 \text{ sccm pour } V_{Si} = 100 \text{ nm/min}$$

$$[Si] = 5 \cdot 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

$$S = 255 \text{ cm}^2 \text{ (surface du wafer gravée)}$$

$$V_{Si} : \text{vitesse de gravure du wafer 100 mm}$$

$$t : \text{durée de gravure}$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$T_0 = 300 \text{ K}, P_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa (conditions standard de température et de pression)}$$

Les valeurs de Φ_{Si-eq} calculées dans les 3 cas analysés par STEM/EDX sont données dans le **tableau 1.3-A**. On peut conclure qu'une faible quantité de silicium (comparée au flux des gaz réactifs) est suffisante pour garantir la passivation des flancs gravés. On peut aussi constater que la formation de la couche SiOx riche en silicium plus épaisse dans le cas de la chimie Cl₂-H₂ n'est pas due à une source plus importante de silicium dans la phase gazeuse. Ceci conforte notre hypothèse que l'hydrogène joue un rôle pour promouvoir la formation de la couche de passivation. Quel rôle, et pourquoi pour un pourcentage optimisé d'hydrogène dans le mélange ? La question fait l'objet de la section § 1.3.3 sur l'analyse du plasma Cl₂-H₂.

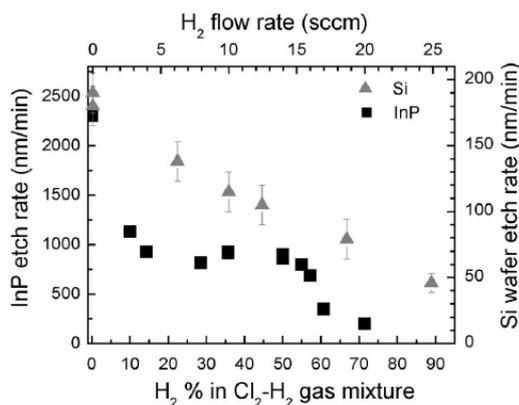


Figure 1.3-21 : Vitesse de gravure du wafer Si dans le cas de la chimie Cl₂-H₂ en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange de gaz. Les conditions de gravure sont les mêmes que celles de la figure 1.3-14. La vitesse de gravure de l'InP est indiquée en comparaison. Voir [BOU 08a], [GAT 09].

| Chimie de gravure | V _{Si} (nm/min) | Φ _{Si-eq} (sccm) |
|--|-----------------------------|------------------------------|
| Cl ₂ (fig. 1.3-18 (a)) | 220 | ~ 2.6 |
| Cl ₂ -Ar (fig. 1.3-19) | 165 | ~2.0 |
| Cl ₂ -H ₂ (fig. 1.3-18 (b)) | 120 | ~ 1.4 |

Tableau 1.3-A : Vitesse de gravure du wafer en silicium et Φ_{Si-eq} calculé dans les conditions de gravure correspondant aux analyses des figures 1.3-18 (a)-(b) et 1.3-19. Le flux total de gaz est fixé à 28 sccm.

Une conclusion s'impose dès à présent : le mécanisme de passivation des flancs de gravure permettant d'obtenir une gravure lisse et anisotrope de l'InP en chimie chlorée, est identique à celui mis en évidence en technologie CMOS pour la gravure anisotrope du silicium par plasma ICP Cl₂-HBr-O₂ : la formation d'une couche SiO(Cl) ou SiO(Br) sur les flancs du motif en silicium [GUI 95], [BEL 96], [DES 01].

Dans nos expériences, si l'oxyde se forme pendant la gravure, quelle est l'origine de l'oxygène dans la phase gazeuse ? La mesure de la vitesse de gravure des parties en alumine du réacteur (fenêtre de couplage et anneau de clamping) s'est révélée délicate et non concluante ; difficile d'estimer cette vitesse avec précision, entre 0 nm/min (donc pas de gravure) et quelques nm/min...

En supposant, à l'instar de la source de silicium, qu'une faible quantité d'oxygène dans la phase gazeuse est suffisante pour permettre la formation de l'oxyde de passivation, et en considérant la surface d'alumine soumise au plasma (~ 345 cm²) ainsi que la densité de l'alumine (3.75 g/cm³), il vient qu'une vitesse de gravure de ~2.9 nm/min de ces surfaces produirait un « flux équivalent

d'oxygène » dans la phase gazeuse $\Phi_{\text{ox-eq}}$ de 1 sccm. Comme on le verra dans le paragraphe 1.3.2.5., la source résiduelle d'oxygène dans la chambre de gravure suffisante pour former une couche SiO_x riche en silicium, peut être bien plus faible. Le rôle des parties en alumine n'est donc pas à écarter.

1.3.2.4. Passivation des flancs en chimie HBr

Dans l'hypothèse où la formation du redépôt SiO_x est favorisée par l'hydrogène, on s'attend à obtenir un mécanisme identique à ce qui a été observé en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$, avec le gaz HBr.

On constate aussi que la gravure de l'InP avec HBr est plus lente qu'en chimie chlorée, ce qui pourrait s'expliquer par un taux de couverture de la surface par le radical Br moins important que par le radical Cl, déjà observé sur une surface de silicium [CHE 95]. En pratique, cela pourrait permettre une balance gravure / redépôt sur les flancs davantage en faveur de la passivation.

Nous avons effectivement obtenu une passivation de type SiO_x en gravure ICP HBr de l'InP, et par la suite la chimie HBr (et plus généralement HBr/ O_2 comme on le verra au paragraphe suivant § 1.3.2.5) a été déclinée dans de multiples variantes au laboratoire pour la gravure d'hétérostructures (nanocavités à cristal photonique, guide d'onde « ridge », réflecteurs de Bragg verticaux en sortie de guide d'ondes, etc...)

Le mécanisme général est illustré par l'exemple ci-dessous.

La **figure 1.3-22** montre l'évolution de la vitesse de gravure de l'InP par plasma HBr en régime basse pression ($P \leq 1$ mT) en fonction de la puissance ICP source. La tension d'autopolarisation est fixée à -140 V. Les évolutions du flux d'ions positifs et de la vitesse de gravure du wafer en silicium sont également rapportées sur la figure. Une saturation de la vitesse de gravure est observée au-delà de $P_{\text{ICP}} \approx 500$ W, et les profils de gravure correspondant à ce régime sont montrés sur la **figure 1.3-23**. Un redépôt important sur les flancs du ruban gravé est observable à forte puissance. L'analyse des flancs par STEM-EDX sur des piliers submicroniques montre qu'il s'agit d'une couche amorphe en SiO_x , de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur et très riche en silicium ($\text{Si/O} > 1$).

Nous ne savons pas expliquer le renforcement du dépôt passivant avec l'augmentation de la puissance ICP. Il dépend de la balance gravure/passivation. A forte puissance ICP on observe une saturation de la vitesse de gravure et donc probablement de même une saturation de la gravure latérale. En contrepartie la vitesse de gravure du wafer en silicium augmente lentement mais continûment, le flux en précurseurs du redépôt SiO_x va donc en augmentant, et la balance gravure/passivation peut pencher en faveur du dépôt passivant à haute puissance. Mais la température de surface est un autre paramètre important dans le dépôt de couches minces. Or la température de l'échantillon d'InP non collé sur le wafer ne peut qu'augmenter lorsque la puissance ICP augmente, ce qui pourrait jouer un rôle dans la balance gravure/dépôt sur les flancs des motifs. Une expérience allant dans le sens de cet argument est illustrée sur la **figure 1.3-24** : pour des échantillons collés sur le wafer Si, des profils de gravure similaires sont observés, cependant la couche passivante déposée sur les flancs est généralement moins épaisse, et la gravure bascule dans un régime isotrope quand on augmente la pression au-delà de ~ 0.7 - 0.8 mT (elle reste anisotrope pour un échantillon non collé). Une température de surface plus élevée pourrait contribuer au renforcement du dépôt en surface..

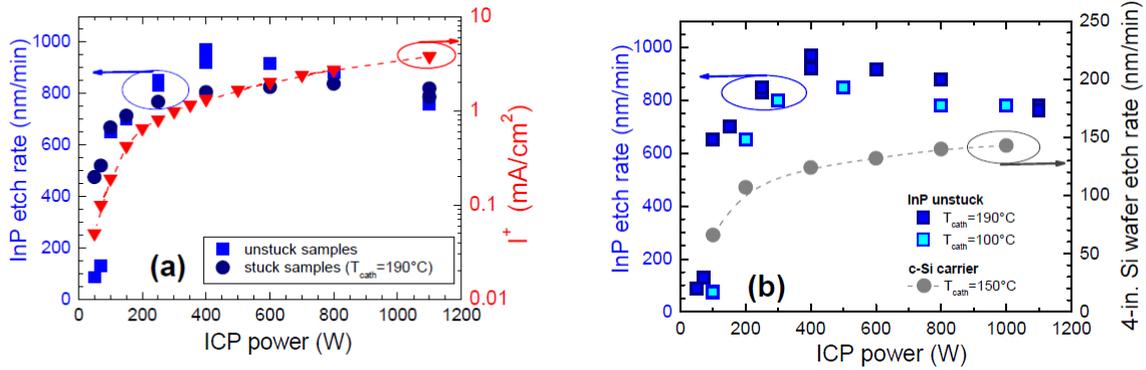


Figure 1.3-22 : (a) Evolution de la vitesse de gravure de l’InP en fonction de la puissance ICP pour des échantillons collés sur le wafer en silicium, et non-collés. Les autres paramètres de gravure sont : $P = 1 \text{ mT}$, $V_{\text{bias}} = -140\text{V}$, flux de HBr = 10 sccm, $T_{\text{cath}} = 190^\circ\text{C}$. (b) Vitesse de gravure du wafer en silicium, V_{Si} (axe de droite), en fonction de P_{ICP} pour une valeur intermédiaire de $T_{\text{cath}} = 150^\circ\text{C}$. V_{Si} diminue légèrement avec T_{cath} (diminution de 20% quand T_{cath} augmente de 100°C à 190°C). La vitesse de gravure de l’InP –axe de gauche) est également reportée sur la figure pour des échantillons non-collés et $T_{\text{cath}} = 190^\circ\text{C}$, et 100°C . Voir [BOU 08b]

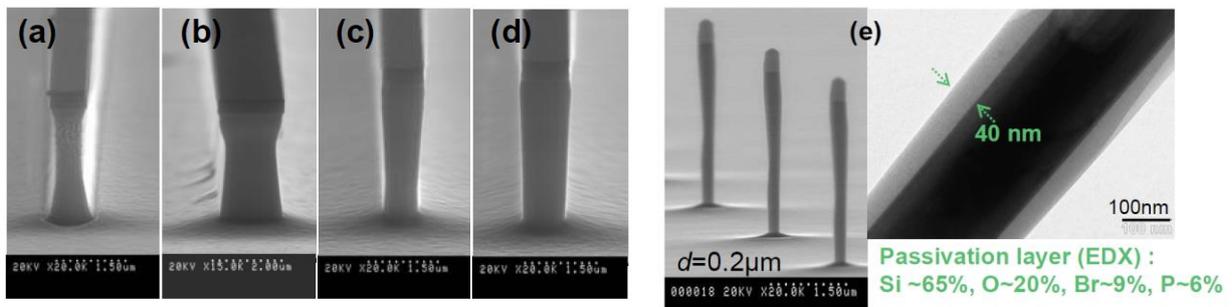


Figure 1.3-23 : Evolution du profil de gravure pour des échantillons non collés sur le wafer silicium, et pour $P_{\text{ICP}} = 200 \text{ W}$ (a), 500 W (b), 800 W (c) et 1000 W (d). Le profil d’un micropilier (image SEM) après gravure et son analyse par STEM-EDX sont données en (e) pour $P_{\text{ICP}} = 1000 \text{ W}$. les autres paramètres de gravure sont ceux de la figure 1.3-21.

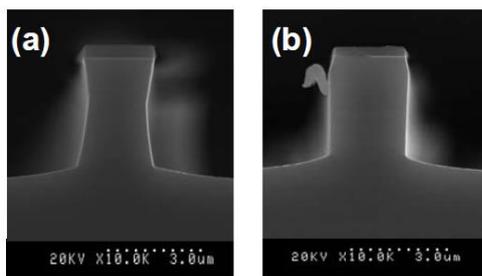


Figure 1.3-24 : Comparaison des profils de gravure, pour un échantillon InP collé sur le wafer en silicium (a) et non collé (b). $P_{\text{ICP}} = 1000 \text{ W}$, $P = 1 \text{ mT}$, et les autres paramètres de gravure sont ceux de la figure 1.3-21. ($T_{\text{cath}} = 190^\circ\text{C}$).

1.3.2.5. Effet de l’ajout intentionnel d’oxygène.

L’ajout intentionnel d’oxygène dans la phase gazeuse doit permettre de contrôler la stoechiométrie de la couche de passivation en SiO_x . C’est ce que nous avons observé en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ et en chimie HBr, [BOU08a, BOU08b] comme illustré sur la figure 1.3-25. Moins de 1 sccm d’oxygène dans le mélange de gaz transforme la couche de passivation en SiO_2 ($x=2$).

Ce résultat est intéressant car le silicium est gravé plus rapidement que la silice en plasma chloré²⁹ ; cette dernière pourrait constituer une couche de passivation plus robuste. Si l'on compare la figure I.3-23 (e) et la figure I.3-25 (b) pour la chimie HBr, on constate aussi que l'épaisseur de la couche SiO₂ est moins importante que celle de la couche SiO_x riche en silicium. En d'autres termes : la couche SiO₂ pourrait être plus robuste que la couche riche en silicium, mais elle se forme moins rapidement.

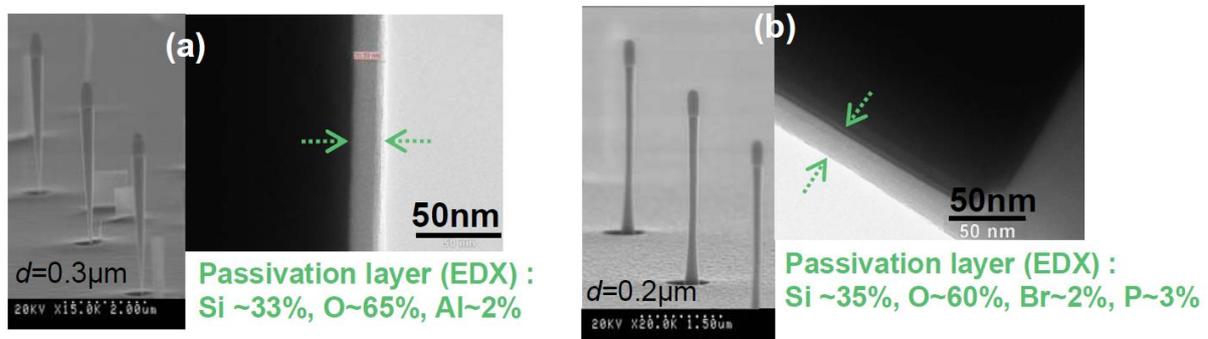


Figure I.3-25 : Profil d'un micropilier (image SEM) après gravure et son analyse par STEM-EDX. (a) : gravure Cl₂-H₂-O₂ avec $P_{ICP} = 800\text{ W}$, $V_b = -140\text{ V}$, $P=0.5\text{ mT}$, $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{O}_2 = 18/10/1\text{ sccm}$. (b) : gravure HBr-O₂ avec $P_{ICP} = 1\ 000\text{ W}$, $V_b = -140\text{ V}$, $P=1\text{ mT}$, $\text{HBr}/\text{O}_2 = 10/1\text{ sccm}$. Les échantillons sont non collés sur le wafer en silicium, et $T_{cath} = 150^\circ\text{C}$. La profondeur de gravure est $h=3.5\ \mu\text{m}$, la composition atomique de la couche de passivation est très proche de SiO₂, son épaisseur est de l'ordre de 15 – 20 nm.

I.3.2.6. Gravure anisotrope avec ajout intentionnel de silicium.

Dans nos expériences le wafer Si utilisé comme porte-échantillon constitue toujours un précurseur du silicium dans la phase gazeuse. Cette configuration ne serait plus vérifiée si la taille des substrats InP augmentait jusqu'à 4 pouces ce qui est peu probable à court ou moyen-terme. Mais un autre cas peut se présenter : celui d'un wafer Si 4 pouces sur lequel sont reportées des vignettes de III-V à graver, une configuration typique de la photonique intégrée III-V sur Si. La surface autour des vignettes n'est alors plus forcément du silicium (mais par exemple un masque en résine ou une couche en diélectrique). Pour obtenir une gravure indépendante de la nature du wafer, il est nécessaire d'inclure le précurseur du silicium dans les gaz réactifs.

Un gaz possible est SiCl₄, mais un autre gaz est également intéressant, SiH₄. Par rapport à SiCl₄, il apporte à la fois l'élément silicium, et l'hydrogène qui semble jouer un rôle dans la formation de la couche de passivation. Nous avons donc étudié les chimies SiCl₄-H₂ et SiH₄-Cl₂ comme alternative pour obtenir une gravure anisotrope de l'InP. Les principaux résultats obtenus sont résumés par les figures I.3-26 à I.3-29, et font l'objet des publications [GAT 11a, GAT 11b].

Il est possible d'ajouter une faible quantité de SiCl₄ au mélange Cl₂-H₂ (tout en adaptant le flux de Cl₂, car SiCl₄ apporte également l'élément chlore), mais des résultats similaires peuvent être obtenus en chimie SiCl₄-H₂. Le rôle de l'hydrogène dans la formation du redépôt sur les flancs de gravure est illustré par les figures I-3.26 et I.3-27 : sans hydrogène (fig. I-3.27 (b)) la gravure reste isotrope.

²⁹ Néanmoins la gravure du silicium en l'absence de tension d'accélération (V_{bias}) reste faible, comparée à la vitesse de gravure du III-V.

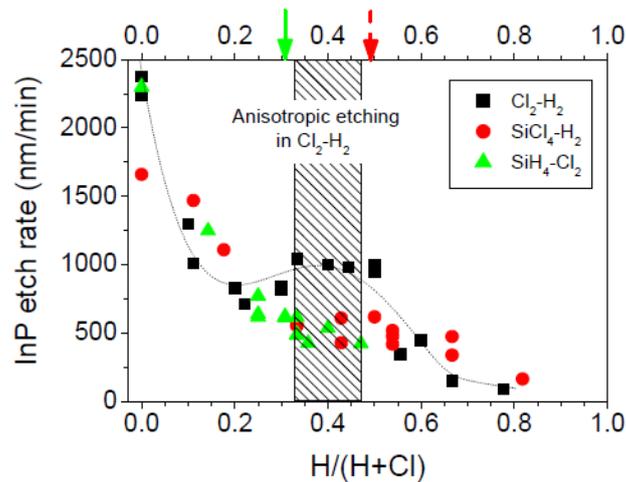


Figure 1.3-26 : Vitesse de gravure de l'InP en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange de gaz, pour le mélange $\text{Cl}_2\text{-H}_2$, $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$, et $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2$. La proportion d'hydrogène est représentée par le rapport $\text{H}/(\text{H}+\text{Cl})$, où H et Cl sont les nombre d'atomes H et Cl dans le mélange de gaz, simplement déduits des flux de gaz (par exemple, 4 atomes Cl dans SiCl_4). Ce rapport correspond au rapport de flux $\% \text{H}_2 = [\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{Cl}_2])$ pour la chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$.

Les autres paramètres de gravure sont fixés : $P_{\text{ICP}} = 800 \text{ W}$, $V_{\text{bias}} = -140 \text{ V}$, $P = 0.5 \text{ mT}$, $\Phi_{\text{tot}} = 28 \text{ sccm}$, wafer 100mm en silicium (échantillon InP non-collé sur le wafer). Le rectangle gris matérialise la fenêtre de gravure anisotrope en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ (avec wafer en silicium). Les deux flèches rouge et verte sur l'axe du haut correspondent respectivement au rapport $\text{H}/(\text{H}+\text{Cl})$ autour duquel une gravure anisotrope est en obtenue en chimie $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$, et $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2$.

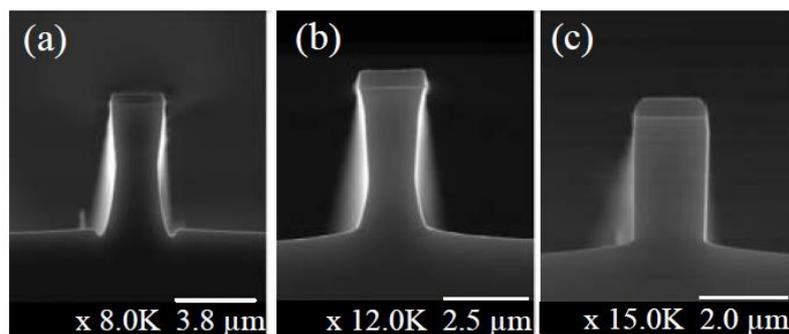


Figure 1.3-27 : Comparaison des profils de gravure obtenus en chimie Cl_2 pur avec wafer c-Si, (a), en chimie SiCl_4 pur avec wafer c- Al_2O_3 , (b), et en chimie $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ pour $\text{H}/(\text{H}+\text{Cl}) = 0.5$ (soit $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 6/12 \text{ sccm}$) avec wafer c- Al_2O_3 (c). Dans le cas des chimies SiCl_4 et $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$, des profils identiques à (b) et (c) sont obtenus avec un wafer c-Si. Les autres paramètres de gravure sont identiques à ceux de la figure 1.3-25.

Les figures 1.3-25 et 1.3-28 résument les résultats obtenus en chimie $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2$. C'est avec cette chimie que nous avons atteint le plus fort facteur d'aspect (AR - aspect ratio) pour la gravure de motifs micro-piliers isolés : $\text{AR} \sim 20\text{-}25$ (contre $\text{AR} \sim 15$ en chimie HBr ou $\text{Cl}_2\text{-H}_2$).

Mais le résultat principal est que le profil de gravure reste indépendant de la nature du wafer sur lequel sont posés les échantillons InP, comme l'illustre bien la figure 1.3-29. L'analyse STEM-EDX des flancs de gravure montre que la gravure anisotrope est due à la formation d'une couche SiO_x très riche en silicium ($\text{Si}/\text{O} > 1$). Dans le cas de la chimie $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2$, il s'agit même de nanocristaux de silicium dans une matrice SiO_x riche en silicium (en moyenne plus de 80% de silicium, soit $\text{Si}/\text{O} > 4$). Cette composition est indépendante de la nature du wafer puisque on la retrouve pour un wafer 100mm en silicium, en silice fondue (SiO_2), ou en carbone [GAT 11a]. Enfin des résultats identiques sont obtenus avec le mélange HBr- SiH_4 [GAT 11b].

L'analogie entre la chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ assistée par un wafer en silicium, et les chimies $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ ou $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2$, ne s'arrête pas là. Nous y reviendrons dans le paragraphe § 1.3.3 traitant de l'analyse du plasma de gravure.

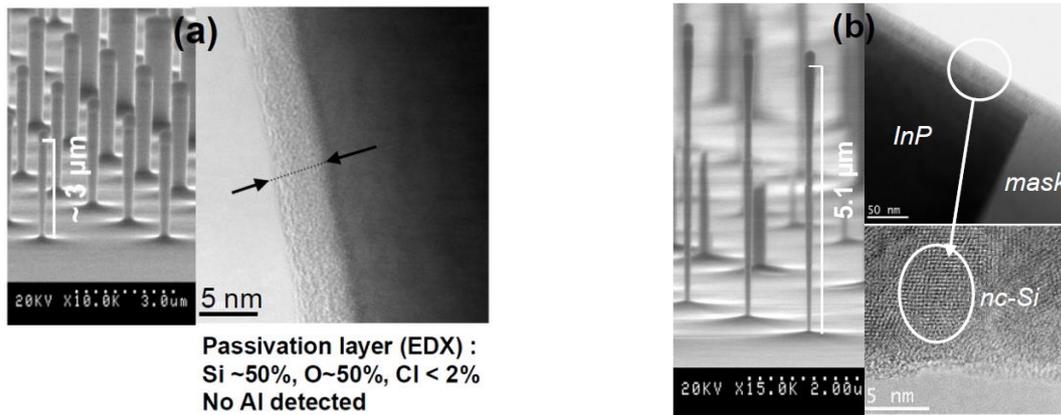


Figure 1.3-28 : Profil d'un micropilier (image SEM) après gravure et son analyse par STEM-EDX. **(a)** : chimie $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2\text{-H}_2$ avec $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 18/8/1$ sccm. **(b)** : chimie $\text{Cl}_2\text{-SiH}_4$ avec $\text{Cl}_2/\text{SiH}_4 = 18/4.5$ sccm. Dans le cas (b) la profondeur de gravure est $h=5.1 \mu\text{m}$ ($\text{AR} = h/d \sim 25$). Les autres paramètres de gravure sont : $P_{\text{CP}} = 800 \text{ W}$, $V_b = -140 \text{ V}$, $P = 0.5 \text{ mT}$, wafer 100mm c- Al_2O_3 (échantillons non collés sur le wafer, $T_{\text{cath}} = 150^\circ\text{C}$).

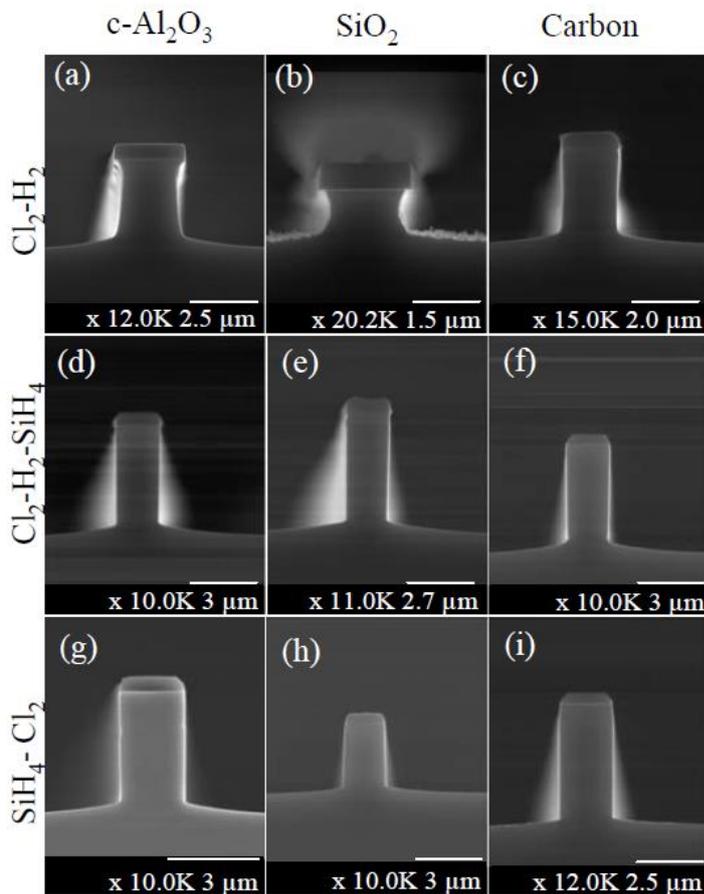


Figure 1.3-29 : Profils de gravure anisotrope de motifs 'rubans' en InP obtenus pour différents types de wafer 100mm, en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ (avec $\text{Cl}_2/\text{H}_2=18/10$ sccm), $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2\text{-H}_2$ (avec $\text{SiH}_4/\text{Cl}_2/\text{H}_2=1/18/8$ sccm) et $\text{SiH}_4\text{-Cl}_2$ (avec $\text{SiH}_4/\text{Cl}_2=4.5/18$ sccm). Une gravure anisotrope est obtenue dans les 3 cas avec un wafer 100mm en silicium (non montré sur la figure). Les autres paramètres de gravure sont ceux de la figure 1.3-27.

1.3.2.7. Transfert sur un réacteur 300 mm (LTM)

Dans le cadre du projet ANR INCLINE, nous avons transféré ce type de procédé de gravure dans le réacteur ICP du LTM (AMAT DPS 300 mm) dédié aux technologies de la filière CMOS sur wafer silicium de 300 mm de diamètre. Ce réacteur est équipé de plusieurs lignes de gaz comme Cl_2 , HBr , O_2 , (chimie utilisée pour la gravure des grilles en silicium), mais aussi SiCl_4 , Ar , He ... Son avantage unique est d'être couplé sous vide à une chambre d'analyse XPS permettant d'étudier la chimie de la surface gravée sans remise à l'air, ce qui sera présenté dans le paragraphe § 1.3.4.

J'ai été accueillie au LTM pour plusieurs séjours, et les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus grâce à une collaboration fructueuse avec Laurent Vallier, Thierry Chevolleau et Camille Petit-Etienne. Le LTM m'a permis d'introduire un matériau étranger (l'InP !) dans leur réacteur malgré les contraintes de reproductibilité et de non-contamination imposées dans la salle blanche du CEA-LETI. J'ai pu mener à bien des expériences dans des conditions d'utilisation du réacteur CMOS 300 mm parfois inhabituelles ...

Dans un premier temps il nous fallait identifier une fenêtre de gravure lisse et si possible anisotrope d'hétérostructures à base d'InP, en tenant compte de certaines contraintes pratiques. Ainsi la pression de travail dans le réacteur DPS 300mm doit être de l'ordre de 5 mT pour permettre une régulation automatique correcte. D'autre part, la gravure du silicium s'effectuant à température ambiante, la température de l'électrode est fixée : $T_{\text{cath}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour rester dans le domaine de pression convenable sans pour autant augmenter de manière incontrôlable la vitesse de gravure de l'InP, nous avons naturellement dilué les gaz réactifs avec de l'Argon ou de l'Helium. La pression totale étant fixée à 4 mT, nous avons conservé une pression partielle de chlore de l'ordre de 1 mT ou inférieure.

La température de l'électrode ($T_{\text{cath}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$) nous interdit a priori de coller les échantillons InP sur le wafer 300 mm, ce qui ne permet pas de contrôler leur température de surface. Les échantillons devraient donc être non-collés, et le couple puissance RF source (P_{ICP}) - puissance RF sur l'électrode (ou V_{bias}) choisi pour permettre d'élever suffisamment la température de l'échantillon.

A ce sujet il faut noter que le « clamping » du wafer 300 mm est de type électrostatique, et nous avons observé sans comprendre vraiment le phénomène, que le clamping électrostatique du wafer 300 mm modifie de manière non-reproductible le transfert thermique entre ce wafer et l'échantillon InP posé dessus. Pour éviter cet artefact, nous avons donc travaillé sans clamping électrostatique. Ceci nous empêche d'utiliser une pression d'He en face arrière du wafer. Au final, le wafer Si 300mm se trouve donc « isolé » thermiquement de l'électrode et chauffé par le plasma. Dans ces conditions, l'échantillon InP peut être collé sur le wafer 300 mm.

Un exemple de mesure de la température du wafer 300mm soumis au plasma de gravure, estimée avec des capteurs thermochimiques, est présenté sur la **figure I.3-30**.

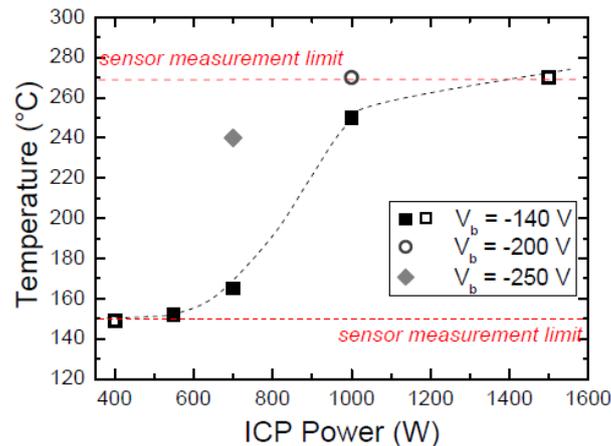


Figure 1.3-30 : Température indiquée par les capteurs thermochimiques collés sur le wafer silicium 300mm après 3 min de plasma de gravure, en fonction de la puissance ICP et pour plusieurs valeurs de tension d'autopolarisation (V_b). Le « clampage » électrostatique et la pression d'He en face arrière du wafer sont mis à zéro. Les symboles évidés indiquent les valeurs en limite de résolution des capteurs. La ligne en pointillé est simplement un guide pour les yeux ($V_b = -140$ V). Les autres paramètres de gravure sont : $P = 4$ mT, et flux de gaz $Cl_2/Ar = 40/160$ sccm.

Une fois ces conditions pratiques fixées, nous avons pu retrouver les mêmes mêmes tendances que celles déjà mises en évidence au LPN dans le réacteur Si500 en chimie $Cl_2-H_2(-O_2)$ ou $HBr(-O_2)$. Les résultats obtenus sont détaillés dans la publication [BOU 12].

En partant de Cl_2 pur (en fait Cl_2 dilué dans de l'Argon), l'ajout de HBr (et donc d'hydrogène), favorise la formation d'un dépôt sur les flancs de gravure (fig. 1.3-31). Ce dépôt est naturellement un oxyde de silicium riche en silicium comme le montre la figure 1.3-31 (d-e). L'ajout d'oxygène dans le mélange transforme le redépôt SiO_x en SiO_2 (figure 1.3-32). L'ajout d'une petite quantité de gaz $SiCl_4$ nous permet d'obtenir une gravure anisotrope indépendante de la nature du wafer 300mm. Néanmoins nous avons généralement utilisé un wafer 300mm en silicium dans nos expériences.

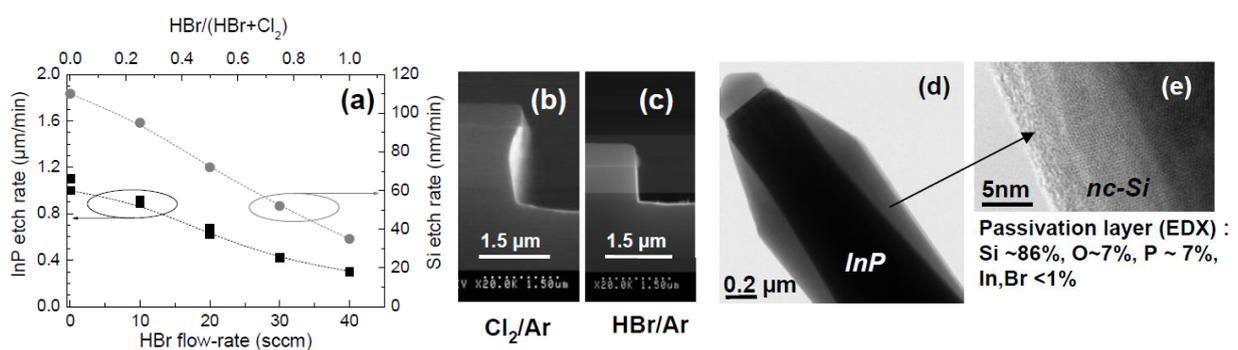


Figure 1.3-31 : (a) Vitesse de gravure de l'échantillon InP et du wafer Si 300mm en fonction du flux de HBr dans le mélange $Cl_2/HBr/Ar$. Les autres paramètres de gravure sont : $P_{ICP} = 1000$ W, $V_{bias} = -140$ V, $P = 4$ mT, débit total $\Phi_{tot} = 200$ sccm, flux du gaz Ar fixé à 160 sccm et flux de $(HBr+Cl_2) = 40$ sccm. Le clampage électrostatique et la pression en face arrière du wafer 300mm sont mis à zéro, l'échantillon InP est collé sur le wafer. (b)-(c)-Profils de gravure (images SEM) pour $Cl_2/HBr = 40/0$ sccm et $Cl_2/HBr = 0/40$ sccm. (d)-Vue STEM des flancs d'un micropilier gravé avec $Cl_2/HBr = 0/40$ sccm. (e)-Vue STEM du redépôt composé de nanocristaux de silicium (composition moyenne EDX : rapport Si/O > 4)

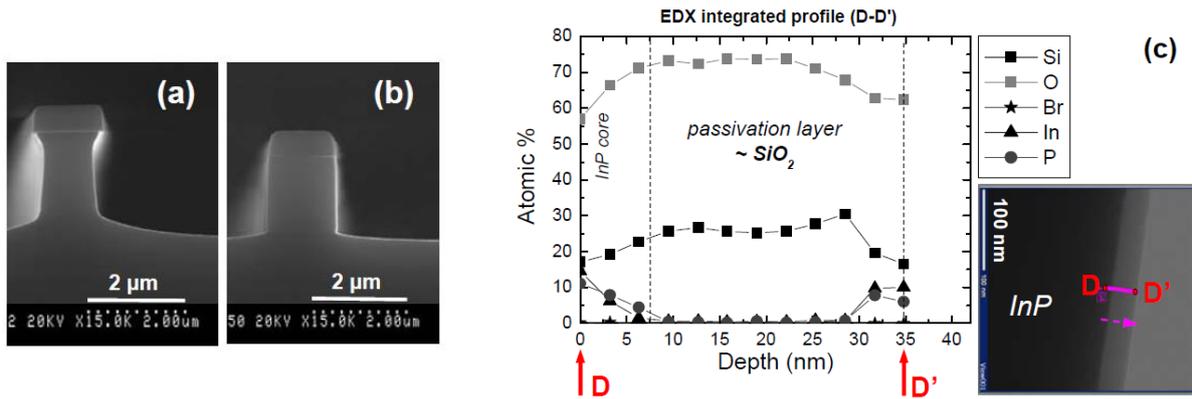


Figure 1.3-32 : Profils de gravure (images SEM) d'un motif ruban en InP gravé pendant 3 min, pour un rapport $HBr/(HBr+Cl_2) = 50\%$, sans oxygène ajouté dans le mélange (a), et avec 6 sccm de O_2 ajouté dans le mélange (b). Les autres paramètres de gravure sont : $P_{ICP} = 1000$ W, $V_{bias} = -140$ V, $P = 4$ mT, débit total $\Phi_{tot} = 200$ sccm, flux du gaz Ar fixé à 160 sccm, et flux de $(HBr+Cl_2)$ fixé à 40 sccm. Le clamping électrostatique et la pression en face arrière du wafer 300mm sont mis à zéro, l'échantillon InP est collé sur le wafer. (c) : Analyse STEM-EDX de la composition de la couche de passivation sur les flancs d'un micropilier gravé dans le cas (b) avec ajout de O_2 .

Finalement, la **figure 1.3-33** montre les résultats que nous avons obtenus pour la gravure de guides d'onde « rubans » et de réseaux à partir d'hétérostructures InP/InGaAs sur substrat InP et de structures laser InP/InGaAlAs reportés sur silicium via une couche de collage polymère. La vitesse de gravure de l'InP est de l'ordre de 600 nm/min pour un motif isolé.

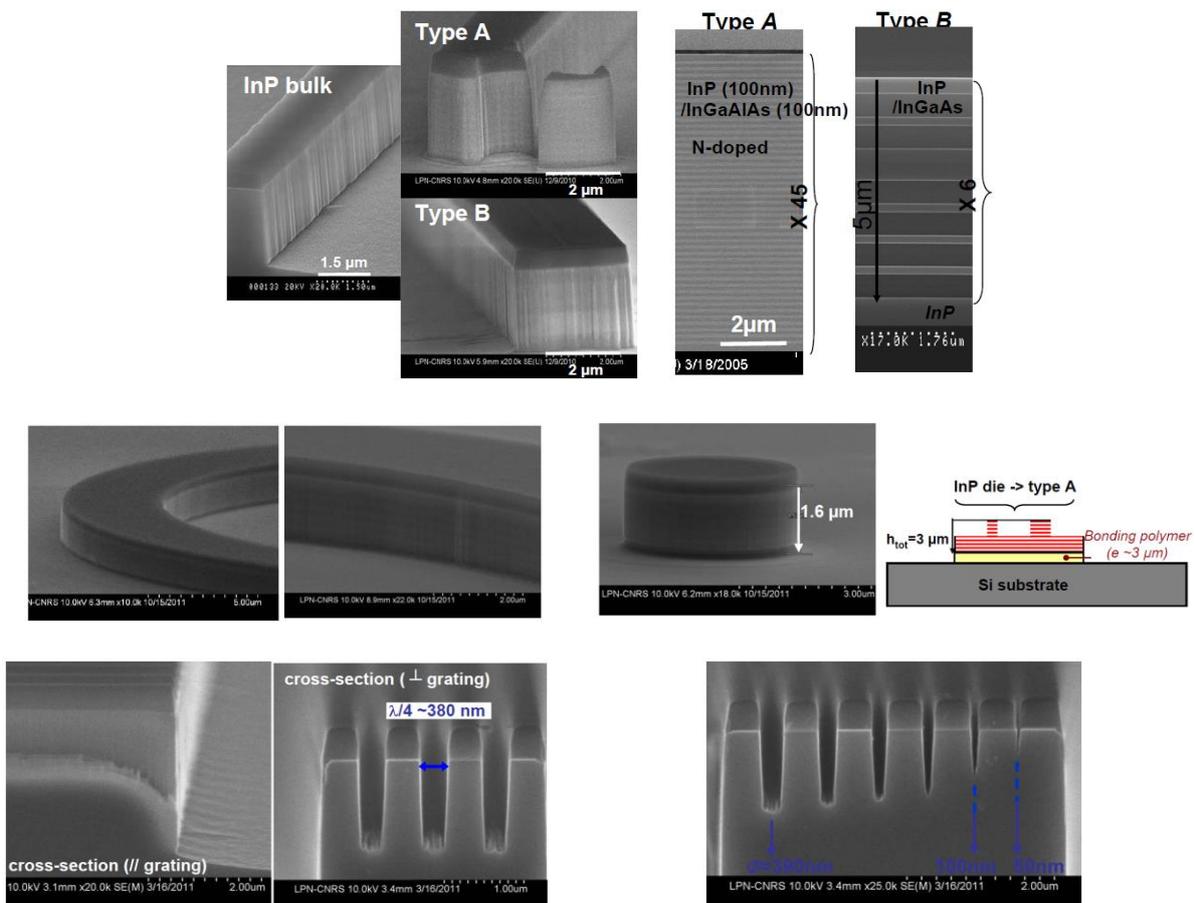


Figure 1.3-33 : Profil de gravure (images SEM) de motifs 'rubans' gravés dans l'InP, et dans des hétérostructures InP/InGaAl_{27%}As (type A), et InP/InGaAs (type B) épitaxiés sur substrat InP (en haut), ou reportées par collage polymère sur substrat Si (au milieu), et gravure de motifs de type réseaux gravés dans l'InP (en bas). Les paramètres de gravure sont :

$P_{ICP} = 1500 \text{ W}$, $V_{bias} = -150 \text{ V}$, $P = 4 \text{ mT}$, débit total $\Phi_{tot} = 200 \text{ sccm}$, flux du gaz $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2/\text{Ar} = 4/10/20/6/160 \text{ sccm}$. Le clamping électrostatique et la pression en face arrière du wafer 300mm sont mis à zéro, l'échantillon est collé sur le wafer. La durée de gravure se situe entre 3 min et 4 min.

En conclusion de cette section I.3.2, nous avons montré qu'une passivation des flancs de gravure par dépôt de SiOx pouvait permettre une gravure lisse et anisotrope de l'InP par plasma ICP en chimie chlorée (ou bromée). Des résultats très semblables sont obtenus dans le réacteur ICP *SI500* du LPN, et dans le réacteur *AMAT DPS300* du LTM. La formation du dépôt sur les flancs requiert une faible quantité de précurseurs Si, et O dans la phase gazeuse, et est favorisée par la présence de l'hydrogène. En chimie HBr, une gravure anisotrope peut être obtenue par formation d'un dépôt de silicium (SiOx, $x \ll 1$) sur les flancs.

Le blocage de la gravure latérale résulte d'un équilibre gravure/dépôt de passivation en faveur de la passivation. La couche de passivation doit donc subir une érosion minimum par bombardement ionique à flancs du masque, et être assez dense pour bloquer la diffusion des espèces réactives au travers de la couche. Il est probable que la passivation SiO_2 ($x=2$) soit plus robuste que la passivation Si ($x \ll 1$).

Enfin, les procédés de gravure anisotrope que nous avons étudiés correspondent à une température élevée de l'échantillon d'InP. Dans ce régime, la gravure de l'élément In n'est plus l'étape limitante (comme on le verra au paragraphe § 1.3.4), et la gravure de l'InP est essentiellement chimique. La preuve du caractère chimique de la gravure à haute température nous est donnée par l'expérience suivante : si un échantillon en InP ou InGaAs est introduit dans le réacteur, sa surface étant correctement désoxydée, et si sa température est élevée à plus de $\sim 190 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ (pression $\sim 1 \text{ mT}$), on assiste à une gravure spontanée du matériau, même sans tension d'autopolarisation, et même sans plasma : la réaction de HBr, HCl, ou $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ avec la surface est immédiate. La vitesse de gravure est loin d'être négligeable (proche de la vitesse de gravure avec le plasma !). **Dans de telles conditions la gravure latérale devient très importante, et il est crucial de maîtriser une couche de passivation dense et robuste.**

1.3.3. Analyse du plasma de gravure Cl₂-H₂

Pour interpréter la fenêtre de gravure anisotrope en plasma Cl₂-H₂, j'ai tenté de corrélérer les résultats de gravure à une analyse du plasma. En particulier, l'hydrogène joue-t-il un rôle ? Et à quoi correspond l'intervalle optimal de proportion d'hydrogène conduisant à une gravure anisotrope ?

J'ai donc introduit des diagnostics *in-situ* sur le réacteur de gravure *SI500* du LPN : mesures électriques par sonde des densités électronique et ionique (ions positifs) du plasma, et mesure optique par spectroscopie d'émission (*OES – Optical Emission Spectroscopy*) des évolutions relatives des concentrations en radicaux réactifs.

Ces techniques faiblement intrusives et requérant un montage expérimental simple et compact, sont acceptables par les autres utilisateurs en salle blanche. Mais elles sont indirectes, et leur domaine de validité doit être scrupuleusement vérifié avant de tirer des conclusions des mesures.

Dans ce paragraphe, je présente les techniques mises en œuvre et leur domaine de validité (§ 1.3.3.1), puis je détaille l'analyse du plasma Cl₂-H₂ (§ 1.3.3.2 et § 1.3.3.3). Finalement, partant des mesures effectuées, je discute de la validité d'un modèle global simplifié du plasma Cl₂-H₂ (§ 1.3.3.4).

1.3.3.1. Méthodes expérimentales

Les méthodes de mesure utilisées sont déjà documentées dans la littérature. Des introductions se trouvent dans les ouvrages suivants :

- **pour les sondes électrostatiques dites de Langmuir** : F. F. Chen [CHE 65], N. Hershkowitz [HER 85], S. Béchu [BEC 04], et P. Chabert and N. Braithwaite [CHA 11], ainsi que les articles de référence de V. A. Godyak [GOD 90, GOD 92]. Un résumé sur la technique est aussi donné par G.A. Hebner, P.A. Miller and J.R Woodworth [HEB 00].
- **pour les sondes dites « hairpin »** : [CHA 11], et les articles de référence de R. L. Stenzel [STE 76], R. B. Piejak et al. [PIE 04], [PIE 05], et S. Karkari and A. R. Ellingboe [KAR 06].
- **pour les sondes planes RF** : [BEC 04], [CHA 11] et l'article de référence de N. Braithwaite *et al.* [BRA 96].
- **pour la spectroscopie optique d'émission (OES)** : V. M. Donnelly [DON 89] ; une brève introduction à cette technique est aussi donnée par M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg [LIE 05], ou G.A. Hebner, P.A. Miller and J.R Woodworth [HEB 00].

De nombreuses études expérimentales ont été menées pour des décharges de type CCP, c'est-à-dire opérant à haute pression (> 100 mT) et faiblement dissociées, ce qui n'est pas notre cas. Or le domaine de validité des mesures et l'interprétation des résultats dépendent du régime considéré. **C'est pourquoi je discute d'abord de la validité des techniques mises en œuvre, dans nos propres conditions expérimentales.**

La validité de la technique OES est notamment vérifiée en détail ci-après. Même si l'OES n'est pas une méthode directe pour mesurer la concentration des espèces réactives dans leur état fondamental, **je conclus que les évolutions relatives des concentrations en radicaux H et Cl que nous avons déduites sont correctes.**

Un lecteur averti pourra passer ce paragraphe pour se reporter directement au paragraphe 1.3.3.2. (page 142) !

❖ Mesure de la densité électronique par sonde de Langmuir

Le principe de la mesure dans notre réacteur est représenté sur la **figure I.3-34**. Nous avons utilisé une sonde électrostatique « simple » (c-à-d qu'une seule extrémité métallique de la sonde jouant le rôle d'électrode est immergée dans le plasma). En réalité, deux électrodes sont en contact avec le plasma (points du circuit de mesure) : l'extrémité de la sonde, et les parois du réacteur qui sont conductrices et mises à la masse. La surface des parois du réacteur ($A_w \sim 1\,200\text{ cm}^2$) est bien plus grande que la surface de l'extrémité de la sonde ($A_s \sim 0.02\text{ cm}^2$, soit $A_w/A_s \gg 1000$), nous sommes dans les conditions de sonde double asymétrique.

• Principe de mesure

La mesure par sonde de Langmuir consiste à appliquer une tension V_s à l'extrémité de la sonde, et à mesurer le courant collecté I_s , qui est la somme du courant collecté via les charges positives (ions positifs) et négatives (électrons³⁰) :

$$I_s = I_{i^+} + I_e \quad (1)$$

La caractéristique électrique $I_s(V_s)$ renseigne sur la densité électronique du plasma n_e , et sur la distribution en énergie cinétique des électrons (EEDF, *electron energy distribution function* $f(\mathcal{E})$) autrement dit sur la température électronique T_e ($\langle \mathcal{E} \rangle = 3/2kT_e$). Une caractéristique $I_s(V_s)$ typique d'une sonde double asymétrique est donnée sur la **figure I.3-35**.

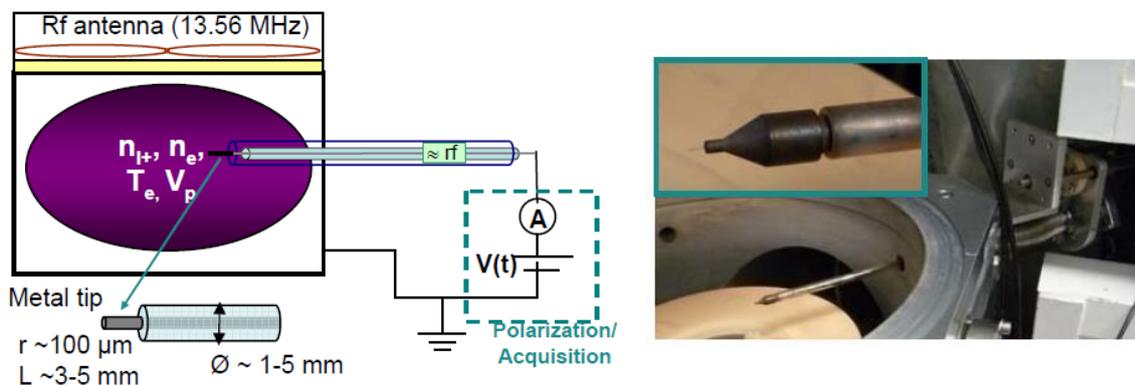


Figure I.3-34 : Principe de mesure avec une sonde de Langmuir dans notre réacteur et photographie de la sonde réalisée au LPN.

³⁰ Nous supposons que la concentration en ions négatifs est négligeable dans nos conditions expérimentales, ce qui se trouve à peu près vérifié en plasma continu en chimie chlorée pour des valeurs de puissance ICP suffisamment élevées typ. $P_{ICP} > 500\text{ W}$.

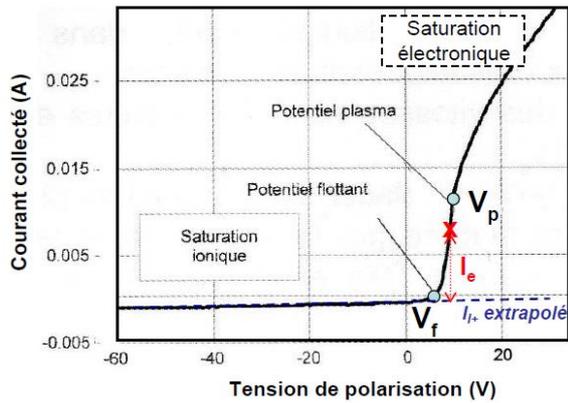


Figure 1.3-35 : Caractéristique électrique typique mesurée avec une sonde de Langmuir cylindrique et asymétrique ($A_w \gg A_s$). D'après la référence [BEC 04].

Nous pouvons identifier sur la caractéristique $I_s(V_s)$ de la figure 1.3-35 :

- *le potentiel flottant* V_f : potentiel pour lequel le courant collecté par la sonde est nul ($I_s=0$ pour $V_s = V_f$). Dans notre cas où les parois du réacteur sont à la masse, on s'attend à trouver $V_f \sim 0$ V.
- *la zone de saturation ionique* : c'est la zone correspondant à $V_s \ll V_f$, dans laquelle $I_s \sim I_{i+}$ ($I_e \ll I_{i+}$).
- *la zone intermédiaire* $V_f < V_s < V_p$, où V_p correspond au potentiel du plasma ($V_p > V_f \sim 0$). Un courant à la fois ionique et électronique est collecté par la sonde. Compte-tenu de la différence de masse entre les électrons et les ions, $I_e > I_{i+}$, mais I_{i+} n'est pas négligeable quand $V_s \rightarrow V_f$.
- *la zone de saturation électronique* : correspondant à $V_s > V_p$, dans laquelle on passe dans un régime où les électrons sont attirés par la sonde et où $I_s \sim I_e$. Le point $V_s = V_p$ correspond à un point d'inflexion sur la caractéristique $I_s(V_s)$.

Une fois la caractéristique $I_s(V_s)$ mesurée correctement, il est possible de déterminer V_f (tel que $I_s = 0$), et V_p ($V_p > V_f$, tel que $dI_s/dV_s = 0$)

Lorsque le potentiel de la sonde est égal au potentiel du plasma ($V_s = V_p$), le courant électronique collecté I_e peut s'exprimer comme :

$$I_e = e \cdot A_s \cdot \Phi_e \quad (2)$$

où A_s est la surface de la sonde, et Φ_e est le flux thermique d'électrons sur la sonde : $\Phi_e = 1/4 \cdot n_e \cdot \langle V_e \rangle$, avec $\langle V_e \rangle$ vitesse moyenne des électrons.

Si l'on considère une distribution en énergie des électrons de type Maxwell-Boltzmann :

$$\langle V_e \rangle = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}},$$

où est T_e est la température électronique et m_e la masse d'un électron. Ce qui donne, pour $V_s = V_p$:

$$I_e = e A_s \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} n_e \quad (3)$$

Pour $V_s < V_p$, et dans l'hypothèse d'une distribution maxwellienne en énergie des électrons, le courant électronique I_e s'exprime comme :

$$I_e = e A_s \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} n_e \exp\left[-\frac{e \cdot (V_p - V_s)}{kT_e}\right] \quad (4)$$

Or le courant électronique est donné par :

$$I_e = I_s - I_{I+} \quad (5)$$

Dans (5), I_{I+} est estimé par extrapolation linéaire à partir de la région $V_s \ll V_f$ où $I_s \sim I_{I+}$, ou bien en utilisant un modèle de collection ionique par une surface polarisée.

Suivant l'équation (4), l'évolution de I_e est exponentielle avec $(V_p - V_s)$, et le fit de cette courbe permet de déterminer kT_e .

Une fois T_e déterminée, la densité électronique dans le plasma, n_e , est donnée par l'équation (3).

- **Considérations pratiques :**

La **figure I.3-34** montre une photographie de la sonde fabriquée au LPN (en collaboration avec Jean Guillon du LPP à l'Ecole Polytechnique). Elle est montée dans un système de translation sous vide nous permettant d'effectuer une mesure de profil radial de la densité électronique. Elle est positionnée ~ 4 cm au-dessus de l'électrode et du wafer 100 mm.

- Pour que la sonde perturbe le moins possible le plasma, son encombrement doit être extrêmement réduit. Le diamètre du corps (isolé électriquement du plasma) de notre sonde est de 5 mm, avec un cône terminal (5 mm \rightarrow 1.5 mm) en alumine. Le fil métallique utilisé en extrémité pour former l'électrode a un diamètre d_s de 200 μm et une longueur l_s de ~ 3 mm. Ces valeurs résultent d'un compromis pour rester dans l'approximation de sonde cylindrique ($l_s \gg d_s$), tout en évitant de collecter trop de courant en régime de saturation électronique (perturbation du plasma, échauffement de l'extrémité de la sonde conduisant à des artefacts de mesure). Le fil ne doit ni se corroder ni se graver dans les plasmas chlorés, bromés, etc. Il doit supporter les densités de courant dans la zone de saturation électronique sans risquer de fondre.³¹ Après divers essais (Ni, Ta, Pt-Ir, Ir, ..) nous avons travaillé avec un fil en Iridium.
- Les fluctuations périodiques du potentiel correspondant à la fréquence RF de la source d'excitation ($f_{RF} = 13.56$ MHz) et aux harmoniques de cette fréquence doivent être éliminées de la mesure. Dans le domaine basse fréquence (\sim régime continu) où sont effectuées les mesures de (V_s, I_s) ce filtre doit présenter l'impédance la plus faible possible. Nous utilisons avec la sonde un filtre RF de la société Impedans Ltd.
- Pour les mesures en régime continu avec la sonde de Langmuir, nous utilisons un module de polarisation/acquisition développé par la société Impedans (que nous avons dû dans un premier temps largement « déboguer » avec ladite société ...).
- Il n'existe pas de système électronique de commande et acquisition idéal pour mesurer une caractéristique électrique par sonde de Langmuir. D'un côté le temps de mesure doit être minimisé car lorsque le courant collecté par la sonde I_s devient important, cette fuite de courant modifie en retour les caractéristiques du plasma, notamment son potentiel, ce qui altère la forme de la caractéristique $I_s(V_s)$. D'un autre côté, une durée d'acquisition suffisante est nécessaire pour réduire le bruit de mesure. Ce compromis devient critique dans le cas de mesures résolues en temps de la densité électronique. Cela nous a conduit à utiliser plutôt une sonde « hairpin » en régime pulsé.

³¹ ou supporter des « flashes » de courant électronique afin de « vaporiser » les redépôts passivants qui se forment à la surface du fil.

❖ Mesure de la densité électronique par sonde microne « hairpin »

Une sonde dite « hairpin » nous a permis de mesurer l'évolution de n_e dans le cas où la puissance ICP source est pulsée. Comme il n'y a pas de courant moyen collecté, cette technique perturbe moins les caractéristiques du plasma et de la population électronique. La sonde a été fabriquée en collaboration avec l'équipe de S. K. Karkari (National Center of Plasma Sci. & Technol., Dublin City University, NCPST-DCU Irlande), suivant une géométrie proposée par S. K. Karkari et A.R. Ellingboe. Les mesures ont fait l'objet de plusieurs visites au LPN d'un étudiant en thèse du NCPST – DCU (N. Sirse, [SIR 13a]).

Le principe de la sonde hairpin « flottante » est schématisé sur la **figure I.3-36**.

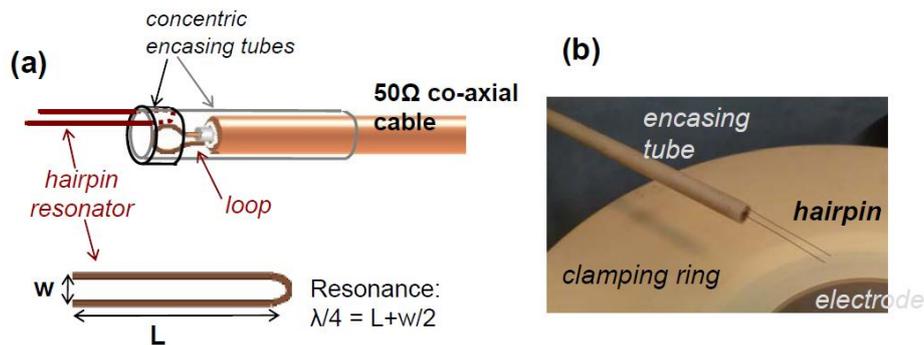


Figure I.3-36 : (a)-Représentation schématique de la sonde hairpin fabriquée en collaboration avec le NCPST-DCU. (b)-photographie de la sonde installée dans le réacteur. La sonde est positionnée à ~ 100 mm du centre du réacteur (bord du wafer), et à une hauteur de ~ 40 mm du wafer 100mm et de l'électrode.

Elle se compose d'un fil métallique en U, de dimensions typiques $L \approx 30$ mm et $w \approx 5$, qui forme un résonateur quart d'onde, dont la fréquence de résonance est donnée par :

$$f_r = f_0 = \frac{c}{4 \cdot L_{eff}} = \frac{c}{2 \cdot (2L + w)} \text{ dans le vide ou dans l'air.} \quad (6)$$

En présence du plasma :

$$f_r = f_0 / \sqrt{\epsilon_r} \quad (7)$$

où ϵ_r est la constante diélectrique du plasma qui s'exprime comme :

$$\epsilon_r = 1 - \frac{f_{pe}^2}{f^2}, \text{ avec } f_{pe} \text{ fréquence plasma, } f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \quad (8)$$

En combinant (6), (7), (8), on aboutit à la relation simple :

$$n_e [10^{10} \text{ cm}^3] \approx 1.23 \cdot (f_r [\text{GHz}]^2 - f_0 [\text{GHz}]^2) \quad (9)$$

La mesure de la fréquence de résonance donne donc accès à la densité électronique n_e .

Pour fixer les ordres de grandeur, avec $L = 30$ mm, et $w = 5$ mm, on attend $f_0 = 2.30$ GHz, et $f_r = 3.66$ GHz pour $n_e \approx 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Dans la géométrie de sonde de la fig. I.3-36, un signal micro-onde est envoyé dans le câble co-axial qui est terminé par une boucle. A la fréquence de résonance du résonateur, la puissance micro-onde est transmise (par couplage inductif) au résonateur.

Notre circuit de mesure est schématisé sur la **figure I.3-37 (a)**. Un générateur micro-onde de fréquence variable alimente la sonde au travers d'un coupleur directionnel large bande (1 GHz – 18 GHz). A la fréquence de résonance, on observe une variation rapide de la puissance réfléchi à la

sortie du coupleur directionnel, enregistrée par un oscilloscope synchronisé avec la rampe de fréquence du générateur. Un exemple typique de mesure obtenue avec et sans plasma est donné dans la **figure I.3-37 (b)**.

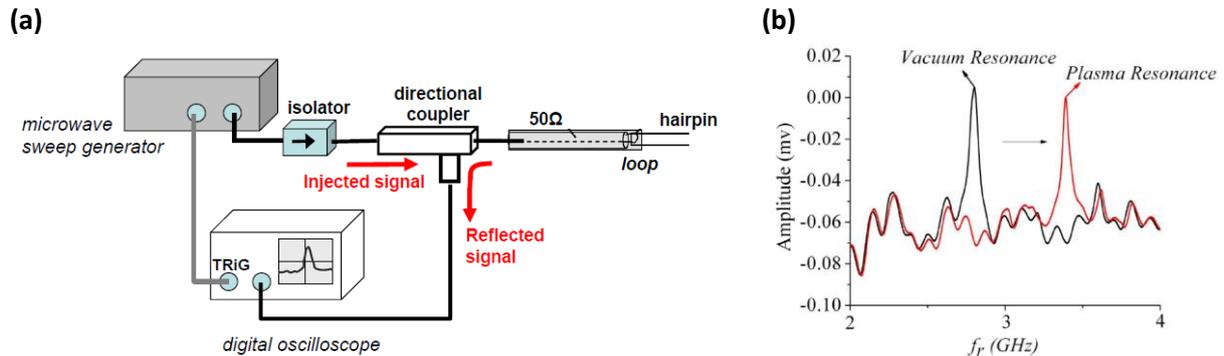


Figure I.3-37 : (a)-Schéma du montage utilisé pour la détection de la fréquence de résonance f_r . (b)-courbes typiques obtenues à l'oscilloscope sans plasma (vacuum resonance f_0) et avec le plasma ($f_r > f_0$) repris de [SIR 13a].

Il faut noter qu'une gaine se forme autour du fil constituant le résonateur. Le modèle simple ci-dessus néglige l'épaisseur de cette gaine, l_g , devant la largeur du résonateur w . Sans détailler le calcul, c'est en général le cas dans nos conditions expérimentales ($l_g \approx 200 \mu\text{m}$ si $n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et $kT_e \approx 4 \text{ eV}$).

Pour que la sonde n'extraye pas de courant moyen du plasma, la boucle fermant le câble co-axial, et le résonateur sont isolés. En pratique, il faut maintenir un espace (vide et tube céramique) entre la boucle et le résonateur en U pas trop important pour assurer un couplage inductif entre eux et obtenir un signal détectable à l'oscilloscope.

La sonde hairpin peut être utilisée en plasma continu. Nous retrouvons toujours des valeurs de n_e légèrement plus élevées, mais proches, de celles données par la sonde de Langmuir : la différence observée est inférieure à 25 %, ce qui indique que notre géométrie de sonde de Langmuir et notre électronique de mesure associée, sont correctes [HEB 00].

Nous avons principalement utilisé la sonde hairpin en plasma périodique pulsé pour la mesure de n_e résolue en temps. Le principe de la mesure, initialement proposé par S. K. Karkari [KAR 07] est alors le suivant :

L'amplitude du signal micro-onde réfléchi est mesurée sur une période de pulsation du plasma, pour une fréquence fixe du générateur micro-onde. Cette mesure est répétée en faisant varier la fréquence, avec un incrément Δf . La représentation 3D de l'amplitude du signal réfléchi, en fonction de la fréquence et du temps, permet de retracer l'évolution de la fréquence de résonance au cours du temps, et donc $n_e(t)$.

L'incrément en fréquence Δf fixe la résolution de mesure de la fréquence de résonance, et donc la résolution de la mesure de n_e . Suivant l'équation (9), $\Delta f \approx 10 \text{ MHz}$ correspond à une résolution sur la mesure de n_e égale à $\sim 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

❖ Mesure du flux d'ions positifs par sonde plane RF

En principe la région de saturation ionique de la caractéristique $I_s(V_s)$ de la sonde cylindrique permet de déduire la concentration en ions positifs n_{i+} dans le plasma. En pratique l'incertitude est grande, dépendant du modèle de collection ionique développé.³² Dans un plasma Ar, où les seules espèces ionisées sont les électrons et les ions Ar^+ , nous devrions trouver $n_{i+} \approx n_e$, ce qui est loin d'être le cas. Pour mesurer n_{i+} , nous utilisons donc une sonde plane RF dont le principe a été proposé dans [BRAI 96].

• Principe de mesure :

Le principe est schématisé sur la **figure I.3-38**. La sonde est polarisée périodiquement par un signal radio-fréquence ($V_s^{RF} \sim 8$ MHz), au travers d'une capacité C_s ($C_s \sim 4$ nF dans notre montage). Pendant l'intervalle de temps où est appliqué le signal RF, la surface de la sonde se polarise, et atteint le potentiel moyen $V_s = V_{bias} < V_p$.³³ Lorsque le signal radio-fréquence est coupé, le potentiel moyen de la sonde revient à la valeur du potentiel flottant ($V_f \approx 0$ V dans notre cas). Pendant cette période de décharge de la sonde (voir fig. I.3-37-(c)) :

$$t \geq 0, \quad \frac{dV_s}{dt} = \frac{1}{C_s} \frac{dQ}{dt}, \text{ où } Q \text{ est la charge du condensateur de capacité } C_s$$

soit à $t=0^+$:

$$V_s = V_{bias} < 0 \Rightarrow \left. \frac{dV_s}{dt} \right|_{t=0^+} \approx \frac{S}{C_s} q \cdot \gamma_i^+ = \frac{S}{C_s} I^+ \quad (10)$$

où S est la surface de la sonde, q est la charge des ions positifs, γ_{i+} le flux des ions positifs par unité de surface, et $I^+ = q \cdot \gamma_i^+$ est la densité de courant d'ions positifs (par unité de surface) arrivant sur la sonde.

La pente de la courbe $V_s(t)$ à $t=0^+$ nous donne donc I^+ (la surface de la sonde S , et la capacité C_s sont connues).

Dans une géométrie de sonde plane idéale, γ_{i+} et I^+ sont constants quelle que soit la valeur de $V_{bias} \ll V_p$. Ceci se trouve vérifié à 20 % près pour la sonde plane de large surface ($S = 2.7$ cm²) installée aux parois du réacteur.

En pratique, nous mesurons les variations de I^+ pour une valeur de V_{bias} fixée. Pour des mesures plus précises, ou avec la sonde plane de plus petite surface, nous mesurons I^+ en faisant varier V_{bias} de sa valeur minimum possible (typiquement ~ -40 V avec le générateur utilisé) à $V_{bias} \sim -10$ V, et nous extrapolons I^+ pour $V_{bias} = 0$.

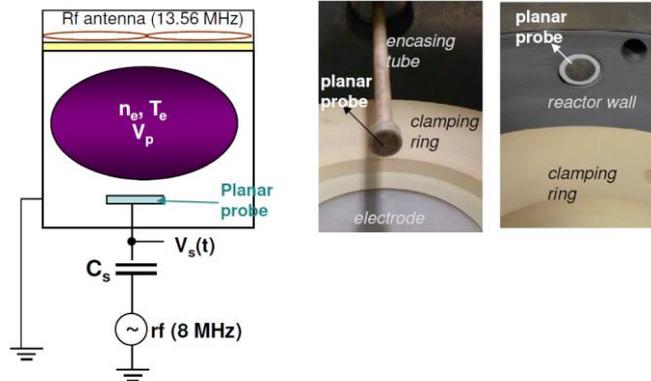
Les photographies des sondes réalisées au LPN sont montrées sur la **figure I.3-38 (a)**. La surface de la sonde est en nickel pour éviter sa gravure en plasma chloré/bromé/fluoré. Le module électronique de commande/acquisition que nous utilisons, incluant le générateur RF, a été réalisé au LPP. La

³² De manière analogue au cas de la région de saturation électronique. Il existe différentes théories de collection des ions positifs applicables dans la zone $V_s < V_f$ (théories radiales, théories orbitales OML, etc..) Nous renvoyons aux ouvrages de référence mentionnés au début du paragraphe I.3.3.1.

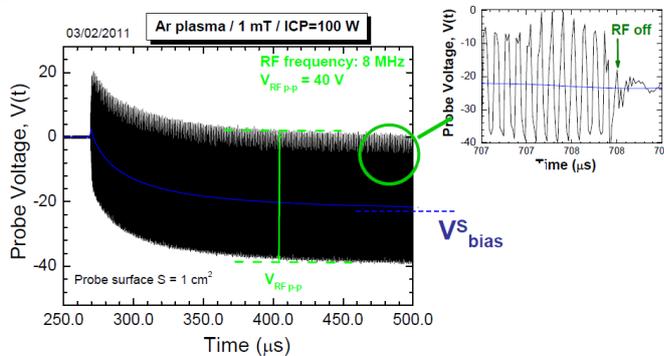
³³ Exactement comme cela se passe pour l'électrode polarisée du réacteur de gravure (alimentée par un signal RF à une fréquence de 13.56 MHz). En moyenne sur une période du signal RF, le courant collecté est nul puisque la surface de la sonde est isolée. Ce qui conduit à l'apparition d'une tension d'autopolarisation moyenne $V_s = V_{bias}$ à la surface de la sonde résultant de la mise à l'équilibre des courants d'électrons et d'ions positifs collectés sur une période. La valeur de V_s est liée à l'amplitude de la tension RF appliquée.

sonde de petite surface est montée sur un système de translation sous vide pour atteindre le centre de la chambre.

(a)



(b)



(c)

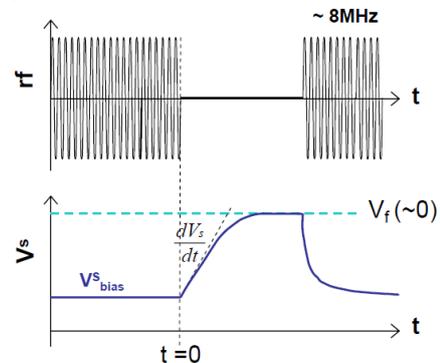


Figure 1.3-38 : (a)-Représentation schématique d'une sonde plane RF dans le réacteur, et photographie des deux sondes planes réalisées au LPN : sonde avec translation sous vide de petite surface ($S = 1 \text{ cm}^2$), et sonde installée aux parois du réacteur ($S = 2.7 \text{ cm}^2$). La valeur de la capacité C_s est $\sim 4 \text{ nF}$. (b)-Evolution de la tension V_s mesurée lors de l'application du signal RF ($\nu_{rf} = 8 \text{ MHz}$, amplitude $\sim 40\text{V}$). (c)-Représentation schématique de l'évolution $V_s(t)$ lors de l'arrêt de la modulation RF.

- **Limite d'utilisation de la sonde plane RF aux parois du réacteur et critère de pollution :**

Les expressions ci-dessus sont valables uniquement si la surface métallique de la sonde est en contact avec le plasma. Or nous savons que des redépôts passivants (de type SiO_x par exemple) se forment sur les surfaces. Une telle couche (supposée isolante électrique) sur la surface de la sonde, se comporte comme une capacité additionnelle, schématisée sur la **figure 1.3-39**.

Soit C_d la capacité équivalente d'un redépôt sur la surface de la sonde :

$$C_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r^d S / t_d \quad (11)$$

Dans l'équation (11), S est la surface de la sonde, ε_r^d est la constante diélectrique du redépôt, et t_d est l'épaisseur du redépôt.

En supposant que la surface en contact avec le plasma est toujours polarisée au potentiel moyen V_{bias} pendant l'application du signal RF ($t < 0$), il vient :

$$V_s = V_{\text{bias}} \frac{C_d}{(C_s + C_d)} \quad (12)$$

Sans redépôt ($t_d = 0$), on retrouve que $V_s = V_{\text{bias}}$. Quand t_d augmente, $|V_s|$ diminue de plus en plus, il devient impossible d'utiliser la sonde pour déterminer le flux d'ions positifs.

Pour fixer les ordres de grandeurs, considérons que $\epsilon_r^d = 4$ (constante diélectrique de SiO_2) et supposons que $V_{\text{bias}} = -30$ V. La capacité C_s est de 4 nF dans notre montage.

- Pour $t_d = 0$, $V_s = V_{\text{bias}} = -30$ V.

- $|V_s|$ est divisé par 2 ($V_s = -15$ V), pour $t_d \approx 1$ μm

- $|V_s|$ est divisé par 10 ($V_s = -3$ V ≈ 0), pour $t_d \approx 8$ μm

En conclusion : quand la mesure avec la sonde plane aux parois ne fonctionne plus ... il est grand temps de nettoyer les parois du réacteur.

Dans le raisonnement ci-dessus nous avons considéré que la tension V_{bias} (à la surface en contact avec le plasma) restait constante, qu'il y ait ou non un redépôt sur la surface de la sonde. Cette hypothèse est vérifiée tant que la capacité induite par le dépôt, C_d , reste grande devant la capacité de la gaine du plasma C_g qui s'écrit :

$$C_g = \epsilon_0 \epsilon_r^g S / l_g$$

où l_g est l'épaisseur de la gaine, et ϵ_r^g est la constante diélectrique dans la gaine, $\epsilon_r^g \approx 1$.

On peut estimer l_g pour $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, et $T_e \approx 5$ eV (valeurs typiques dans nos conditions de gravure) : $l_g \approx 100$ $\mu\text{m} - 400$ μm . Ces valeurs conduisent à $C_g \approx 2 - 10$ pF. Tant que la couche de redépôt fait moins de 100 μm d'épaisseur (avec $\epsilon_r^d \sim 4$), on vérifiera donc toujours $C_d \gg C_g$ dans notre montage.

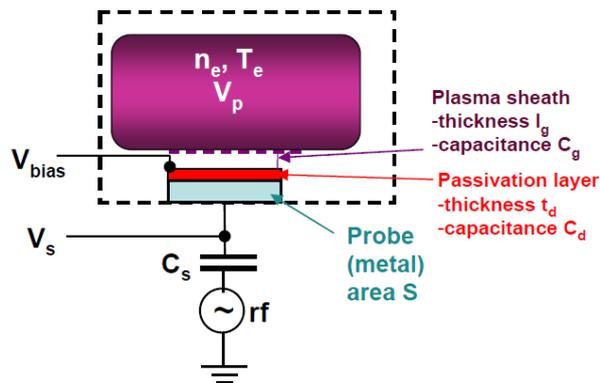


Figure I.3-39 : Schéma de la sonde en contact avec le plasma, dans le cas où un redépôt est formé à sa surface.

❖ **Spectroscopie d'émission optique :**

• **Conditions de validité :**

Dans le plasma un atome X dans son état fondamental peut être excité par impact électronique vers un état d'énergie supérieure X*, comme schématisé sur la **figure I.3-40** et décrit par la réaction (R1) :

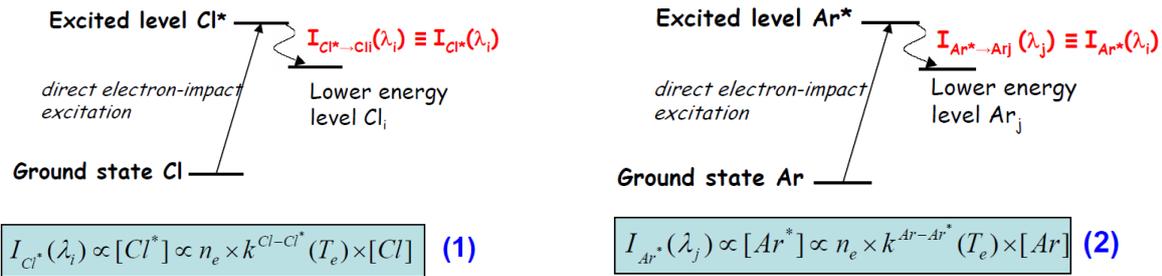


Figure I.3-40 : Représentation schématisée de l'excitation directe par impact électronique du niveau fondamental vers un état d'énergie supérieure (état excité) pour le chlore (Cl) et l'argon (Ar).

L'interaction entre l'électron (d'énergie ϵ ou vitesse $V = \sqrt{2\epsilon/m_e}$, et de masse m_e) et le radical X est caractérisée par la section efficace $\sigma(\epsilon)$. En tenant compte de la distribution en énergie des électrons dans le plasma $f(\epsilon)$, la réaction (R1) est caractérisée par la constante $k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e) = \langle \sigma \cdot V \rangle_V$ qui dépend de la température électronique T_e .

Le taux de création de X* dans le plasma suivant la réaction (R1) s'écrit :

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e) \cdot n_e \cdot [X] \tag{13}$$

Comme l'illustre l'exemple de la **figure I.3-41**, étant donné les énergies typiques des niveaux atomiques excités, seuls les électrons d'énergie élevée participent effectivement à l'excitation du radical X, il est donc nécessaire de déterminer correctement T_e , ou bien de pouvoir mesurer la fonction de distribution $f(\epsilon)$.

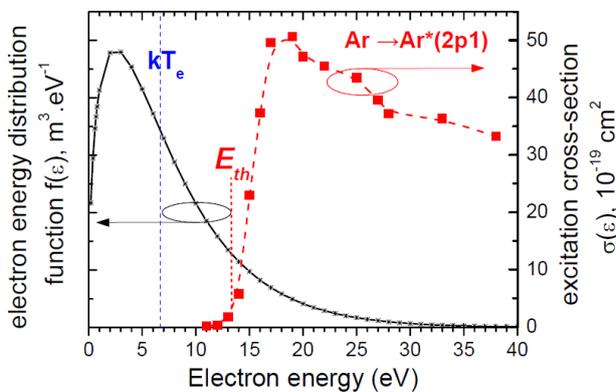


Figure I.3-41 : Représentation de la fonction de distribution en énergie des électrons dans le cas d'une distribution maxwellienne et pour $kT_e = 5$ eV, et représentation de la section efficace d'excitation par impact électronique pour l'argon, correspondant à la transition depuis l'état fondamental vers le niveau excité 2p1 (notation de Paschen). La mesure de $\sigma(\epsilon)$ est reprise de la banque de données expérimentales du groupe de C.C. Lin [LIN 98, ou LIN-web]. Le seuil d'excitation du niveau $Ar^*(2p1)$ est $E_{th} \approx 13.5$ eV.

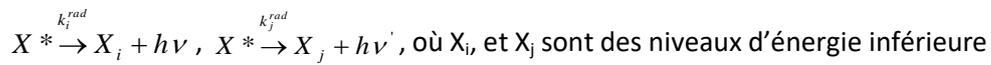
Le principe de la spectroscopie d'émission optique (OES) se fonde sur la désexcitation radiative des niveaux excités. L'intensité du signal optique $I_{X^* \rightarrow X_i}$ émis lors de la transition radiative de l'état excité X^* vers un état d'énergie inférieure X_i , est proportionnel à la concentration $[X^*]$:

$$I_{X^* \rightarrow X_i} = \mathfrak{R}^{app} \cdot \frac{hc}{\lambda_{X^*, X_i}} k_{rad}^{X^* \rightarrow X_i} \cdot [X^*] \quad (14)$$

où λ_{X^*, X_i} est la longueur d'onde de la transition, \mathfrak{R}^{app} est une constante qui dépend de l'efficacité de collection de l'émission optique du plasma et de la fonction de transfert du système de mesure, et où $k_{rad}^{X^* \rightarrow X_i}$ est le taux de désexcitation radiative de X^* vers le niveau d'énergie inférieure X_i .

Dans les conditions où :

(i) la seule voie de désexcitation de X^* est radiative :³⁴



(ii) le canal principal de création de l'état excité X^* , à partir des niveaux d'énergies inférieures, est l'excitation directe de X depuis son état fondamental vers son état excité X^* par impact électronique (réaction (R1)),

alors, on peut écrire :

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_{dir-exc}^{X-X^*} \cdot n_e \cdot [X] - \left(\sum_j k_{rad}^{X^* \rightarrow X_j} \right) [X^*] + \left(\sum_h k_{rad}^{X_h \rightarrow X^*} [X_h] \right) \quad (15)$$

où $k_{rad}^{X_h \rightarrow X^*}$ est le taux de désexcitation radiative du niveau excité X_h (d'énergie supérieure à X^*) vers le niveau X^* .

Plusieurs approches sont possibles pour traiter le 3^{ème} terme de l'équation (15). Cette évaluation est détaillée en **Annexe 1**. Finalement suivant l'une ou l'autre des approches, l'équation (15) se ré-écrit comme :

$$\frac{d[X^*]}{dt} \approx k_{dir-exc}^{X-X^*} \cdot n_e \cdot [X] - \left(\sum_j k_{rad}^{X^* \rightarrow X_j} \right) [X^*] \quad (16)$$

soit en régime continu :

$$[X^*] \approx \frac{k_{dir-exc}^{X-X^*}}{\sum_j k_{rad}^{X^* \rightarrow X_j}} n_e [X]$$

Ainsi, **dans les conditions où (i) et (ii) sont vérifiées**, la mesure de l'intensité optique $I_{X^* \rightarrow X_i}$ nous informe sur la concentration en radical X :

$$I_{X^* \rightarrow X_i} = \mathfrak{R}^{app} \frac{hc}{\lambda_{X^*, X_i}} \frac{k_{rad}^i}{\sum_j k_{rad}^j} k_{dir-exc}^{X-X^*} (T_e) n_e [X] \propto k_{dir-exc}^{X-X^*} (T_e) n_e [X] \quad (17)$$

³⁴ ou bien si les termes de recombinaison non radiatifs sont constants.

L'actinométrie permet de s'affranchir de la dépendance avec n_e et $k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e)$ dans l'équation (17). Elle consiste à introduire une faible quantité d'un gaz rare (monoatomique, et non réactif – He, Ar, Xe..), appelé actinomètre, dans le mélange de gaz étudié.

- En reprenant la figure I.3-40 (avec X=Cl, et avec l'Argon comme actinomètre), on peut écrire :

$$\frac{I_{Cl^*}}{I_{Ar^*}} = K \cdot \frac{k_{dir-exc}^{Cl-Cl^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{Ar-Ar^*}(T_e)} \cdot \frac{[Cl]}{[Ar]} \quad (18)$$

où K est une constante, et où l'on a posé $I_{X^*} \equiv I_{X^* \rightarrow Xi}$ (X=Cl, Ar) pour simplifier l'écriture.

La concentration en Argon, [Ar], est aussi une constante si le flux d'Ar dans le mélange est fixé et si le taux de pompage est fixé :

$$[Ar] = \frac{Q_{Ar}}{V \cdot k_{pump}^{Ar}},$$

où Q_{Ar} est le flux d'argon, V le volume du plasma, et k_{pump}^{Ar} le taux de pompage.³⁵

- De plus, lorsque les niveaux excités choisis Ar^* et Cl^* ont des énergies d'excitation E_{th} (eV) similaires, on peut faire l'approximation que :

(iii) le rapport des constantes d'excitation $\frac{k_{dir-exc}^{Cl-Cl^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{Ar-Ar^*}(T_e)}$ reste constant.

Sous cette condition (iii) supplémentaire, la mesure de $\frac{I_{Cl^*}}{I_{Ar^*}}$ nous renseigne sur l'évolution de la concentration en radical Cl (ou plus généralement en radical X).

- **Proportion d'actinomètre dans le mélange de gaz :**

La proportion de gaz rare introduite dans le mélange ne doit pas modifier le plasma. La **figure I.3-42** montre l'évolution de n_e et T_e (mesurée par sonde de Langmuir) lorsque de l'argon ou du xénon est ajouté dans un plasma de chlore. Dans la suite de nos expériences la proportion d'actinomètre (Ar, ou Xe) dans le mélange est inférieure à 10 %.

³⁵ $Q_{Ar} [molec \cdot s^{-1}] = \frac{P_0 [Pa] \cdot 10^{-6}}{k [JK^{-1}] \cdot T_0 [K]} \cdot \frac{\Phi_{Ar} [sccm]}{60} \approx 4.1 \cdot 10^{17} \times \Phi_{Ar} [sccm]$ avec $P_0 = 1.013 \cdot 10^5$ Pa et $T_0 = 273$ K. Et le taux

de pompage $k_{pump}^{Ar} = 1/\tau^{Ar}$ où τ^{Ar} est le temps de résidence (défini dans la fig. I.3-4).

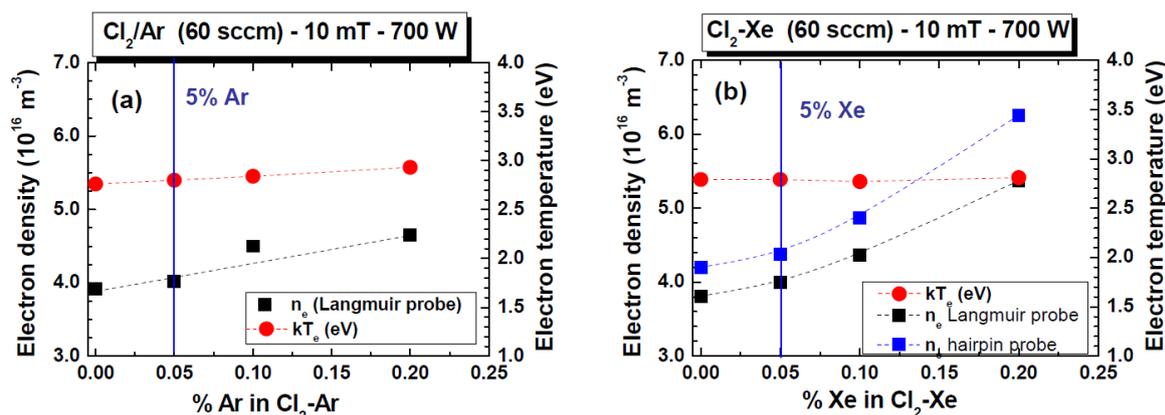


Figure I.3-42 : Evolution de la densité électronique et de la température électronique dans un plasma de chlore, en fonction de la proportion d'argon (a), ou de xénon (b) ajouté dans le mélange. $P_{ICP} = 700 \text{ W}$, $P = 10 \text{ mT}$.

- Validité des conditions (i) et (ii) pour le radical X et pour l'actinomètre :

Pour estimer correctement les évolutions relatives des radicaux dans le mélange de gaz en fonction d'un paramètre du plasma, la validité des conditions (i), (ii) doit être vérifiée pour le radical considéré (dans notre cas $X=H$ ou Cl) et pour l'actinomètre (dans notre cas Ar ou Xe), dans la plage de variation des paramètres.

La validité de (i) et (ii) dans nos conditions expérimentales, est discutée en détail dans l'**Annexe 1**. Il en ressort :

- La condition (i) est vérifiée car le quenching des états excités que nous considérons pour H , Cl et Ar est négligeable dans nos conditions « basse pression » ($< 1 \text{ mT}$).
- La condition (ii) est vérifiée pour l'actinomètre, si nous choisissons la transition optique ($2p1 \rightarrow 1s2$)³⁶ correspondant à la longueur d'onde de 750.4 nm pour l' Ar . De même nous choisissons la transition optique $2p1 \rightarrow 1s2$ ($\lambda = 788.7 \text{ nm}$) pour le Xe bien que son intensité soit faible.
- La condition (ii) est aussi vérifiée pour les radicaux H et Cl , car l'excitation dissociative des molécules H_2 et Cl_2 vers les niveaux H^* et Cl^* considérés est négligeable.

Pour les gaz diatomiques comme H_2 et Cl_2 , la réaction (R1) est en effet en compétition avec l'excitation dissociative directe de X_2 vers X^* , caractérisée par la constante de réaction $k_{dissoc-exc}^{X^*}(T_e)$:



La contribution relative de l'excitation dissociative au peuplement du niveau X^* (réaction R2) par rapport à l'excitation directe de X (réaction R1), peut être estimée en calculant le rapport :

$$r_0 = \frac{k_{dissoc-exc}^{X^*} \cdot [X_2]}{k_{dir-exc}^{X^*} \cdot [X]} \quad (19)$$

En se basant sur les mesures de n_e et T_e et un modèle cinétique du plasma (présenté au paragraphe § 1.3.3.4), on montre que $r_0 \ll 1$ pour H et Cl sur la plage de paramètres considérée.

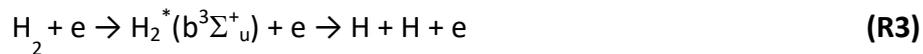
³⁶ Notation de Paschen pour les niveaux excités, voir Annexe 1.

En conclusion, les conditions (i) et (ii) sont vérifiées pour H, Cl, et Ar, sur toute la plage de variation de composition du mélange de gaz Cl₂-H₂, ce qui nous permet de déduire l'évolution relative des radicaux H et Cl en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz.

- **Vérification expérimentale de la condition (ii) pour H et Cl :**

Nous pouvons aussi vérifier expérimentalement que la contribution de l'excitation dissociative de X₂ = H₂ ou Cl₂, au peuplement de l'état excité X* = Cl* ou H*, est faible (**figure I.3-43**) :

L'excitation dissociative est un processus en une seule étape correspondant à la réaction (R2). En revanche, l'excitation directe de X vers X*, à partir de X₂, est le résultat d'un processus en deux étapes, qui finit par la réaction (R1), mais nécessite au préalable la dissociation de X₂ par impact électronique. Par exemple pour X₂=H₂ :



Nous appliquons donc une pulsation périodique à la source plasma ICP, en choisissant une durée d'extinction du plasma (t_{off}) suffisamment longue pour que tous les radicaux soient recombinés, et une durée d'allumage du plasma (t_{on}) suffisamment longue pour atteindre le régime continu. Lorsque le régime continu est atteint, les deux processus contribuent au peuplement de l'état excité X* et donc à l'intensité mesurée I_{X*}. En revanche, au démarrage du plasma (t=0⁺), lorsque la molécule X₂ n'est pas encore dissociée, la contribution principale à l'intensité I_{X*} provient de l'excitation dissociative.

Si le rapport $\frac{I_{X^*}}{I_{A^*}}(t \rightarrow 0^+)$ reste faible, on peut conclure que la contribution de l'excitation dissociative au peuplement de l'état excité X* est faible.

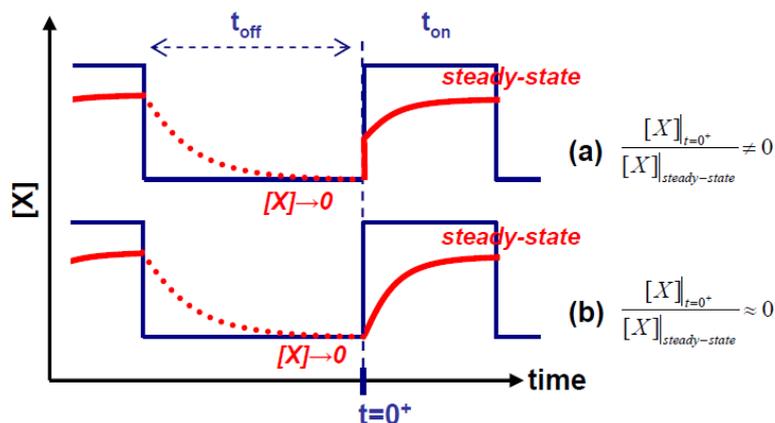


Figure I.3-43 : Principe d'estimation de la contribution de l'excitation dissociative à l'intensité mesurée I_{X*} (X=H ou Cl) en pulsant périodiquement le plasma. **Cas (a) :** excitation dissociative non-négligeable. **Cas (b) :** excitation dissociative négligeable. L'actinomètre choisi dans nos expériences pour normaliser I_{X*} est l'Argon (transition 2p1 → 1s2, λ= 750.4 nm) et on considère que $\frac{I_{X^*}}{I_{Ar^*}} \propto [X]$.

- **Validité de la condition (iii) :**

Condition (iii) : $\frac{k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{A-A^*}(T_e)} \approx cte.$ (où A=Ar, Xe est l'actinomètre, et où X=Cl, H)

Vérifier la condition (iii) requiert de mesurer précisément la température électronique (ou la fonction de distribution $f(\epsilon)$ des électrons), mais aussi de connaître les sections efficaces d'excitation de tous les niveaux excités en jeu. Elles sont connues pour certains niveaux excités H* et Ar*, moins connues pour les niveaux excités Xe* et encore moins pour Cl*.

Pour vérifier l'influence de la variation du rapport $\frac{k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{A-A^*}(T_e)}$ sur la mesure de $\frac{I_{X^*}}{I_{A^*}}$, nous avons donc

simplement procédé de la manière suivante : la transition optique pour l'actinomètre étant fixée, nous traçons l'évolution du rapport $\frac{I_{X^*}}{I_{A^*}}$ pour différents niveaux excités X* ayant des seuils

d'excitation (E_{th}) différents. Si les évolutions de $\frac{I_{X^*}}{I_{A^*}}$ obtenues sont semblables pour les différents

niveaux excités X*, il est probable que l'influence de $\frac{k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{A-A^*}(T_e)}$ sur cette évolution reste faible.

1.3.3.2. Evolution de la concentration en radicaux réactifs Cl et H en chimie Cl₂-H₂

Nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique pour suivre l'évolution relative de la concentration en radicaux H et Cl en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz, pour le procédé de gravure anisotrope de l'InP en chimie Cl₂-H₂ (décrit au paragraphe § 1.3.2.3).

Les conditions de ce procédé sont: P = 0.5 mT, P_{ICP} = 800 W, V_b = -140V (wafer 100 mm en silicium).

Le **tableau I.3-B** résume les niveaux excités et transitions optiques utilisés dans les mesures. Une proportion de 10% d'argon est ajoutée au mélange, et la raie Ar à 750.4 nm (transition 2p1 → 1s2) est utilisée comme actinomètre pour normaliser l'intensité optique des raies de H et Cl, pour la raison expliquée au paragraphe § 1.3.3.1 et en Annexe 1.

| Radical | Excited level threshold energy | Optical transition wavelength (line) |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| H | H(n=3) - E _{th} = 12.09 eV | λ = 656.3 nm (H-α line) |
| H | E _{th} = 12.75 eV | λ = 486.1 nm (H-β line) |
| H | E _{th} = 13.05 eV | λ = 434.4 nm (H-δ line) |
| H | E _{th} = 13.22 eV | λ = 410.2 nm (H-γ line) |
| Cl | E _{th} = 12.34 eV | λ = 639.9 nm |
| Cl | E _{th} = 11.99 eV | λ = 793.5 nm |
| Cl | E _{th} = 10.59 eV | λ = 792.5 nm |
| Cl | E _{th} = 10.63 eV | λ = 754.5 nm |
| Cl | E _{th} = 11.94 eV | λ = 452.6 nm |
| Ar | 2p1 - E _{th} = 13.5 eV | λ = 750.4 nm (2p1 → 1s2) |

Tableau I.3-B : Raies utilisées en spectroscopie optique d'émission pour l'analyse du plasma Cl₂-H₂. L'actinomètre est l'argon (transition 2p1 → 1s2).

La **figure I.3-44** montre les évolutions de n_e et T_e mesurées en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange ($H_2\% = 90\%$ quand le flux de chlore est mis à zéro, compte-tenu de l'ajout de l'argon). Sur la base d'un modèle simple du plasma qui sera discuté au paragraphe §-I.3.3.4, les mesures nous permettent d'estimer les ratio r_0 et r'_0 introduits au paragraphe § I.3.3.1, pour une proportion d'hydrogène variable entre $H_2\% = 0\%$ et $H_2\% = 90\%$:

$$r_0 = \frac{k_{dissoc-exc.}^{H^*}}{k_{dir-exc.}^{H^*}} \cdot \frac{[H_2]}{[H]} \approx 0.03 - 0.04 \ll 1$$

$$r'_0 = \frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}} \cdot \frac{[Cl_2]}{[Cl]} \approx 0.009 - 0.025 \ll 1$$

Nous concluons que la condition (ii) (cf paragraphe §-I.3.3.1) est bien vérifiée dans nos conditions expérimentales pour H et Cl.

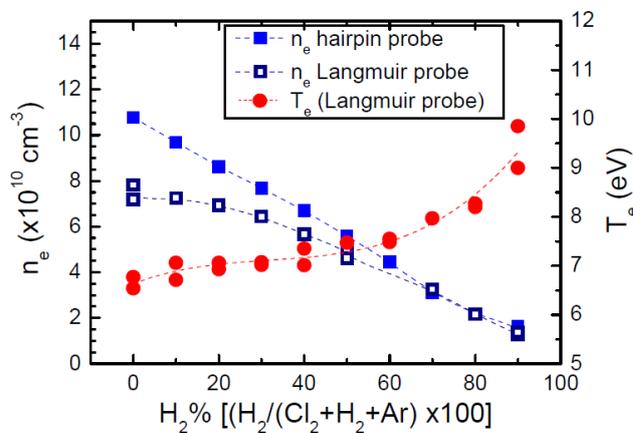


Figure I.3-44 : Température T_e et densité électronique n_e mesurées par sonde de Langmuir et sonde hairpin, en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz : $\%H_2 = H_2/(H_2+Cl_2+Ar)$.

Les sondes sont positionnées au-dessus du wafer 100mm.

Les autres paramètres du plasma sont $P_{ICP}=800 \text{ W}$, $P=0.5 \text{ mT}$, $V_b \approx 0 \text{ V}$, flux total $\Phi_{tot} = 28 \text{ sccm}$, flux d'argon 2.8 sccm .

❖ Evolution relative de [Cl] et [H] :

L'évolution relative de la concentration en radicaux Cl et H déduite de plusieurs transitions optiques est rapportée sur la **figure I.3-45 (a) et (b)**, en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange de gaz. Pour Cl comme pour H, on observe un bon accord de tendance entre les courbes obtenues à partir de différents niveaux excités, ce qui indique que l'influence du rapport des constantes d'excitation par impact électronique reste faible (vérification de la condition (iii), cf paragraphe §-I.3.3.1).

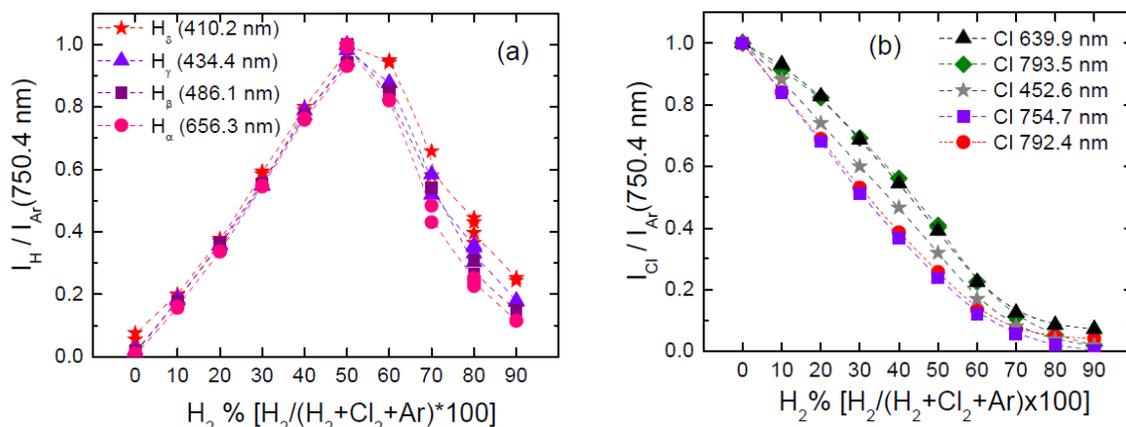


Figure I.3-45 : (a)- Evolution des intensités intégrées des raies H- α , H- β , H- γ , H- δ normalisées à la raie de l'Argon à 750.4 nm ($I_H/I_{Ar} \propto [H]$) en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz $H_2\%$. (b)- Evolution des intensités intégrées des raies Cl à 639.9, 793.5, 452.6, 754.7, et 792.4 nm normalisées à la raie de l'Argon à 750.4 nm ($I_{Cl}/I_{Ar} \propto [Cl]$) en fonction de $H_2\%$. Les autres paramètres sont $P = 0.5 \text{ mT}$, $P_{ICP} = 800 \text{ W}$, $V_b \approx 0 \text{ V}$, flux total $\Phi_{tot} = 28 \text{ sccm}$, flux d'argon 2.8 sccm.

Un résultat intéressant de la figure I.3-45 concerne l'évolution relative de [H] : on observe une concentration relative maximale en hydrogène pour un pourcentage d'hydrogène dans le mélange $\%H_2 \sim 50\%$, ce qui est très proche de la valeur centrale de la fenêtre de gravure anisotrope. Les mesures des figures I.3-45 (a) et (b) ont été obtenues sans polarisation sur l'électrode ($V_b \approx 0V$). La figure I.3-46 reproduit la mesure dans les mêmes conditions mais avec $V_b = -140 \text{ V}$ (et un wafer 100 mm en silicium). On retrouve la même évolution, le maximum de [H] étant légèrement décalé vers une plus faible valeur de $H_2\%$, et coïncidant avec la fenêtre de gravure anisotrope de l'InP. La décroissance observée pour [Cl] est très similaire à celle observée en plasma Cl_2 -Ar, comme l'illustre la figure I.3-47. Par ailleurs la chimie Cl_2 -Ar ne permet pas d'obtenir de gravure anisotrope.

Nous en concluons que l'hydrogène joue un rôle dans le mécanisme de renforcement de la couche de passivation SiOx observé dans la fenêtre de gravure anisotrope.

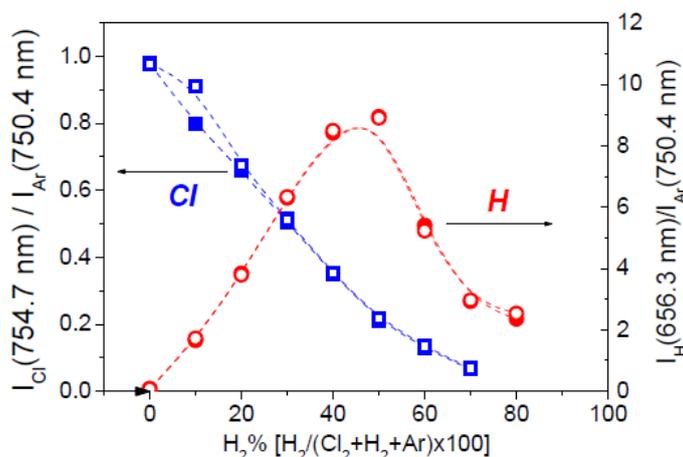


Figure I.3-46 : Evolution de l'intensité intégrée de la raie H- α (656 nm) normalisée à la raie Argon à 750.4 nm ($I_H/I_{Ar} \propto [H]$), et de l'intensité intégrée de la raie de chlore à 754.7 nm normalisée à la raie Argon à 750.4 nm ($I_{Cl}/I_{Ar} \propto [Cl]$), en fonction de $H_2\%$. Les autres paramètres du plasma sont : $P \approx 0.5 \text{ mT}$, $P_{ICP} = 800 \text{ W}$, $V_b = -140 \text{ V}$, wafer 100 mm en silicium, flux total $\Phi_{tot} = 28 \text{ sccm}$, 10% d'Ar. Labels évidés : en l'absence d'InP ; labels pleins : en présence d'un échantillon InP.

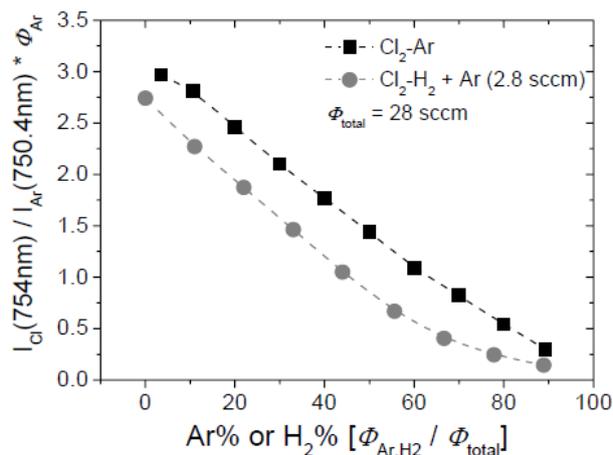


Figure 1.3-47 : Evolution de l'intensité intégrée de la raie de chlore à 754.7 nm normalisée à la raie Argon à 750.4 nm ($I_{Cl}/I_{Ar} \propto [Cl]$) pour un plasma Cl_2-H_2 , et Cl_2-Ar . L'intensité de la raie Cl est normalisée à l'intensité de la raie d'Argon divisée par le flux d'Argon (soit Φ_{Ar} variable pour Cl_2-Ar et $\Phi_{Ar} = 2.8$ sccm pour Cl_2-H_2). Les autres paramètres du plasma sont : $P = 0.5$ mT, $P_{ICP} = 800$ W, flux total $\Phi_{tot} = 28$ sccm, 10% d'Ar en chimie Cl_2-H_2 , $V_b \approx 0V$.

Nous pouvons essayer d'appliquer la technique d'actinométrie à une autre espèce présente dans le plasma : HCl. Comme il sera vu par la suite la réaction du chlore avec l'hydrogène dans la phase gazeuse est rapide, même à une pression de 0.5 mT.

La **figure 1.3-48(a)** correspond au spectre de la bande d'émission de l'ion HCl^+ excité, dans l'ultra-violet. La **figure 1.3-48(b)** donne l'évolution du rapport $I_{HCl^+}/I_{Ar(750.4nm)}$, la bande d'intégration du signal I_{HCl^+} étant indiquée sur la fig. 1.3-48(a). Elle met en évidence un mécanisme intéressant :

- alors que l'émission de HCl^+ est nulle lorsque $H_2\% = 0$, on observe une émission non négligeable, et stable dans le temps, pour $H_2\% = 90\%$ c'est-à-dire quand le flux de Cl_2 est mis à zéro. La formation de HCl dans ce dernier cas ne peut provenir que d'une réaction de l'hydrogène avec du chlore adsorbé sur les surfaces dans le réacteur :

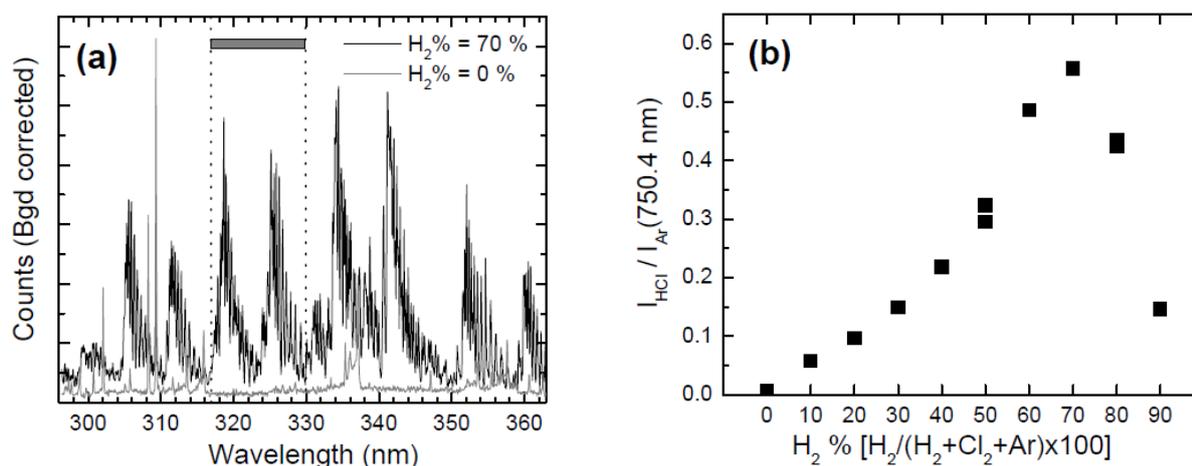
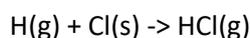
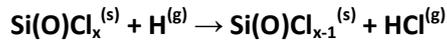


Figure 1.3-48 : (a)-Spectre d'émission optique du plasma Cl_2-H_2 dans la gamme spectrale 300-370 nm correspondant à une bande d'émission de l'ion HCl^+ . (b)-Evolution de l'intensité intégrée de l'émission HCl^+ normalisée à l'intensité de la raie Ar à 750.4 nm en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz. La bande d'intégration utilisée pour calculer l'intensité intégrée HCl^+ est définie par les traits pointillés en (a). Les autres paramètres du plasma sont : $P \approx 0.5$ mT, $P_{ICP} = 800$ W, flux total $\Phi_{tot} = 28$ sccm, 10% d'Ar, $V_b \approx 0V$.

Si cette réaction a lieu aux parois du réacteur, elle s'effectue probablement aussi sur les flancs InP gravés. Nous pouvons donc proposer le mécanisme suivant :

- La couche Si(O)Cl_x qui se forme sur les flancs, est appauvrie en chlore par la présence d'hydrogène, favorisant la formation d'une couche riche en silicium hydrogéné (Si:H). Cette couche est ensuite oxydée en présence d'une faible proportion d'oxygène dans la phase gazeuse.



- Le mécanisme étant favorisé par la présence de H dans le plasma, il peut donc être maximum quand la concentration en hydrogène dans le mélange est maximale, ce qui conduit à une gravure anisotrope.

Ainsi nous avons expliqué le rôle de H dans la gravure anisotrope de l'InP en plasma $\text{Cl}_2\text{-H}_2$.

A posteriori, j'ai pu noter que cette conclusion est cohérente avec celles d'études antérieures dans le domaine du dépôt assisté par plasma. G. Bruno *et al.* (Université de Bari - Centro di Studio per la Chimica dei Plasmi) avaient montré dans les années 1985-86 qu'il est possible d'obtenir un dépôt de couche mince de silicium hydrogéné (Si:H) en phase vapeur assisté par plasma à partir du gaz SiCl_4 , à condition d'ajouter de l'hydrogène au mélange [BRU 86]. En partant d'un plasma $\text{SiCl}_4\text{-Ar}$ conduisant à la gravure du silicium, les auteurs avaient obtenu une transition vers un régime de dépôt de couche mince Si:(H,Cl) , en ajoutant suffisamment d'hydrogène dans le mélange de gaz. Ils avaient conclu que cette transition gravure/dépôt était due à un mécanisme de recombinaison aux surfaces, en faveur de la désorption du chlore, par l'intermédiaire de la chemisorption de SiCl_x suivie de la réaction de surface : $\text{SiCl}_x + \text{H} \rightarrow \text{SiCl}_{(x-1)} + \text{HCl}$

1.3.3.3. Mesure du taux de pertes des radicaux Cl, et H

❖ Méthode 'PIF' (pulsed induced fluorescence) – ou spectroscopie optique d'émission résolue en temps :

En chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$, les principaux radicaux réactifs dans le plasma sont Cl, et H. Pour essayer d'estimer leur concentration avec un modèle, il faut connaître les canaux de production, mais aussi de pertes de ces radicaux :

- Pompage hors du plasma
- Recombinaison par réaction bimoléculaire dans la phase gazeuse
- Recombinaison par réaction avec d'autres radicaux adsorbés aux surfaces (principalement les parois du réacteur).

Le taux de pompage peut être mesuré pour les neutres sans plasma, et appliqué aux radicaux de masse similaire. Les réactions bimoléculaires peuvent être prises en compte si l'on connaît leur constante de réaction. La plupart apparaissent négligeables étant données les valeurs de constantes de réaction et notre faible pression de travail (~ 1 mT). En revanche le taux de pertes par recombinaison aux surfaces peut jouer un rôle important à basse pression, compte-tenu du libre parcours moyen des espèces. Il est de l'ordre de 200 mm à 0.5 mT pour Cl (en considérant une température du gaz $T_g \sim 600$ K), soit une valeur comparable aux dimensions de notre réacteur. Ce taux de pertes est fortement dépendant des états de surface des parois du réacteur dans lequel sont menées les expériences.

De nombreuses études expérimentales ont donc été consacrées à la mesure du taux de pertes de radicaux aux surfaces dans un plasma. Les principales techniques mises en œuvre sont la fluorescence induite par laser résolue en temps en post-décharge (LIF) [BOO 05], la spectroscopie

d'absorption en post-décharge [CRU 01], et plus récemment la technique de mesure par spectrométrie de masse résolue en temps sur parois tournantes ('spinning-wall') [KUR 06].

La LIF et la spectroscopie d'absorption sont des techniques optiques qui ont l'avantage d'être des mesures directes de la concentration des espèces (elles ne nécessitent pas de passer par un état intermédiaire excité comme l'OES). En revanche, elles requièrent un appareillage expérimental plus sophistiqué que la spectroscopie d'émission. Par exemple le suivi par LIF de la cinétique des radicaux H ou Cl (absorbant dans l'ultra-violet profond) doit se fonder sur l'absorption à deux photons (TA-LIF) et nécessite un laser pulsé dans l'ultra-violet [ABD 06], [BOO 12]. G. Cunge *et al* au LTM [CUN 07] ont développé pour le suivi de $[Cl_2]$ dans un plasma de chlore la technique d'absorption UV large bande à base de LEDs, qui est un excellent compromis entre fiabilité de l'analyse et facilité de mise en œuvre, moyennant certaines hypothèses sur la température du gaz. Ils ont appliqué cette technique en post-décharge, pour déterminer le taux de pertes de radicaux comme BCl [VEM 09]. Étendre la mesure à l'hydrogène nécessiterait de travailler dans l'ultra-violet profond (raie d'absorption de l'hydrogène $\lambda \sim 120$ nm) et donc de mettre en place un appareillage de spectroscopie UV sous vide (VUV vacuum ultra-violet spectroscopy) [TAK 01].

Enfin, la technique 'spinning wall' a été proposée en 2006 par V. M. Donnelly [KUR 06], [DON 11] et a été appliquée à la mesure du taux de pertes du radical Cl [GUH 08], [STA 09]. Elle requiert un appareillage très spécifique puisque une petite partie des parois du réacteur est mise en rotation rapide pour se trouver alternativement en contact avec le plasma, puis dans une chambre d'analyse (dans le cas de [STA 09] il s'agit de la spectroscopie de masse).

Notre objectif étant d'installer une mesure du taux de pertes sur une « ligne procédé » (le réacteur de gravure du LPN), nous avons cherché à mettre en place une méthode simple utilisant la spectroscopie d'émission optique.

Le principe de la mesure, baptisée PIF, s'inspire de la technique de « pulsed induced fluorescence » proposée initialement pour mesurer le taux de pertes aux surfaces du radical H dans un plasma H_2/Ar [BOU 91] et des radicaux F et CF_2 dans un plasma CF_4 [HAN 90]. Il est décrit sur la **figure I.3-49**. C'est une extension de la procédure de pulsation du plasma que nous avons utilisée pour estimer l'importance de l'excitation dissociative de H et Cl.

Le générateur RF qui alimente la source ICP est pulsé par un créneau de période $T = t_{on} + t_{off}$ (où t_{on} et t_{off} sont les durées d'allumage et d'extinction du plasma), et l'intensité optique d'une raie d'émission du radical X, $I_{X^*}(t)$, est suivie par spectroscopie d'émission résolue en temps. La période T est fixée de manière à ce que la durée d'allumage t_{on} soit suffisante pour que le plasma atteigne le régime quasi-continu (typiquement $T = 20$ ms – 100 ms et $t_{on} > 10$ ms). En régime quasi-continu la concentration en radicaux est $[X]_0 = [H]_0, [Cl]_0$. La durée t_{on} étant fixée, on fait varier la durée t_{off} (appelée aussi durée de post-décharge) de quelques centaines de microsecondes à plusieurs dizaines de millisecondes.

Pendant la durée t_{off} , la concentration du radical chute. Elle peut atteindre zéro pour les grandes valeurs de t_{off} . Mais si le plasma est rallumé après une durée t_{off} pour laquelle $[X] < [X]_0$ mais $[X] \neq 0$, alors à $t=0^+$ (cf fig. I.3-49) on mesure une intensité de la raie d'émission I_{X^*} non nulle. La valeur $I_{X^*}|_{(t=0^+)}$ est directement liée à la concentration en radical [X] dans le plasma à $t=0^+$.

En estimant $I_{X^*}|_{(t=0^+)}$ pour différentes valeurs de t_{off} , on peut reconstruire la courbe $I_{X^*}|_{(t=0^+)} = f(t_{off})$ et donc la courbe de décroissance de [X] en fonction du temps dans la post-décharge. Ce qui permet d'en déduire le taux de pertes du radical X.

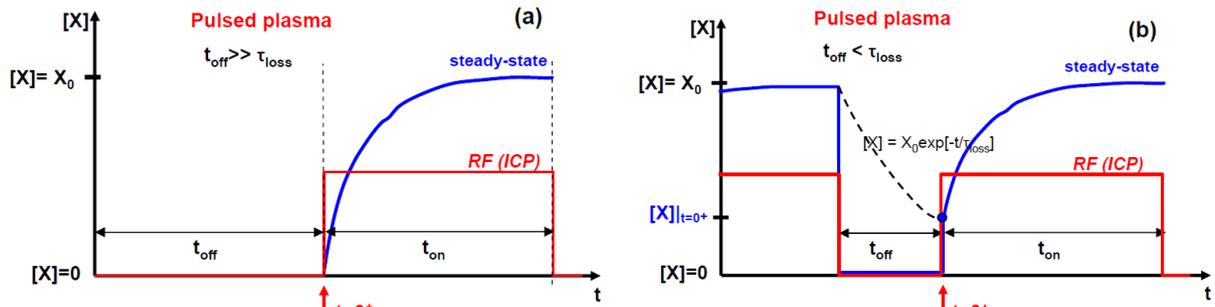


Figure 1.3-49 : Principe de la méthode PIF appliquée au radical $X= Cl$ ou H . **(a)**-Evolution de la concentration en X dans le cas où $t_{off} \gg \tau_{loss}$ (τ_{loss} : taux de pertes du radical X) ; à $t=0^+$, $[X] \approx 0$. **(b)**- Evolution de $[X]$ pour $t_{off} < \tau_{loss}$; à $t=0^+$, $[X] \neq 0$. Pendant la post-décharge (durée t_{off}), $[X]$ décroît comme $X_0 \cdot \exp[-t/\tau_{loss}]$. Pendant la durée t_{on} , $[X]$ augmente jusqu'à sa valeur stationnaire X_0 suivant la dissociation de la molécule X_2 : $X_2 + e \rightarrow X + X + e$.

La décroissance de la concentration en radical X dans la post-décharge est décrite par :

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{pump}^X [X] - k_{wall}^X [X] \quad (20)$$

où k_{pump}^X est le taux de pompage du radical X , et k_{wall}^X est le taux de pertes de X par recombinaison aux surfaces. En supposant que k_{wall}^X est constant, l'évolution de $[X]$ dans la post-décharge s'écrit :

$$[X]/[X]_0 = \exp[-(k_{pump}^X + k_{wall}^X) \times t] \quad (21)$$

où X_0 est la valeur de $[X]$ atteinte juste avant l'extinction du plasma, c'est-à-dire à l'état stationnaire (voir fig. 1.3-50).

Le taux de pompage $k_{pump}^X \approx k_{pump}^{X_2}$ ayant été mesuré sans plasma, on déduit de la mesure PIF et de l'équation (21) la valeur de k_{wall}^X .

A partir de k_{wall}^X , il est possible de donner une estimation du coefficient de recombinaison de X aux surfaces dans le réacteur, γ_X , en utilisant le modèle de Chantry [CHANT 89] :

$$\frac{1}{k_{wall}^X} = \frac{1}{k_{tot}^X - k_{pump}^X} = \frac{\Lambda^2}{D} + \frac{V}{S} \frac{2(2 - \gamma_X)}{v_{th}^X \cdot \gamma_X} \quad (22)$$

où D est le coefficient de diffusion de X dans la phase gazeuse, Λ la longueur caractéristique de diffusion dans le réacteur (dépendant de la hauteur h et du rayon R de la chambre plasma), V/S le rapport volume/surfaces de la chambre plasma, et v_{th} la vitesse moyenne du radical donnée par :

$$v_{th}^X = \sqrt{8kT_g/m_X} \quad \text{où } T_g \text{ est la température du gaz.}$$

Dans les conditions expérimentales où $\gamma_X \ll 1$ et où la diffusion dans la phase gazeuse est très rapide ($\Lambda^2/D \ll 1$), une bonne approximation de l'équation (22) s'écrit :

$$\frac{1}{k_{wall}^X} \sim \frac{4 \cdot V}{S \cdot v_{th}^X \cdot \gamma_X} \quad (23)$$

γ_X peut être obtenu à partir de la relation (23) si l'on connaît la température du gaz.

Nous avons appliqué la méthode PIF au cas du plasma H_2 et Cl_2 pour estimer le taux de pertes de H , et Cl , dans notre réacteur.

Le montage expérimental mis en place est décrit dans la référence [CUR 10]. L'argon ou le xénon est ajouté en faible quantité (< 10%) comme actinomètre pour normaliser l'intensité intégrée de la raie d'émission du radical H ou Cl.

La méthode se fondant sur la spectroscopie d'émission optique, il faut vérifier que les conditions de validité sont remplies pour considérer que I_{X^*} est proportionnel à $[X]$ ($X=H, Cl$). Dans la suite sont d'abord présentés les résultats obtenus pour l'hydrogène, puis ceux pour le chlore.

❖ Mesures du taux de pertes par recombinaison aux surfaces du radical H :

Pour estimer le taux de pertes du radical H par recombinaison aux surfaces, nous avons effectué des mesures PIF en plasma H_2 avec 10% d'Ar à une pression de 10 mT et 5 mT. Une pression plus faible ne permettait pas d'obtenir un plasma hydrogène pulsé stable. Les mesures ont été effectuées pour une puissance RF source de 800 W (valeur correspondant au procédé Cl_2-H_2 de gravure de l'InP). Le taux de pompage est fixe pendant les mesures ($k_{pump}^{H_2} \approx 3.5 s^{-1}$, $k_{pump}^{Ar} \approx 2.5 s^{-1}$).

La mesure du taux de pertes a été répétée juste après ouverture et nettoyage du réacteur (réacteur « propre »), et après une longue période d'utilisation du réacteur pour la gravure en plasma Cl_2-H_2 (réacteur « passivé »).

L'intensité intégrée de la raie H- α , I_{H^*} , et celle de la raie Ar ($2p1 \rightarrow 1s2$, $\lambda = 750.4$ nm), I_{Ar^*} , sont mesurées en fonction du temps. La densité électronique est également mesurée en fonction du temps par sonde hairpin [KAR 07]. La **figure I.3-50** illustre le type de mesures obtenues pendant la durée t_{on} . On observe que $I_{Ar^*}(t)$ et $n_e(t)$ atteignent leurs valeurs stationnaires en quelques dizaines de microsecondes. Au contraire l'évolution de I_{H^*} est beaucoup plus lente. Il est donc possible de considérer que n_e et la constante d'excitation par impact électronique $k_{dir-exc}^{H-H^*}(T_e)$ restent constants, à l'échelle de temps de variation de I_{H^*} .

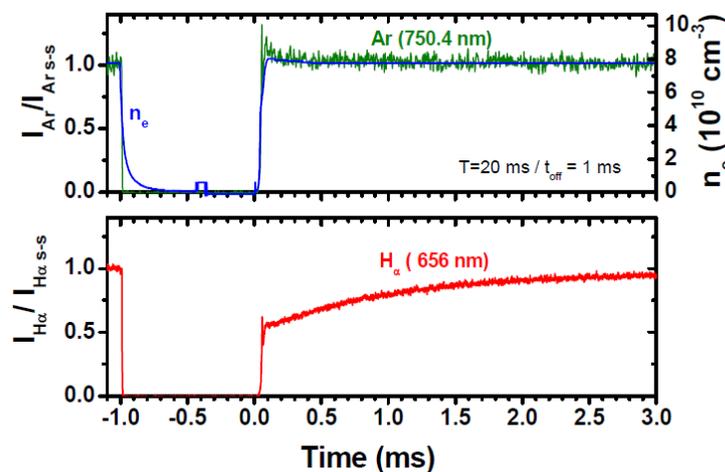


Figure I.3-50 : Evolution de la densité électronique $n_e(t)$ mesurée par sonde hairpin, et de l'intensité intégrée des raies d'émission H- α ($\lambda=656$ nm) et de l'argon ($\lambda=750.4$ nm) pour un plasma pulsé de période $T=20$ ms (et $t_{off}=1$ ms). L'intensité des raies d'émission est normalisée par sa valeur à l'état stationnaire. Les autres paramètres du plasma H_2/Ar sont $P = 10$ mT, $P_{ICP} = 800$ W, 10% d'Argon dans le mélange, pas de puissance RF sur l'électrode.

La **figure I.3-51** superpose les courbes d'évolution de $I_{H^*}(t)$ pendant la durée t_{on} , pour différentes valeurs de t_{off} . Pour les grandes valeurs de t_{off} , la valeur de $I_{H^*}(t=0^+)$ nous renseigne sur la contribution de l'excitation dissociative de H_2 au peuplement de l'état excité H^* . Dans nos conditions

expérimentales, nous observons que cette contribution est inférieure à 5 % comme le montre la figure I.3-51(c).

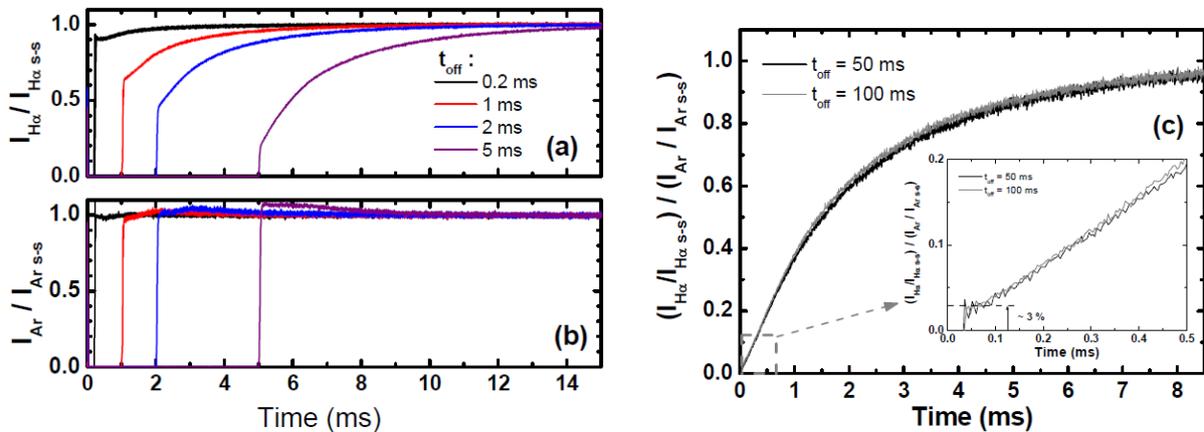


Figure I.3-51 : Evolution de l'intensité intégrée des raies d'émission H- α (a) et de l'argon (b) pour un plasma pulsé de période $T=20\text{ms}$ et pour différentes valeurs de t_{off} . (c) -Intensité intégrée de la raie H- α normalisée par l'intensité intégrée de la raie de l'actinomètre (Ar), pour $T=100\text{ms}$ et $t_{\text{off}}=50\text{ms}$, et pour $T=150\text{ms}$ et $t_{\text{off}}=100\text{ms}$. L'intensité des raies d'émission est normalisée par sa valeur à l'état stationnaire. Les autres paramètres du plasma H_2/Ar sont ceux de la figure I.3-50.

Finalement la **figure I.3-52** montre la reconstruction de la décroissance de H dans la post-décharge, à 10 mT dans le cas du réacteur « propre » (fig. I.3-52(a)), et dans le cas du réacteur « passivé » (fig. I.3-52(b)). Les valeurs déduites de k_{wall}^H et γ_H sont résumées dans le **tableau I.3-C**.

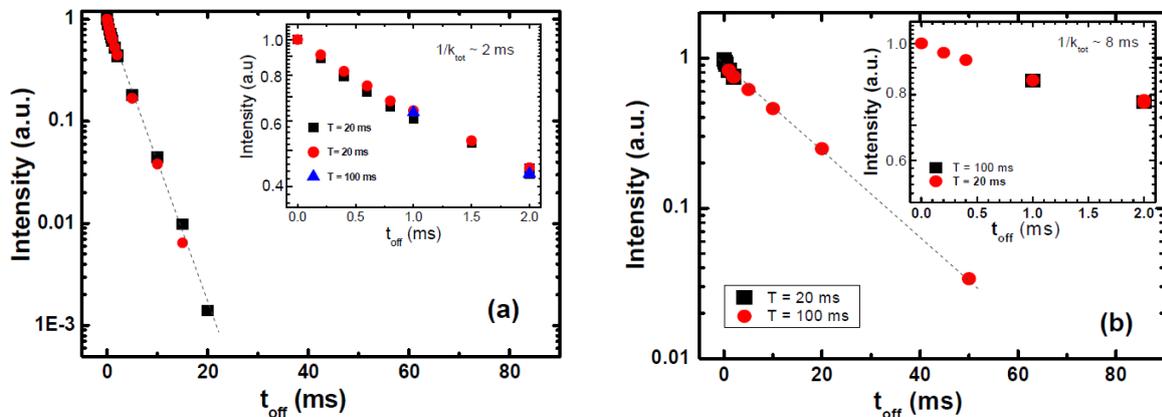


Figure I.3-52 : Evolution de $\frac{I_{H^{\alpha}}}{I_{Ar^{\alpha}}}|_{t=0^+} \propto [H]|_{t=0^+}$ en fonction de t_{off} dans la post-décharge et estimation du temps caractéristique de décroissance de $[H]$, dans le cas du réacteur propre (a) et dans le cas du réacteur passivé par le chlore (b).

| | Clean H ₂ -passivated reactor | Passivated reactor after Cl ₂ -H ₂ etching cycles |
|--------------------------------------|--|---|
| $1/k_{wall}^H$ (ms) | 2 ms ± 0.2 ms | 8 ms ± 0.5 ms |
| γ_H ($T_g \approx 600$ K) | ~ 0.023 ± 0.002 | ~ 0.006 ± 0.0004 |

Tableau I.3-C : Valeur du taux de pertes de H aux parois, k_{wall}^H , et coefficient de recombinaison

γ_H correspondant calculé en supposant une température de gaz $T_g = 600$ K, dans le cas du réacteur « propre » et dans le cas du réacteur « passivé ».

Suivant nos résultats, la probabilité de recombinaison semble un peu plus importante sur les parois du réacteur « propre » (en aluminium), que sur les parois « passivées » c'est-à-dire dans notre cas recouvertes d'une couche AlSiOClx (suivant l'analyse ex-situ par EDX de la composition du redépôt aux parois).

Mais en général, nous concluons que le coefficient de recombinaison aux surfaces du radical H reste modéré dans nos conditions expérimentales, par comparaison aux résultats publiés dans la littérature donnant des valeurs de γ_H dans la gamme ~ [0.15 – 0.003] [TAK 01], [ROU 01].

Il faut finalement mentionner deux phénomènes pouvant influencer la détermination du coefficient de recombinaison aux surfaces en post-décharge :

- Refroidissement du gaz :

La température du gaz, T_g , n'est pas constante dans les premières millisecondes de la post-décharge. Si l'on suppose que T_g est de l'ordre de 600 K, et est redescendue à 300 K en moins de 1 ms, la sous-estimation du coefficient de recombinaison aux surfaces resterait dans tous les cas inférieure à :

$$\sqrt{\frac{600(K)}{300(K)}}, \text{ soit } < 40\%.$$

- Arrêt du bombardement ionique :

Les parois ne sont plus soumises aux flux d'ions positifs en post-décharge. Or le taux de pertes peut dépendre du flux d'ions sur la surface. L'absence de bombardement ralentit l'étape de recombinaison - désorption, ce qui tend à diminuer le taux de pertes. Ce mécanisme a été observé dans des conditions expérimentales où le plasma est très fortement dissocié [ROU 01], [CAR 06], [SAM 14]. Cela se traduit par une courbe de décroissance de type bi-exponentielle, avec un premier temps court (de l'ordre de la milliseconde, typiquement dans la première ms de la post-décharge) et un second temps caractéristique plus long. Cet effet est peu visible dans nos expériences, car le flux d'ions positifs est de l'ordre de 0.5×10^{16} à 1×10^{16} cm⁻²s⁻¹ (densité de courant mesuré de l'ordre de 1 mA/cm²), alors qu'il est typiquement $> 10^{17}$ cm⁻²s⁻¹ dans les études mentionnées ci-dessus [SAM 14]. L'effet du bombardement de la surface sur le coefficient de recombinaison est donc moins prononcé dans nos conditions expérimentales.

❖ Mesures du taux de pertes par recombinaison aux surfaces du radical Cl :

Pour estimer le taux de pertes du radical Cl par recombinaison aux surfaces, nous avons effectué des mesures PIF en plasma Cl₂ avec 10% d'Ar à une pression de 10 mT et 5 mT. Le taux de

pompage est fixe pendant les mesures ($k_{pump}^{Cl} \approx k_{pump}^{Cl_2} = k_{pump}^{Ar} \approx 2.5 s^{-1}$). Les mesures ont été effectuées dans un réacteur passivé par un cycle long de gravure InP en chimie Cl_2-H_2 (avec wafer 100 mm en silicium). Nous avons utilisé une puissance ICP de 800 W, puis de 150 W pour identifier un éventuel effet du bombardement ionique aux parois sur le taux de pertes. Les principaux résultats ont fait l'objet de la publication [CUR 10].

La différence de cinétique entre un plasma hydrogène et un plasma de chlore est illustrée par la **figure I.3-53**, qui donne l'évolution de la densité électronique (n_e) pendant la durée t_{on} , pour différentes valeurs de t_{off} . Alors que n_e atteint sa valeur stationnaire en moins d'une centaine de microsecondes en plasma hydrogène, un temps de montée de l'ordre de la milliseconde est observé sur la **fig. I.3-53(a)**. Il est corrélé à la dissociation de Cl_2 , comme le montre la **fig. I.3-53(b)** comparant l'évolution de n_e à celle de l'intensité intégrée de la raie d'émission de Cl à 754.7 nm (I_{Cl^*}).

Ce comportement est lié à l'importance de l'attachement électronique dissociatif pour la molécule Cl_2 , décrit par la réaction (R4) :



Et de plus (par électro-neutralité du plasma) :

$$n_e + n_{Cl^-} = n_{i+} \quad (R5)$$

A $t=0+$, pour les grandes valeurs de t_{off} pour lesquelles la concentration en radical Cl est quasiment revenue à zéro, la concentration en Cl_2 est élevée et les électrons sont perdus par attachement dissociatif. Au fur et à mesure de la dissociation du chlore, la perte en électrons par attachement dissociatif diminue et finalement lorsque le plasma est très dissocié, $n_{Cl^-} \ll n_e$.

Il est donc indispensable de s'affranchir de la dépendance en n_e pour déduire une valeur correcte de $[Cl]_{t=0^+}$ à partir de l'intensité $I_{Cl^*}|_{t=0^+}$.

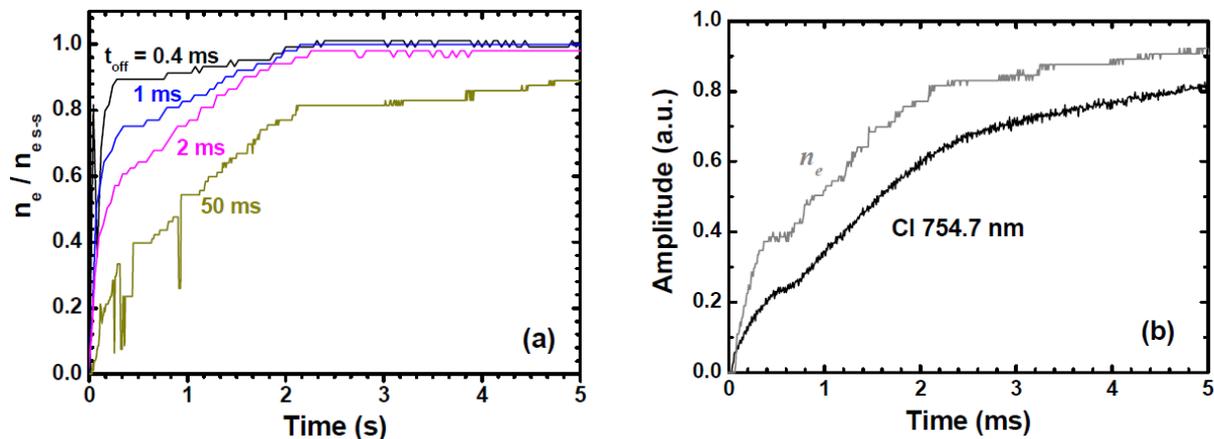


Figure I.3-53 : (a) - Evolution temporelle de la densité électronique $n_e(t)$ normalisée par sa valeur à l'état stationnaire ($n_{e,s-s}$) dans le plasma Cl_2 (+10% d'Ar), mesurée pour différentes valeurs de t_{off} , et pour $P_{ICP} = 700$ W, $P = 10$ mT, $k_{pump}^{Cl_2,Cl} \approx 2.5 s^{-1}$, période $T = 100$ ms. (b) - Evolutions temporelles de $n_e(t)$ et de l'intensité de la raie de chlore à 754.7 nm normalisées par leurs valeurs à l'état stationnaire, pour $t_{off} = 20$ ms. L'origine de temps $t=0$ correspond à $t=0^+$ défini sur la figure I.3-49.

La **figure I.3-54** compare l'évolution de l'intensité de la raie de l'argon à 750.4 nm (transition $2p1 \rightarrow 1s2$) choisie comme actinomètre, avec celle de la densité électronique pendant la durée t_{on} , pour $t_{off} = 10$ ms. Les deux évolutions sont similaires, ce qui indique que l'impact de la variation de la constante d'excitation directe (due à la variation de T_e), reste faible. La fig. I.3-54 montre aussi l'évolution de l'intensité de la raie d'émission de l'Argon à 811.5 nm, correspondant à la transition

2p9 → 1s5. La différence de dynamique entre les deux raies Ar confirme que l'état 2p9 est plus fortement peuplé par excitation électronique depuis les états métastables.

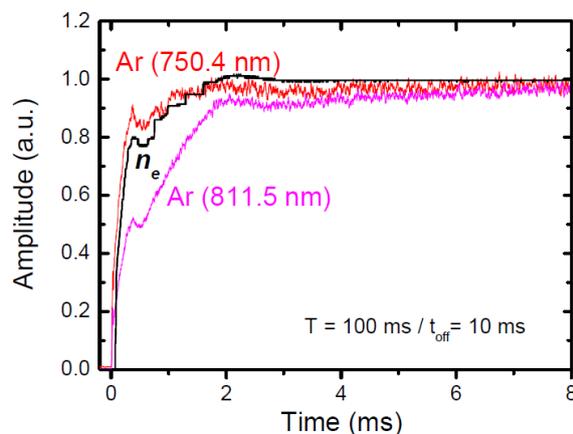
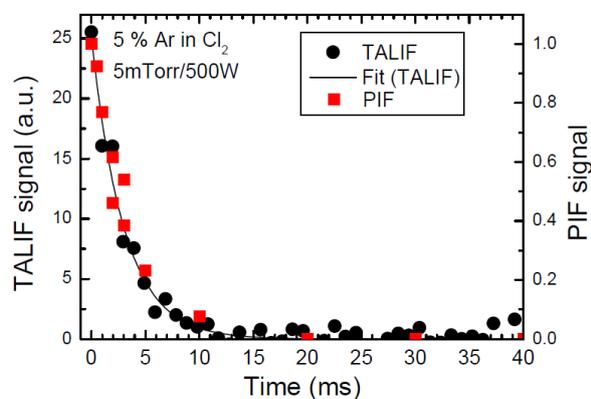


Figure I.3-54 : Evolution temporelle de la densité électronique n_e et des intensités intégrées des raies d'Ar à 750.4 nm (transition 2p1 → 1s2) et à 811.5 nm (transition 2p9 → 1s5) normalisées par leurs valeurs à l'état stationnaire, pour $t_{\text{off}} = 10$ ms (et $T = 100$ ms). L'origine de temps $t=0$ correspond à $t=0^+$ défini sur la figure I.3-49. Les paramètres du plasma Cl_2 (+10% d'Ar) sont : $P_{\text{ICP}} = 700$ W, $P = 10$ mT, $k_{\text{pump}}^{\text{Cl}_2, \text{Cl}} \approx 2.5 \text{ s}^{-1}$.

Afin de valider la méthode PIF pour la mesure du taux de pertes des radicaux Cl, nous l'avons comparée à une mesure par TALIF résolue en temps, une technique mise en place par J.-P. Booth au LPP sur un réacteur ICP en chimie chlorée dans le cadre du projet INCLINE [BOO 12, SIR 13b]. Compte-tenu de la complexité du montage TALIF, nous avons déplacé le système PIF sur le réacteur du LPP. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure I.3-55**. Un assez bon accord est obtenu entre les deux techniques, pour des valeurs de pression ≤ 10 mT et des puissances ICP ≥ 500 W (qui correspondent dans le réacteur du LPP à un taux de dissociation du chlore défini par $r = [\text{Cl}]/[\text{Cl}_2] > 0.6$, mesuré par TALIF).



| | $1/k_{\text{wall}}^{\text{Cl}}$ PIF | $1/k_{\text{wall}}^{\text{Cl}}$ TALIF |
|-----------------------------|--|--|
| $\text{Cl}_2/5\% \text{Ar}$ | 3.5 ms | 3.0 ms |
| $\text{Cl}_2/5\% \text{Xe}$ | 2.6 ms | 3.0 ms |

Figure I.3-55 : (a)- Comparaison des mesures PIF et TALIF obtenues dans le réacteur du LPP en plasma Cl_2 , pour $P = 5$ mT et $P_{\text{ICP}} = 500$ W et $k_{\text{pump}}^{\text{Cl}_2, \text{Ar}} \approx 1.7 \text{ s}^{-1}$. Pour permettre les mesures PIF, 5% d'Ar ou 5% de Xe sont ajoutés au chlore, les raies Ar à 750.4 nm (2p1 → 1s4), Xe à 788.7 nm (2p1 → 1s4), et la raie Cl à 754.7 nm sont utilisées. (b)-Tableau récapitulatif des valeurs du taux de pertes (obtenues par les deux méthodes TALIF, et PIF avec Ar ou Xe) dans les conditions identiques à (a). Dans le cas de la méthode PIF les valeurs du taux de pertes sont calculées après soustraction de la contribution de l'excitation dissociative de Cl_2 , estimée à $\sim 30\%$ pour les grandes valeurs de t_{off} . Le rapport $r = [\text{Cl}]/[\text{Cl}_2] \approx 0.6$ a été mesuré par TALIF en régime continu.

Les mesures PIF effectuées dans le réacteur du LPN en chimie Cl_2 (+10 % Ar) sont illustrées sur la **figure I.3-56**, pour une puissance ICP de 150 W, et de 800 W, et une pression $P = 10$ mT. L'intensité de la raie Cl à 754.7 nm est normalisée par l'intensité de la raie Ar à 750.4 nm (transition 2p1 → 1s4). Pour $P_{\text{ICP}} = 150$ W on observe une proportion importante de l'excitation dissociative (\approx

35 %) dans le signal PIF, celle-ci étant réduite à moins de 14 % pour $P_{ICP} = 800$ W compte-tenu de la plus grande dissociation du chlore. Les courbes de décroissance de $[Cl]$ dans la post-décharge en fonction de t_{off} sont déduites de la Fig. I.3-56. Le cas $P_{ICP} = 150$ W est illustré sur la **figure I.3-57**, en négligeant l'excitation dissociative (mesures brutes), et en considérant une contribution constante de l'excitation dissociative déduite des mesures PIF pour les grandes valeurs de t_{off} (35 % pour $P_{ICP} = 150$ W).

Finalement les valeurs déduites de k_{wall}^{Cl} et γ_{Cl} sont résumées dans le **tableau I.3-D**, pour $P_{ICP} = 150$ W et pour $P_{ICP} = 800$ W. Nous observons que la valeur estimée du coefficient de recombinaison varie peu entre les deux conditions expérimentales et est de l'ordre de $0.03 < \gamma_{Cl} < 0.06$.

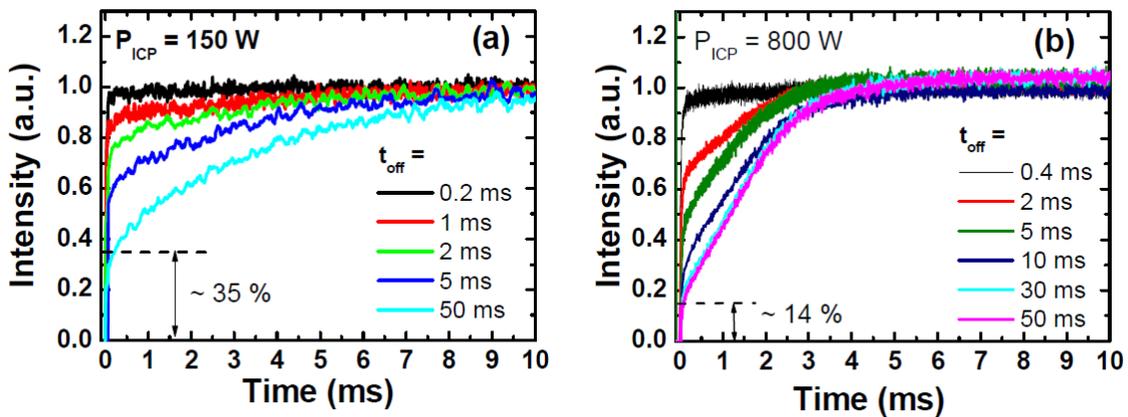


Figure I.3-56 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée de la raie Cl (754.7 nm) normalisée à l'intensité intégrée de la raie Ar (750.4 nm, transition $2p1 \rightarrow 1s4$) pendant la durée t_{on} , pour $P_{ICP} = 150$ W (a), et $P_{ICP} = 800$ W (b), pour différentes valeurs de t_{off} (et $T = 100$ ms). Les intensités sont normalisées à leurs valeurs à l'état stationnaire. L'origine de temps $t = 0$ correspond à $t = 0^+$ défini sur la fig. I.3-49. La contribution de l'excitation dissociative estimée pour les grandes valeurs de t_{off} est indiquée sur la figure. Les autres conditions du plasma sont $P = 10$ mT, plasma $Cl_2(+10\% Ar)$, $k_{pump}^{Cl_2, Cl, Ar} \approx 2.5 s^{-1}$.

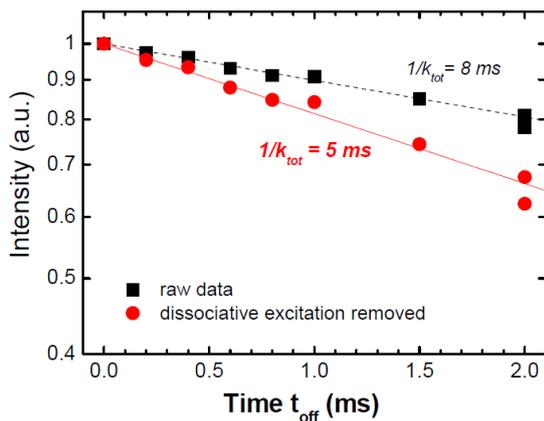


Figure I.3-57 : Courbe de décroissance du radical Cl déduite des mesures PIF pour $P_{ICP} = 150$ W. Les autres conditions expérimentales sont celles de la fig. I.3-56 (a). Points noirs : mesures brutes. Points rouges : après soustraction de la contribution moyenne de l'excitation dissociative mesurée pour $t_{off} = 50$ ms.

| | $1/k_{wall}^{Cl}$ Cl-line : 754.7 nm ($E_{th} = 10.6$ eV) | Contribution of excitative dissociation to Cl signal | Surface recombination coefficient γ_{Cl} ($T_g \approx 600$ K) |
|-------------------------------------|--|---|--|
| $P_{ICP} = 150$ W | 5.0 ± 0.5 ms | ~ 35 % | 0.055 ± 0.005 |
| $P_{ICP} = 800$ W | 6.7 ± 0.2 ms | ~ 14 % | 0.041 ± 0.002 |

Tableau I.3-D : Valeurs du taux de pertes aux surfaces pour le radical Cl obtenues en considérant une contribution moyenne de l'excitation dissociative mesurée pour $t_{off} = 50$ ms, et estimation du coefficient de recombinaison aux parois en supposant une température du gaz $T_g \approx 600$ K constante dans la post-décharge.

La valeur de γ_{Cl} est fortement dépendante des conditions expérimentales, de plus notre estimation ne s'appuie pas sur une mesure de la température du gaz. Néanmoins nous pouvons comparer les valeurs déduites par PIF avec des valeurs obtenues par d'autres méthodes dans des réacteurs ICP et des conditions expérimentales proches.

T. H. Ahn *et al.* [AHN 96] puis S. Ashida and M. Lieberman [ASH 97] avaient déduit une valeur significativement plus élevée $\gamma_{Cl} \sim 0.15$ en complétant des mesures expérimentales par un modèle du plasma dans le cas d'un réacteur ICP avec une surface en Pyrex. Mais une valeur plus faible $\gamma_{Cl} \sim 0.03$ avait été mesurée par S. J. Ullal *et al.* en plasma ICP de chlore dans un réacteur aux parois en aluminium anodisé [ULL 02]. Notre mesure est également proche de celle proposée par C. S. Corr *et al.* [COR 08] pour modéliser des mesures de concentration en radical Cl effectuées dans un réacteur ICP avec des parois en acier inoxydable passivées par la pulvérisation de la fenêtre de couplage en quartz de la source plasma. Une valeur similaire a été publiée par l'équipe de V.M Donnelly en utilisant la méthode du 'spinning wall', dans un réacteur ICP à parois en acier ou en aluminium anodisé longuement conditionnées par un plasma de chlore [GUH 08], [STA 09]. Ces auteurs avaient suggéré que la valeur du coefficient de recombinaison augmentait avec le degré de dissociation du plasma quantifié par le rapport :

$r = [Cl]/[Cl_2]$, à cause de l'occupation des sites d'adsorption par la molécule Cl_2 dans les plasmas faiblement dissociés.

A partir d'un modèle global simple du plasma Cl_2 , l'expression de r est donnée par :

$$r = \frac{[Cl]}{[Cl_2]} \approx \frac{2 \cdot n_e \cdot k_{diss}^{Cl_2}(T_e)}{k_{wall}^{Cl} + k_{pump}^{Cl}} \quad (24)$$

où $k_{diss}^{Cl_2}(T_e)$ est la constante de dissociation de Cl_2 par impact électronique, et $k_{pump}^{Cl} = k_{pump}^{Cl_2} \approx k_{pump}^{Cl}$.

Pour $P_{ICP} = 150$ W, et avec les mesures de $n_e \sim 0.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e \sim 3 \pm 0.5$ eV à l'état stationnaire, notre valeur expérimentale $\gamma_{Cl} \sim 0.05$ conduit à $r \sim 0.7$. Ce résultat est proche des mesures effectuées par l'équipe de V.M. Donnelly, qui conduisent à $\gamma_{Cl} = 0.04-0.05$ pour $r \sim 0.7$ dans un réacteur ICP aux parois en aluminium anodisé [STA 09].

Pour $P_{ICP} = 800$ W, et avec $n_e \sim 8.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e \sim 3 \pm 0.5$ eV mesurées à l'état stationnaire, $\gamma_{Cl} \sim 0.04$ conduit à $r \sim 10$. Malheureusement les mesures de γ_{Cl} ne sont pas disponibles dans la référence [STA 09] avec le réacteur aux parois en aluminium anodisé, pour des valeurs de r aussi élevées. Cependant les auteurs ont montré dans un réacteur à parois en acier inoxydable, que l'augmentation de γ_{Cl} sature au fur et à mesure que la dissociation du plasma augmente (γ_{Cl} augmente d'un facteur supérieur à 10 quand r varie de 0.1 à 0.8, alors que l'augmentation est au plus d'un facteur 2 quand r passe de 0.8 à 10).

Dans nos conditions où le plasma est toujours assez fortement dissocié, il est donc possible que la dépendance de γ_{Cl} au rapport r ne soit pas significative.

Enfin, il faut mentionner que G. Cunge *et al.* avaient montré, en combinant des mesures par spectroscopie d'absorption de Cl_2 et des mesures de température du gaz, que le coefficient de recombinaison γ_{Cl} était fortement réduit (par un facteur de plus de 10) lorsque qu'un redépôt de type $SiOCl$ se formait sur les parois en aluminium anodisé du réacteur du LTM [CUN 07]. Ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

1.3.3.4. Modèle cinétique simple du plasma de gravure Cl_2 - H_2

Les mesures de n_e , et T_e (figure 1.3-44), ainsi que les estimations du taux de pertes aux surfaces des radicaux Cl et H (tableaux 1.3-C et 1.3-D), nous permettent de développer un modèle cinétique simple du plasma de gravure de l'InP en chimie Cl_2 - H_2 .

❖ Modèle sans prise en compte de HCl et des réactions bi-moléculaires de volume

Dans un premier temps, étant donnée la faible pression dans le procédé ($P = 0.5$ mT) nous avons négligé toutes les réactions bimoléculaires de volume. Le détail du modèle est donné dans la publication [GAT 09].

- La réaction principale de dissociation de la molécule Cl_2 est [LEE 95] :



où la constante de dissociation s'exprime comme $k_{diss}^{Cl_2}(T_e) = 3.8 \times 10^{-8} \exp(-3.824/T_e) \text{ cm}^3/\text{s}$

Dans la gamme de température $T_e \sim 6.5 - 9.5$ eV (cf fig. 1.3-44) :

$$k_{diss}^{Cl_2}(T_e) \sim 2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s} - 2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}.$$

- La réaction principale de dissociation de la molécule H_2 est [ROU 94] :



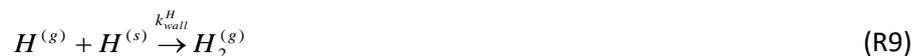
La valeur de la constante de dissociation $k_{diss}^{H_2}(T_e)$ est calculée à partir des valeurs de sections efficaces de la réaction (R7) de la littérature [JAN 87], [YOO 08], et en supposant une distribution en énergie des électrons maxwellienne.

Dans la gamme de température $T_e \sim 6.5 - 9.5$ eV (cf fig. 1.3-44),

$$k_{diss}^{H_2}(T_e) \sim 5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} - 7.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}.$$

- Les canaux de pertes pour les radicaux H et Cl sont le pompage, et la recombinaison aux surfaces.

Les réactions de surface considérées sont :



Concernant le taux de pompage, il est mesuré pour les espèces Ar , Cl_2 et H_2 , sans plasma.

$k_{pump}^{Cl_2} \approx k_{pump}^{Ar} \approx 47 \text{ s}^{-1}$ et $k_{pump}^{H_2} \approx 37 \text{ s}^{-1}$ dans nos conditions expérimentales.

Nous pouvons considérer que $k_{pump}^{Cl} \approx k_{pump}^{Ar} \approx k_{pump}^{Cl_2}$.

Concernant le taux de pompage du radical H , nous pouvons poser : $k_{pump}^H = x \cdot k_{pump}^{H_2}$, avec $x \leq 1$.

- Ces hypothèses conduisent aux équations d'évolution de Cl, Cl₂, H et H₂ :

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2n_e k_{diss}^{Cl_2} [Cl_2] - (k_{wall}^{Cl} + k_{pump}^{Cl}) [Cl] \quad (25)$$

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{Q_{Cl_2}}{V} - n_e k_{diss}^{Cl_2} [Cl_2] - k_{pump}^{Cl_2} [Cl_2] + \frac{1}{2} k_{wall}^{Cl} [Cl] \quad (26)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 2n_e k_{diss}^{H_2} [H_2] - (k_{wall}^H + k_{pump}^H) [H] \quad (27)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{Q_{H_2}}{V} - n_e k_{diss}^{H_2} [H_2] - k_{pump}^{H_2} [H_2] + \frac{1}{2} k_{wall}^H [H] \quad (28)$$

où Q_{Cl_2} et Q_{H_2} sont les flux entrants des gaz Cl₂ et H₂ en molécules/s, et V est le volume du plasma.

- Les équations (25) à (28) permettent d'obtenir une expression analytique des concentrations [Cl] et [H] en plasma continu :

$$[Cl] = \frac{2}{1 + \frac{k_{pump}^{Cl_2} + k_{wall}^{Cl}}{n_e \cdot k_{diss}^{Cl_2}(T_e)}} \times \frac{1}{k_{pump}^{Cl_2}} \left(\frac{Q_{Cl_2}}{V} \right) \quad (29)$$

$$[H] = \frac{2}{x + \frac{k_{wall}^H + x k_{pump}^{H_2}}{n_e \cdot k_{diss}^{H_2}(T_e)}} \times \frac{1}{k_{pump}^{H_2}} \left(\frac{Q_{H_2}}{V} \right) \quad (30)$$

- Enfin , les rapports $r_0 = \frac{k_{dissoc-exc}^{H^*}}{k_{dir-exc}^{H^*}} \cdot \frac{[H_2]}{[H]}$ et $r_0' = \frac{k_{dissoc-exc}^{Cl^*}}{k_{dir-exc}^{Cl^*}} \cdot \frac{[Cl_2]}{[Cl]}$ introduits au paragraphe § 1.3.3.1. (Eq. (19)), qui permettent d'évaluer la possible contribution de l'excitation dissociative de Cl₂ et H₂ au peuplement des états excités H* et Cl*, s'expriment comme :

$$r_0 = \frac{k_{dissoc-exc}^{H^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{H^*}(T_e)} \frac{k_w^H + k_p^H}{2n_e \cdot k_{diss}^{H_2}(T_e)} \quad (31)$$

$$r_0' = \frac{k_{dissoc-exc}^{Cl^*}(T_e)}{k_{dir-exc}^{Cl^*}(T_e)} \frac{k_w^{Cl} + k_p^{Cl}}{2n_e \cdot k_{diss}^{Cl_2}(T_e)} \approx 0.1 \times \frac{k_w^{Cl} + k_p^{Cl}}{2n_e \cdot k_{diss}^{Cl_2}(T_e)} \quad (32)$$

Les équations (31) et (32) et les valeurs des constantes de réactions dans nos conditions expérimentales conduisent à :

$$r_0 \ll 1, \quad r_0' \ll 1.$$

- Résultats :

Les courbes calculées des évolutions relatives de [Cl] et [H] sont reproduites sur la **figure I.3-58**, et comparées aux résultats expérimentaux. Les valeurs de densité et température électronique (n_e , T_e) sont les mesures de la figure I.3-44. Les valeurs de γ_H et γ_{Cl} sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par la méthode PIF au §. 1.3.3.3. Compte-tenu de la valeur correspondante du

taux de pertes du radical H aux surfaces ($k_{wall}^H > k_{pump}^{H_2} = x \cdot k_{pump}^H \geq k_{pump}^H$), l'influence de la fraction x reste faible.

Les tendances expérimentales sont bien retrouvées sur la figure I.3-58. On observe notamment un maximum de concentration du radical H, qui tend à se décaler vers les valeurs plus faibles de H₂%, si le taux de pertes de H augmente.

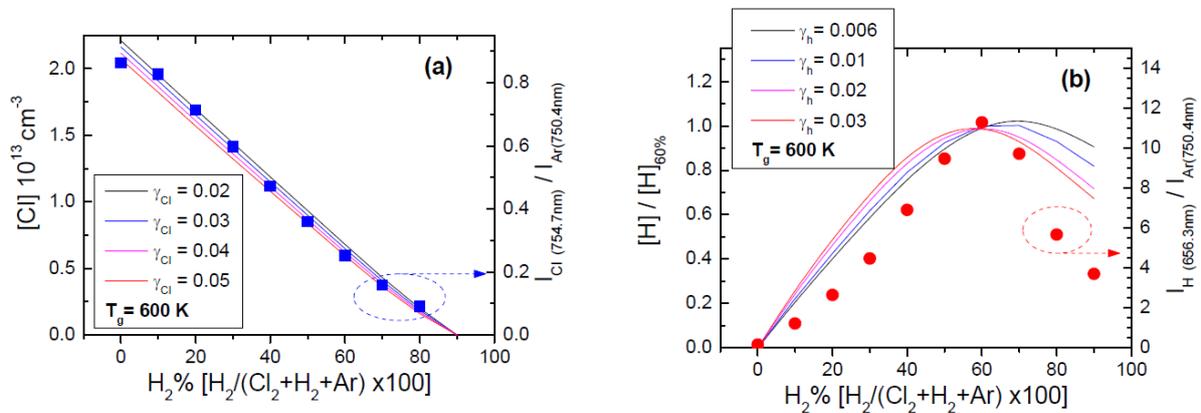


Figure I.3-58 : Evolutions calculées de la concentration en radical Cl (a) et de la concentration en radical H (b), en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange gaz Cl₂-H₂ (+10% Ar), pour différentes valeurs possibles des taux de recombinaison aux surfaces γ_H et γ_{Cl} (et en supposant T_g = cte ≈ 600 K). Les valeurs de n_e (mesurées par sonde hairpin) et T_e (mesurées par sonde de Langmuir) sont celles de la fig. I.3-44. La valeur calculée de [H] est normalisée par sa valeur pour H₂% = 60% (soit [H₂]_{60%} = 1.2, 1.0, 0.72, 0.55 × 10¹³ cm⁻³ pour γ_H = 0.006, 0.01, 0.02, 0.03 respectivement). Les taux de pompage sont $k_{pump}^{Cl_2} = k_{pump}^{Cl} = 47s^{-1}$ et $k_{pump}^{H_2} = k_{pump}^H = 37s^{-1}$ (on suppose $x=1$).

Les valeurs expérimentales des évolutions relatives de [H] et [Cl] mesurées par spectroscopie d'émission optique sont incluses pour comparaison (carrés bleus (a) et points rouges (b)), P_{ICP} = 800 W, P = 0.5 mT, flux total Φ_{tot} = 28 sccm).

Cependant l'accord reste assez qualitatif pour le radical H. Par ailleurs, les mesures par spectroscopie d'émission ont montré que HCl est présent dans la phase gazeuse. Pour aller plus loin, et pour confirmer que le maximum de [H] est plutôt contrôlé par le taux de pertes, le modèle cinétique devrait inclure les réactions de production et de destruction de HCl en volume et en surface.

❖ Prise en compte de HCl et des réactions de volume :

• Modèle cinétique modifié :

Les paramètres d'un tel modèle sont discutés en **Annexe 2**. Il prend en compte :

- La dissociation de HCl par impact électronique



- Trois réactions bimoléculaires en volume:





- Les réactions de surface:



Les équations (25) à (28) sont alors remplacées par le système d'équations (36) – (40) détaillé en **Annexe 2**.

Malheureusement les constantes des réactions (R11) à (R13), (R15), (R18), et (R19), sont très mal connues. De plus nous ne connaissons pas la température du gaz. Nous avons donc tiré des conclusions sur l'influence de ces réactions en effectuant une étude paramétrique.

- Etude paramétrique :

Les valeurs des constantes de réaction fixées dans l'étude sont résumées dans le **tableau I.3-E**.

La valeur de k_{diss}^{HCl} est cohérente avec le fait que k_{diss}^{HCl} doit être comprise entre $k_{diss}^{H_2}$ ($\sim 6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et $k_{diss}^{Cl_2}$ ($\sim 2.3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Suivant l'Annexe 2, k_{diss}^{HCl} varie peu dans l'intervalle de température électronique qui nous intéresse.

La valeur de k_{wall}^{Cl} (réaction (R8)) correspond à la valeur moyenne mesurée par la méthode PIF dans notre réacteur en plasma Cl_2 pur. La gamme de variation de k_{wall}^H (réaction (R9)) correspond à l'ordre de grandeur obtenu par la méthode PIF, en plasma H_2 pur.

| Constante de réaction | Valeur fixée dans les calculs |
|-----------------------------------|--|
| k_{diss}^{HCl} (réaction (R15)) | $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| k_{wall}^{Cl} (réaction (R8)) | 150 s^{-1} |
| k_{wall}^H (réaction (R9)) | $[500 \text{ s}^{-1} - 130 \text{ s}^{-1}]$ |

Tableau I.3-E : Valeurs des constantes de réactions fixées dans l'étude de l'influence de la prise en compte de HCl sur l'évolution relative de la concentration en radicaux H, Cl et en HCl.

- Effet de la réaction de volume (R11)

La valeur de la constante de réaction (R11), k_1 , se situe typiquement dans la gamme [$1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ – $1.5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] pour $T_g = 300 \text{ K} - 600 \text{ K}$ (Annexe 2). Elle est supérieure aux constantes de réaction k_2 et k'_2 (réactions R12 et R13) de près de deux ordres de grandeur.

La figure **Figure I.3-59 (a)-(d)** illustre l'effet de (R11) sur la concentration de HCl, H, et Cl dans le plasma en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz. Une valeur élevée de k_1 conduit à une surproduction relative de HCl et de Cl qui n'est pas observée expérimentalement (pour $k_1 \geq 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$, la production du radical Cl n'est plus dominée par la dissociation du chlore mais par la dissociation de HCl). L'effet sur l'évolution relative de [H] reste faible : en effet le terme de pertes

– $k_1 \cdot [H] \cdot [Cl_2]$ reste négligeable par rapport au canal de pertes par recombinaison aux surfaces,
 – $k_{wall}^H \cdot [H]$.

Les mêmes tendances sont retrouvées pour $k_{diss}^{HCl} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans la suite, la valeur de k_1 est fixée ($k_1 = 1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

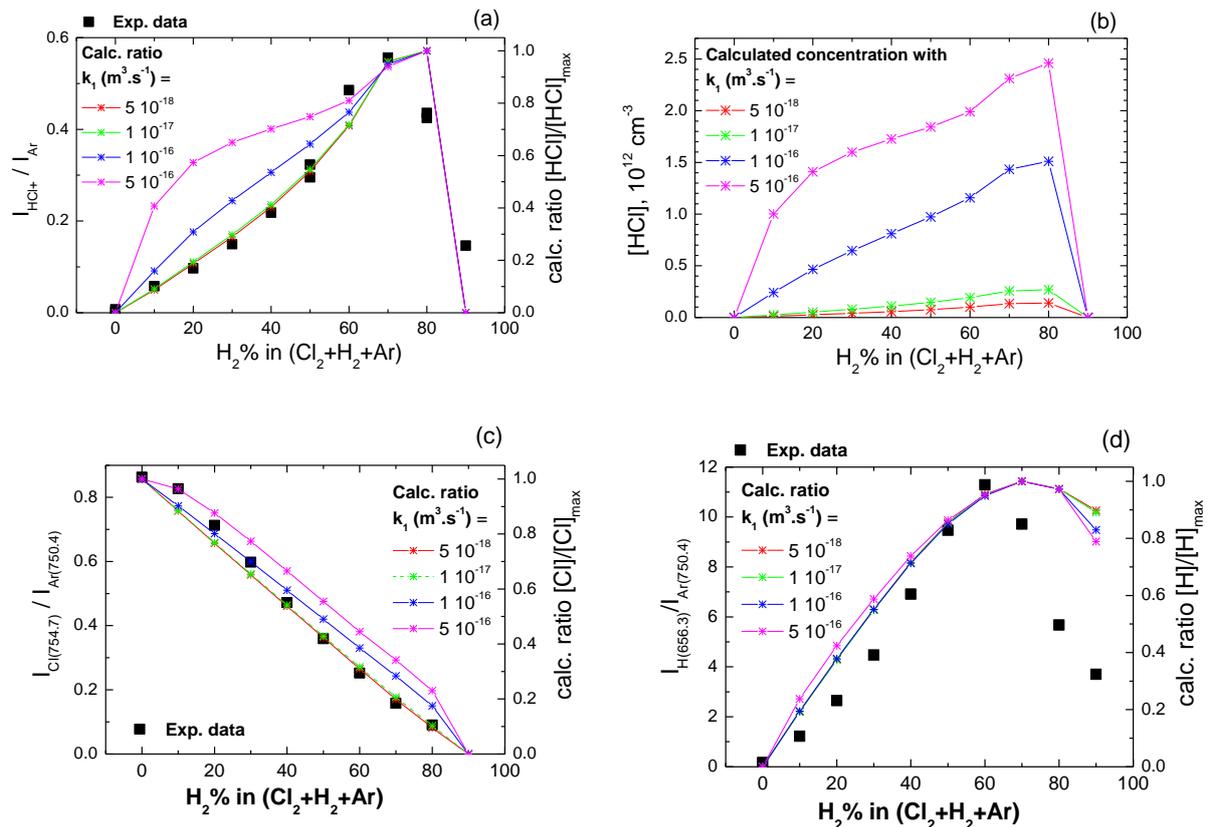


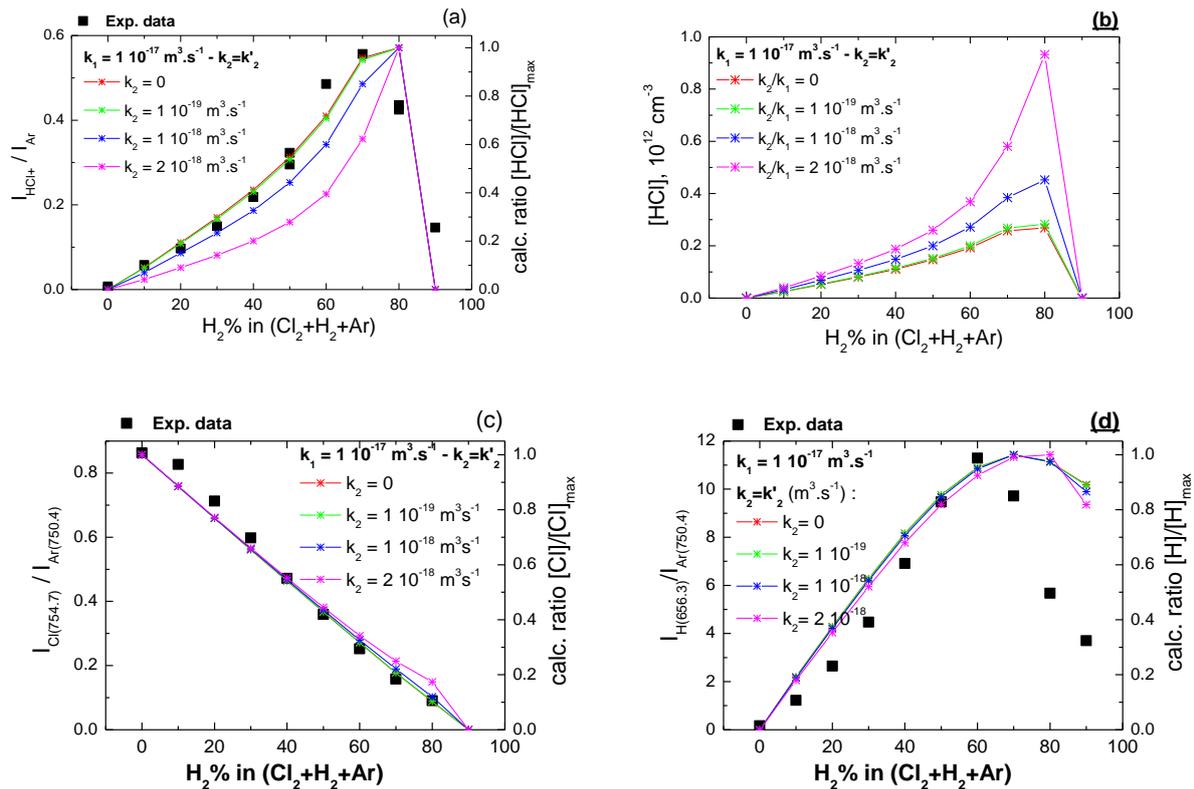
Figure I.3-59 : Evolutions calculées de la concentration en HCl (a), (b), et en radicaux Cl (c), et H (d) dans la phase gazeuse, en fonction du pourcentage de H₂ dans le mélange gaz Cl₂-H₂ (+10% Ar), pour différentes valeurs de la constante de réaction k_1 . Les résultats du modèle sont comparés aux évolutions relatives des concentrations en HCl, Cl, et H mesurées par spectrométrie d'émission (carrés noirs).

Les constantes de réactions sont $k_{diss}^{HCl} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{wall}^{Cl} = 150 \text{ s}^{-1}$, $k_{wall}^H = 130 \text{ s}^{-1}$. Les réactions (R12), (R13) et (R18), (R19) sont négligées. Les autres paramètres du modèle sont identiques à ceux fixés dans la figure I.3.58, et les valeurs de n_e (mesurées par sonde hairpin) et T_e (mesurées par sonde de Langmuir) sont celles de la fig. I.3-44.

○ Effet des réactions de volume (R12) et (R13)

Suivant les données de la littérature (Annexe 2), les valeurs des constantes de réaction (R12) et (R13), k_2 , et k_3 sont très similaires. Elles se situent dans la gamme $[1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} - 2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ pour $T_g = 300 \text{ K} - 600 \text{ K}$.

L'effet de (R12) et (R13) sur les concentrations relatives en HCl, Cl, et H est illustré sur la **figure I.3-60**.



Figures 1.3-60 : Evolution relative de la concentration en HCl (a), (b), et en radicaux Cl (c) et H (d) dans le plasma, en fonction du pourcentage de H₂ dans le mélange gaz Cl₂-H₂ (+10% Ar), pour différentes valeurs des constantes k_2 et k'_2 . Les résultats du modèle cinétique sont comparés aux évolutions relatives des concentrations en HCl, Cl, et H mesurées par spectrométrie d'émission (carrés noirs).

La valeur de la constante k_1 est fixée, $k_1 = 1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les autres paramètres du modèle cinétique sont ceux de la Fig. 1.3-59.

Des valeurs élevées de k_2 , k'_2 conduisent à une surproduction de HCl pour les forts pourcentages d'hydrogène dans le mélange de gaz ($\text{H}_2\% > 60\%$), qui n'est pas observée par spectrométrie d'émission. La surproduction de HCl conduit également à une surproduction relative de Cl. L'augmentation de la concentration en HCl est principalement due à l'augmentation de la production de HCl au travers de la réaction (R12) aux forts pourcentages d'hydrogène dans le mélange de gaz ; (R12) devient aussi importante que la réaction (R11), car le chlore est quasiment entièrement dissocié, au contraire de l'hydrogène. La surproduction de Cl provient de l'importance de sa production par dissociation de HCl.

L'effet sur la concentration relative en radical H reste faible, car la production de H reste dominée par la dissociation de H₂, et la destruction de H reste dominée par la réaction de surface (R9).

Des tendances similaires sont retrouvées si la valeur de k_1 est fixée à $1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$: des valeurs de k_2 , et k'_2 supérieures à $\sim 5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ conduisent à une surproduction de HCl et de Cl pour les forts pourcentages d'hydrogène dans le mélange de gaz, non reproduites expérimentalement.

Nous pouvons donc conclure que dans nos conditions expérimentales :

- la valeur de la constante de réaction k_1 est probablement inférieure à $1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- les valeurs des constantes de réaction k_2 et k'_2 sont probablement inférieures à $1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- Dans ces conditions, l'effet de ces réactions sur l'évolution relative de la concentration en radicaux Cl, et H, reste faible. En particulier, l'évolution du radical H reste principalement commandée par le taux de pertes aux surfaces.

○ Effet des réactions de surface (R18) et (R19)

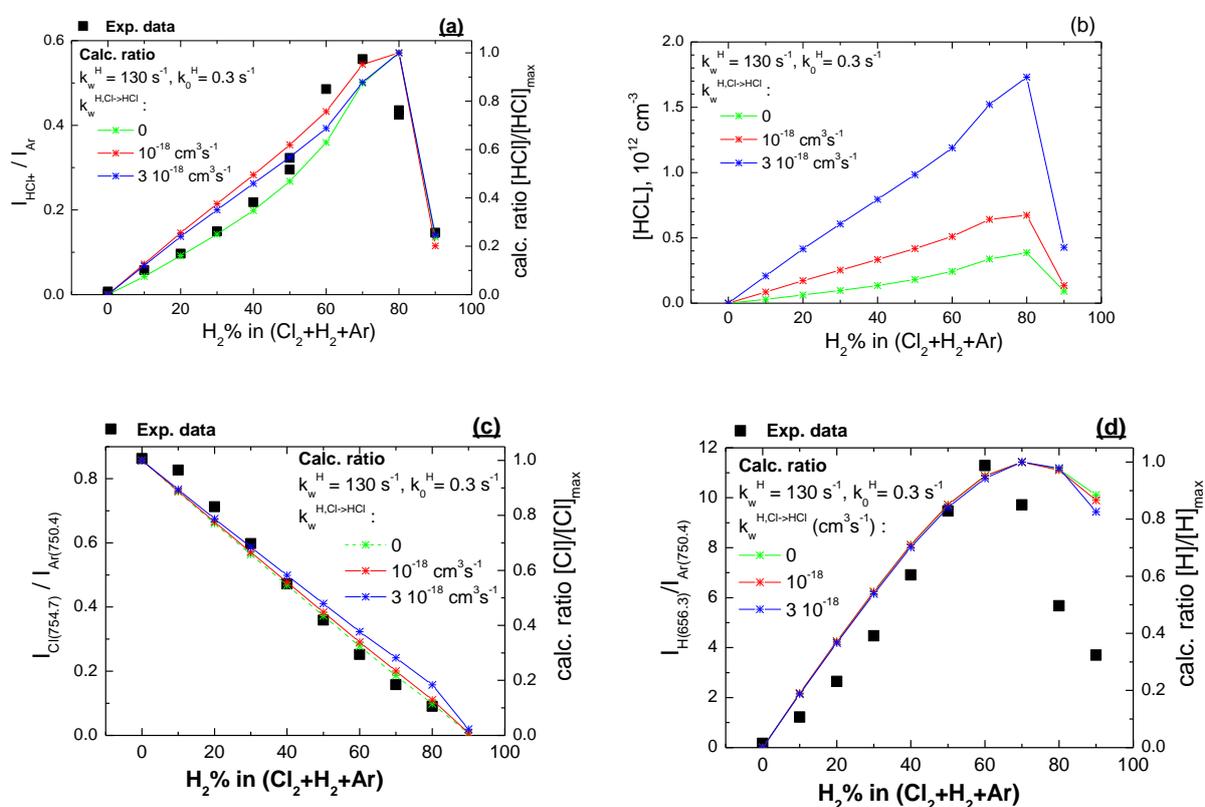
Les réactions (R18) et (R19) représentent des canaux de pertes en radicaux H et Cl, et il est intéressant de comparer leur importance relative par rapport aux réactions (R8) et (R9).

Les résultats présentés ci-dessous sont obtenus avec les valeurs des constantes de réactions de volume résumées dans le **tableau I.3-F**.

| Constante de réaction | Valeur fixée dans les calculs |
|--|---|
| k_{diss}^{HCl} (réaction (R15)) | $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ |
| k_1 (réaction (R11)) | $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ |
| k_2 (réaction (R12)) | $5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ |
| k_2' (réaction (R13)) $k_2' \approx k_2$ | $5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ |

Tableau I.3-F : Valeurs des constantes de réactions de volume correspondant aux résultats de la figure I.3-61.

La **figure I.3-61** illustre l'influence des réactions (R18) et (R19) sur l'évolution des concentrations relatives de H, Cl et HCl en fonction du pourcentage d'hydrogène dans la phase gazeuse, pour $k_{wall}^H = 130 \text{ s}^{-1}$.



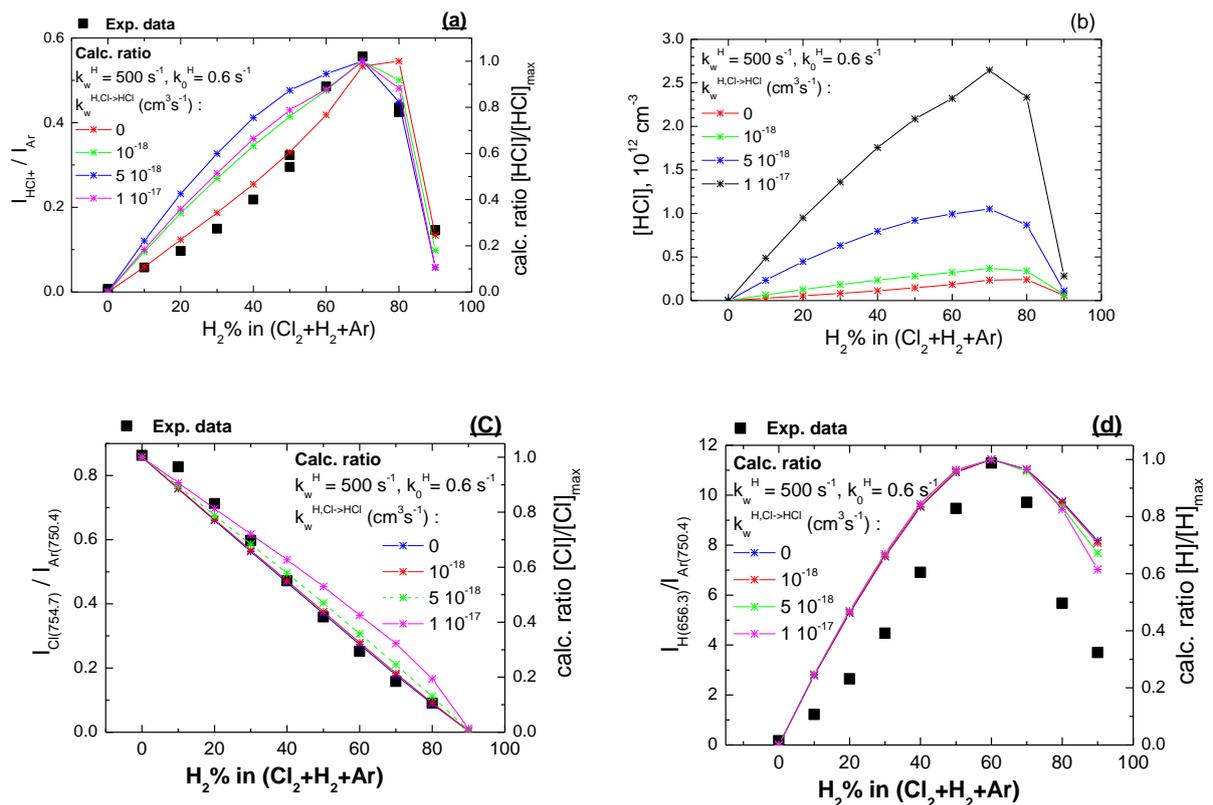
Figures I.3-61 : Evolution relative de la concentration en HCl (a), (b), et en radicaux Cl (c) et H (d) dans le plasma, en

fonction du pourcentage de H_2 dans le mélange gaz Cl_2-H_2 (+10% Ar), pour différentes valeurs des constantes k_0^H , et $k_w^{H,Cl \rightarrow HCl}$ décrivant les réactions de surface (R18) et (R19) et introduites dans l'Annexe 2. Les résultats du modèle cinétique sont comparés aux évolutions relatives des concentrations en HCl, Cl, et H mesurées par spectrométrie d'émission (carrés noirs). Les autres réactions de surface sont données par $k_{wall}^{Cl} = 150 \text{ s}^{-1}$, $k_{wall}^H = 130 \text{ s}^{-1}$.

La Figure I.3-61 indique que l'effet sur la concentration relative de H reste faible : la production de H reste dominée par la dissociation de H_2 alors que le canal de pertes principal correspond toujours à la réaction de surface (R9).

Des valeurs de $k_w^{H,Cl \rightarrow HCl}$ trop élevées ($k_w^{H,Cl \rightarrow HCl} > 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) conduisent à une surproduction très importante de HCl et Cl aux forts % d'hydrogène dans le mélange de gaz, qui n'est pas du tout reproduite expérimentalement.

Ces tendances sont reproduites pour $k_{wall}^H = 500 \text{ s}^{-1}$, comme illustré sur la figure I.3-62. Pour les valeurs de taux de pertes aux surfaces (k_0^H , et $k_w^{H,Cl \rightarrow HCl}$) permettant de reproduire l'évolution expérimentale des concentrations relatives de Cl et HCl en fonction du pourcentage d'hydrogène dans la phase gazeuse, l'effet sur l'évolution de la concentration relative de H reste faible.



Figures I.3-62 : Evolution relative de la concentration en HCl (a), (b), et en radicaux Cl (c) et H (d) dans le plasma, en fonction du pourcentage de H_2 dans le mélange gaz Cl_2-H_2 (+10% Ar), pour différentes valeurs des constantes k_0^H , et $k_w^{H,Cl \rightarrow HCl}$ décrivant les réactions de surface (R18) et (R19) et introduites dans l'Annexe 2. Les résultats du modèle cinétique sont comparés aux évolutions relatives des concentrations en HCl, Cl, et H mesurées par spectrométrie d'émission (carrés noirs). Les autres réactions de surface sont données par $k_{wall}^{Cl} = 150 \text{ s}^{-1}$, $k_{wall}^H = 500 \text{ s}^{-1}$.

❖ Conclusion générale :

Nous pouvons conclure que dans nos conditions expérimentales :

- en considérant des valeurs réalistes des constantes de réactions k_{diss}^{HCl} , k_1 , k_2 et k_2' , la prise en compte de HCl dans le modèle ne modifie pas significativement les évolutions relatives des concentrations en radicaux H et Cl en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange de gaz.

- en particulier la concentration maximale d'hydrogène paraît principalement déterminée par le taux de pertes de H aux surfaces.

- en supposant que les taux de pertes aux surfaces de H et Cl suivant les réactions (R8) et (R9) soient constants, la prise en compte des pertes aux surfaces de H et Cl suivant les réactions de surface (R18) et (R19) produisant HCl(g), ne modifie pas significativement l'évolution relative des concentrations de H et Cl. En particulier (R18) et (R19) n'expliquent pas la chute de [H] observée par spectrométrie d'émission aux forts pourcentages d'hydrogène.

L'étude cinétique illustre la difficulté à prédire les évolutions relatives des concentrations en radicaux réactifs en fonction des paramètres du plasma, pour un mélange de gaz réactifs aussi simple que Cl₂-H₂.

Pour avancer dans cette voie, il est nécessaire de coupler des diagnostics quantitatifs du plasma à des modèles. La combinaison diagnostic quantitatif/modèle permet notamment de borner les valeurs des constantes de réaction en volume et en surface qui sont inconnues. Enfin il est crucial de déterminer le modèle de surface.

Dans l'exemple du plasma Cl₂-H₂, il serait nécessaire de mettre en place sur un même réacteur :

- une mesure quantitative des radicaux Cl. La mesure quantitative de la concentration en Cl₂ développée par G. Cunge au LTM [CUN 07], paraît moins adaptée à très basse pression et dans des conditions où la molécule Cl₂ est fortement dissociée. Une technique alternative possible serait la TALIF [BOO 12], ou bien l'absorption dans le domaine ultra-violet ($\lambda \sim 135-140$ nm) qui nécessite une chaîne de mesure sous vide (vacuum ultra-violet absorption spectroscopy VUVAS).
- une mesure quantitative des radicaux H. Une technique possible est l'absorption dans le domaine UV sous vide ($\lambda \sim 120$ nm) [TAK 01].
- une mesure quantitative du produit de réaction HCl. Cette mesure permettrait de valider les hypothèses du modèle de surface (réactions de surface faisant intervenir HCl). Pour HCl, deux domaines d'absorption sont envisageables : le proche infra-rouge ($\lambda \sim 1.75$ μ m) [KIM 03], ou bien l'absorption directe dans le domaine ultra-violet ($\lambda \sim 155$ nm).
- une mesure de la température du gaz, qui permettrait de borner les valeurs des constantes de réactions en volume, et de déterminer plus précisément les coefficients de recombinaison des radicaux aux surfaces.

La mise en place de ces diagnostics allait au-delà des objectifs et des moyens du projet ANR INCLINE. La TALIF a été mise en place sur le réacteur du LPP pour la mesure absolue de la concentration des radicaux Cl. En parallèle au LPN, nous nous sommes intéressés à la chimie de surface de l'InP soumise à un plasma de chlore. En effet le projet INCLINE visait à développer un modèle de surface et de gravure de l'InP en chimie chlorée. Le modèle était développé par l'équipe plasmas couches minces à l'IMN à Nantes. Au préalable, il était nécessaire d'identifier le mécanisme

limitant de la gravure, et de déterminer si la gravure était plutôt limitée par le retrait de l'indium, ou du phosphore. Cette étude fait l'objet du paragraphe § 1.3.4.

1.3.4. Stoechiométrie de la surface gravée en chimie chlorée

1.3.4.1. Résultats antérieurs/contexte

Parallèlement à l'étude des mécanismes de passivation, nous avons analysé la chimie de surface de l'InP soumise à un plasma de chlore.

La technique EDX ne permet pas d'obtenir la résolution (en profondeur) suffisante pour l'analyse de l'extrême surface. Nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons X (*X-ray photoelectron spectroscopy -XPS*). Différentes études XPS de la chimie de surface de l'InP soumis à un plasma de chlore étaient publiées dans la littérature, mais elles paraissaient contradictoires. D'autre part elles concernaient des échantillons sans motif : les conclusions tirées pouvaient-elles s'appliquer à la surface des flancs gravés?

A cause de la faible volatilité des produits de réaction InCl_x , au contraire des composés PCl_x , il est généralement admis que l'étape limitante de la gravure de l'InP est la désorption de InCl_x , et il est attendu que la surface gravée soit enrichie en indium. Sur cette base ont été développés des modèles de gravure qui considèrent uniquement les mécanismes réactionnels entre les atomes Cl et In [RHA 11]. Cette hypothèse est confortée par des études XPS confirmant l'enrichissement en indium de la surface InP gravée par plasma ICP en chimie chlorée. Ainsi, Vicknesh et Raman [VIC 04], ou J. W. Bae *et al.* [BAE 07] ont analysé par XPS ex-situ des échantillons d'InP gravés en plasma ICP HBr/Ar et Cl_2 /Ar et ont mis en évidence la présence importante de composés InBr_x et InCl_x en surface, ainsi qu'une chute significative de l'intensité du pic d'émission du phosphore.

Cependant, d'autres études XPS ex-situ indiquaient au contraire que la gravure pouvait conduire à une surface enrichie en phosphore. Un enrichissement en phosphore avait été observé après gravure de l'InP par plasma CCP [ROI 91], ECR ou ICP [MIY 95], [LIU 06], [LIM 08] avec des chimies à base de chlore ou de brome. Aucune étude systématique ou quantitative ne permettait de tirer des conclusions sur le modèle de surface.

J'ai donc voulu déterminer le mécanisme réactionnel prépondérant dans nos conditions de gravure. Cette étude a été menée en collaboration avec le LTM, et avec Christophe Cardinaud à l'IMN. Les analyses XPS ont été effectuées dans ces deux laboratoires. Je présente ci-dessous les principales conclusions tirées sur les mécanismes de gravure de l'InP en chimie chlorée.

1.3.4.2. Analyse de surface quasi in-situ par XPS

Le transfert d'un procédé de gravure de l'InP dans le réacteur 300 mm du LTM, présenté au paragraphe 1.3.2.7 (*Transfert sur un réacteur 300 mm*), nous a permis d'étudier la chimie de la surface gravée par XPS quasi in-situ. Le réacteur est en effet connecté par transfert sous-vide à une chambre d'analyse XPS. J'ai effectué ces analyses lors de mes missions au LTM en collaboration avec Laurent Vallier, puis Thierry Chevolleau et Camille Petit-Etienne. Les principales conclusions tirées sont résumées ci-dessous (les analyses détaillées se retrouvent dans la publication [BOU 12]).

Le système XPS quasi in-situ du LTM utilise une source de rayons X monochromatique (raie Al $K\alpha$ à 1486.7 eV), en incidence sur le wafer avec un angle fixe $i_0 \sim 12^\circ$ (défini par rapport à la normale à la surface du wafer). La taille du faisceau d'excitation peut être limitée par un diaphragme à ~ 200

$\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. Le système dispose d'un détecteur muticanal pour l'analyse des photoélectrons émis suivants deux modes :

- *Analyse XPS intégrée*. Le signal est intégré sur tous les canaux, soit sur l'ensemble des angles d'émission des photoélectrons (ou angle de « take-off » α , défini par rapport à la normale à la surface du wafer) dans la gamme $[20^\circ - 80^\circ]$.

- *Analyse XPS résolue en angle (AR-XPS)*. L'émission est analysée en fonction de l'angle de take-off α dans la gamme $[20^\circ - 80^\circ]$ avec une résolution de $\sim 8^\circ$.

Dans la chambre d'analyse, un déplacement x,y,z et une rotation du wafer 300 mm (transféré sous-vide depuis la chambre de gravure) sont possibles.

Pour chaque série de mesures nous effectuons un spectre large en début et en fin d'expérience, et nous collectons les spectres des niveaux cœur C1s, O1s, Si2p, Cl2p, Br3d, In3d, In4d, et P2p avec une résolution en énergie de l'ordre de 0.8 eV.

La **figure I.3-63** compare les spectres des niveaux cœur P2p et In3d obtenus en analyse XPS intégrée pour un échantillon InP dopé n (InP:S) non gravé (**a-b**), gravé avec le procédé $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (**c-d**) et gravé par plasma Cl_2/Ar (**e-f**). Dans les cas (c)-(f) il faut se rappeler que la température de surface de l'échantillon n'est pas contrôlée, mais qu'elle est suffisamment élevée pour aboutir à une gravure lisse de l'InP.

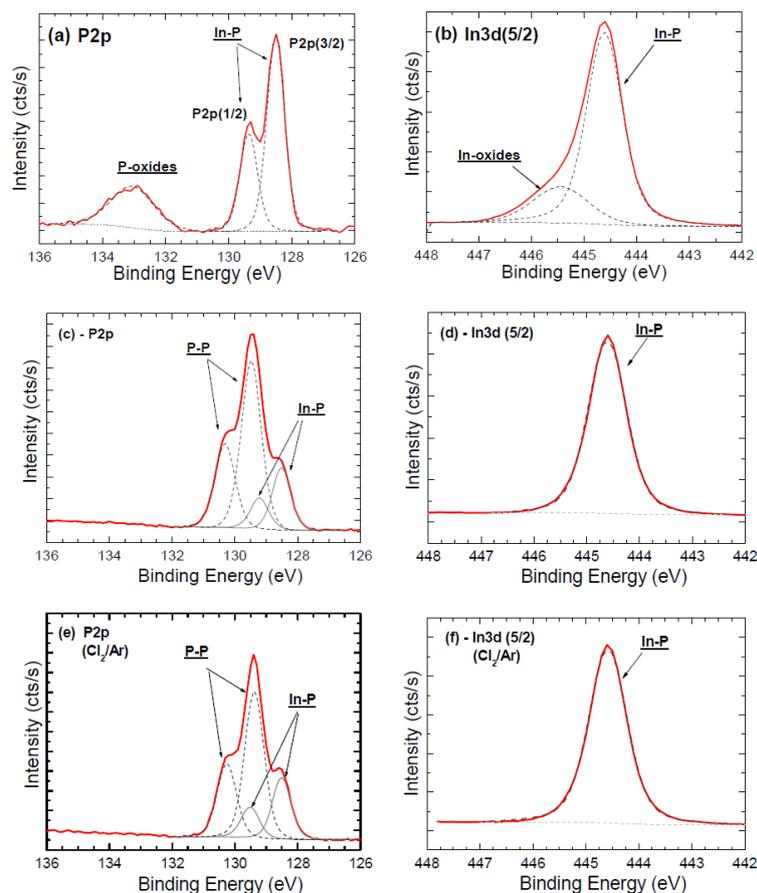


Figure I.3-63 : Spectres de niveaux cœurs P2p et In3d (seul le pic 5/2 du doublet In3d est montré) obtenus pour un échantillon InP non gravé de référence (**a-b**), pour un échantillon gravé pendant 6 min avec le procédé $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2/\text{Ar}$ standard (**c-d**), et pour un échantillon gravé pendant 6 min avec le procédé Cl_2/Ar (**e-f**). Les autres paramètres du procédé de gravure sont : $P_{\text{ICP}} = 1000 \text{ W}$, $V_{\text{bias}} = -140 \text{ V}$, $P = 4 \text{ mT}$, débit total $\Phi_{\text{tot}} = 200 \text{ sccm}$, flux du gaz Ar fixé à 160 sccm .

L'analyse des spectres (a-b) nous permet d'identifier les contributions de In_{-p} , P_{-in} venant de l'InP, et la présence d'oxydes d'indium (In_{-ox}) et de phosphore (P_{-ox}). Nous pouvons calculer le rapport des intensités intégrées des pics $[In_{-p} + In_{-ox}]/[P_{-in} + P_{-ox}]$ à partir des niveaux cœurs P2p et In3d, les valeurs obtenues sont données dans le **tableau I.3-G**. Elles nous servent de référence pour une surface InP stoechiométrique (c-à-d un rapport atomique In/P = 1). Le rapport des intensités intégrées calculé à partir des spectres In4d et P2p est également donné dans le tableau I.3-G. Il est aussi possible de calculer le rapport In_{-p}/P_{-in} , on observe que la prise en compte de l'oxydation de surface change peu la stoechiométrie In/P. L'effet d'une possible désorption de P sous la forme PH_x [FEU 97a] est donc faible.

Les spectres (c-d) après gravure de 6 min avec le procédé $Cl_2/HBr/O_2/Ar$ sont significativement différents. La contribution In_{-ox} a quasiment disparu sur le spectre In3d malgré la présence d'oxygène dans la phase gazeuse, ce qui est confirmé par l'absence d'oxygène ($O1s \sim 0$). De même le chlore représente moins de 3 % de la composition atomique moyenne de surface ($Cl2p \sim 0$). Le spectre P2p présente une nouvelle composante P_{-x} en plus de la composante P_{-in} , décalée de 0.95 (± 0.05) eV vers les hautes énergies de liaison par rapport à P_{-in} . Cette composante ne peut être attribuée ni à P_{-ox} , ni à P_{-Cl} . Elle pourrait correspondre à une composante P_{-H} ou P_{-p} . Ces deux composantes étant difficiles à discriminer à partir de leur position en énergie (les électronégativités de Pauling de H et P étant très proches, respectivement 2,20 et 2.19), nous reproduisons l'expérience sans HBr dans le mélange de gaz. En plasma Cl_2/Ar , nous retrouvons la même composante P_{-x} sur le spectre de niveau cœur P2p (fig. I.3-63(e)).

Nous pouvons donc conclure que $X = P$ et que du phosphore élémentaire est présent en surface dans nos conditions de gravure. Le rapport des intensités intégrées des composantes des spectres P2p et In3d $[In_{-p}]/[P_{-in} + P_{-p}]$, (tableau I.3-G) indique que la surface est fortement enrichie en phosphore.

| Process (Etching time) | In/P ratio | | Atomic composition (%) | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|------|------|-----|-----|------|------|
| | $In(3d^{5/2})/P(2p^{3/2})$ | $In(4d^{5/2})/P(2p^{3/2})$ | C | O | Si | Cl | Br | In | P |
| Unetched <i>ex situ</i> | 17–18.3 | 2.4–2.6 | | | | — | | | |
| $SiCl_4-Cl_2-HBr-O_2/Ar$ (6 min) | 4.7 | 0.71 | 0 | 3 | 2.8 | 3.8 | 1.5 | 20.0 | 68.9 |
| $SiCl_4-Cl_2-HBr/Ar$ (6 min) | 4.3 | 0.66 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.6 | 22.4 | 76.0 |
| Cl_2/Ar (6 min) | 5.3 | 0.78 | 0 | 0 | 0 | 2.4 | 0.3 | 24.3 | 72.4 |
| Cl_2/Ar (3 min) | 5.1 | 0.75 | 0 | 3.2 | 3.5 | 3.0 | 0.7 | 21.7 | 67.0 |
| Cl_2/Ar (1 min) | 8.2 | 1.2 | 0 | 3.2 | 2.8 | 7.1 | ~0 | 29.5 | 57.3 |
| HBr/Ar (3 min) | 13.3 | — | 0 | 0.7 | 13.5 | 3.0 | 6.0 | 34.9 | 41.7 |
| Cl_2/Ar (6 min) <i>ex situ</i> | — | — | 13.3 | 50.6 | 2.7 | 0 | 0.4 | 10.1 | 22.8 |

Tableau I.3-G : Calcul du rapport « In/P » pour différentes conditions de gravure, notamment : échantillon de référence non gravé (ligne 1), procédé $Cl_2/HBr/O_2/Ar$ « standard » (ligne 2), et procédé Cl_2/Ar pour un temps de gravure équivalent (ligne 4).

Les autres paramètres du procédé de gravure sont : $P_{ICP} = 1000$ W, $V_{bias} = -140$ V, $P = 4$ mT, débit total $\Phi_{tot} = 200$ sccm, flux du gaz Ar fixé à 160 sccm, pas d'He en face arrière du wafer 300 mm.

La composition atomique moyenne de la surface (supposée homogène), calculée à l'aide du logiciel d'analyse Thermo Advantage (Thermo Fischer Scientific) est également indiquée dans ce tableau. Le lecteur pourra se reporter à la référence [BOU 12].

La **figure I.3-64** est une mesure XPS résolue en angle, après gravure de l'InP par plasma ICP Cl_2/Ar pendant 6 min, qui illustre l'effet de l'angle de take-off α sur les intensités relatives des composantes P_{-in} et P_{-p} du spectre P2p : la composante P_{-p} devient prépondérante pour une émission

rasante ($\alpha = 76^\circ \pm 4^\circ$), ce qui confirme que la couche de phosphore élémentaire se trouve à la surface.

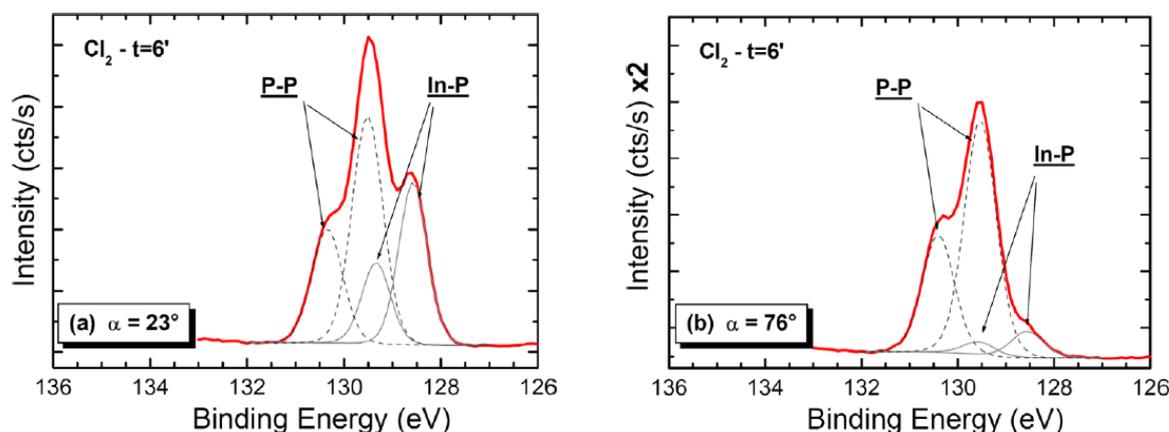


Figure 1.3-64 : Spectre du niveau coeur P2p obtenu par analyse XPS in-situ résolue en angle, après gravure par plasma Cl_2/Ar pendant 6 min, pour un angle de take-off de 23° (a), et de 76° (b). Les conditions de gravure sont les mêmes que celles de la figure 1.3-64.

En considérant un modèle de surface simple consistant en une couche superficielle (overlayer - OL) de phosphore élémentaire sur le substrat InP, nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche de phosphore.

Si X1 est une composante spectrale ayant pour origine la couche superficielle (soit X1, la composante P_p dans le spectre P2p), et X2 une composante spectrale issue de InP massif, le rapport des intensités I1/I2 des composantes X1 et X2, émises selon l'angle de take-off α s'exprime comme :

$$R = \frac{I1}{I2} = R_0 \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_{ol}^{X1} \cos(\alpha)}\right)}{\exp\left(-\frac{t}{\lambda_{ol}^{X2} \cos(\alpha)}\right)} \right] \quad (33)$$

où t est l'épaisseur de la couche superficielle (OL), et où λ_{ol}^{X1} et λ_{ol}^{X2} sont respectivement les longueurs d'atténuation de la composante X1 et X2 dans la couche superficielle. R_0 est une constante (indépendante de α) fonction des densités atomiques dans la couche superficielle et dans le substrat, des facteurs relatifs de sensibilité de la mesure pour les différentes composantes X1 et X2, et des longueurs d'atténuation des composantes X1 et X2 dans la couche superficielle et dans le substrat.

Dans le cas où $\lambda_{ol}^{X1} \approx \lambda_{ol}^{X2} \approx \lambda_{ol}$, l'équation (33) se réécrit sous sa forme simplifiée :

$$\frac{I1}{I2} = R_0 \left[\exp\left(\frac{t}{\lambda_{ol} \cos(\alpha)}\right) - 1 \right] \quad (34)$$

soit encore :

$$\text{Log} \left[1 + \frac{R}{R_0} \right] = \frac{t}{\lambda_{ol} \cos(\alpha)} \quad (35)$$

L' équation (35) permet de déduire l'épaisseur t de la pente de la courbe $\text{Log}[1 + R/R_0] = f(1/\cos(\alpha))$. Si $\lambda_{ol}^{X1} \neq \lambda_{ol}^{X2}$, nous pouvons toujours déduire t en fittant les données expérimentales en fonction de α avec l'équation (33).

Les valeurs de t obtenues pour l'échantillon gravé en plasma ICP Cl_2/Ar en faisant varier α dans la gamme $[20^\circ - 65^\circ]$, et en considérant la composante $X1 \equiv P_{-p}$ et différentes composantes $X2$ sont récapitulées dans le **tableau I.3.H**. L'épaisseur typique de la couche de phosphore élémentaire formée en surface est de l'ordre de 1 nm à 1.3 nm.

| $\rho_{ol} (\text{g/cm}^3)$ | $\lambda_{ol}^{X1} (\text{nm})$ | X2 component | $\lambda_{ol}^{X2} (\text{nm})$ | $R_0 (\text{calculated})/t (\text{nm})$ | $R_0 (\text{fitted})/t (\text{nm})$ |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|---|-------------------------------------|
| 1.8 | 2.75 | P2p3 (In-P) | 2.75 | 2.11/ <u>1.25</u> | 2.5/ <u>1.12</u> |
| 2.6 | 2.53 | P2p3 (In-P) | 2.53 | 2.80/ <u>0.96</u> | 2.5/ <u>0.98</u> |
| 1.8 | 2.75 | In3d5 | 2.15 | 2.62/ <u>1.04</u> | 2.2/ <u>1.15</u> |
| 2.6 | 2.53 | In3d5 | 1.98 | 3.49/ <u>0.85</u> | 2.2/ <u>1.06</u> |
| 1.8 | 2.75 | In4d5 | 2.97 | 1.16/ <u>1.45</u> | 1.3/ <u>1.35</u> |
| 2.6 | 2.53 | In4d5 | 2.73 | 1.54/ <u>1.12</u> | 1.3/ <u>1.24</u> |

Tableau I.3-H : Paramètres de fit et épaisseur t de la couche superficielle de phosphore élémentaire calculée à partir de l'analyse XPS in-situ résolue en angle, pour l'échantillon InP gravé en Cl_2/Ar pendant 6 min, en utilisant le modèle bi-couche. La valeur de t obtenue est soulignée dans le tableau. Dans le calcul la composante $X1$ de la couche superficielle correspond à la contribution P_{-p} dans le spectre P2p. Différentes composantes $X2$ sont considérées pour le substrat InP. $X2 \equiv P_{-in}$ dans P2p, $X2 \equiv In_{-p}$ dans le spectre du niveau In3d, ou $X2 \equiv In_{-p}$ dans le spectre du niveau In4d. La densité de la couche superficielle, ρ_{ol} , est fixée à 1.8 g/cm^3 ou 2.6 g/cm^3 , ce qui correspond respectivement à la densité du phosphore élémentaire sous sa forme « phosphore blanc » ou « phosphore noir ». Le calcul de t est effectué soit en calculant la valeur de la constante R_0 , soit en déduisant R_0 du fit : le lecteur peut se reporter à la référence [BOU 12].

La couche de phosphore élémentaire s'oxyde rapidement à l'air comme illustré sur la **figure I.3-65**, et il devient impossible d'identifier la contribution initiale de la composante P_{-p} par analyse XPS ex-situ après un temps prolongé d'exposition à l'air (fig. I.3-65 (b)).

Après deux mois d'exposition à l'air une composante In_{-ox} est également présente sur les spectres de niveaux cœur In3d et In4d. Elle traduit l'oxydation de l'InP sous la couche oxydée de phosphore élémentaire.

Nous pouvons tenter d'estimer l'épaisseur relative des différentes couches en utilisant un modèle tri-couche consistant en une couche de phosphore oxydée, une couche InP oxydée et le substrat InP. Il faut alors considérer 3 composantes du spectre de photoémission, issues de la couche superficielle (P_{-ox} dans le spectre P2p), de la couche intermédiaire (In_{-ox} dans le spectre In4d ou In3d), et du substrat (In_{-p} dans le spectre In4d ou In3d). Néanmoins il existe une incertitude sur l'état d'oxydation de la couche intermédiaire, et donc sur sa composition et densité atomique. De plus nous considérons que tout le signal correspondant à la composante P_{-ox} du spectre P2p provient de la couche superficielle de phosphore. Moyennant ces approximations, nous retrouvons une épaisseur de la couche superficielle de $\sim 1 \text{ nm}$ tandis que l'épaisseur de l'InP oxydé est environ de 1.8 nm à 2.3 nm. Cette dernière valeur paraît élevée au regard des épaisseurs typiques d'oxyde natif de l'InP rapportées dans la littérature (typiquement de l'ordre de 0.3 à 0.5 nm), mais elle peut traduire l'amorphisation de l'InP due à la gravure ICP.

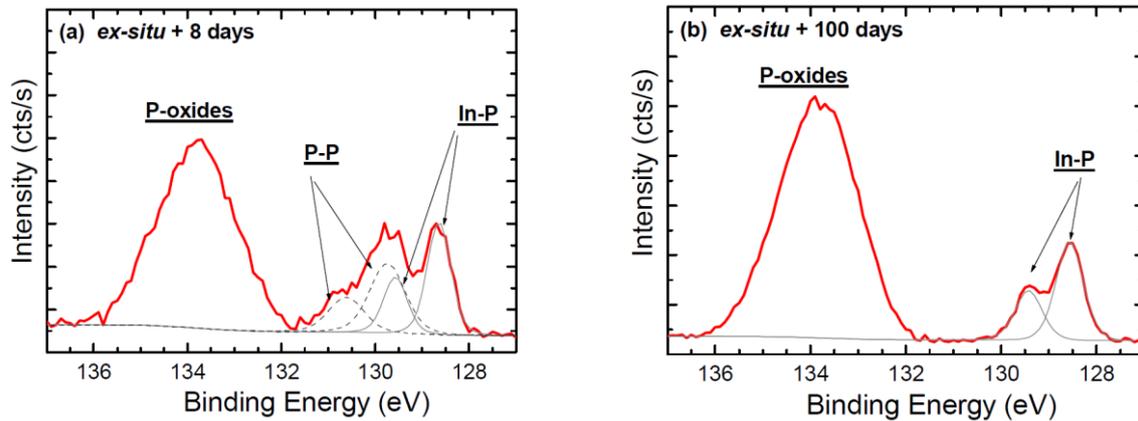


Figure I.3-65 : Spectre du niveau cœur P2p obtenu par analyse XPS intégrée en angle ex-situ, 8 jours après la remise à l'air (a), et 100 jours après la remise à l'air (b), pour l'échantillon gravé pendant 6 min en chimie Cl_2/Ar .

Notons que dans l'analyse XPS ex-situ, nous avons négligé la couche de carbone toujours présente en surface, qui ajoute aussi une incertitude sur la détermination des épaisseurs de couches. La couche de carbone existe aussi bien sur les échantillons gravés que sur ceux de référence non-gravés. Nous pouvons estimer grossièrement son épaisseur en modélisant la surface comme une couche de carbone (densité $\sim 2 \text{ g/cm}^3$) sur un substrat InP. En utilisant les composantes C1s, et P2p ou In3d pour le substrat, nous aboutissons à une épaisseur de carbone superficiel de l'ordre de 0.2 à 0.3 nm pour un échantillon non gravé. Une épaisseur similaire est attendue pour les échantillons gravés : dans les mêmes conditions d'analyse, l'intensité du pic C1s varie peu entre l'échantillon de référence et les échantillons gravés. Cette valeur est à comparer avec les longueurs d'atténuation des composantes spectrales des niveaux In3d et P2p dans la couche de carbone : respectivement 2.6 nm, et 3.3 nm³⁷. La *différence d'atténuation* des composantes P2p et In3d au travers de cette couche est donc faible (au plus 3 % de différence d'atténuation pour une couche de carbone d'épaisseur 0.4 nm). C'est pourquoi nous avons négligé l'effet du carbone dans la suite des études ex-situ.

Nous pouvons finalement calculer le rapport des intensités intégrées des composantes du spectre P2p et In3d, $In/P = [In_{-Ox} + In_{-P}]/[P_{-P} + P_{-Ox} + P_{-In}]$ à partir des mesures XPS ex-situ, comme nous l'avons fait après analyse XPS in-situ. Les résultats sont rapportés sur **la figure I.3-66** ci-dessous : on constate que le rapport varie assez peu entre la mesure in-situ et ex-situ.

Il serait donc possible de quantifier l'enrichissement en phosphore induit par la gravure ICP, en calculant le rapport « In/P » à partir d'une analyse XPS ex-situ.

³⁷ Le calcul des longueurs d'atténuation est effectué à partir de la formule TP2M et en supposant une densité de la couche de carbone de 2 g/cm^3 .

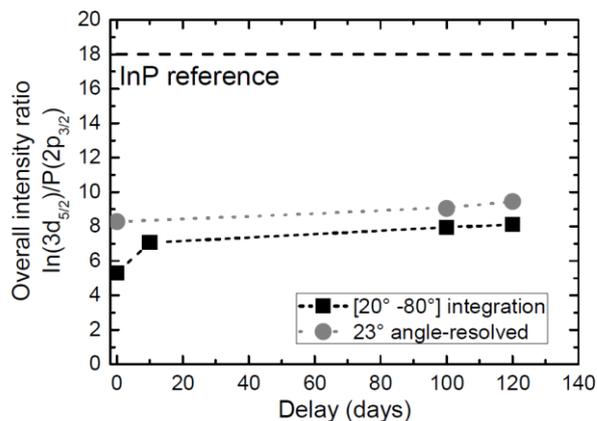


Figure 1.3-66 : Evolution du rapport des intensités intégrées « In/P » calculé à partir des analyses XPS ex-situ, en fonction de la durée de remise à l'air. Carrés noirs : mesure XPS intégrée en angle. Ronds gris : mesure XPS résolue en angle pour un angle de $23^\circ \pm 4^\circ$. Le trait horizontal (tirets noirs) indique la valeur obtenue pour une surface InP de référence. Le rapport calculé pour un délai de zéro jour correspond à l'analyse in-situ. L'échantillon est celui gravé pendant 6 min en chimie Cl_2/Ar .

1.3.4.3. Etude de la stoechiométrie de la surface gravée par analyse XPS ex-situ

En collaboration avec l'IMN, nous avons effectué une étude plus approfondie du mécanisme d'enrichissement en phosphore, à partir d'échantillons InP gravés dans le réacteur du LPN. Ce réacteur nous permet de contrôler la température de l'électrode et de l'échantillon.

Les analyses XPS sont effectuées *ex-situ* à l'aide de l'équipement Kratos Axis-Ultra équipé d'une source monochromatique Al K α . En mode haute résolution la résolution spectrale est de l'ordre de 0.5 eV. L'analyseur mono-canal est fixe mais le porte-échantillon 5-axes peut être déplacé en X,Y,Z, et incliné selon deux axes comme il sera expliqué au paragraphe 1.3.4.4. Le détail des conditions expérimentales et des analyses se retrouve dans les publications [CHA 14] et [BOU 15].

Pour effectuer une étude paramétrique, il est nécessaire de vérifier que le conditionnement des échantillons entre l'étape de gravure et l'introduction dans la chambre d'analyse XPS, garantit une mesure reproductible du rapport In/P.

❖ Procédure de conditionnement :

Les premiers échantillons InP analysés à l'IMN étaient immergés dans l'isopropanol pour limiter l'oxydation de surface. Cependant la couche de phosphore élémentaire était complètement dissoute dans le solvant. Finalement, le stockage de l'échantillon à l'air pendant un intervalle de temps réduit s'est avéré être la procédure la moins destructive (le lecteur pourra se reporter à la publication [BOU15]). La **figure 1.3-67** montre l'évolution du rapport « In/P » défini comme le rapport des intensités des composantes In3d et P2p (somme des intensités intégrées des composantes In_{-p} + In_{-ox} du spectre In3d, divisée par la somme des composantes P_{-p} + P_{-ox} + P_{-in} du spectre P2p), en fonction de l'intervalle de temps entre la gravure et l'analyse. Sur cette base, nous avons considéré que la mesure du rapport « In/P » était répétable tant que l'intervalle de temps restait inférieur à ~3 jours. La procédure d'analyse a donc été la suivante : les échantillons stockés à l'air sont envoyés à l'IMN immédiatement après gravure et sont introduits dans la chambre d'analyse XPS dans les deux jours au plus tard suivant la gravure.

La **figure 1.3-67** montre également l'évolution du rapport $[P_{-p} + P_{-ox}]/P_{-in}$ en fonction de l'intervalle de temps entre la gravure et l'analyse XPS. Une variation significative de ce rapport indique que la composition ou l'épaisseur de la couche (ou des couches) superficielle(s) contenant du phosphore oxydé varie. Tant que ce rapport reste stable, nous avons supposé que la composante P_{-ox} provient

essentiellement de l'oxydation de la couche superficielle de phosphore élémentaire. Nous pouvons alors utiliser un modèle bi-couche nous permettant d'estimer l'épaisseur initiale de phosphore élémentaire, comme en analyse XPS in-situ. Il faut néanmoins se rappeler que cette estimation d'épaisseur néglige la couche intermédiaire d'InP oxydée qui peut commencer à se former après le retour à l'air.

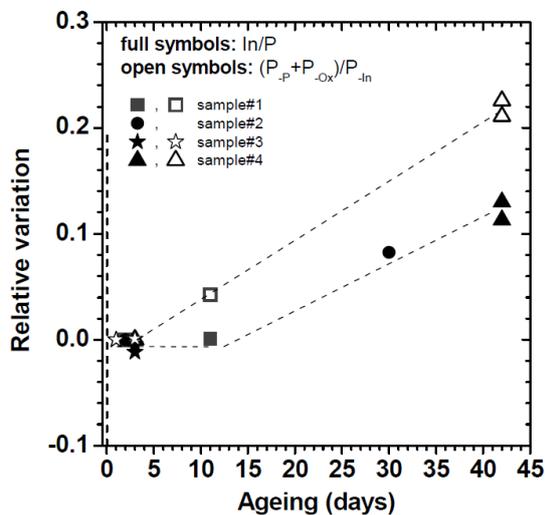


Figure 1.3-67 : *Symboles pleins* : évolution relative du rapport « In/P » calculé à partir des analyses XPS ex-situ effectuées dans l'équipement Kratos Ultra, pour des échantillons InP gravés au LPN en chimie chlorée, en fonction de la durée de remise à l'air entre la gravure et l'analyse. *Symboles ouverts* : évolution relative du rapport $[P_{-P}+P_{-Ox}]/P_{-In}$. L'analyse XPS est effectuée en incidence normale (angle de take-off $\alpha=0^\circ$). La valeur de référence pour le calcul de l'évolution relative correspond à un échantillon gravé analysé moins de 48 heures après la remise à l'air.

❖ Effet de la température sur l'enrichissement en phosphore :

L'étude effectuée dans le réacteur du LPN nous a montré que la température de l'échantillon était un paramètre déterminant de l'enrichissement en phosphore (quantifié par le rapport In/P) pendant la gravure ICP en chimie chlorée. Les autres paramètres ont une moindre influence sur la stoechiométrie de surface. Pour chaque expérience, la température de surface de l'échantillon soumis au plasma de gravure a été estimée en utilisant un capteur thermo-sensible comme déjà présenté au paragraphe § 1.3.2.1. Le détail des conditions de gravure se retrouve dans la publication [CHA 14] et est récapitulé dans le **tableau 1.3-I**. La pression partielle de chlore dans le mélange de gaz varie dans la gamme [0.5 mT – 1 mT], la tension d'autopolarisation (dc bias) varie entre -20 V et -100V, et la puissance ICP reste inchangée (800 W). Le rapport In/P calculé pour les différents échantillons est tracé sur la **figure 1.3-68** en fonction de la température estimée de l'échantillon, et nous distinguons deux régimes :

- A basse température (typiquement inférieure à $195^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$), la surface, rugueuse, est enrichie en indium. Une composante supplémentaire dans le spectre du niveau In3d peut être attribuée à des composés InCl_x ; elle est d'ailleurs accompagnée par une émission importante correspondant au niveau cœur Cl2p du chlore (énergie de liaison $\sim 199\text{ eV}$).
- Au-dessus d'une température critique de l'ordre de 195°C , le chlore n'est plus détecté, la gravure devient lisse et la surface est fortement enrichie en phosphore.

L'influence prépondérante de la température est une première indication que l'enrichissement en phosphore a une origine chimique.

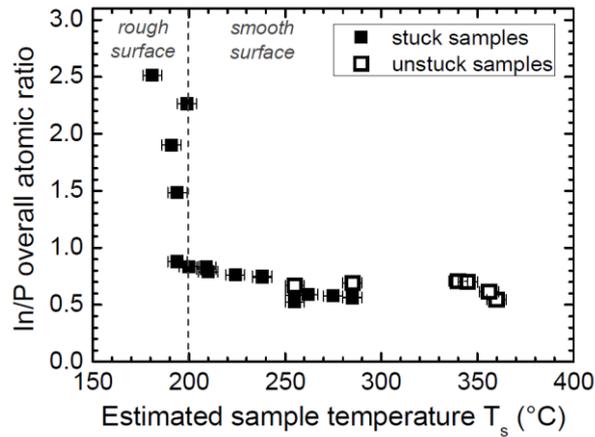


Figure 1.3-68 : Rapport In/P calculé comme le rapport des intensités intégrées des pics P2p et In3d, corrigées des facteurs de sensibilité relatifs de la mesure, en fonction de la température estimée de l'échantillon pendant la gravure par la méthode des capteurs (précision $\Delta T_s = 15$ °C). Les échantillons sont les échantillons A-W du tableau 1.3-I. Les carrés pleins correspondent aux échantillons collés sur le wafer 100mm, les carrés ouverts aux échantillons posés non-collés. L'analyse XPS est effectuée en incidence normale (angle de take off $\alpha = 0^\circ$). Le rapport In/P correspond au rapport atomique : nous avons vérifié sur un échantillon non gravé et fraîchement désoxydé que le rapport In_p/P_{in} (corrigé des mêmes facteurs de sensibilité) était égal à 1.0.

A la suite de ce résultat, nous avons voulu vérifier si l'enrichissement en phosphore survenait également sur les flancs de gravure. Pour ce faire nous avons validé une procédure d'analyse XPS ex-situ permettant l'analyse sélective du fond ou des flancs gravés.

| Etching run | Feed gas | DC | | T _{cath} (°C) | Etching | | Estimated T _s ± 7.5 °C | In/P overall atomic ratio | Surface state |
|----------------|---------------------|----------|-------------------|------------------------|----------|-------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------|
| | | bias (V) | Sample attachment | | time (s) | | | | |
| A | Cl ₂ /Ar | -140 | Un-affixed | 195 | 360 | 360 °C (°C) | 0.54 | — | |
| B | Cl ₂ /Ar | -140 | Unaffixed | 140 | 360 | 350 °C | 0.61 | — | |
| C | Cl ₂ | -140 | Unaffixed | 150 | 180 | 340 | 0.70 | — | |
| D | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 130 | 180 | 180 | 2.5 | Rough | |
| E | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 240 | 180 | 285 | 0.56 | — | |
| F | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 160 | 180 | 209 | 0.81 | — | |
| G ^a | Cl ₂ | -140 | Unaffixed | 150 | 180 | 340 | 0.70 | — | |
| H | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 190 | 180 | 238 | 0.74 | — | |
| I | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 140 | 180 | 190 | 1.9 | Rough | |
| J | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 150 | 180 | 200 | 0.84 | — | |
| K | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 240 | 180 | 285 | 0.56 | — | |
| L | Cl ₂ /Ar | -100 | Affixed | 240 | 180 | 275 | 0.58 | — | |
| M | Cl ₂ /Ar | -50 | Affixed | 240 | 180 | 262 | 0.59 | — | |
| N | Cl ₂ /Ar | -20 | Affixed | 240 | 180 | 255 | 0.58 | — | |
| O ^b | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 240 | 180 | 285 | 0.57 | — | |
| P | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 175 | 180 | 224 | 0.76 | — | |
| Q | Cl ₂ /Ar | -20 | Affixed | 175 | 180 | 194 | 0.88 | — | |
| R | Cl ₂ | -140 | Affixed | 190 | 180 | 238 | 0.75 | — | |
| S ^c | Cl ₂ /Ar | -140 | Affixed | 160 | 180 | 209 | 0.83 | — | |
| T | Cl ₂ /Ar | -80 | Affixed | 160 | 180 | 194 | 1.55 | Rough | |
| U | Cl ₂ /Ar | -100 | Affixed | 160 | 180 | 199 | 2.26 | Rough | |
| V | Cl ₂ | -20 | Affixed | 160 | 180 | 180 | 1.08 | Rough | |
| W | Cl ₂ | -140 | Affixed | 160 | 180 | 210 | 0.79 | — | |
| XA | Cl ₂ /Ar | -20 | Unaffixed | 160 | 15 | 140 | 0.75 | ~Rough | |
| XB | Cl ₂ /Ar | -20 | Unaffixed | 160 | 25 | 165 | 0.71 | — | |
| XC | Cl ₂ /Ar | -20 | Unaffixed | 160 | 45 | 200 | 0.67 | — | |
| XD | Cl ₂ /Ar | -20 | Unaffixed | 160 | 120 | 255 | 0.67 | — | |
| XE | Cl ₂ /Ar | -20 | Unaffixed | 160 | 360 | 285 | 0.68 | — | |
| XF | Cl ₂ /Ar | -20 | Unaffixed | 160 | 12 | 130 | 0.76 | ~Rough | |

Tableau I.3-I : Liste des échantillons InP analysés par XPS ex-situ après gravure ICP au LPN. Les échantillons sont soit collés avec de la graisse sur le wafer 100 mm en silicium (« Affixed »), soit simplement posés non collés (« Unaffixed »). T_{cath} est la température fixée de l'électrode. T_s est la température de l'échantillon estimée par la méthode des capteurs avec une précision ΔT_s = 15 °C. La puissance ICP est fixée à 800 W. La pression est fixée à 0.5 mT pour le plasma Cl₂ pur, et ΦCl₂ = 20 SCCM. La pression est fixée à 4 mT dans le cas du plasma Cl₂/Ar avec les débits de gaz ΦCl₂ / ΦAr = 17.5 / 70 SCCM, ce qui est proche des conditions utilisées dans le réacteur AMAT 300mm du LTM. La dernière colonne indique la rugosité de la surface gravée, l'absence d'indication correspond à une surface lisse (rugosité rms < 1 nm).

1.3.4.4. Analyse sélective des flancs et du fond de gravure par XPS ex-situ

❖ Méthode d'analyse :

Le principe général de l'analyse sélective des flancs de gravure par XPS, illustré sur la **Figure I-3.69-(a)** a été développé pour les technologies de la microélectronique [OEH 88], [GUI 94], [BEL 96], [PEI 96], [DES 01]. Il consiste à utiliser un réseau périodique de motifs unidimensionnels (type rubans) qui absorbent les photoélectrons émis par le fond de gravure pour un certain angle d'inclinaison (effet d'ombrage des photo-électrons). Dans ces conditions, seuls les flancs de gravure contribuent au signal mesuré. Cependant, l'InP absorbe davantage les rayons X (raie Al-K α) que le silicium ou la silice, comme le montre la **Figure I.3-69-(b)**. Pour garantir une excitation suffisante et uniforme du flanc de gravure (cf Fig. I-3.70-(a)), la largeur des rubans InP doit être limitée en-deçà de ~ 300 nm. Des techniques de lithographie haute résolution sur grande surface (plus grande que la taille du spot d'excitation) sont donc nécessaires. Pour pouvoir utiliser des rubans de largeur micronique définis par lithographie optique, nous avons mis en œuvre deux variantes du principe de l'effet d'ombrage.

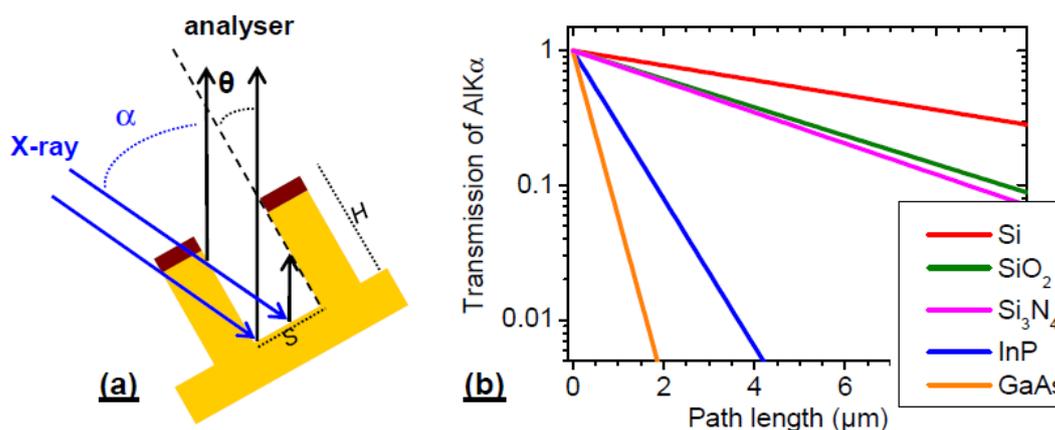


Figure I-3.69 : (a) Principe de la configuration classique d'analyse XPS sélective des flancs/fond de gravure. α est l'angle d'incidence du faisceau d'excitation par rapport à la normale à la surface du substrat. Pour un angle θ défini par $\tan(\theta) \geq S/H$ où S correspond à l'espacement entre deux rubans consécutifs et H est la profondeur de gravure, seuls les photoélectrons émis par les flancs atteignent l'analyseur. Le signal d'excitation X (raie Al-K α) traverse le motif ruban pour atteindre le flanc excité. (b) Facteur de transmission de la raie d'excitation Al-K α dans différents matériaux en fonction de l'épaisseur traversée. La longueur d'atténuation λ utilisée dans le calcul est tirée de la base de données [CXRO]. Pour InP, $\lambda \approx 0.791 \mu\text{m}$.

❖ Analyse sélective en configuration classique et en configuration rasante :

Pour des motifs rubans de largeur $> 1 \mu\text{m}$, la configuration classique d'analyse peut toujours être utilisée, à condition que $\theta > \alpha$: ainsi le flanc se trouvant dans la direction de l'analyseur reçoit une excitation suffisante (**Figure I-3.70-(a)**).

Une autre configuration est possible en exploitant la forte absorption de la raie Al-K α dans l'InP. Nous l'appelons configuration rasante, elle est illustrée sur la **Figure I-3.70-(b)**. L'échantillon est tilté dans la direction opposée à la source de rayons X, jusqu'à ce que le ruban adjacent écrante par absorption les rayons X qui devraient atteindre le fond de gravure. Seuls les flancs sont excités et

contribuent au signal émis. Cette situation est obtenue pour un angle θ (défini entre la normale à la surface du substrat et la direction de l'analyseur), tel que :

$$\tan(\theta + \alpha) \geq \frac{(L + S)}{H},$$

où H est la profondeur de gravure, S est l'espacement entre rubans, L est la largeur d'un ruban et α est l'angle d'incidence des rayons X défini par rapport à la normale à la surface du substrat (voir Fig. I-3.70-(b)). En se fondant sur les calculs de la Fig. I-3-69-(b), un ruban de largeur $L = 4 \mu\text{m}$ absorbera $\sim 99\%$ des rayons X.

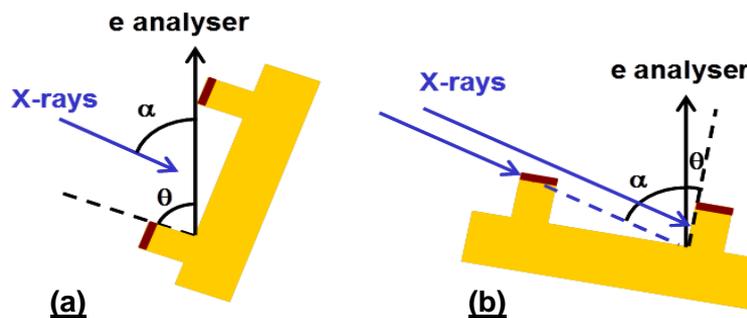


Figure I-3.70 : (a) Principe d'analyse XPS sélective des flancs/fond de gravure en configuration classique pour des largeurs de rubans $L > 1 \mu\text{m}$. L'angle θ vérifie : $\theta > \alpha$ et $\tan(\theta) \geq \frac{S}{H}$ où α est l'angle d'incidence du faisceau d'excitation par rapport à la normale à la surface du substrat. S correspond à l'espacement entre deux rubans consécutifs, et H est la profondeur de gravure. (b) Principe d'analyse XPS sélective des flancs/fond de gravure en configuration rasante pour des largeurs de rubans $L \geq 4 \mu\text{m}$. L'angle θ vérifie : $\tan(\theta + \alpha) \geq \frac{(L + S)}{H}$.

❖ Avantages et inconvénients des configurations classique/rasante :

- Configuration classique:

Considérant la surface projetée du masque et du flanc de gravure sur l'entrée de l'analyseur, la configuration classique bénéficie d'un ratio flanc/masque plus important. Compte-tenu de l'angle θ important ($\theta > \alpha = 60^\circ$), les flancs sont analysés selon un angle de take-off des photoélectrons faible (l'angle de take-off pour les flancs correspond à $90^\circ - \theta$). La profondeur analysée est donc maximisée. Cependant l'angle θ important introduit une difficulté expérimentale : la surface du réseau unidimensionnel doit être suffisamment grande pour couvrir tout le champ d'analyse de l'analyseur ($300 \mu\text{m}$), et l'intensité du signal collecté peut être réduite car une partie de la surface peut se trouver en dehors de la profondeur de champ de l'analyseur (typiquement $30 \mu\text{m}$). En pratique, des angles d'inclinaison $\theta > 75^\circ$ conduisent à des mesures non fiables.

- Configuration rasante :

La configuration rasante présente l'avantage de conserver un angle θ plus faible ($\theta < 30^\circ$), ce qui garantit une bonne collection du signal et une intensité mesurée proche du cas $\theta = 0^\circ$. Cette configuration procure en principe une meilleure sensibilité de surface puisque l'angle de take-off des photoélectrons analysés ($90^\circ - \theta$) est plus important que en configuration classique. En revanche, le ratio des surfaces flancs/masque projetées sur l'entrée de l'analyseur est plus faible. En pratique, on

maintient $10^\circ < \theta < 25^\circ$, pour éviter un ratio flancs/masque à l'entrée de l'analyseur trop faible et également une incidence trop rasante des rayons X.

- Procédure expérimentale:

Nous avons retenu la procédure d'analyse suivante : la caractérisation du fond de gravure est effectuée d'abord avec les rubans orientés parallèlement à la source de rayons X et sans tilt de l'échantillon ($\theta = 0^\circ$). La caractérisation des flancs de gravure est effectuée avec les rubans orientés perpendiculairement à la source de rayons X, et avec un angle de tilt $10^\circ < \theta < 25^\circ$ dans la configuration rasante, et $60^\circ < \theta < 75^\circ$ dans la configuration classique.

Les différentes géométries de réseau de rubans utilisées sont détaillées dans la publication [BOU15]. En général $L = 1.5 \mu\text{m}$ pour les géométries dédiées à l'analyse en configuration classique, et $L=4 \mu\text{m}$ pour les géométries dédiées à l'analyse en configuration rasante. Des motifs de mesure présentant différents espacements S entre deux rubans (ou période $P = S+L$) sont inclus pour permettre une analyse des flancs avec des angles θ dans les intervalles mentionnés ci-dessus, après gravure sur une profondeur H située entre $3 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$. La surface couverte par chaque réseau 1D (motif de mesure) est de $2\,500 \times 2\,500 \mu\text{m}^2$ afin de couvrir largement le champ de vision de l'analyseur pour tous les angles θ utilisés. Il y a au total 7 motifs $\{L, S\}$ différents par échantillon.

❖ Vérification expérimentale de la validité des configurations classique/rasante pour l'analyse sélective des flancs de gravure :

La validité de l'analyse sélective des flancs dans les configurations classique et rasante a été vérifiée expérimentalement avec des échantillons InP dédiés. Le détail de leur fabrication se retrouve dans la publication [BOU 15]. Brièvement, les rubans sont gravés chimiquement (solution HCl diluée), en partant d'un masque en SiN_x . Ensuite, le fond de gravure, uniquement, est recouvert d'une couche de nickel : il est donc immédiat de discriminer les flancs de gravure (InP) du fond de gravure (Ni) dans le spectre XPS, les deux étant de composition différente de la surface du masque (SiN_x).

Le résultat obtenu est résumé sur la **figure I.3-71**.

Les **figures I-3.71-(a) et (b)** montrent que la configuration classique permet bien de détecter les flancs de gravure pour l'angle de tilt adapté (ici $\theta = 60^\circ$). Une réduction significative du signal pour le niveau Ni 3d (c'est-à-dire le fond de gravure) est observé dans le même temps, et nous concluons que le signal majoritairement analysé est celui des flancs. On peut noter néanmoins que l'intensité du niveau Ni 3d ne devient pas rigoureusement nulle. Cet effet est dû à l'angle d'acceptance non nul de l'analyseur (dans notre cas, de l'ordre de 15°), comme discuté dans la publication [BOU 15].

Les **figures I-3.71-(c) et (d)** montrent que la configuration rasante permet aussi de détecter les flancs de gravure pour un angle de tilt adapté (ici $\theta = 18^\circ$). La diminution relative du signal du niveau Ni 3d (c'est-à-dire le signal du fond de gravure) obtenue avec le tilt de l'échantillon est plus importante en configuration rasante (c), qu'en configuration classique (a). La contrepartie de la configuration rasante est que l'intensité relative du signal détecté pour les flancs est aussi globalement plus faible (voir (d)), à cause de la faible surface projetée du flanc sur la fente d'entrée de l'analyseur. On peut aussi observer la plus forte sensibilité de surface de la configuration rasante : sur (d), l'intensité relative de la composante oxyde dans le spectre du niveau In 3d (In_{Ox}) est comparable à celle de l'InP (In_{P}), alors qu'elle est plus faible en configuration classique (voir (b)).

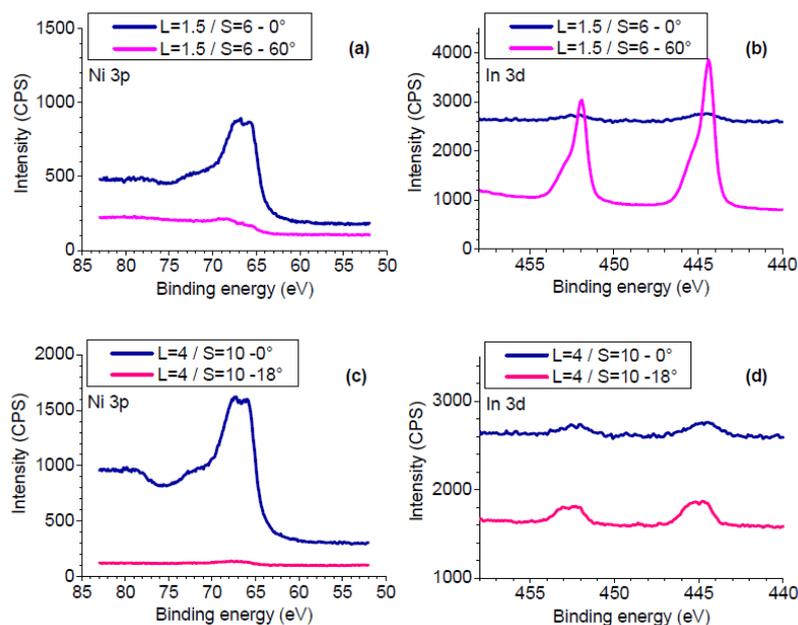


Figure I-3.71 : Spectres des niveaux Ni 3p (a) et In 3d (b) obtenus avec les rubans orientés perpendiculairement à la source de rayons X, pour le motif périodique $\{L=1.5\mu\text{m} / S=6\mu\text{m}\}$, et pour un angle de tilt de l'échantillon $\theta = 0^\circ$ (analyse du fond principalement) et un angle $\theta = 60^\circ$ (analyse des flancs en configuration classique). Même chose pour (c) et (d), pour le motif périodique $\{L=4\mu\text{m} / S=10\mu\text{m}\}$, et pour un angle de tilt de l'échantillon $\theta = 0^\circ$ (analyse du fond principalement) et un angle $\theta = 18^\circ$ (analyse des flancs en configuration rasante).

❖ Résultats après gravure ICP en chimie chlorée :

Les résultats présentés ci-après correspondent à 3 échantillons différents, appelés #1, #2, #3, gravés en chimie Cl_2/Ar et Cl_2/H_2 (voir **tableau I.3-J** pour les conditions de gravure). Il faut noter que les échantillons #2 et #3 ont malheureusement été immergés dans l'isopropanol après gravure, ce qui entraîne une élimination partielle du phosphore éventuellement présent en surface. L'échantillon #1 a été conservé à l'air. Les trois échantillons ont été mis sous vide pour l'analyse XPS deux jours après la gravure.

| Sample # | Gas flowrate (sccm) | Pressure (mTorr) | Surface temperature ($^\circ\text{C}$) |
|-----------------------------|---------------------|------------------|--|
| 1. Cl_2/Ar | 17.5/70 | 4 | ~ 240 |
| 2. Cl_2/Ar | 10/10 | 0.5 | ~ 240 |
| 3. Cl_2/H_2 | 12/8 | 0.5 | ~ 240 |

Tableau I.3-J : Conditions de gravure des échantillons #1, #2, #3. Les échantillons sont gravés dans le réacteur ICP du LPN. Les conditions #1 se rapprochent de celles utilisées pour la gravure de l'InP dans le réacteur du LTM. Les conditions #2 sont proches de celles utilisées pour la gravure lisse et anisotrope de l'InP dans le réacteur du LPN (avec l'hydrogène remplacé par l'argon). Les conditions #3 sont quasiment identiques à celles utilisées pour la gravure lisse et anisotrope de l'InP en chimie Cl_2/H_2 dans le réacteur du LPN (avec la proportion d'hydrogène dans le mélange légèrement augmentée par rapport au mélange optimal). Les échantillons #2 et #3 ont été immergés dans l'isopropanol après gravure, l'échantillon #1 est resté à l'air.

Tous les échantillons sont pré-gravés en chimie humide (solution HCl), puis la gravure est terminée par plasma pour atteindre une profondeur de gravure $H \sim 5\mu\text{m}$ adaptée aux dimensions $\{L, S\}$ des motifs rubans périodiques. Voir [BOU15] pour davantage de détails.

- **Fond de gravure :**

Les principaux résultats de l'analyse du fond de gravure sont résumés sur la **figure I-3.72** qui représente le rapport In/P calculé en fonction du facteur d'aspect de la tranchée $r = H/S$ (où H est la profondeur gravée, $H \sim 5 \mu\text{m}$, et S est l'espacement entre deux rubans dans un motif périodique). Nous pouvons conclure que la surface est riche en phosphore pour les trois échantillons. L'enrichissement en phosphore est sous-évalué pour les échantillons #2 et #3 qui ont été immergés dans l'alcool. Nous retrouvons donc un résultat similaire à celui de la figure I.3-68 pour les hautes températures.

De plus nous observons qu'ajouter de l'hydrogène au chlore dans le mélange de gaz ne suffit pas pour obtenir une surface stoechiométrique, alors qu'on pourrait penser que l'hydrogène contribue au retrait plus rapide de P par la formation de composés PH_x .

Un dernier résultat intéressant de la figure I-3.72 concerne l'augmentation de l'enrichissement en phosphore de la surface quand le rapport d'aspect augmente. Compte-tenu de la pression utilisée, nous pouvons supposer que le flux d'ions vers la surface est peu modifié quand le rapport d'aspect varie. En revanche le flux de neutres réactifs peut lui changer avec le facteur d'aspect par effet d'ombrage. Ce résultat conforte l'hypothèse que l'enrichissement en phosphore a une origine essentiellement chimique.

Une estimation de l'épaisseur de la couche de phosphore élémentaire peut être tentée, en modélisant la surface par un empilement bi-couche {P-élémentaire / InP}. Pour l'échantillon #1, le calcul conduit à une épaisseur de phosphore élémentaire variant de 0.85 nm à 1.2 nm \pm 0.1 nm quand le rapport d'aspect varie de 0 à 1.2.

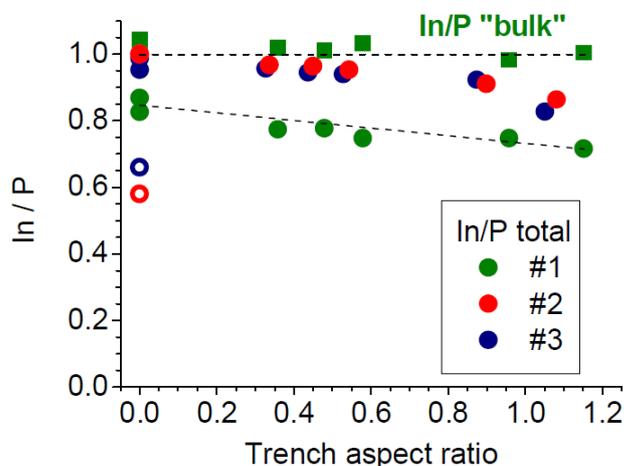


Figure I.3-72 : Rapport In/P calculé pour le fond de gravure pour les échantillons #1, #2, #3, en fonction du rapport d'aspect à partir des mesures XPS effectuées avec la direction des rubans orientée parallèlement à la source de rayons X et un angle de tilt de l'échantillon $\theta = 0^\circ$. Le rapport d'aspect est $r = H/S$. $r = 0$ correspond à une surface InP ouverte (sans rubans). Les carrés verts correspondent au rapport In/P calculé pour l'échantillon #1 en ne prenant en compte que les composantes « bulk » (I_{In} et P_{In}). Les symboles ronds ouverts pour un rapport d'aspect $r=0$, correspondent à des échantillons sans motif, et gravés dans les mêmes conditions que #2 (rouge) et #3 (bleu) mais conservés à l'air avant analyse XPS.

Le rapport In/P est défini comme le rapport des intensités intégrées des composantes du spectre In3d par les intensités intégrées du spectre P2p, corrigées des facteurs de sensibilité, comme pour la figure I.3-68.

- **Flancs de gravure :**

Les flancs de gravure sont analysés avec la direction des rubans orientée perpendiculairement à la source de rayons X, et l'angle θ est adapté aux dimensions L, S, H de chaque motif périodique. Les spectres du niveau P 2p obtenus, et les rapports In/P calculés indiquent que la surface des flancs est riche en phosphore pour les trois échantillons. Comme l'angle de take-off des photoélectrons (égal à θ pour la configuration rasante, et $90^\circ - \theta$ pour la configuration classique) varie d'un motif périodique à l'autre, tracer une évolution relative du rapport In/P en fonction du rapport d'aspect n'a pas de sens pour les flancs de gravure.

En revanche, si nous modélisons la surface des flancs comme un empilement bi-couche (comme pour le fond de gravure), nous pouvons essayer de tracer l'évolution de l'épaisseur de la couche de phosphore élémentaire en fonction du rapport d'aspect. Le résultat du calcul est représenté sur la **figure I.3-73** pour l'échantillon #1. Les épaisseurs obtenues pour les flancs et pour le fond de gravure sont similaires, ce qui est cohérent avec une origine essentiellement chimique de l'enrichissement en phosphore.

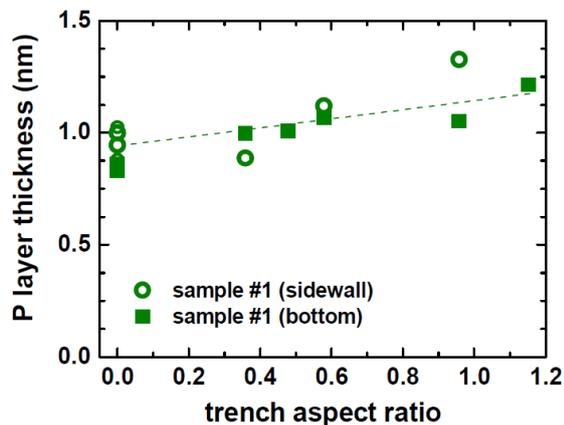


Figure I.3-73 : Epaisseur de la couche superficielle de phosphore élémentaire calculée en supposant un modèle bi-couche {P-élémentaire / InP}, en fonction du rapport d'aspect de la tranchée, $r = H/S$. Carrés pleins : calcul pour le fond de gravure. Ronds ouverts : calcul pour les flancs de gravure. Le calcul suppose que la composante P_{-Ox} (phosphore) provient principalement de la couche de phosphore élémentaire initiale et néglige l'oxidation sous-jacente de l'InP « bulk ». Le lecteur se reportera à la publication [BOU15] pour les hypothèses du calcul.

- ❖ **Tentative d'interprétation :**

Dans les conditions de température élevée permettant d'obtenir une surface de gravure lisse de l'InP en chimie chlorée (typiquement $T > 195^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$), la surface est enrichie en phosphore *bien que les composés PCl_x restent plus volatils que les composés $InCl_x$* (cf fig. I.3-10). **Nous concluons que c'est l'adsorption d'un atome Cl sur un site P qui est moins probable que l'adsorption de Cl sur un site In.**

A posteriori, cette hypothèse est cohérente avec des calculs de chimie moléculaire quantique publiés en 2004 par A. Jenichen et C. Engler de l'Université de Leibniz [JEN04]. En calculant ab-initio les probabilités de chemisorption d'une molécule Cl_2 sur une surface InP(100), Jenichen et Engler montrent que la chemisorption du chlore sur les atomes In est une réaction exothermique, sans barrière d'énergie (ce qui n'est pas le cas pour la chemisorption du chlore sur les atomes P). De plus ils montrent que la réaction de transfert d'un atome Cl adsorbé sur un site P, vers un site In, est beaucoup plus probable que la réaction inverse ($In-Cl \rightarrow P-Cl$). Enfin la probabilité de désorption directe du complexe P-Cl est relativement faible (l'énergie de désorption calculée est en effet élevée). **Le résultat net est donc une adsorption préférentielle de Cl sur les sites In.**

Il est intéressant de noter que Jenichen et Engler calculent aussi que, dans des conditions de faible chlorination, la réaction de retrait de l'Indium la plus probable est la désorption directe de InCl (avec une énergie de désorption calculée de l'ordre de 19–32 kcal/mol), alors que la réaction de retrait du phosphore la plus probable est la désorption directe de P_2/P_4 (avec une énergie de désorption calculée de l'ordre de 37 kcal/mol).

Pour finir, on peut imaginer que le phosphore élémentaire (P_4) en surface pendant la gravure est structuré sous sa forme polymérique dite "phosphore rouge", puisque nos expériences montrent que la couche est relativement stable à l'air : nous continuons à la détecter par analyse XPS ex-situ. Les structures "phosphore jaune/blanc" sont peu stables, de plus le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge s'il est chauffé à plus de 200°C ou mis à la lumière (ce qui correspond à nos conditions de gravure). Au contraire la structure "phosphore rouge" est stable à l'air au moins à la température ambiante.

En considérant la distance typique entre atomes P voisins dans la structure "phosphore rouge", $d \sim 3$ Å, et l'épaisseur typique de la couche P-élémentaire estimée par analyse XPS in-situ ($e \sim 1$ nm), **nous pouvons conclure qu'environ 3 couches atomiques de phosphore sont présentes en surface pendant la gravure.**

Une meilleure stoechiométrie de surface pourrait-elle être obtenue avec d'autres gaz ?

Avec la chimie HBr , nos premières analyses de surface indiquent que l'enrichissement de surface en phosphore est beaucoup moins prononcé qu'en chimie chlorée. Ceci est d'ailleurs illustré par le ratio In/P en chimie HBr/Ar dans le tableau I.3-G [BOU 12]. Pourtant les composés InBr_x ($x=1,2,3$) sont également très peu volatils, alors que la volatilité des composés PBr_x est comparable à celle de PCl_x [CRC04]. Il paraît peu probable que la meilleure stoechiométrie de surface soit due à l'hydrogène, puisque l'ajout de H_2 à Cl_2 ne nous a pas permis de minimiser l'enrichissement phosphore. Il faudrait donc comparer les probabilités d'adsorption des atomes Br sur les sites P, et In, sur une surface InP . L'équivalent des calculs de A. Jenichen et C. Engler n'a pas été effectué à notre connaissance pour le brome. Il est donc difficile d'aller plus loin aujourd'hui dans l'interprétation de cette différence observée entre les chimies chlorées et bromées.

1.3.5. Autres mécanismes de passivation et Perspectives

Au cours de ces études, je me suis concentrée sur les chimies de gravure favorisant la passivation des flancs gravés par dépôt de SiOx. Cela a abouti aux procédés de gravure Cl₂-H₂(-O₂) ou HBr-O₂ assistés par le silicium qui sont aujourd'hui largement utilisés au laboratoire. Ainsi la chimie HBr-O₂-He a récemment permis de réaliser avec Fabrice Raineri (groupe NanoPhotonIQ) des nanolasers In/InGaAsP reportés sur silicium, avec une cavité à cristal photonique gravée par ICP montrant un facteur de qualité supérieur à 100 000 à la longueur d'onde de 1.55 μm [RAI 15], [CRO 17]. Le rôle de l'hélium est de diminuer la pression partielle des radicaux réactifs, ce qui est plus pratique à contrôler qu'une très faible pression (P < 0.3 mT) comme proposé à l'origine pour la gravure de laser de type ridge en InP [BOU 08b].

La majorité des résultats de gravure d'hétérostructures à base d'InP rapportés dans la littérature utilisent des chimies bbaromées, ou chlorées avec de l'hydrogène, à haute température [SUL 09], [WIE 12], [PAR 11]. Selon nos études, toutes ces gravures sont assez chimiques et une couche de passivation est indispensable pour obtenir un profil anisotrope. La plupart des auteurs utilisent la passivation SiOx sans le savoir. Dans presque tous les cas une sur-électrode en silicium est en effet utilisée, et de grandes parties de la chambre contiennent de l'oxygène (fenêtre de couplage en alumine, cylindre en SiO₂, etc..)

Cependant des gravures anisotropes de l'InP ont été rapportées dans la littérature avec d'autres mélanges de gaz. L'anisotropie de gravure obtenue est-elle est toujours due à un dépôt SiOx sur les flancs, ou bien d'autres mécanismes de passivation peuvent-ils bloquer la gravure latérale de l'InP ? Peut-on espérer des flancs de gravure plus lisses avec d'autres mécanismes de passivation, et donc moins de pertes optiques ? Peu de publications donnent des éléments de réponse.

Enfin quel sera l'impact de la gravure sur les performances ultimes des composants optiques réalisés lorsque les dimensions de ces derniers se réduisent en-deçà du micromètre comme c'est le cas pour les nanolasers sur silicium ? La gravure représentera-t-elle une limite pour les pertes optiques, et pour les caractéristiques électriques des composants ?

1.3.5.1. Passivation en chimie Cl₂-N₂ ?

Des gravures anisotropes de guides d'onde ou de cavités laser de type « microdisque » en InGaAsP/InP ont été obtenues en chimie Cl₂/N₂ [LIN 04], [PAR 05], [DYL 10]. Les chimies azotées (Cl₂-N₂, ou BCl₃-N₂) ont aussi été explorées pour la gravure de trous submicroniques (cristaux photoniques) dans l'InP [CAR 08], [STR 07], [LEE 08], et la « passivation par l'azote » a été mentionnée pour expliquer l'anisotropie de gravure. Parallèlement, D. A. Lishan de la société PlasmaTherm avait démontré une gravure lisse et anisotrope de guides d'ondes InP en chimie HBr-N₂ [LEE 03].

L'ajout d'azote (N₂) dans un plasma ICP de chlore conduit systématiquement à une forte chute de la vitesse de gravure, typiquement d'un facteur 5 à 10 [BOU 08a], [DYL 10]. Les gravures à base d'azote sont plutôt physiques : une forte rugosité de surface est observée dès l'ajout de quelques SSCM d'azote à du chlore, pour retrouver une surface lisse il est nécessaire de basculer vers une chimie très riche en N₂ (typiquement %N₂ > 60% dans le mélange de gaz), et de maintenir une tension d'aupolarisation assez élevée. On peut donc supposer un fort effet passivant de l'azote.

Il est néanmoins difficile de déterminer quel mécanisme de passivation des flancs est en oeuvre. Une analyse XPS *ex-situ* de la surface InP gravée en chimie $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ (source plasma de type ECR) effectuée par Miyakuni *et al.* [MIY 95] avait mis en évidence la présence en surface d'InN,³⁸ mais aussi d'une proportion très importante de P_3N_5 .³⁹ Sur la base de quelques analyses (XPS *in-situ*) effectuées dans le réacteur 300 mm du LTM en chimie Cl_2/N_2 , je suppose que l'ajout de N_2 à Cl_2 conduit à la formation d'un composé PN_x en surface, peu volatil, qui serait responsable du fort effet passivant.

La formation d'une couche PN_x est-elle suffisante pour bloquer la gravure latérale et obtenir une gravure anisotrope et lisse de l'InP ? La rugosité ultime de gravure peut-elle être plus faible avec une chimie azotée qu'avec les gravures à base d'hydrogène que nous utilisons ? Les études publiées à ce jour ne nous permettent pas de conclure de manière définitive.

1.3.5.2. Effet du carbone ?

La chimie de gravure $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Cl}_2$ a d'abord été étudiée pour les plasmas haute densité à basse pression (~ 1 mT) de type ECR [CON 92a]. La société Oxford Instruments⁴⁰ a développé cette chimie de gravure pour leurs équipements ICP, et ce procédé (ou des variantes de ce procédé) a été utilisé par plusieurs équipes pour obtenir des gravures anisotropes d'hétérostructures sur InP [DUP 04], [WIE 12]. Les premières publications ont prétendu que la gravure de l'InP pouvait être effectuée à une température proche de la température ambiante grâce au méthane et que l'ajout de Cl_2 au mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ permettait d'augmenter la vitesse de gravure. Cette affirmation est pratiquement toujours fautive, les auteurs oubliant de préciser que leur échantillon simplement déposé sur l'électrode n'est pas thermalisé à la température de l'électrode (comme par exemple les travaux [LEE 06]). Jusqu'aux travaux récents du LTM, aucune caractérisation expérimentale ne concluait sur le mécanisme de passivation des flancs de gravure. Les auteurs supposaient que « *le carbone passive les flancs* » pour interpréter leurs résultats. Le carbone joue-t-il un rôle, ou bien la passivation est-elle toujours de type SiOx comme en chimie $\text{Cl}_2\text{-H}_2$? Peut-on espérer une rugosité ultime des flancs gravés plus faible en ajoutant du méthane dans le mélange de gaz ?

Au LPN, lors de l'étude de l'influence de la nature de l'électrode sur l'anisotropie de gravure, nous avons testé comme porte-échantillon un wafer en carbone. La source de silicium était donc supprimée, mais nous avons obtenu une gravure relativement anisotrope comme l'illustre la **Figure I.3-74**. Les analyses TEM-EDX effectuées sur des motifs micropiliers indiquent que la couche de passivation formée sur les flancs est essentiellement composée de carbone (voir **Fig. I.3-74 (c)**). On constate sur la fig. I.3-74 que la couche de passivation est érodée au niveau du masque et sur la partie haute des micropiliers, ce qui n'est pas observé avec le même procédé de gravure et un wafer en silicium comme porte-échantillon. Par ailleurs, toujours avec un wafer carbone, l'ajout d'un gaz silicié (SiCl_4 ou SiH_4) dans la phase gazeuse conduit à un dépôt de type SiOx sur les flancs, dans lequel le carbone est quasiment inexistant [GAT 11] : les mesures STEM-EDX de la couche de passivation, sur membrane TEM en Si_3N_4 , montrent que le carbone est complètement absent ($< 0.5\%$). La même analyse sur membrane carbone nous indique une composition de couche du type SiOx (cf **Fig. I-3.75**).

³⁸ Identifié sur le spectre de niveau cœur N1s.

³⁹ Les auteurs attribuaient la nouvelle composante du spectre P2p à P_2N_5 , ou à un composé de type R-PO(OH) et à des oxydes de phosphore. Ces composantes sont impossibles à départager en analyse *ex-situ* après passage à l'air...

⁴⁰ <http://www.oxford-instruments.com/> Fabricant de réacteurs plasmas dont des réacteurs de gravure ICP.

Ces analyses ont été effectuées pour un mélange de gaz (SiH_4)- Cl_2 - H_2 ne contenant pas de méthane : les composés carbonés de type CCl_x ou CH_x présents dans la phase gazeuse proviennent uniquement de la gravure du wafer carbone. Mais les résultats nous incitent à conclure que le dépôt de SiO_x est plus rapide que le dépôt de carbone, et que la passivation SiO_x des flancs restera plus efficace qu'une passivation par dépôt carboné, en chimie chlorée.

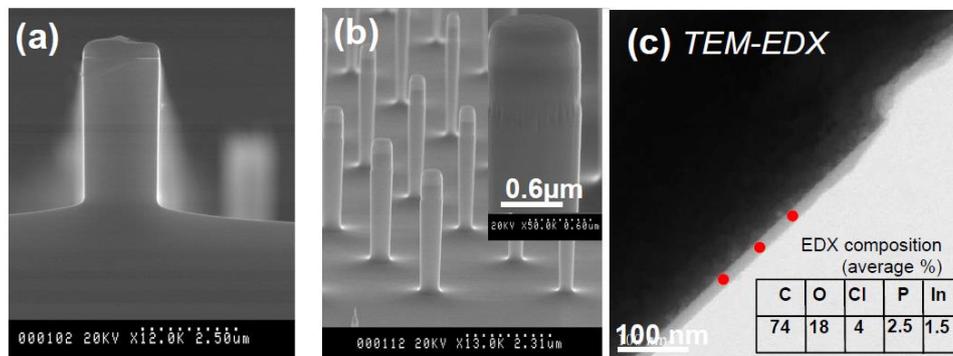


Figure 1.3-74 : Profil de gravure en chimie Cl_2 - H_2 d'un motif ruban en InP (a), et d'un motif micropilier (b), en utilisant un wafer 100 mm de carbone comme sur-électrode. Le lecteur se reportera à la figure 2 de la publication [GAT 11] pour les conditions de gravure. (c) : analyse TEM-EDX de la couche de passivation sur un motif micropilier. La membrane TEM utilisée est en nitrure de silicium (il est donc impossible de savoir si du silicium est incorporé dans la couche). La même mesure effectuée avec une membrane carbone montre que le silicium est absent.

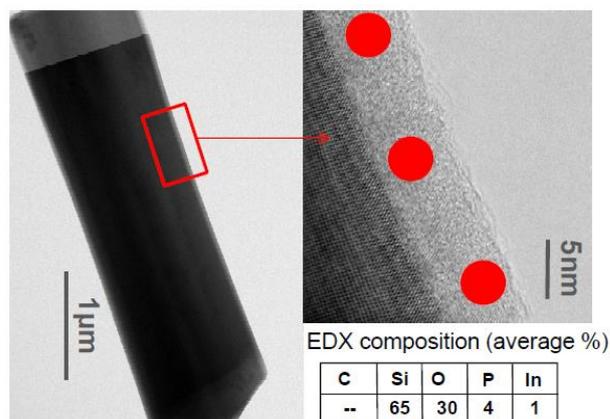


Figure 1.3-75 : Analyse STEM-EDX d'un motif micropilier gravé en chimie SiH_4 - Cl_2 - H_2 , en utilisant un wafer 100 mm de carbone comme sur-électrode. Les conditions sont identiques à celles de la figure 1-3.74. La membrane TEM utilisée est en carbone. Une mesure identique avec une membrane en SiN_x indique que l'élément C est absent de la couche de passivation. On en déduit la formation d'une couche de passivation de type SiO_x riche en silicium.

1.3.5.3. Effet de la rugosité de gravure sur les pertes optiques ?

Les rugosités des flancs gravés sont en général suffisantes pour les applications visées, pour des motifs rubans de taille micronique (de type guide d'onde « ridge » sur InP). Des pertes de propagation comprises entre 3 dB/cm et 6 dB/cm ont par exemple été mesurées sur des guides d'ondes passifs en InGaAsP/InP de type ridge profond ('deep-ridge') de largeur comprise entre $w = 1 \mu\text{m}$ et $w = 2 \mu\text{m}$, gravés par ICP en chimie Cl_2 - H_2 -Ar [DOC 09]. Ce niveau de pertes reste inférieur à celui induit de toute manière par les couches dopées d'une structure de diode laser (> 20 dB/cm).

En revanche, des pertes de propagation bien supérieures sont attendues dans les dispositifs fortement confinés (guides d'onde⁴¹ ou cavités optiques à fort facteur de qualité). Une atténuation de plus de 40 dB/cm a ainsi été mesurées sur des guides d'onde InGaAsP/InP non dopés de type « deep ridge » de faible largeur ($w < 1 \mu\text{m}$), gravés par ICP en chimie $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Cl}_2$ [DUP 04].

Comme mentionné précédemment, la chimie de gravure $\text{HBr-O}_2\text{-He}$ est aujourd'hui utilisée au laboratoire pour réaliser des nanolasers In/InGaAsP reportés sur silicium. La publication [RAI 15] montre que le facteur de qualité intrinsèque expérimental de la nanocavité laser reste en-deça de la valeur théorique calculée sans aucune source de pertes ($Q_{\text{sans pertes}} \sim 10^7$, $Q_{\text{exp}} \leq 10^5$). Cette chute du facteur de qualité est reproduite en introduisant dans les calculs un coefficient de pertes « effectif » de l'ordre de 3 cm^{-1} à 4 cm^{-1} , soit un coefficient de pertes effectif de l'ordre de 15 dB/cm. Si on exclut un tel niveau de pertes par absorption optique dans les matériaux, ce coefficient « effectif » reflèterait les pertes induites par la gravure du III-V : pertes par diffusion à cause de la rugosité résiduelle des flancs de gravure, ou pertes par absorption optique dues aux défauts de surface. La rugosité résiduelle des flancs gravés est à relier au procédé de gravure III-V proprement dit, et à la définition du masque de gravure.

Mentionnons que l'Université d'Eindhoven a mesuré des pertes de propagation de 2.5 dB/cm (soit un coefficient de pertes linéaires $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$) dans des guides en InP de type membrane suspendue de faible largeur ($w = 0.4 \mu\text{m}$) [JIA 15]. Ce résultat montre que la contribution de la rugosité des flancs gravés aux pertes de propagation dans des guides ou cavités à base d'InP peut être très faible.

En 2016, nous avons fourni à Erwine Pargon au LTM des rubans « ridge » en InP de largeur 500nm, gravés en chimie $\text{HBr/O}_2\text{/He}$, pour réaliser des mesures de la rugosité des flancs gravés. Le LTM a développé un banc de mesure « CD-AFM » permettant la mesure de la rugosité de bord de ligne ($LER - \text{Line-Edge Roughness}$) sur des échantillons tiltés, avec un faible bruit de mesure (typiquement $\sim 0.2 \text{ nm}$) [FOU 13]. Les résultats obtenus sur le masque avant gravure, puis après gravure et retrait de la couche de passivation et du masque, sont illustrés sur la figure **1.3-76 (a)-(e)**. Une fois l'image AFM du flanc de gravure « remise à plat et interpolée » [FOU 13], la rugosité de bord de ligne (LER_j) est calculée pour une hauteur fixe (h_j) sur le flanc de gravure, le long du ruban gravé. La rugosité de bord de ligne à la hauteur j est définie comme :

$$LER_j = 3\sigma_j$$

où σ_j est la rugosité RMS du flanc gravé sur la ligne de mesure à la hauteur h_j .

La mesure est répétée pour différentes valeurs de h_j sur toute la hauteur du flanc de gravure. En supposant que la position moyenne du flanc est identique sur toute la hauteur du flanc (flanc vertical), la rugosité σ sur toute la surface du flanc se calcule simplement comme :

$$\sigma \approx \frac{1}{3} \sqrt{\langle LER_j^2 \rangle}$$

En dehors des zones de raccords de champ de la lithographie électronique qui sont clairement visibles en « CD-AFM », nous avons déterminé avec le LTM une rugosité de notre masque de gravure⁴² très faible : $\sigma_{\text{HSQ}} \approx 0.56 \text{ nm}$. Hors des raccords de champ, la rugosité de bord de ligne des rubans « ridge » gravés dans l'InP est typiquement inférieure à 1 nm, soit une rugosité $\sigma_{\text{InP}} \approx 0.31 \text{ nm}$, ce qui devient proche du bruit de mesure. **Nous avons conclu que notre procédé de gravure**

⁴¹ C'est le cas pour les guides 'deep ridge' III-V de faible largeur, ou encore les guides III-V suspendus dans l'air ou reportés sur oxyde utilisés en photonique intégrées sur silicium

⁴² Masque de gravure en HSQ (*Hydrogen silsesquioxane - $[\text{HSiO}_{3/2}]_n$*)

n'augmente pas la rugosité de surface des flancs, et est très faible grâce à la faible rugosité de bord de ligne du masque réalisé.

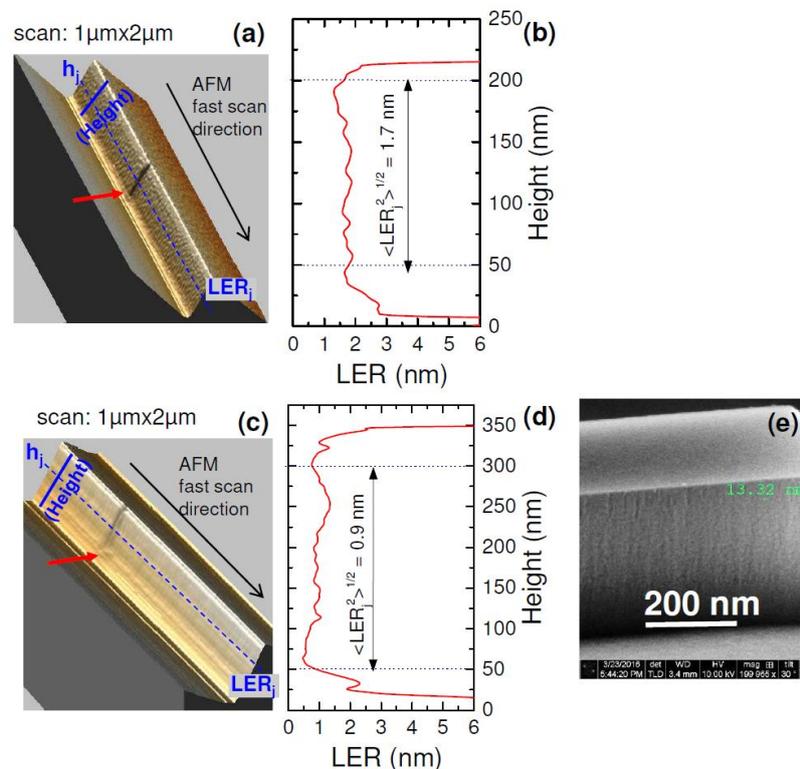


Figure 1.3-76 : Mesure de la rugosité de bord de ligne (LER) par « CD-AFM » au LTM, sur le flanc d'un ruban « ridge » en InP de largeur 500nm gravé par ICP avec la chimie HBr-O₂-He. La profondeur de gravure visée est ~400 nm. **(a):** image AFM 3D du bord du masque (HSQ) d'épaisseur ~300nm avant gravure. **(b):** LER calculée sur chaque ligne de mesure (h_j). La valeur de rugosité ($\sigma \sim 0.6\text{nm}$) est déduite des valeurs de LER pour les lignes de mesure situées entre une hauteur de 50nm et 200nm. **(c):** Image AFM 3D du flanc InP gravé après retrait du masque en HSQ et de la couche de passivation. **(d):** LER déduite sur chaque ligne de mesure (h_j). La valeur de rugosité ($\sigma \sim 0.3\text{nm}$) est déduite des valeurs de LER de lignes de mesure située entre une hauteur de 50nm et 300nm. **(e):** Image SEM d'un flanc de ruban gravé après retrait du masque HSQ et avant mesure « CD-AFM ». Sur les graphes **(c)** et **(d)**, l'origine de hauteur correspond au pied du ruban gravé.

Selon le modèle de P.K. Tien [TIE 70] développé pour les modes de polarisation TE d'un guide d'onde plan unidimensionnel, une telle valeur de rugosité devrait avoir un effet négligeable sur les pertes de propagation dans les nano-ruban laser à la longueur d'onde de 1.5 μm : $\alpha_{[\text{dB}/\text{cm}]} \ll 1\text{dB}/\text{cm}$. Les « pertes effectives » des nanocavités [RAI 15] seraient principalement dûes à de l'absorption inattendue dans les matériaux, et non à la rugosité de gravure.

Notons cependant que le modèle de P. K. Tien, basé sur le calcul de la réflexion spéculaire d'une onde plane incidente sur une surface rugueuse [DAV54, BEN61], n'est pas valide pour toutes les longueurs de corrélation de la rugosité de surface du guide, comparées à la longueur d'onde.⁴³ Une estimation plus rigoureuse du coefficient de pertes induites demanderait de traiter les données brutes de mesure « CD-AFM » pour tenir compte des fréquences spatiales de la rugosité [ZHAO 05, GRI 08].

Enfin, les mesures « CD-AFM » ont été réalisées sur de l'InP massif. Il serait intéressant de vérifier si les résultats sont reproduits pour les hétérostructures InP/InGaAsP reportés sur Si.

⁴³ Notons aussi que ces modèles supposent que les deux bords des flancs gravés contribuent de manière indépendante aux pertes de propagation, c'est-à-dire sans couplage entre le signal diffusé par chacun des bords.

Un autre axe d'étude concerne l'impact de la gravure sur les caractéristiques électriques des composants nanopatternés. Dans les nanolasers III-V sur Si développés au laboratoire [CRO 17], la géométrie de l'injection électrique dans la région active (zone intrinsèque de la diode p-i-n) a été définie pour obtenir une recombinaison électrons-trous principalement concentrée au maximum du champ optique. Quel est l'impact de la gravure sur le transport électronique et le profil d'injection ? Dans quelle mesure la passivation des flancs gravés modifie-t-elle les recombinaisons de surface qui peuvent être très importantes dans ce type de naodispositifs ? Nous essayons de développer une approche expérimentale nous permettant d'imager l'injection électrique, en utilisant l'équipement de cathodoluminescence nouvellement acquis au C2N, qui a été adapté pour permettre des cartographies de courant induit par l'excitation localisée sous faisceau électronique (cartographie EBIC – *Electron beam induced current*). Les dimensions typiques des nanolasers sur silicium devraient permettre d'obtenir une cartographie de courant (sous tension appliquée proche de 0V), donnant une première idée de l'injection dans la diode polarisée.

ANNEXE 1

❖ Evaluation du terme de recombinaison radiative vers le niveau X^* depuis les états d'énergie supérieurs dans l'équation (15) :

Plusieurs approches sont possibles pour traiter le 3^{ème} terme de l'équation (15).

• Utilisation d'une constante d'excitation directe apparente pour X^* :

Il est possible de mesurer une section efficace $\sigma_{app}(\mathcal{E})$ de peuplement du niveau X^* , qui inclut les transitions radiatives vers le niveau X^* depuis les niveaux d'énergie supérieure X_h eux-mêmes excités par impact électronique. On tient alors compte du 3^{ème} terme, en calculant une constante d'excitation effective $k_{dir-exc}^{X-X^*} = \langle \sigma_{app} \cdot V \rangle_V$ à partir de cette section efficace apparente $\sigma_{app}(\mathcal{E})$.

Cette approche suppose que le peuplement relatif des différents niveaux excités (donné par les rapports $[X_h]/[X^*]$) reste identique dans les conditions expérimentales explorées.

• Evaluation du terme :

Le seuil d'excitation de X_h est supérieur à celui de X^* , pour la gamme de température électronique typique de nos conditions expérimentales ($T_e \sim 3 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$), cela conduit généralement à : $k_{dir-exc}^{X-X^*}(T_e) > k_{dir-exc}^{X-X_h}(T_e)$. Par exemple pour l'Argon, si X^* correspond au niveau excité '2p1' que nous utiliserons par la suite, on obtient pour le niveau d'énergie supérieur '3p2' pouvant relaxer radiativement vers le niveau '2p1' :

- pour l'excitation du niveau 2p1 : $k_{dir-exc}^{Ar-2p1}(T_e) \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($T_e \approx 6-10\text{eV}$)

- pour l'excitation du niveau 3p2 : $k_{dir-exc}^{Ar-3p2}(T_e) \approx 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($T_e \approx 6-10 \text{ eV}$)

Le peuplement par impact électronique des niveaux d'énergie supérieure est donc moins important que le peuplement de X^* .

Par ailleurs, dans l'équation (15), on peut comparer les taux de recombinaison radiative des transitions $X_h \rightarrow X^*$ au taux de recombinaison des transitions $X^* \rightarrow X_j$. Par exemple pour l'Argon, si X^* correspond au niveau excité '2p1', le taux de recombinaison radiative pour la transition $X^* \rightarrow X_i$ est de l'ordre de $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. En revanche le taux de recombinaison radiative des transitions possibles $X_h \rightarrow X^*$ est estimé au plus à $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [NIST Atomic Spectra Database]. Dans ces conditions le 3^{ème} terme de l'équation (15) peut être négligé.

Suivant l'une ou l'autre des approches, l'équation (15) se ré-écrit comme :

$$\frac{d[X^*]}{dt} \approx k_{dir-exc}^{X-X^*} \cdot n_e [X] - \left(\sum_j k_{rad}^{X^* \rightarrow X_j} \right) [X^*] \quad (16)$$

soit en régime continu :

$$[X^*] \approx \frac{k_{dir-exc}^{X-X^*}}{\sum_j k_{rad}^{X^* \rightarrow X_j}} n_e [X]$$

❖ Validité des conditions (i) et (ii) pour le radical X et pour l'actinomètre :

• Validité de la condition (i) pour le radical X :

L'état excité X^* peut être désexcité vers un état d'énergie inférieure par collision avec une espèce neutre (ou ion) dans le plasma (quenching).

Dans un mélange Cl_2 -Ar, peut avoir lieu le quenching de l'Argon par Cl_2 :



Toutes nos études ont été réalisées dans des plasmas à faible pression ($P < 10$ mT). Dans ces conditions le taux de désexcitation par quenching est négligeable par rapport au taux de désexcitation radiative. Par exemple pour la réaction (R10) ci-dessus, et pour les états excités de l'Ar (hors états métastables) :

$$\frac{k_{quench}^{Ar^*-Cl_2} \cdot [Cl_2]}{k_{rad}^{Ar^* \rightarrow Ar_i}} < 10^{-2} \quad .^{44}$$

Il faut néanmoins noter que de nombreuses constantes de réactions bimoléculaires ne sont pas connues avec certitude.

• Validité de la condition (ii) pour l'actinomètre :

Pour certains niveaux excités 2p1-2p10 (notation de Paschen) des gaz rares que nous utilisons en spectroscopie d'émission optique, la condition (ii) peut être mise en défaut par le peuplement de l'état excité à partir de deux états métastables (niveaux 1s3, 1s5 en notation de Paschen, identifiés sur la **figure A1-1**) [DON 96], [MAL 97].

Les valeurs de sections efficaces d'excitation des niveaux 2p1 à 2p10 par impact électronique à partir des états métastables, rapportées dans la littérature, sont assez dispersées pour l'argon, et l'incertitude est plus grande encore pour le xénon. Néanmoins dans un article de revue récent, A. A. Mityureva and V. V. Smirnov [MIT 04] ont pu conclure que le niveau 2p1 de l'Ar était quasi-exclusivement peuplé depuis l'état fondamental, conclusion en accord avec le travail de J. B. Boffard *et al.* [BOF 99]. La contribution des états métastables au peuplement des états excités '2p' de l'argon avait aussi été estimée expérimentalement par Elyakoubi (dans une décharge plasma ICP hélicon Ar/He, à 8 mT) qui avait conclu que le niveau 2p1 était peuplé à plus de 90% par l'état fondamental [ELY 91].

Nous avons donc choisi la transition optique (2p1 → 1s2) correspondant à la longueur d'onde de 750.4 nm pour l'Ar.

Concernant le xénon, les mesures de sections efficaces du groupe de C. C. Lin, ou de Mityureva et Smirnov indiquent que le niveau 2p1 est faiblement peuplé par l'intermédiaire des niveaux métastables.

Dans nos conditions expérimentales, nous pouvons donc utiliser la transition optique 2p1 → 1s2 ($\lambda = 788.7$ nm) bien que son intensité soit faible.

M. V. Malyshev et V. M. Donnelly [MAL 97] ont également utilisé la transition plus intense 2p5 → 1s4 ($\lambda = 828.0$ nm) du Xe dans un mélange Cl_2 /Xe, en corrigeant l'intensité I_{Xe^*} de la contribution des métastables à la population du niveau 2p5, qui n'est pas négligeable [DON 96, MAL 97, MAL 00].

⁴⁴ En considérant : $[Cl_2] < [Cl_2]_{\text{sans plasma}} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (pour $\Phi_{Cl_2} = 20 \text{ sccm}$); $k_{rad}^{Ar^* \rightarrow Ar_i} \approx 20 \text{ ns} < 100 \text{ ns}$;
 $k_{quench}^{Ar^*-Cl_2} \approx 70 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [GUN 76].

De manière générale, les niveaux excités 2px les moins affectés par leur peuplement par les états métastables sont les niveaux 2p1 et 2p5. Ceci peut se comprendre dans la mesure où les règles de sélection interdisent la transition optique entre ces niveaux (comme indiqué sur la **figure A1-2** pour le Xe). On peut donc imaginer que la transition entre ces niveaux, induite par impact électronique aura également une faible probabilité... La contribution négligeable des états métastables de l'Ar au peuplement de l'état Ar excité 2p1 par impact électronique, et la contribution plus importante des états métastables du Xe à la population de l'état Xe excité 2p5, peut se comprendre qualitativement par la différence d'énergie entre niveaux : dans le cas du Xe, des électrons de plus faible énergie peuvent contribuer à l'excitation du niveau 2p5 via un niveau métastable (voir Figure A1-1).

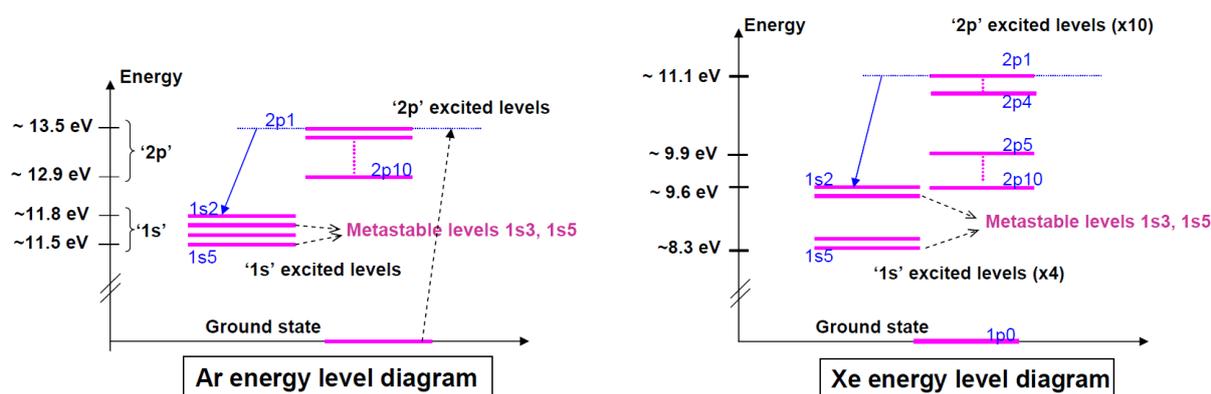


Figure A1-1 : Niveaux d'énergie de l'Argon et du Xénon en jeu pour les mesures par spectroscopie d'émission optique. La longueur d'onde de la transition radiative $2p1 \rightarrow 1s2$ est $\lambda = 750.4 \text{ nm}$ pour l'Ar et $\lambda = 788.7 \text{ nm}$ pour le Xe. La longueur d'onde de la transition $2p5 \rightarrow 1s4$ pour le Xe est $\lambda = 828.0 \text{ nm}$.

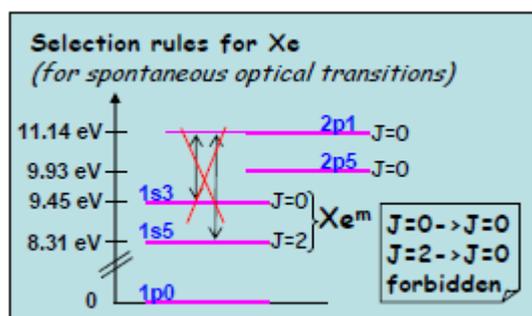


Figure A1-2 : Règles de sélection pour le Xe. Les transitions radiatives entre les états métastables et les niveaux 2p1 et 2p5 sont interdites (Les règles de sélection sont identiques pour l'Ar).

- **Validité de la condition (ii) pour X = H ou Cl :**

Pour les gaz diatomiques comme H_2 et Cl_2 , la réaction (R1) est en compétition avec l'excitation dissociative directe de X_2 vers X^* , caractérisée par la constante de réaction $k_{\text{dissoc-exc.}}^{\text{X}^*}(T_e)$:



La contribution relative de l'excitation dissociative au peuplement du niveau X^* (réaction R2) par rapport à l'excitation directe de X (réaction R1), peut être estimée en calculant le rapport :

$$r_0 = \frac{k_{\text{dissoc-exc.}}^{\text{X}^*} \cdot [\text{X}_2]}{k_{\text{dir-exc.}}^{\text{X}^*} \cdot [\text{X}]} \quad (19)$$

$r_0 \ll 1$ pour vérifier la condition (ii).

Le rapport r_0 peut être calculé si les constantes de réaction sont connues, et si l'on dispose d'un modèle global du plasma permettant d'estimer les concentrations $[X_2]$, et $[X]$. Ceci est discuté au paragraphe § 1.3.3.4.

Pour l'hydrogène, nous pouvons calculer $k_{dissoc-exc.}^{H^*}(T_e)$ et $k_{dir-exc.}^{H^*}(T_e)$ en nous appuyant sur les valeurs de sections efficaces d'excitation (excitation directe et dissociative) qui ont été récemment recalculées par Lavrov et Pipa [LAV 02]⁴⁵.

Pour un plasma Cl_2-H_2 (avec $H_2\% = 0 - 90\%$, $P = 0.5$ mT, $P_{ICP} = 800$ W), nous avons conclu que la condition (ii) est vérifiée, puisque nous avons pu estimer :⁴⁶

$$r_0 = \frac{k_{dissoc-exc.}^{H^*}}{k_{dir-exc.}^{H^*}} \frac{[H_2]}{[H]} \approx 0.03 - 0.04 \ll 1 \quad \text{[GAT 10]}$$

Pour le chlore, il existe malheureusement beaucoup moins de données dans la littérature concernant les sections efficaces d'excitation directe et dissociative des états excités Cl^* .

Une première estimation du rapport $r_0' = \frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}} \frac{[Cl_2]}{[Cl]}$ peut être obtenue en s'appuyant sur les

travaux de M.V. Malyshev et V. M. Donnelly [MAL 00] :

Ces auteurs ont évalué de manière quantitative les concentrations $[Cl]$ et $[Cl_2]$, dans un plasma ICP de chlore à basse pression (1 – 5 mT). Pour ce faire ils ont utilisé la spectroscopie d'émission optique avec comme actinomètre un mélange de gaz rares (Ar, Xe, Kr). Ils ont en particulier évalué la contribution de l'excitation dissociative au peuplement d'un niveau Cl excité (le niveau $4p^2P^0_{3/2}$ d'énergie $E_{th} = 10.59$ eV, à l'origine de la raie d'émission à 792.5 nm). Leurs résultats conduisent à une estimation du rapport $\frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}}$ pour ce niveau excité :

$$\frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}} \approx 0.1 \text{ pour } T_e \sim 5 \text{ eV.}^{47} \quad \text{[MAL 00]}$$

Nous pouvons utiliser cette valeur pour estimer le rapport r_0' dans nos conditions expérimentales. Par exemple pour un plasma Cl_2-H_2 , avec un pourcentage d'hydrogène $H_2\% = 0\% - 90\%$, à 0.5 mT et pour $P_{ICP} = 800$ W, nous avons obtenu :⁴⁸

$$r_0' = \frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}} \frac{[Cl_2]}{[Cl]} \approx 0.009 - 0.025 \quad \text{[GAT 10]}$$

Dans ces conditions expérimentales, la contribution de dissociation excitative de Cl_2 au peuplement de l'état excité Cl^* semble donc négligeable.

Cependant une incertitude existe, notamment car cette estimation ne tient pas compte de l'évolution possible du rapport $\frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}}$ avec la température électronique T_e .

⁴⁵ Calculs effectués pour les niveaux correspondant aux raies d'émission H- α et H- β .

⁴⁶ En utilisant un modèle simplifié du plasma présenté au paragraphe 1.3.3.4.

⁴⁷ Le lecteur de l'article [MAL 00] peut partir des équations (10) et (11) de cet article, qui conduisent à :

$$\frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}} = b_{Cl,Xe} \times \frac{1}{b_{Cl_2 \rightarrow Cl,Xe}}, \text{ où } b_{Cl,Xe} \text{ et } b_{Cl_2 \rightarrow Cl,Xe} \text{ sont définies dans [MAL 00]. Les valeurs de ces deux constantes}$$

données dans la Table I de l'article [MAL 00] pour $T_e = 4.8$ eV conduisent à $\frac{k_{dissoc-exc.}^{Cl^*}}{k_{dir-exc.}^{Cl^*}} \approx 0.1$.

⁴⁸ En utilisant le modèle simplifié du plasma présenté au paragraphe 1.3.3.4.

ANNEXE 2

Modèle cinétique du plasma Cl₂-H₂, incluant HCl

❖ Modèle cinétique :

Pour évaluer l'importance des réactions de volume faisant intervenir HCl, le jeu de réactions (R6) à (R9) conduisant aux équations (25) à (28), sont remplacées par le jeu de réactions du **tableau A2-1**. Les nouvelles réactions de volume et de surface prises en compte sont commentées plus bas.

| N° | Reaction | Rate constant, cross section, or surface recombination coefficient with n_e , T_e in the range given by fig 1.3-45 and assuming $T_g \sim 600$ K | Reference |
|-----|--|---|--|
| R6 | Cl ₂ + e → Cl + Cl + e | $k_{diss}^{Cl_2}(T_e) = 3.8 \times 10^{-8} \exp(-3.824/T_e) \text{ cm}^3/\text{s}$ $k_{diss}^{Cl_2}(T_e) \approx 2.1 \times 10^{-8} - 2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$ | [LEE 95] Values close to those calculated with cross-section data from [GRE 12], [RES 94]. |
| R7 | H ₂ + e → H + H + e | $k_{diss}^{H_2}(T_e) = \langle \sigma \cdot V \rangle$, $\sigma(\mathcal{E})$ $k_{diss}^{H_2}(T_e) \approx 5.5 \times 10^{-9} - 7.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ | [JAN 87], [YOO 08]. $\sigma(\mathcal{E})$ is taken from [JAN 87] in the calculations |
| R8 | Cl → Cl _{ads} , Cl + Cl _{ads} → Cl ₂ | k_w^{Cl} , with $\gamma_{Cl} \approx 0.04$ | see Table 1.3.D [CUR 10] |
| R9 | H → H _{ads} , H + H _{ads} → H ₂ | k_w^H , with $\gamma_H \approx 0.006$ | see Table 1.3.C [CUR 10] |
| R11 | Cl ₂ + H → HCl + Cl | $k_1 = 4.0 \times 10^{-11} - 10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ | [NIST Chem. Kin.] |
| R12 | H ₂ + Cl → HCl + H | $k_2 = 7 \times 10^{-13} - 15 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ | [NIST Chem. Kin.] |
| R13 | HCl + H → Cl + H ₂ | $k'_2 = 5 \times 10^{-13} - 13 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ | [NIST Chem. Kin.] |
| R14 | HCl + Cl → Cl ₂ + H | $< 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{s}$ | <i>negligible</i> [NIST Chem. Kin.] |
| R15 | HCl + e → H + Cl + e | $k_{diss}^{HCl}(T_e) = \langle \sigma \cdot V \rangle$, $\sigma(\mathcal{E})$ $k_{diss}^{HCl}(T_e) \approx 2.8 \times 10^{-9} - 4.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ | [EFR 99] [BOR 98] |
| R16 | HCl + e → H + Cl ⁻ | $k_{diss-attach}^{HCl}(T_e) = \langle \sigma \cdot V \rangle$, $\sigma(\mathcal{E})$ $k_{diss-attach}^{HCl}(T_e) = 6.3 \times 10^{-11} - 4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ | <i>negligible compared to R15 in our experimental T_e range (fig 1.3-45)</i> [EFR 99], [MOR 92], [PEN 83] |
| R17 | H → H _{ads} , Cl + H _{ads} → HCl | $k_w^{H_{ads}Cl}$, unknown. | -- |
| R18 | Cl → Cl _{ads} , H + Cl _{ads} → HCl | $k_w^{Cl_{ads}H}$, unknown. | -- |
| R19 | Cl → Cl _{ads} , H ₂ + Cl _{ads} → HCl + H | ??, unknown | -- (<i>neglected</i>) |
| R20 | H → H _{ads} , Cl ₂ + H _{ads} → HCl + Cl | ??, unknown | -- (<i>neglected</i>) |

Tableau A2-1 : Jeu de réactions faisant intervenir HCl en chimie Cl₂-H₂

❖ Réactions bimoléculaires en volume :

Concernant la production et destruction de HCl en volume, les premières réactions à considérer sont :



La réaction inverse de (R11),



est totalement négligeable puisque sa constante de réaction est inférieure de plus de dix ordres de grandeurs à la constante k_1 . [NIST Chem. Kin.]

La réaction la plus rapide est (R11) suivant le **tableau A2-2**. Les réactions (R12) et (R13) ont des constantes de réaction k_2 et k'_2 de même ordre de grandeur, et typiquement 10 fois plus faibles que la constante k_1 .

| Reaction | Gas temperature T_g (K) | 2 nd -order rate constant ($cm^3 molec^{-1}s^{-1}$) | Reference |
|----------|------------------------------|--|--|
| (R11) | -- | $k_1 = 2 \times 10^{-11}$ | [NIST Chem. Kin.] |
| (R11) | 300 K | $k_1 = 2 \times 10^{-11}$ | [BER 99] |
| (R11) | 600K | $k_1 = 4 \times 10^{-11}$ | [BER 99] |
| (R11) | 300 K 500K 600K | $k_1 = 3 \times 10^{-11}$ $k_1 = 10 \times 10^{-11}$ $k_1 \sim 13 \times 10^{-11}$ | [ALB 69] <i>(extrapolated at 600 K)</i> |
| (R12) | 300 K 600 K | $k_2 = 1 \times 10^{-14} - 2.5 \times 10^{-14}$ $k_2 = 7 \times 10^{-13}$ to 15×10^{-13} | [NIST Chem. Kin.] [CRC 04] |
| (R13) | 600 K | $k'_2 = 5 \times 10^{-13} - 13 \times 10^{-13}$ | [NIST Chem. Kin.] [CRC 04] |

Tableau A2-2 : Valeurs des constantes de réactions des réactions bimoléculaires de volume faisant intervenir HCl

❖ Réactions de volume par impact électronique:

La réaction d'attachement dissociatif de HCl produisant l'ion H^- peut être négligée, en effet son énergie de seuil est similaire à celui de la réaction (R16), cependant la section efficace correspondante est plus de 10 fois plus faible que celle de la réaction (R16) [EFR 99], [MOR 92], [PEN 83].

La réaction (R16) d'attachement dissociatif de HCl produisant l'ion Cl^- peut aussi être négligée devant la réaction de dissociation (R15) dans nos conditions expérimentales.

Pour estimer la constante de la réaction (R15), $k_{diss}^{HCl}(T_e)$, nous nous sommes appuyés sur les valeurs de section efficace $\sigma(\epsilon)$ issues des travaux de A.V Efremov *et al.* [EFR 99] pour $\epsilon \leq 25$ eV, complétés pour $\epsilon \geq 50$ eV par les calculs de I. Borges *et al.* [BOR 98]. La constante de dissociation de HCl en résultant est donnée sur la **figure A2-1** (et comparée à $k_{diss}^{H_2}(T_e)$ et $k_{diss}^{Cl_2}(T_e)$). La valeur de

$k_{diss}^{HCl}(T_e)$ est probablement sous-estimée par ce calcul : en considérant les énergies de dissociation des différentes molécules ($D_0(T=0K) = 2.48$ eV, $D_0(T=0K) = 4.43$ eV et $D_0(T=0K) = 4.48$ eV respectivement pour Cl_2 , HCl, et H_2) on s'attend plutôt à une valeur légèrement supérieure à $k_{diss}^{H_2}(T_e)$.

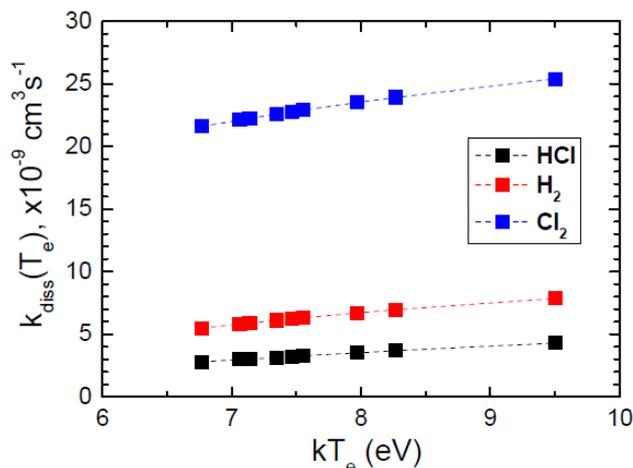


Figure A2-1: Constantes de réactions $k_{diss}^{H_2}(T_e)$, $k_{diss}^{Cl_2}(T_e)$, et $k_{diss}^{HCl}(T_e)$ en fonction de la température électronique T_e en supposant une distribution maxwellienne en énergie pour les électrons. $k_{diss}^{HCl}(T_e)$ est calculée à partir des valeurs de section efficace de [EFR 99], [BOR 98]. $k_{diss}^{Cl_2}(T_e)$ est donnée par [LEE 95], [GRE 12], et $k_{diss}^{H_2}(T_e)$ est calculée à partir des valeurs de section efficace de [JAN 87].

❖ Réactions de surface :

Les mécanismes des réactions (R17) à (R20) nous restent inconnus. Enfin, nous ne savons rien de la réactivité de la molécule HCl, avec les radicaux H ou Cl adsorbés aux surfaces (H_{ads} , Cl_{ads}).

• Pertes de HCl aux surfaces

Le tableau A2-1 ignore les réactions de pertes aux surfaces de la molécule HCl. Il existe très peu de données théoriques ou expérimentales dans la littérature au sujet de ces réactions.

- Considérant la valeur extrêmement faible de la constante de réaction en phase gazeuse (R14), nous ignorons la réaction de surface de HCl avec Cl_{ads} .

- En revanche, nous ne savons rien de la réaction de HCl avec H_{ads} (analogue de (R13)). Nos données expérimentales en plasma Cl_2 pur et H_2 pur montrent que le coefficient de recombinaison de H en surface est presque un ordre de grandeur inférieur à celui de Cl. Il est donc possible que dans les plasmas Cl_2 - H_2 , les surfaces du réacteur soient principalement occupées par des sites Cl_{ads} . Cette hypothèse est cohérente avec notre observation que l'émission de HCl^+ est nulle lorsque le flux d'hydrogène est mis à zéro (pas de réaction de Cl avec H_{ads} aux parois), alors que l'intensité I_{HCl^+} est non nulle lorsque le flux de Cl_2 est mis à zéro (réaction possible de H avec Cl_{ads} aux parois) : les surfaces seraient davantage occupées par des sites Cl_{ads} . C'est pourquoi nous avons choisi d'ignorer également cette seconde réaction de surface pour HCl.

• Création de HCl aux surfaces

Le tableau A2-1 tient compte de la perte aux surfaces les radicaux H et Cl suivant les réactions (R17) et (R18).

Nous négligeons la réaction (R19) de la molécule H_2 avec Cl_{ads} , en comparaison de la réaction (R18). Nous ignorons aussi la réaction (R20), considérant que le chlore est toujours fortement dissocié dans nos conditions expérimentales, et que les parois sont plutôt saturées en Cl_{ads} ...

Nous exprimons les taux de pertes correspondant aux réactions (R17) et (R18), de la manière suivante :

- La réaction (R17) : $Cl + H_{ads} \xrightarrow{k_w^{Cl \rightarrow HCl}} HCl$ se traduit par l'équation différentielle :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_w^{Cl \rightarrow HCl} [Cl] = -\frac{d[Cl]}{dt}$$

où la constante de réaction $k_w^{Cl \rightarrow HCl}$ dépend du flux de radical H aux parois, soit :

$$k_w^{Cl \rightarrow HCl} = k_0^{Cl} + k'^{Cl} [H].$$

Cependant quand le flux d'hydrogène est mis à zéro, nous n'avons pas pu détecter HCl (figure I.3-48), nous supposons que $k_0^{Cl} = 0$.

- La réaction (R18) : $H + Cl_{ads} \xrightarrow{k_w^{H \rightarrow HCl}} HCl$ se traduit par l'équation différentielle :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_w^{H \rightarrow HCl} [H] = -\frac{d[H]}{dt}$$

où la constante de réaction $k_w^{H \rightarrow HCl}$ dépend du flux de radical Cl aux parois, soit :

$$k_w^{H \rightarrow HCl} = k_0^H + k'^H [Cl].$$

Nous avons pu observer (figure I.3-48) que quand le flux de chlore est mis à zéro, HCl reste présent dans la phase gazeuse, ce qui implique que $k_0^H \neq 0$.

Cette observation est cohérente avec l'hypothèse que la surface serait principalement occupée par des sites Cl_{ads} , comme discuté plus haut.

❖ Système d'équations différentielles :

Finalement, en posant :

$$k'^H + k'^Cl = k_w^{H,Cl \rightarrow HCl} \quad (35)$$

le tableau A2-1 conduit au système d'équations (36)-(40) :

$$\begin{aligned} \frac{d[Cl]}{dt} = & 2n_e k_{diss}^{Cl_2} [Cl_2] - (k_{wall}^{Cl} + k_w^{H,Cl \rightarrow HCl} [H] + k_{pump}^{Cl}) [Cl] + n_e k_{diss}^{HCl} [HCl] \\ & + k_1 [H] [Cl_2] + k'_2 [H] [HCl] - k_2 [Cl] [H_2] \end{aligned} \quad (36)$$

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{Q_{Cl_2}}{V} - n_e k_{diss}^{Cl_2} [Cl_2] - k_{pump}^{Cl_2} [Cl_2] + \frac{1}{2} k_{wall}^{Cl} [Cl] - k_1 [H] [Cl_2] \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} = & 2n_e k_{diss}^{H_2} [H_2] - (k_{wall}^H + k_0^H + k_w^{H,Cl \rightarrow HCl} [Cl] + k_{pump}^H) [H] + n_e k_{diss}^{HCl} [HCl] \\ & - k_1 [H] [Cl_2] - k'_2 [H] [HCl] + k_2 [Cl] [H_2] \end{aligned} \quad (38)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{Q_{H_2}}{V} - n_e k_{diss}^{H_2} [H_2] - k_{pump}^{H_2} [H_2] + \frac{1}{2} k_{wall}^H [H] + k'_2 [H] [HCl] - k_2 [Cl] [H_2] \quad (39)$$

$$\frac{d[HCl]}{dt} = -n_e k_{diss}^{HCl} [HCl] - k_{pump}^{HCl} [HCl] + k_1 [H][Cl_2] - k'_2 [H][HCl] + k_2 [Cl][H_2] + k_0^H [H] + k_w^{H,Cl \rightarrow HCl} [Cl] \cdot [H] \quad (40)$$

Il faut noter que les incertitudes sur les paramètres de ce système d'équations :

- La valeur de la constante de dissociation de HCl est mal connue
- Les valeurs des constantes de réactions bimoléculaires (k_1 , k_2 , k'_2) de la littérature présentent une importante dispersion (de plus nous ne mesurons pas la température du gaz)
- Les constantes de réaction correspondant aux pertes aux surfaces de H et Cl par production de HCl sont inconnues.

Nous pouvons donc simplement étudier l'influence des différentes constantes de réaction sur les concentrations en H, Cl, et HCl, en effectuant une étude paramétrique et en comparant aux courbes expérimentales.

REFERENCES

- [ABD 06] M. Abdel-Rahman, V. Schulz-von der Gathen, T. Gans, K. Niemi and H. F. Döbele, *Determination of the degree of dissociation in an inductively coupled hydrogen plasma using optical emission spectroscopy and laser diagnostics*, Plasma Sources Sci. Technol. 15, 620 (2006).
- [ADE 90] I. Adesida, K. Nummila, E. Andideh, J. Hughes, C. Caneau, R. Bhat and R. Holmstrom, *Nanostructure fabrication in InP and related compounds*, J. Vac. Sci. Technol. B 8, 1357 (1990).
- [AHN 96] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, *Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine*, Plasma Sources Sci. Technol. 5, 139 (1996)
- [ALB 69] R.G. Albright, A.F. Dodonov, G.K. Lavrovskaya, I.I. Morosov, and V.L. Tal'roze, *Mass-Spectrometric Determination of Rate Constants for H-Atom Reactions with Cl₂ and F₂*, J. Chem. Phys. 50, 3632 (1969).
- [ASH 97] S. Ashida and M. Lieberman, *Spatially Averaged (Global) Model of Time Modulated High Density Chlorine Plasmas*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, 854 (1997).
- [BAE 07] J. W. Bae, C. H. Jeong, J. T. Lim, H. C. Lee, G. Y. Yeom, and I. Adesida, *Anisotropic Etching of InP and InGaAs by Using an Inductively Coupled Plasma in Cl₂/N₂ and Cl₂/Ar Mixtures at Low Bias Power*, J. Korean Phys. Soc. 50, 1130 (2007)
- [BEC 04] S. Béchu, *Mesures de sonde électrostatiques en plasma basse pression*, Chap. II-2, pp. 159-223, dans *Plasma Froids : Génération, caractérisation et technologies*, F. Massines, directrice de publication, Publications de l'Université de Saint-Etienne (2004)
- [BEL 96] F. H. Bell and O. Joubert, *Polysilicon gate etching in high density plasmas. III. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation of silicon trenches using an oxide hard mask*, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2493 (1996).
- [BEN 61] H. E. Bennett and J. O. Porteus, *Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence*, J. Opt. Soc. Am. 51, 123 (1961).
- [BER 99] F. Berho, M.-T. Rayez, and R. Lesclaux, *UV Absorption Spectrum and Self-Reaction Kinetics of the Cyclohexadienyl Radical, and Stability of a Series of Cyclohexadienyl-Type Radicals*, Phys. Chem. A 103, 5501 (1999)
- [BOF 99] J. B. Boffard, G. A. Piech, M. F. Gehrke, L. W. Anderson, and C. C. Lin, *Measurement of electron-impact excitation cross-section out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation*, Phys. Rev. A 59, 2749 (1999)
- [BOO 05] J P Booth, H Abada, P Chabert, and D. B. Graves, *CF and CF₂ radical kinetics and transport in a pulsed CF₄ ICP*, Plasma Source Sci. Technol. 14, 273 (2005). [doi: 10.1088/0963-0252/14/2/008](https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/2/008)
- [BOO 12] P. Booth, Y. Azamoum, N. Sirse and P Chabert, *Absolute atomic chlorine densities in a Cl₂ inductively coupled plasma determined by two-photon laser-induced fluorescence with a new calibration method*, J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 195201 (2012).
- [BOR 98] I. Borges Jr, G. Jalbert and C. E. Bielschowsky, *Photon and electron-impact dissociation cross sections of HCl*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 31, 3703 (1998).

- [BOU 91]** A. Bouchoule and P. Ranson, *Study of volume and surface processes in low pressure radio frequency plasma reactors by pulsed excitation methods. I. Hydrogen–argon plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 317 (1991).
- [BOU 08a]** S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, L. Gatilova, L. Largeau, and P. Chabert, *Sidewall passivation assisted by a silicon coverplate during Cl₂-H₂ and HBr inductively coupled plasma (ICP) etching of InP for photonic devices*, J. Vac. Sci. Technol. B, 26, 666 (2008).
- [BOU 08b]** S. Bouchoule, S. Azougui, S. Guilet, G. Patriarche, L. Largeau, A. Martinez, L. Le Gratiet, A. Lemaitre, and F. Lelarge, *Anisotropic and Smooth Inductively Coupled Plasma Etching of III-V Laser Waveguides Using HBr-O₂ Chemistry*, J. Electrochem. Soc. 155, H778 (2008).
- [BOU 12]** S. Bouchoule, L. Vallier, G. Patriarche, T. Chevolleau, C. Cardinaud, *Effect of Cl₂- and HBr-based inductively coupled plasma etching on InP surface composition analyzed using in-situ X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 30, 031301 (2012).
- [BOU 15]** S. Bouchoule, R. Chanson, A. Pageau, E. Cambril, S. Guilet, A. Rhallabi, and C. Cardinaud, *Surface chemistry of InP ridge structures etched in Cl₂-based plasma analyzed with angular XPS*, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 05E124 (2015). [doi: 10.1116/1.4927541](https://doi.org/10.1116/1.4927541)
- [BUR 80]** R. H. Burton, H. Temkin and V. G. Keramidas, *Plasma separation of InGaAsP/InP light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. 37, 411 (1980).
- [BRA 96]** N. St. J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, *A novel electrostatic probe method for ion flux measurements*, Plasma Sources Sci. Technol. 5, 677 (1996).
- [BRU 86]** G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, and F. Cramarossa, *Mechanism of silicon film deposition in the RF plasma reduction of silicon tetrachloride*, Plasma Chem. Plasma Process. 6, 109 (1986).
- [CAR 06]** G. Cartry, X. Duten, and A. Rousseau, *Atomic surface loss probability on silica in a microwave plasma studied by a pulsed induced fluorescence technique*, Plasma Sources Sci. Technol. 15, 479 (2006).
- [CAR 08]** 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*, J. Vac. Sci. Technol. B 26, 1675 (2008).
- [CHA 11]** P. Chabert, and N. Braithwaite, *Electrical measurements*, Chap. 10, pp-318-367, in *Physics of Radio-Frequency Discharges*, Cambridge University Press (2011)
- [CHA 14]** R. Chanson, S. Bouchoule, C. Cardinaud, C. Petit-Etienne, E. Cambril, A. Rhallabi, S. Guilet, E. Blanquet, *"Effect of sample temperature upon surface composition of InP etched in Cl₂-based inductively coupled plasma: An X-ray photoelectron spectroscopy analysis"*, J. Vac. Sci. Technol. B 32, 011219 (2014).
- [CHANT 89]** P. J. Chantry, *A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density*, J. Appl. Phys. 62, 1141 (1987).
- [CHE 65]** F. F. Chen, *Electric probes*, Chap. 4, pp 113-199, in *Plasma Diagnostic techniques*, R.H. Huddleston and S. L. Leonard Eds, Academic Press, New York (1965)

- [CHE 95]** C. C. Cheng, K. V. Guinn, I. P. Herman, and V. M. Donnelly, *Competitive halogenation of silicon surfaces in HBr/Cl₂ plasmas studied with x-ray photoelectron spectroscopy and in situ, real-time, pulsed laser-induced thermal desorption*, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 1970 (1995).
- [CHE 02]** Hsin-Yi Chen and Harry E. Ruda, *Inductively coupled plasma etching of InP using CH₄/H₂ and CH₄/H₂/N₂*, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 47 (2002).
- [CON 92a]** C. Constantine, C. Barratt, S. J. Pearton, F. Ren and J. R. Lothian, *Smooth, low-bias plasma etching of InP in microwave Cl₂/CH₄/H₂ mixtures*, Appl. Phys. Lett. 61, 2899 (1992)
- [CON 92b]** C. Constantine, C. Barratt, S. J. Pearton, F. Ren and J. R. Lothian, *Microwave Cl₂/H₂ etching discharges for high rate etching of InP*, Electron. Lett. 28, 1749 (1992)
- [COR 08]** C. S. Corr, E. Despiau-Pujo, P. Chabert, W. G. Graham, F. G. Marro, and D. B. Graves, *Comparison between fluid simulations and experiments in inductively coupled argon/chlorine plasmas*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 185202 (2008).
- [CRC 04]** Handbook of Chemistry and Physics, edited by D. R. Lide, 85th ed. (CRC Press, Boca Raton, 2004).
- [CRO 17]** G. Crosnier, D. Sanchez, S. Bouchoule, P. Monnier, G. Beaudoin, I. Sagnes, R. Raj and F. Raineri, *Hybrid indium phosphide-on-silicon nanolaser diode*, Nature Photonics, 11, 7 (2017). doi: [10.1038/NPHOTON.2017.56](https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2017.56)
- [CRU 01]** B. A. Cruden, K. K. Gleason, and H. Sawin, *Time resolved ultraviolet absorption spectroscopy of pulsed fluorocarbon plasmas*, J. Appl. Phys. 89, 915, (2001)
- [CUN 07]** G. Cunge, D. Vempaire, M. Touzeau, and N. Sadeghi, *Broadband and time-resolved absorption spectroscopy with light emitting diodes: Application to etching plasma monitoring*, Appl. Phys. Lett. 91, 231503 (2007).
- [CUR 10]** G.A. Curley, L. Gatilova, S. Guilet, and S. Bouchoule, G.S. Gogna, N. Sirsse, and S. Karkari, and Jean-Paul Booth, *Surface loss rates of H and Cl radicals in an inductively coupled plasma etching tool derived from time-resolved OES and electron density measurements*, J. Vac. Sci. Technol. A 28, 360 (2010).
- [CXRO]** On-line X-ray Data Base of the Center for X-Ray Optics (CXRO), see http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html
- [DAV 54]** H. Davies, *The reflection of electromagnetic waves from a rough surface*, Proc. Inst. Elec. Engrs. 101, 209 (1954).
- [DES 01]** L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes*, J. Vac. Sci. Technol. B 19, 420 (2001).
- [DOC 09]** B. Docter, Thèse de doctorat, *Deeply-etched DBR gratings for Photonic Integrated Circuits and Tunable Lasers*, soutenue le 1er Octobre 2009 à l'Université Technique de Eindhoven ISBN:978-90-386-2012-1. doi: [10.6100/IR652635](https://doi.org/10.6100/IR652635)
- [DON 82]** V. M. Donnelly, D. L. Flamm, C. W. Tu, and D. E. Ibbotson, *Temperature Dependence of InP and GaAs Etching in a Chlorine Plasma*, J. Electrochem. Soc. 129, 2533 (1982).

- [DON 89]** V. M. Donnelly, *Optical diagnostic techniques for low pressure plasmas and plasma processing*, Chap. 1, pp. 1-46, in *Plasma Diagnostics Vol. 1*, O. Auciello and D. L. Flamm, eds, Academic Press, New-York (1989)
- [DON 96]** Note added to the proof in V. M. Donnelly, *A simple optical emission method for measuring percent dissociations of feed gases in plasmas: Application to Cl₂ in a high-density helical resonator plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1076 (1996)
- [DON 00]** V M Donnelly, M V Malyshev, M Schabel, A Kornblit, W Tai, I P Herman and N C M Fuller, *Optical plasma emission spectroscopy of etching plasmas used in Si-based semiconductor processing*, Plasma Sources Sci. Technol. 11, A26–A30 (2002).
- [DON 11]** V. M. Donnelly, J. Guhab, and L. Stafford, *Critical review: Plasma-surface reactions and the spinning wall method*, J. Vac. Sci. Technol. A 29, 010801 (2011). [doi: 10.1116/1.3517478](https://doi.org/10.1116/1.3517478)
- [DeM 85]** N. DeMeo, J. P. Donnelly, F. J. O'Donnell, M. W. Geiss, and K. J. O'Connor, J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 7–8, 814 (1985).
- [DUP 04]** S. Dupont, A. Beaurain, P. Miska, M. Zegaoui, J.-P. Vilcot, H.W. Li, M. Constant, D. Decoster and J. Chazelas, *Low-loss InGaAsP=InP submicron optical waveguides fabricated by ICP etching*, Electron. Lett. 40, 865 (2004). [doi: 10.1049/el:20040502](https://doi.org/10.1049/el:20040502)
- [DYL 10]** R. Dylewicz, R. M. De La Rue, R. Wasielewski, P. Mazur, G. Mezósi and A. C. Bryce, *Fabrication of submicron-sized features in InP/InGaAsP/AlGaInAs quantum well heterostructures by optimized inductively coupled plasma etching with Cl₂/Ar/N₂ chemistry*, J. Vac. Sci. Technol. B 28, 882 (2010).
- [EFR 99]** A. M. Efremov, V. I. Svetsov, D. I. Balashov, *Compilations of cross section data of elementary processes of HCl applicable for plasma modeling*, Contrib. Plasma Phys. 39, 247 (1999).
- [ELY 91]** M. Elyaakoubi, Ph.D. thesis, Orléans University-GREMI laboratory, 1991, pp. 108–115. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00420859/en/>
- [ETR 96]** J. Etrillard, F. Heliot, P. Ossart, M. Juhel, G. Patriarche, P. Carcenac, C. Vieu, M. Puech and P. Maquin, *Sidewall and surface induced damage comparison between reactive ion etching and inductive plasma etching of InP using a CH₄/H₂/O₂ gas mixture*, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1056 (1996).
- [FEU 97a]** Y. Feurprier, C. Cardinaud, and G. Turban, *Surface modification and etch product detection during reactive ion etching of InP in CH₄-H₂ plasma*, Plasma Sources Sci. Technol. 6, 334 (1997)
- [FEU 97b]** Y. Feurprier, Ch. Cardinaud and G. Turban, *Influence of the gas mixture on the reactive ion etching of InP in CH₄-H₂ plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 1733 (1997).
- [FEU 98]** Y. Feurprier, Ch. Cardinaud, and G. Turban, *X-ray photoelectron spectroscopy damage characterization of reactively ion etched InP in CH₄-H₂ plasma*, J. Vac. Sci. Technol B 16 (issue 4) pp 1823-1833, 1998.
- [GAT 09]** L. Gatilova, S. Bouchoule, S. Guilet, and P. Chabert, *Investigation of InP etching mechanisms in a Cl₂/H₂ inductively coupled plasma by optical emission spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 27, 262 (2009).

- [GAT 11a]** L. Gatilova, S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, *High-aspect-ratio inductively coupled plasma etching of InP using SiH₄/Cl₂: Avoiding the effect of electrode coverplate material*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 29 (Letters) 020601, (2011).
* *selected for publication in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 23 (issue 6), February 14, 2011.*
- [GAT 11b]** L. Gatilova, S. Bouchoule, S. Guilet, G. Patriarche, *Addition of Si-containing gases for anisotropic etching of III-V materials in chlorine-based inductively coupled plasma*, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 08JE02 (2011)
- [GOD 90]** V. A. Godyak, *Measuring EEDF in Gas Discharge Plasmas, review* ", pp. 95-134, in *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*, O. Auciello et al., eds, Kluwer Academic Publishers (1990).
- [GOD 92]** V. A. Godyak, R. B. Piejak and B. M. Alexandrovich, *Measurement of the Electron Energy Distribution in Low Pressure RF Discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. 1, 36 (1992).
- [GRE 12]** J. Gregorio and L. C. Pitchford, *Updated compilation of electron-Cl₂ scattering cross sections*, Plasma Sources Sci. Technol. 21, 032002 (2012)
- [GRI 08]** F. Grillot, L. Vivien, E. Cassan and S. Laval, *Influence of waveguide geometry on scattering loss effects in submicron strip silicon-on-insulator waveguides*, IET Optoelectron. 2, 1 (2008). [Doi: 10.1049/iet-opt:20070001](https://doi.org/10.1049/iet-opt:20070001)
- [GUI 94]** K. V. Guinn and V. M. Donnelly, *Chemical topography of anisotropic etching of polycrystalline Si masked with Photoresist*, J. Appl. Phys. 75, 2227 (1994).
- [GUI 95]** K. V. Guinn, C. C. Cheng, and V. M. Donnelly, *Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl₂/O₂ high density plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 214 (1995)
- [GUI 06]** S. Guilet, S. Bouchoule, C. Jany, C. S. Corr, and P. Chabert, *Optimization of a Cl₂-H₂ ICP etching process adapted to non-thermalized InP wafers for the realization of deep ridge heterostructures*", J. Vac. Sci. Technol. B 24, 2381 (2006)
- [GUH 08]** J. Guha, V. M. Donnelly, and Y.-K. Pu, *Mass and Auger electron spectroscopy studies of the interactions of atomic and molecular chlorine on a plasma reactor wall*, J. Appl. Phys. 103, 013306 (2008).
- [GUN 76]** L. A. Gundel, D. W. Setser, M. A. A. Clyne, J. A. Coxon, and W. Nip, *Rate constants for specific product channels from metastable Ar(³ P_{2,0}) reactions and spectrometer calibration in the vacuum ultraviolet*, J. Chem. Phys. 64, 4390 (1976)
- [HAN 90]** G. Hancock, J. P. Sucksmith, and M. J. Toogood, *Plasma Kinetic Measurements Using Time-Resolved Actinometry: Comparisons with Laser- Induced Fluorescence*, J. Chem. Phys. 94, 3269 (1990).
- [HAY 89]** T. R. Hayes, M. A. Dreisbach, P. M. Thomas, W. C. Dautremont-Smith and L. A. Heimbrook, *Reactive ion etching of InP using CH₄/H₂ mixtures: Mechanisms of etching and anisotropy*, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 1130 (1989)

- [HEB 00]** G.A. Hebner, P.A. Miller and J.R. Woodworth, *Overview of Plasma Diagnostic Techniques*, Chap. 5, pp. 145-200, in *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*, R.J. Shul and S.J. Pearton (Eds), Springer-verlag (2000)
- [HEI 05]** van der Heijden, R. ; Carlstrom, C.F. ; van der Drift, E. ; van der Heijden, R.W. ; Notzel, R. ; van Veldhoven, R. ; Karouta, F. ; Saleminck, H.W.M. ; Talneau, A. *Cl₂/O₂- and Cl₂/N₂-based inductively coupled plasma etching of photonic crystals in InP: sidewall passivation*, International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 2005. Proceeding pp 315-318.
- [HER 85]** N. Hershkowitz, *How Langmuir probes work*, Chap 3, pp. 113-181, in *Plasma Diagnostics Vol. 1*, O. Auciello and D. L. Flamm, eds, Academic Press, New-York (1989)
- [JAN 87]** R. K. Janev, W. D. Langer, K. Evans, Jr., D. E. Post Jr., *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas Cross Sections and Reaction Rate Coefficients*, in (Springer Series on Atoms and Plasmas Vol. 4, p.326), Springer-Verlag 1987.
- [JEN 04]** A. Jenichen and C. Engler, *Etching of the InP (001) surface by chlorine: quantum chemical calculations to the reaction mechanisms*, Surf. Sci. 561, 171 (2004).
- [JIA 15]** Yuqing Jiao, T. de Vries, R.-S. Unger, Longfei Shen, H. Ambrosius, C. Radu, M. Arens, M. Smit, and J. van der Tola, *Vertical and Smooth Single-Step Reactive Ion Etching Process for InP Membrane Waveguides*, J. Electrochem. Soc. 162, E90 (2015).
- [KAR 06]** S. K. Karkari and A. R. Ellingboe, *Effect of radio-frequency power levels on electron density in a confined two-frequency capacitively-coupled plasma processing tool*, Appl. Phys. Lett. 80, 101501 (2006).
- [KAR 07]** S. Karkari, C. Gaman, A. R. Ellingboe, I. Swindells, and J. W. Bradley, *A floating hairpin resonance probe technique for measuring time-resolved electron density in pulse discharge*, Meas. Sci. Technol. 18, 2649 (2007). [doi: 10.1088/0957-0233/18/8/041](https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/8/041)
- [KIM 03]** S. Kim, P. Klimecky, J. B. Jeffries, F. L. Terry Jr, and R. K. Hanson, *In situ measurements of HCl during plasma etching of poly-silicon using a diode laser absorption sensor*, Meas. Sci. Technol. 14, 1662 (2003). [doi: 10.1088/0957-0233/14/9/318](https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/9/318)
- [KUR 06]** P. F. Kurunczi, J. Guha, and V. M. Donnelly, *Plasma-Surface Reactions at a Spinning Wall*, Phys. Rev. Lett. 96, 018306 (2006). [doi: 10.1103/PhysRevLett.96.018306](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.018306)
- [LAV 02]** B. P. Lavrov and A. V. Pipa, *Account of the Fine Structure of Hydrogen Atom Levels in the Effective Emission Cross Sections of Blamer Lines Excited by Electron Impact in Gases and Plasma*, Opt. Spectrosc. 92, 647 (2002).
- [LEE 95]** C. Lee, and M.A. Lieberman, *Global model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ high-density plasma discharges*, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 368 (1995)
- [LEE 03]** Y. S. Lee, M. DeVre, D. Lishan, R. Weestreman, and G. Kim, *Smooth anisotropic etching of In containing structures using a high density etch system*, Postdeadline Paper TuA2.6, presented at the 15th IEEE International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (2003).
- [LEE 06]** Chee-Wei Lee, D. Nie, T. Mei, M.K. Chin, *Study and optimization of room temperature inductively coupled plasma etching of InP using Cl₂/CH₄/H₂ and CH₄/H₂*, J. Cryst. Growth 288, 213 (2006).

- [LEE 08]** K.-H. Lee, S. Guilet, G. Patriarche, I. Sagnes, A. Talneau, *Smooth sidewall in InP-based photonic crystal membrane etched by N₂-based inductive coupled plasma*, J. Vac. Sci. Technol. B 26, 1326 (2008).
- [LIE 05]** M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, *Optical Emission and Actinometry*, Chap. 8.6, pp. 275-279, in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley (2005)
- [LIM 08]** E. L. Lim, J. H. Teng, L. F. Chong, N. Sutanto, S. J. Chua, and S. Yeoh, *Inductively coupled plasma etching of InP with HBr/O₂ chemistry*, J. Electrochem. Soc. 155, D47 (2008)
- [LIN 98]** J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. S. Schappe, and C. C. Lin, *Measurement of electron-impact excitation into the 3p⁵4p levels of argon using Fourier-transform spectroscopy*, Physical Review A 57, 267 (1998).
- [LIN 04]** Jie Lin, A. Leven, N. G. Weimann, Y. Yang, R. F. Kopf, R. Reyes, Y. K. Chen and Fow-sen Choa, *Smooth and vertical-sidewall InP etching using Cl₂/N₂ inductively coupled plasma*, J. Vac. Sci. Technol. B 22, 510 (2004)
- [LIN web]** sections efficaces d'excitation pour un certain nombre de gaz rares mises à disposition par le groupe de C.C. Lin et J.J. Boffard, Université du Wisconsin. <http://raptor.physics.wisc.edu/>
- [LIU 06]** B. Liu J.-P. Landesman, J.-L. Leclercq, A. Rhallabi, C. Cardinaud, S. Guilet, F. Pommereau, M. Avella, M.A. Gonzalez, and J. Jimenez, *InP surface properties under ICP plasma etching using mixtures of chlorides and hydrides*, Mater. Sci. Semicond. Process. 9, 225 (2006).
- [MAL 97]** M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Determination of electron temperatures in plasmas by multiple rare gas optical emission, and implications for advanced actinometry*, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 550 (1997).
- [MAL 00]** M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of Cl₂ and Cl number densities*, J. Appl. Phys. 88, 6207 (2000).
- [MAT 01]** A. Matsutani, H. Ohtsuki, S. Muta, F. Koyama, and K. Iga, *Mass Effect of Etching Gases in Vertical and Smooth Dry Etching of InP*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 40, 1528 (2001).
- [McNA 91]** J. W. McNabb, H. G. Craighead, H. Temkin and R. A. Logan, *Anisotropic reactive ion etching of InP in methane/hydrogen based plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 3535 (1991).
- [McNE 86]** S. C. McNevin, *Rare gas ion-enhanced etching of InP by Cl₂*, J. Vac. Sci. Technol. B 4, 1216 (1986).
- [MIT 04]** A. A. Mityureva and V. V. Smirnov, *Electronic Excitation of Ar Atoms to Metastable States and from Metastable to Higher States*, Opt. Spectrosc. 97, 508 (2004).
- [MIY 95]** S. Miyakuni, R. Hattori, K. Sato, H. Takano and O. Ishihara, *Low ion energy electron cyclotron resonance etching of InP using a Cl₂/N₂ mixture*, J. Appl. Phys. 78, 5734 (1995)
- [MOR 92]** W. L. Morgan, *A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling. I: Cl₂, F₂, and HCl*, Plasma Chem. Plasma Process. 12, 449 (1992)

[NIG 85] U. Niggebrugge, M. Klug, G. Garus, *A novel process for reactive ion etching on InP, using CH₄/H₂*, Inst. Phys. Conf. Ser. 79, 367 (1985) - International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds 1985.

[NIST] NIST database (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

[NIST Chem. Kin.] see NIST Chemical Kinetics Data Base for a summary of measured and calculated values of 2nd order rate constants k_1 , k_2 , and k'_2 and references therein, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>

[OEH 88] G.S. Oehrlein, K.K Chan and M.A. Jaso, *In-situ spatially resolved surface characterization of realistic semiconductor structure after reactive ion etching process*, J. Appl. Phys. 64, 2399 (1988).

[PAR 05] S. Park, S.-S. Kim, L. Wang, and S.-T. Ho, *InGaAsP-InP nanoscale waveguide-coupled microring lasers with submilliampere threshold current using Cl₂-N₂-based high-density plasma etching*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 41, 351 (2005).

[PAR 11] J. S. Parker, E. J. Norberg, R. S. Guzzon, S. C. Nicholes, and L. A. Coldren, *High verticality InP/InGaAsP etching in inductively coupled plasma for photonic integrated circuits*, J. Vac. Sci. Technol. B 29, 011016 (2011)

[PEA 92] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, E. Lane, A. P. Perley, C. R. Abernathy, and W. S. Hobson, *Characteristics of III-V dry etching in HBr-based discharges*, J. Electrochem. Soc. 139, 856 (1992).

[PEA 00] R.J Shul and S.J. Pearton (Eds), *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*, Springer-verlag (2000)

[PEI 96] M. C. Peignon, F. Clénet and G. Turban, *Contact Etching Process Characterization by Using Angular X-Ray Photoelectron Spectroscopy Technique*, J. Electrochem. Soc. 143, 1347 (1996).

[PEN 83] B. M. Penetrante and J. N. Bardsley, *Monte Carlo studies of attachment in HCl and HCl-N₂ mixtures*, J. Appl. Phys. 54, 6150 (1983)

[PIE 04] R. B. Piejak, V. A. Godyak, R. Garner, B. M. Alexandrovich and N. Sternberg, *The hairpin resonator: A plasma density measuring technique revisited*, J. Appl. Phys. 95, 3785 (2004).

[PIE 05] R B Piejak, J Al-Kuzee and N St J Braithwaite, *Hairpin resonator probe measurements in RF plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. 14, 734 (2005).

[RAI 15] F. Raineri, G. Crosnier, D. Sanchez, A. Bazin, P. Monnier, S. Bouchoule, R. Barive, G. Beaudoin, I. Sagnes, and R.Raj, *High Q-factor InP Photonic Crystal Nanobeam cavities on Silicon wire waveguides*, accepted for publication in Opt. Lett. (22nd December 2015).

[RES 94] T. N. Rescigno, *Low-energy electron-collision processes in molecular chlorine*, Phys. Rev. A 50, 382 (1994).

[RHA 11] A. Rhallabi, R. Chanson, J.-P. Landesman, C. Cardinaud, and M.-C. Fernandez, *Atomic scale study of InP etching by Cl₂-Ar ICP plasma discharge*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 53, 33606 (2011).

[ROI 91] R. van Roijen, M. B. M. Kemp, C. W. T. Bulle-Lieuwma, L. J. van Ijzendoorn and T. L. G. Thijssen, *Surface analysis of reactive ion-etched InP*, J. Appl. Phys. 70, 3983 (1991)

- [ROM 02]** S. L. Rommel, J.-H. Jang, W. Lu, G. Cueva, L. Zhou, I. Adesida, G. Pajer, R. Whaley, A. Lepore, Z. Schellanbarger and J. H. Abeles, *Effect of H₂ on the etch profile of InP/InGaAsP alloys in Cl₂/Ar/H₂ inductively coupled plasma reactive ion etching chemistries for photonic device fabrication*, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 1327 (2002)
- [ROU 94]** A. Rousseau, A. Granier, G. Gousset, and P. Leprince, *Microwave discharge in H₂: influence of H-atom density on the power balance*, J. Phys. D : Appl. Phys. 27, 1412 (1994).
- [ROU 01]** A. Rousseau, G. Cartry, and X. Duten, *Surface recombination of hydrogen atoms studied by a pulsed plasma excitation technique*, J. Appl. Phys. 89, 2074 (2001).
- [SAB 98]** E. W. Sabin, *Estimation of the activation energy for Ar/Cl₂ plasma etching of InP via holes using electron cyclotron resonance*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 1841 (1998).
- [SAM 14]** C. M. Samuel, C. S. Corr, *Ion flux dependence of atomic hydrogen loss probabilities on tungsten and carbon surfaces*, Journal of Nuclear Materials 451, 211 (2014).
- [SCH 97]** Jeff E. Schramm, Dubravko I. Babić, Evelyn L. Hu, John E. Bowers and James L. Merz, *Fabrication of high-aspect-ratio InP-based vertical-cavity laser mirrors using CH₄/H₂/O₂/Ar reactive ion etching*, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 2031 (1997).
- [SIR 13a]** N. Sirse, *Resonance hairpin probe for electronegative plasma diagnostics*, PhD thesis, Dublin City University (2013).
- [SIR 13b]** N. Sirse, J.-P. Booth, P. Chabert, A. Surzhykov, and P. Indelicato, *Chlorine atom densities in the (3p⁵)²P_{1/2} excited spin-orbit state measured by two-photon absorption laser-induced fluorescence in a chlorine inductively coupled plasma*, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 295203 (2013).
- [STA 09]** L. Stafford, R. Kare, J. Guha, V. M. Donnelly, J.-S. Poirier, and J. Margot, *Recombination of chlorine atoms on plasma-conditioned stainless steel surfaces in the presence of adsorbed Cl₂*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 055206 (2009).
- [STE 76]** R. L. Stenzel, *Microwave resonator probe for localized density measurements in weakly magnetized plasmas*, Rev. Sci. Instrum. 47, 603 (1976).
- [STGE]** see <http://www.factsage.com/> for FactSage integrated thermodynamic databases and software and <http://www.sgte.org/> for the databases developed by the SGTE consortium (Scientific Group Thermodata Europe)
- [STR 07]** P. Strasser, R. Wüest, F. Robin, D. Erni and H. Jäckel, *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*, J. Vac. Sci. Technol. B 25, 387 (2007).
- [SUN C-Z 03]** C.-Z. Sun, J.-B. Zhou, B. Xiong, J. Wang, Y. Luo, *Vertical and Smooth etching of InP by Cl₂/CH₄/Ar Inductively Coupled Plasma at Room Temperature*, Chin. Phys. Lett. 20, 1312 (2003)
- [SUL 09]** N. Sultana, Wei Zhou, Tim P. LaFave Jr. and Duncan L. MacFarlane, *HBr based inductively coupled plasma etching of high aspect ratio nanoscale trenches in InP: Considerations for photonic applications*, J. Vac. Sci. Technol. B 27, 2351 (2009)
- [TIE 71]** P. K. Tien, *Light Waves in Thin Films and Integrated Optics*, Appl. 10, 2395 (1971). [doi: 10.1364/AO.10.002395](https://doi.org/10.1364/AO.10.002395)

- [TAK 01]** S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, and K. Yoneda, *Absolute concentration and loss kinetics of hydrogen atom in methane and hydrogen plasmas*, J. Appl. Phys. 90, 5497 (2001).
- [THO 96]** S. Thomas III, E. W. Berg, and S. W. Pang, *In situ fiber optic thermometry of wafer surface etched with an electron cyclotron resonance source*, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 1807 (1996).
- [ULL 02]** S. Ullal, A. Godfrey, E. Edelberg, L. Braly, V. Vahedi, E. Aydil, *Effect of Chamber Wall Conditions on Cl and Cl₂ Concentrations in an Inductively Coupled Plasma reactor*, J. Vac. Sci. Technol. A. 20, 43 (2002)
- [VEM 09]** D. Vempaire and G. Cunge, *Probing radical kinetics in the afterglow of pulsed discharges by absorption spectroscopy with light emitting diodes: Application to BCl radical*, Appl. Phys. Lett. 94, 021504 (2009).
- [VIC 04]** S. Vicknesh and A. Raman, *Etching Characteristics of HBr-based Chemistry on InP using the ICP technique*, J. Electrochem. Soc. 151, C772 (2004)
- [WIE 12]** A. Wieczorek, V. Djara, and F.H. Peters, J. O'Callaghan, K. Thomas, and B. Corbett, *Inductively coupled plasma deep etching of InP/InGaAsP in Cl₂/CH₄/H₂ based chemistries with the electrode at 20°C*, J. Vac. Sci. Technol. B 30, 051208 (2012).
- [YOO 08]** J-S. Yoon, M-Y. Song, J-M. Han, S. H. Hwang, W-S. Chang, B-J. Lee, *Cross sections for electron collisions with hydrogen molecules*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 37(N°2), Pages: 913-931 (2008).
- [ZHAO 05]** W. Zhao, J. W. Bae, I. Adesida, and J. H. Jang, *Effect of mask thickness on the nanoscale sidewall roughness and optical scattering losses of deep-etched InP/InGaAsP high mesa waveguides*, J. Vac. Sci. Technol. 23, 2041 (2005); [doi: 10.1116/1.2050659](https://doi.org/10.1116/1.2050659)
- [ZHI 04]** E. Zhirnov, S. Stepanov, Wang Nang Wang, Y. G. Shreter, D. V. Takhin, and N. I. Bochkareva, *Influence of cathode material and SiCl₄ gas on inductively coupled plasma etching of AlGaN layers with Cl₂/Ar plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 2336 (2004).

II. Projet de recherche

II.1. Contexte

Le développement des lasers V(E)CSEL sur InP pour l'émission à 1.5 μm , m'a amenée à m'intéresser aux émetteurs optiques en configuration de micro-cavité verticale, mais à base d'autres matériaux, pour l'émission à d'autres longueurs d'onde ou pour l'étude de nouveaux régimes d'émission optique. Entre 2008 et 2014, j'ai collaboré avec l'équipe d'Emmanuelle Deleporte au LPQM-ENS Cachan pour réaliser des microcavités verticales utilisant comme couche active une pérovskite. L'objectif était de réaliser une source optique cohérente fonctionnant à la température ambiante en régime de couplage fort, ou « laser à polaritons ». Ce régime sera discuté plus en détail dans la suite.

Le LPQM synthétisait et étudiait les pérovskites de type $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (dite PEPI) émettant dans le visible ($\lambda \sim 520 \text{ nm}$), ou $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ (dite PEPAC) émettant dans l'ultraviolet ($\lambda \sim 340 \text{ nm}$). Ces matériaux hybrides organique-inorganique présentent la propriété, quand ils sont enduits sur un substrat par « spin-coating », de s'auto-organiser en couches ultrafines inorganiques de PbI_4 (ou PbCl_4) séparées par des couches minces de molécules organiques, le tout agencé selon le réseau cristallin de la pérovskite. Ces structures sont comparables à un puits quantique, avec des excitons de très grande énergie de liaison (environ 200 meV) et une forte interaction exciton-phonon. Deux conditions intéressantes pour étudier le régime de couplage fort dans le contexte des polaritons de cavité. Notre objectif était donc d'intégrer la pérovskite dans une microcavité verticale à base de miroirs de Bragg en matériaux diélectriques dans le visible (pour PEPI) et l'ultraviolet (pour PEPAC).

Comme de nombreux matériaux moléculaires organiques la pérovskite est fragile, rendant ce matériau incompatible avec les procédés standard de dépôt de couches minces diélectriques. Il a donc fallu développer des technologies spécifiques pour réaliser la microcavité, notamment une procédure de migration en milieu liquide du miroir de Bragg supérieur vers l'échantillon comprenant la couche de pérovskite et le miroir inférieur [HAN 13]. La technique de migration a permis d'observer le régime de couplage fort, et également la relaxation efficace des polaritons en fond de la branche polaritonique de plus basse énergie, ce qui représente une première étape vers l'observation de l'effet laser à polaritons [HAN 12], [NGUYEN 14]. Cependant les pérovskites se sont avérées très sensibles au photoblanchiment aux densités de puissance optique d'excitation nécessaires pour atteindre le seuil de condensation des polaritons. Je me suis donc intéressée à des matériaux semiconducteurs dans lequel l'exciton présente une forte énergie de liaison, mais plus stables que la pérovskite : le semiconducteur III-V GaN, et le semiconducteur II-VI ZnO.

A partir de 2008, j'ai collaboré avec le CRHEA (Fabrice Semond, Jesus Zuniga-Perez) pour développer des émetteurs en microcavité verticale à base de GaN ou de ZnO, dans le but d'obtenir un laser à polaritons à la température ambiante. Ces travaux démarrés dans le cadre du projet ANR « ZOOM », se sont poursuivis de manière non formalisée pour aboutir finalement au projet ANR « PLUG-AND-BOSE » démarré fin 2016, qui a pour objectif ultime de réaliser un laser à polaritons à faible seuil, injecté électriquement, fonctionnant à la température ambiante.

Mais les dispositifs en micro-cavité à base de GaN sont aussi des candidats potentiels pour réaliser des lasers « conventionnels » de type « VCSEL » émettant dans l'ultra-violet. A l'heure actuelle il n'existe pas de source laser « VCSEL » compacte émettant à des longueurs d'onde inférieures à $\sim 400\text{nm}$ (laser bleu). Dans la suite du développement des lasers à polaritons en micro-cavité verticale, je me suis rapprochée de l'équipe de A. Ougazzaden à l'UMI GeorgiaTech-Metz, avec l'objectif ambitieux de développer un laser de type VCSEL émettant dans l'ultra-violet ($\lambda \leq 340\text{nm}$).

Après une présentation rapide des résultats obtenus entre 2009 et 2016 sur les premières microcavités en GaN/ZnO (§ II.2), j'exposerai les objectifs de recherche dans le domaine des lasers à polaritons pompés électriquement (§ II.3), et dans le domaine des lasers conventionnels à émission par la surface dans l'ultra-violet (§II.5), pour finir par une conclusion générale sur mes perspectives de recherche.

II.2. Emetteurs en microcavité à base de matériau grand-gap : 1ers résultats

II.2.1. Introduction

Depuis leur mise en évidence expérimentale dans les années 1990s [WEI 92], l'étude des polaritons en microcavité semiconductrice est un domaine de recherche extrêmement actif en optique quantique, avec des découvertes fondamentales comme l'émission en régime de couplage fort, puis la condensation des polaritons (ou condensat de Bose-Einstein), et l'émission cohérente de ce condensat au-dessus du seuil de condensation, ce qui est désigné comme « laser à polaritons » [KAV 07].

Pour fixer un cadre aux résultats présentés ci-après, rappelons que les « polaritons » sont des quasi-particules résultant du couplage fort entre une onde lumineuse (comme un mode optique de microcavité) et une onde de polarisation électrique (comme un exciton dans un semiconducteur). Ce régime peut être atteint dans une microcavité verticale en matériau semiconducteur, représentée schématiquement sur la **figure II.2-1**. Le couplage fort entre l'exciton et le mode optique résonnant de la microcavité (mode qui existerait dans la cavité en ignorant l'exciton, appelé dans la suite mode « nu »), se traduit sur leur diagramme de dispersion en énergie par une levée de la dégénérescence de l'énergie de l'exciton et du mode photonique (ou « anticroisement »), donnant lieu à la formation des deux branches polaritoniques, comme illustré sur les **figures II.2-1-(b) et (c)**. La séparation en énergie entre les deux branches polaritoniques à l'anticroisement correspond au splitting de Rabi Ω_R (fig. II.2-1-(c)). Une méthode expérimentale pour mettre en évidence les courbes de dispersion caractéristiques des polaritons en régime de couplage fort est de mesurer la réflectivité de la microcavité en fonction de l'angle d'incidence sur la microcavité en l'absence de pompage (fig. II.2-1-(c)). Une autre méthode est de pomper (pompage optique ou injection électrique) la couche active de la microcavité, et d'observer la distribution angulaire de la luminescence en sortie de cavité (à un niveau de pompage évidemment en-dessous du seuil de condensation), fig. II.2-1-(b).

Pour maximiser le couplage fort entre l'exciton et le mode optique, le facteur de qualité (Q) de la microcavité doit être adapté à la force d'oscillateur de l'exciton dans le matériau utilisé.⁴⁹

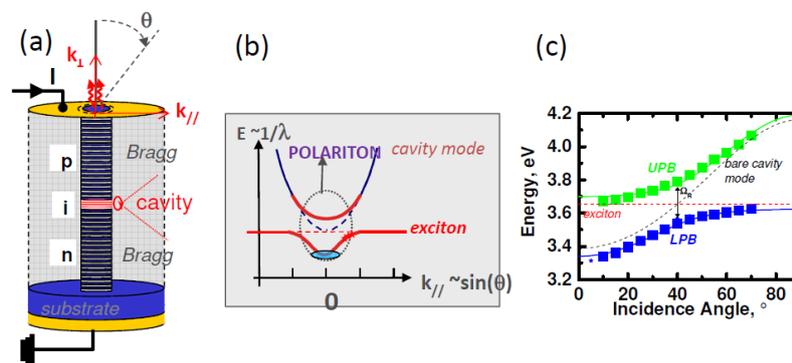


Figure II.2-1 : (a) -Microcavité semiconductrice formée par une couche active et deux miroirs de Bragg, pompée électriquement. $k_{//}$ représente la composante du vecteur d'onde de la quasi-particule parallèle au plan de la microcavité (b)-Représentation schématique des courbes de dispersion en énergie de l'émission optique qui seraient obtenues en

⁴⁹ Pour fixer les ordres de grandeur, le couplage fort peut être observé pour un facteur de qualité de quelques centaines à $\sim 1\,000$ avec certains matériaux organiques [LAN 07, KEN 06], alors que des facteurs de cavités de quelques milliers seront nécessaires avec le semiconducteur GaN [CHRIS 07], tandis que des facteurs de qualité de plusieurs dizaines de milliers sont recherchés pour des microcavités à base de GaAs [BAJ 07].

régime de couplage fort dans le cas d'une différence d'énergie nulle entre le mode « nu » de la micro-cavité verticale ($k_{//}=0$) et l'exciton ; le point d'anticroisement (ici en $k_{//}=0$) fait apparaître les deux branches polaritoniques (UPB –upper polariton branch, et LPB-lower polariton branch). L'ellipse en bleu clair schématise le condensat de polaritons formé au-dessus du seuil de condensation. (c)-Courbes de dispersion déduites de mesures de réflectivité angulaire, dans le cas d'un detuning négatif entre le mode « nu » de la microcavité verticale (en $k_{//}=0$) et l'exciton, mettant en évidence l'anticroisement, les branches polaritoniques basse et haute (UPB, LPB) et le splitting de Rabi correspondant (courbes expérimentales obtenues pour une microcavité organique à base de pérovskite PEPAC à la température ambiante [LAN 08]).

Au contraire des paires d'électrons-trous en jeu dans une diode laser « conventionnelle », les polaritons sont des quasi-particules de nature bosonique. Lorsque leur concentration dépasse un certain seuil, ils peuvent condenser dans un seul et même état d'énergie, émettant alors une lumière cohérente correspondant au « laser à polaritons ». Le passage du seuil de condensation se traduit par une augmentation fortement non linéaire de la puissance émise à l'énergie du condensat, comme illustré sur la **Figure II.2-2**.

Le mécanisme de condensation (ou « mécanisme de gain » du laser à polaritons) est la diffusion stimulée des polaritons. Ce phénomène intervient à des concentrations de particules bien moins élevées que la concentration de paires électrons-trous nécessaire pour atteindre le seuil laser dans une diode laser conventionnelle. La puissance de pompage au seuil laser est donc théoriquement bien plus faible que les puissances de seuil laser « conventionnelles », ce qui a été observé expérimentalement (fig. II.2-2) [BAJ 08], [BAT 15].

Une source cohérente à faible seuil devient intéressante si une réduction drastique de la puissance consommée est requise⁵⁰, ce qui a motivé des recherches plus appliquées sur les lasers à polaritons, avec l'objectif de démontrer un laser à polaritons à la température ambiante (T_{amb}), d'abord pompée optiquement, et ultimement une diode laser à polaritons pompée électriquement.

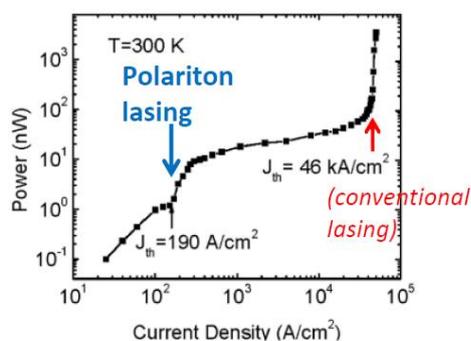


Figure II.2-2 : Puissance optique émise en fonction de la puissance de pompe pour une microcavité en GaN mettant en évidence le seuil de condensation des polaritons (Polariton lasing), puis à plus fort pompage le seuil laser conventionnel. Extrait de [BAT 15].

Cependant la température maximum de fonctionnement d'un laser à polariton dépend de la stabilité de l'exciton dans le matériau semiconducteur. Les premières démonstrations expérimentales ont été effectuées avec les systèmes de matériaux GaAs [BAJ 07], et CdTe [KAZ 06], mais compte-tenu de la faible énergie de liaison des excitons dans ces matériaux, les études sont restreintes au domaine basse température (typiquement < 150 K). Pour un fonctionnement à T_{amb} , de plus grandes forces d'oscillateur sont requises. Les matériaux organiques sont des candidats possibles [KEN 06], mais souffrent d'instabilités comme mentionné en introduction, c'est pourquoi les

⁵⁰ Des calculs de budget énergétique de liaisons optiques ont ainsi fixé un standard de quelques dizaines de femto-joules d'énergie électrique consommée par bit pour les futures sources optiques intégrées dans les circuits photoniques pour les réseaux de communication de données haut-débit, ce qui représente une très forte contrainte pour les diodes laser conventionnelles [MIL 09].

premières études théoriques se sont concentrées sur les matériaux semiconducteurs à grand gap comme le GaN [MAL 02] et le ZnO [ZAM 02]. Aujourd'hui des lasers à polaritons en géométrie de microcavité verticale à base de ZnO ont été obtenus à T_{amb} [LU 12], [LI 13] et jusqu'à $T = 450$ K [XU 14] sous pompage optique pulsé. Mais en 2008, au démarrage de ma collaboration avec le CRHEA et avec les groupes d'optique de l'Institut Pascal (IP- groupe de Joel Leymarie) et du Laboratoire Charles Coulomb (LCC- groupe de Thierry Guillet), le laser à polariton à température ambiante en microcavité ZnO restait une prédiction théorique, tandis que le premier laser à polariton en microcavité GaN venait juste d'être démontré [CHRIS 07].

Il nous a fallu développer une technologie de fabrication de microcavité dans le domaine spectral ultra-violet ($\lambda \sim 360$ nm – 390 nm), combinant des réflecteurs de Bragg de haute réflectivité ($R \geq 99\%$) et une couche active semiconductrice en GaN ou ZnO de très bonne qualité structurale et optique. Deux options étaient possibles : un miroir de Bragg inférieur semiconducteur sur lequel était épitaxié la couche active, complété par un miroir de Bragg supérieur en diélectrique (approche semi-hybride) ; ou bien une couche active semiconductrice insérée entre deux miroirs de Bragg en matériaux diélectriques (approche tout hybride).

II.2.2. Microcavité « tout-hybride » à DBRs diélectriques

Avec le CRHEA nous avons principalement travaillé avec des hétérostructures GaN/AlGaIn épitaxiées par MBE sur substrat silicium Si(111). Un avantage de l'épitaxie des semiconducteurs nitrures sur substrat Si est que ce dernier peut-être retiré sélectivement comme il sera montré dans la suite. Cependant, la différence de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et les matériaux (Al)GaIn, limite la qualité structurale des paires de Bragg (AlN/AlGaIn) et de la couche active. De plus, nous limitons le nombre de paires de Bragg à typiquement 10-15 pour éviter les fissures thermiques au retour à la température ambiante en fin d'épitaxie. La réflectivité théorique du miroir de Bragg inférieur était donc au plus de 90-95%. Dans une telle configuration le facteur de qualité des cavités réalisées ne dépassait pas le millier. Par ailleurs le saut d'indice modéré entre AlN et AlGaIn ($\Delta n \sim 0.30$ pour $Al_{20\%}GaIn$), limitait la stop-band du miroir de Bragg ($\Delta_{S-B} \leq 300$ meV), ce qui posait des problèmes pratiques étant donné les valeurs de splitting de Rabi attendues ($\Omega_R \sim 50 - 100$ meV), et la possibilité de couplage parasite entre l'exciton et les modes de Bragg du miroir [FAU 09].

Pour améliorer le facteur de qualité de la cavité, j'ai donc envisagé d'insérer la couche active entre deux miroirs diélectriques. Il était également nécessaire d'améliorer la réflectivité du DBR diélectrique. EN effet, dans les premières réalisations utilisant un DBR en $SiNx/SiO_2$ déposé par RF-PECVD (*Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), elle était limitée par les pertes dans les matériaux.

II.2.2.1. DBR à haute réflectivité dans l'ultra-violet

Deux mécanismes susceptibles d'introduire des pertes dans les DBR à la longueur d'onde de fonctionnement ($\lambda \sim 360$ nm) sont la diffusion due à l'inhomogénéité des couches ou à la rugosité des interfaces, et l'absorption optique dans les couches. J'ai opté pour la méthode de dépôt par évaporation sous vide par canon à électrons assistée par un canon à ions (Ar/O_2), ou IBAE-*Ion-Beam Assisted Evaporation*, car l'assistance du canon à ions permet de contrôler la densité et la rugosité des couches (par bombardement Ar), ainsi que la stoechiométrie des oxydes (par l'ajout d' O_2). Nous avons comparé en détail les miroirs $SiO_2/SiNx$ PECVD à des miroirs SiO_2/HfO_2 obtenus par IBAE. Dans

les conditions optimisées de dépôt IBAE, nous avons obtenu avec Xavier Lafosse, ingénieur responsable de la ressource « dépôts diélectriques » au laboratoire, des matériaux homogènes, présentant des rugosités de surface faibles ($\sigma_{rms} < 0.5 \text{ nm}$) et des interfaces abruptes comme illustré sur la **figure II.2-3**. Selon le modèle de Tikhonravov *et al.* [TIK 03], de telles valeurs de rugosité ont en principe un effet négligeable sur les pertes par diffusion aux interfaces, quelle que soit la fréquence spatiale caractéristique de la rugosité. On peut donc espérer une réflectivité du DBR proche de sa valeur théorique, et des facteurs de qualité de microcavité élevés comme l'illustre la **figure II.2-4**.

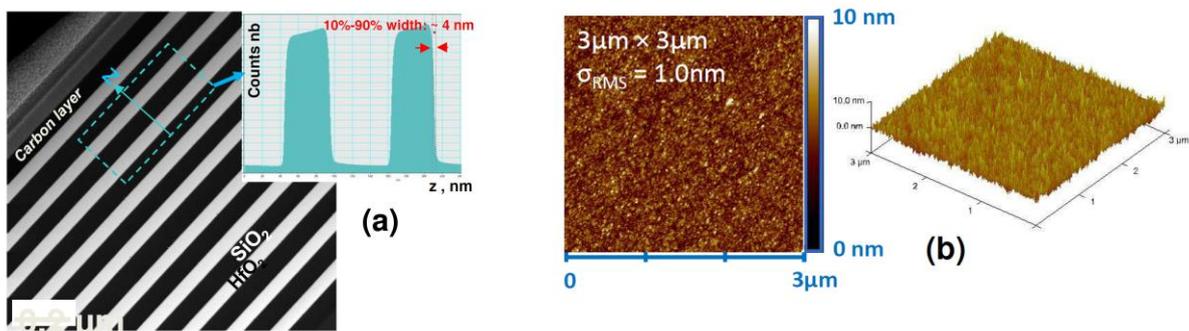


Figure II.2-3 : (a) Image STEM en champ sombre (HAADF) d'une coupe du DBR $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, représentative de la composition chimique. Insert : profil d'intensité intégrée en fonction de la distance z – (b) Mesure AFM de la rugosité de surface d'un empilement de 12 paires de Bragg. La rugosité d'une monocouche de HfO_2 est typiquement $\sigma_{rms} \sim 0.35 \text{ nm}$ (non montré).

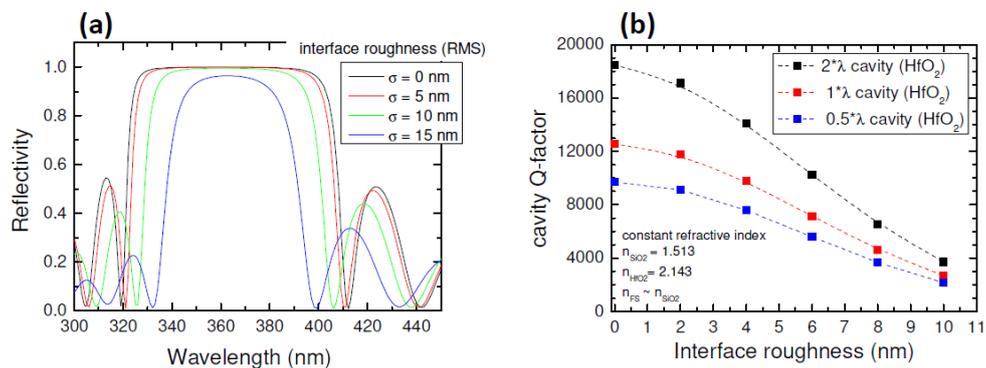


Figure II.2-4 : (a) Réflectivité d'un miroir de Bragg de 11 paires en $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ calculées pour différentes valeurs de rugosité d'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$. (b) Facteur de qualité d'une microcavité en HfO_2 symétrique avec deux miroirs de 11 paires, d'épaisseur optique 0.5λ , 1λ , 2λ , calculé en fonction de la rugosité d'interface. Les calculs sont effectués suivant le modèle de Tikhonravov *et al.* [TIK 03], dans le cas de grandes fréquences spatiales de la rugosité comparées à la longueur d'onde, pour lequel le maximum de pertes par diffusion est attendu.

Finalement, pour estimer les pertes résiduelles par absorption dans les matériaux à la longueur d'onde de $\sim 360 \text{ nm}$, nous avons réalisé une première série de microcavités passives en SiO_2 , symétriques, dans lesquelles nous avons fait varier le nombre de paires de Bragg à épaisseur optique de cavité constante ($\text{SiO}_2 = 1 \lambda$, $\lambda \sim 360 \text{ nm}$). Puis une seconde série de cavités symétriques en SiO_2 , et en HfO_2 , avec un nombre de paires de Bragg fixe, mais une épaisseur optique de cavité variable (0.5λ , 1λ , 2λ). La mesure du spectre de micro-réflectivité des cavités nous a permis de déterminer leur facteur de qualité, et d'estimer les pertes par absorption des matériaux SiO_2 et HfO_2 à la longueur d'onde de $\sim 360 \text{ nm}$. Les mesures de micro-réflectivité dans l'UV ont été réalisées avec Francois Reveret à l'Institut Pascal.

Comme résumé sur la **figure II.2-5**, le meilleur fit est obtenu pour des coefficients d'atténuation en intensité par unité de longueur $\alpha_{\text{HfO}_2} \sim 160 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_{\text{SiO}_2} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ à la longueur d'onde de $\sim 360 \text{ nm}$, soit

des coefficients d'extinction $k_{\text{HfO}_2} \sim 6 \cdot 10^{-4}$ et $k_{\text{SiO}_2} \sim 1 \cdot 10^{-4}$, des valeurs finalement très faibles pour des matériaux amorphes dans l'ultra-violet [REV 16].

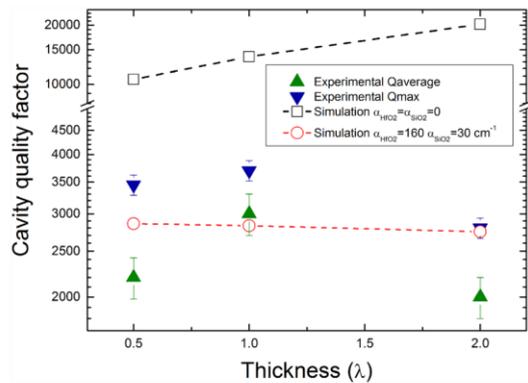


Figure II.2-5 : facteur de qualité mesuré (triangle) pour une cavité en HfO_2 symétrique avec deux miroirs de Bragg de 11 paires, pour différentes épaisseurs optiques de cavité. Courbes en trait pointillé : facteurs de qualité calculés en l'absence de pertes (courbe pointillée noire), et avec les coefficients de pertes permettant le meilleur fit de l'ensemble des résultats (courbe pointillée rouge).

En conclusion, des DBRs diélectriques dans l'ultra-violet de réflectivité supérieure à 99.7 % devraient pouvoir être réalisés, conduisant à des facteurs de qualité de plusieurs milliers pour des microcavités « tout hybrides » en GaN ou ZnO.

II.2.2.2. Laser à Polaritons à $T=300\text{K}$

J'ai intégré les DBRs $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ dans une configuration de cavité qui s'inspire très fortement des technologies développées pour les VECSELS à $1.55 \mu\text{m}$. Comme schématisé sur la **Figure II.2-6 (a)**, le miroir de Bragg inférieur est en fait un miroir hybride Aluminium- DBR $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, la couche métallique étant également utilisée pour assurer le report de la structure par soudure sur substrat hôte. Une fois le substrat de croissance retiré, la cavité est complétée par un miroir supérieur tout diélectrique.

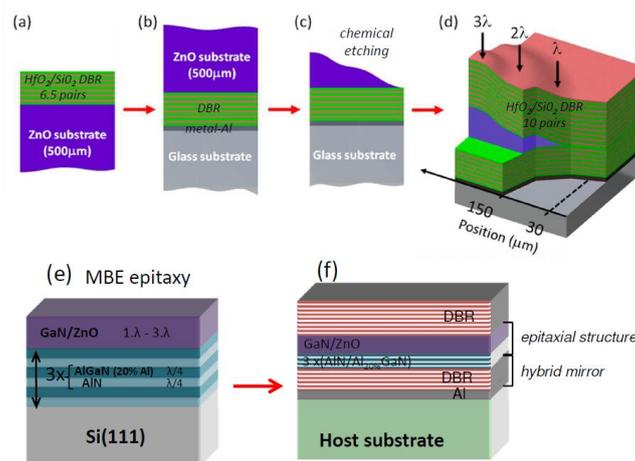


Figure II.2-6 : Représentation schématique des microcavités « tout-hybride » réalisées par report sur substrat hôte et gravure du substrat de croissance. Le report est effectué par soudure anodique Al/pyrex **(a-d)** : cas d'une microcavité en substrat ZnO massif aminci chimiquement [LU14]. **(e-f)** : cas d'un retrait du substrat de croissance Si(111) par plasma avec arrêt sélectif sur la couche AlN, la structure ZnO ou GaN étant épitaxiée par MBE au CRHEA. [ORO 11]

Avec L. Orosz doctorant à l'Institut Pascal, nous avons d'abord réalisé ce type de cavité tout hybride à partir d'une couche active épitaxiée sur substrat Silicium (111). Le retrait du substrat de

silicium est effectué par gravure plasma fluoré. L'émission en régime de couplage fort à T_{amb} a été observée, mais nous n'avons pas pu passer le seuil de condensation des polaritons [ORO 11]. D'une part, le retrait du substrat avait généré des défauts de surface entraînant une forte inhomogénéité spatiale du facteur de qualité, et le temps de vie moyen des photons restait trop faible ($\tau_{ph} < 1ps$). D'autre part, la qualité structurale non-optimale de la couche active épitaxiée sur silicium (111), réduisait également la durée de vie des excitons. Ces deux phénomènes contribuaient à une durée de vie des polaritons trop courte pour atteindre le seuil de condensation.

Dans un 2nd temps, avec Feng LI doctorant au CRHEA, nous avons reproduit ce procédé de fabrication, avec une couche en ZnO homépitaxiée sur substrat massif de ZnO. La qualité structurale du ZnO était optimale, en revanche le retrait sélectif du substrat étant impossible, il a fallu sacrifier de nombreux échantillons et la grande patience de Feng Li pour parvenir à retirer chimiquement le substrat de ZnO, puis amincir la couche ZnO restante jusqu'à une épaisseur de quelques λ ($\sim 0.5\lambda - 5\lambda$), et enfin la polir pour obtenir une faible rugosité de surface ($\sigma_{RMS} < 1 \text{ nm}$) avant de déposer le miroir diélectrique supérieur (fig. II.2-6 (a)-(d)) [LI 14]. A partir des spectres de luminescence sous pompage optique sous le seuil de condensation, nous avons pu estimer le facteur de qualité de la cavité situé entre 3 000 et 4 000, soit très proche des valeurs attendues avec des DBR $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$.

Finalement, nous avons pu atteindre le seuil de condensation des polaritons en fond de la branche polaritonique basse, et démontrer l'effet laser à polariton de $T=5K$ à $T=300K$ sous pompage optique pulsé « quasi-continu », ce qui a représenté une 1^{ère} mondiale pour le matériau ZnO [LI 13]. Ce résultat est illustré sur la figure II.2-7 (a)-(b). Le splitting de Rabi déduit des courbes de dispersion en énergie était de l'ordre de 180 meV - 260 meV suivant l'épaisseur optique du ZnO dans la cavité, ce qui confirme l'intérêt de ce matériau pour réaliser un laser à polariton à la température ambiante. En effet en se rapportant au schéma de la figure II.2-1, la profondeur du puits de potentiel pour le condensat de polaritons en fond de la bande polaritonique basse est de l'ordre de $\sim \Omega_R/2$. Ce qui correspond dans notre cas à environ 90-130 meV, une valeur plus grande que kT à T_{amb} .

Le gradient d'épaisseur de la couche de ZnO inhérent à la technique d'amincissement du substrat, permettait d'accéder à différentes valeurs de la différence d'énergie entre le mode « nu » de la microcavité verticale (en $k_{//}=0$) et l'exciton, appelée « detuning ». L'Institut Pascal a donc pu effectuer de manière assez systématique des mesures du seuil laser à polaritons en fonction du detuning, à différentes températures [LI 13], [LI 14], et identifier la valeur de detuning optimal pour le laser à polaritons à température ambiante, $\delta \approx 0$ (fig. II.2-7 (c)).

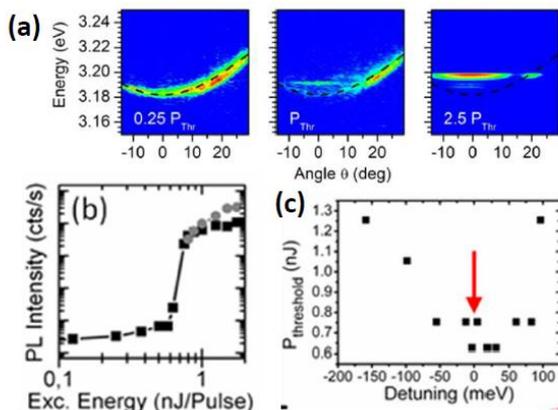


Figure II.2-7 : Mise en évidence de l'effet laser à polariton à $T = 300 \text{ K}$ dans la microcavité en ZnO homoépitaxié. Extrait de [LI 13], [LI 14]. Les expériences ont été conduites à l'IP sous pompage optique pulsé « quasi-continu » (laser Nd:YAG $\lambda \sim 266 \text{ nm}$, $\tau_{pulse} \sim 400ps$, $f_{rep} \sim 4 \text{ kHz}$). (a) Emission résolue en angle en sortie de la cavité au niveau de la branche polaritonique basse, dans le cas d'un detuning mode de cavité « nu » / exciton quasi-nul ($\delta = E_{cav-nu} - E_{exc} \sim -8 \text{ meV}$; $E_{exc} = 3.30 \text{ eV}$; $\Omega_{Rabi} \sim 240 \text{ meV}$), pour une puissance d'excitation sous le seuil ($0.25 \times P_{th}$), juste au seuil (P_{th}) et au-dessus du seuil de condensation ($2.5 \times P_{th}$). (b) Puissance émise en fonction de la puissance d'excitation. (c) Puissance d'excitation au seuil laser, en fonction du detuning mode de cavité « nu » / exciton.

II.2.2. Microcavité « semi-hybride » sur substrat silicium

La relative complexité de fabrication des cavités tout-hybride rendra plus difficile l'intégration du pompage électrique. Par ailleurs nous savons le miroir hybride diélectrique-métal n'aura pas une bonne conductivité thermique ce qui entrainera un échauffement qui fera augmenter le seuil laser. En parallèle des cavités tout-hybride, Fabrice Semond au CRHEA a développé une approche de croissance épitaxiale de miroir de Bragg AlN/AlGaN sur substrat de silicium (111) préalablement « patterné » sous la forme de mesa de dimension $100\ \mu\text{m} - 500\ \mu\text{m}$. Les surfaces libres au bord du mesa favorisant la relaxation de la contrainte, un nombre plus important de paires de Bragg peut être épitaxié sans générer de fissures. Suivant cette approche, le CRHEA a pu épitaxier un miroir de Bragg sans fissure composé de 30 paires de Bragg (ce qui n'aurait pas été possible sur substrat Si(111) non patterné). Des microcavités semi-hybrides en GaN, et en ZnO, ont finalement pu être réalisées, la cavité étant complétée par un DBR supérieur en diélectrique $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$. Grâce à l'augmentation de la réflectivité du DBR nitrure (30 paires au lieu de ~ 15), et à la bonne homogénéité spatiale de la structure, l'effet laser à polariton a été atteint à $T=300\text{K}$ sous pompage optique pulsé, pour la première fois sur le substrat de croissance Si(111) [ZUN 14, JAM 16]. Par ailleurs l'IP a étudié l'impact de la taille du spot de pompage sur le seuil laser, et déterminé expérimentalement un minimum de seuil pour des diamètres d'émission de l'ordre de $\sim 5-10\ \mu\text{m}$ [JAM 16].

II.3. Sources laser à polaritons : vers le pompage électrique

II.3.1. Motivations

Sur la base de ces premiers résultats, mon objectif serait de réaliser une diode laser à polaritons à T_{amb} dans la configuration de microcavité verticale. Cela nécessiterait d'abord de réduire davantage le seuil laser, et de démontrer l'émission laser à polaritons sous pompage continu. Ensuite, de réaliser une « LED résonnante » à polaritons injectée électriquement émettant en régime de couplage fort à $T=300\text{K}$ et d'observer la relaxation efficace des polaritons en fond de branche polaritonique basse. Enfin, de passer le seuil de condensation et de démontrer une « diode laser à polaritons », à la température ambiante.

Une approche alternative à la microcavité verticale est la configuration de guide d'onde. En effet, des polaritons « propagatifs » peuvent aussi exister dans un guide d'onde, *via* le couplage fort d'un mode guidé avec l'exciton du matériau semiconducteur constituant le cœur du guide. Cette configuration a été peu étudiée jusqu'à présent par la communauté de la « polaritonique » dans les semiconducteurs, compte-tenu notamment de la plus grande difficulté à mettre en évidence les courbes de dispersion en énergie caractéristiques des polaritons. Mais du point de vue du pompage électrique, elle serait beaucoup plus simple à mettre en œuvre, de manière analogue à une diode laser « conventionnelle » à émission par la tranche.

En 2016, avec comme partenaires le CRHEA, l'IP et le LCC, j'ai porté le projet ANR « PLUG-AND-BOSE » qui vise à réaliser une diode laser à polaritons dans l'une ou l'autre de ces configurations. Les enjeux de la configuration de microcavité verticale sont discutés dans le §. II.3.2- *Microcavité verticale injectée électriquement*. La configuration de laser en onde guidée « à émission par la tranche » est discutée dans le §. II.3.3- *Laser en onde guidée à émission par la tranche injectée électriquement*.

II.3.2. Microcavité verticale injectée électriquement

Les premiers émetteurs à polaritons en microcavité verticale injectés électriquement, démontrés en $\sim 2007/2008$ étaient des « LEDs à polaritons » réalisées dans le système de matériaux GaAs fonctionnant à basse température ($T=100 - 230$ K) [TSI 08], [BAJ 08]. L'émission en régime de couplage fort avait été observée, mais malheureusement, avec l'augmentation de l'injection de courant, l'émetteur passait en régime de couplage faible bien avant que le seuil de condensation des polaritons n'ait pu être atteint. En 2013, deux groupes de recherche ont démontré l'effet laser à polaritons, à basse température ($T \sim 30$ K), à partir d'une microcavité verticale en GaAs/AlGaAs (de type VCSEL..) injectée électriquement [SCH 13], [BAT 13]. Cependant pour atteindre ce résultat, un champ magnétique important (~ 5 T à 7 T) avait été appliqué pour maintenir le régime de couplage fort jusqu'au seuil de condensation. Ces publications ont suscité un fort engouement de la communauté pour les potentielles applications de la « polaritonique ». En 2014, une équipe a rapporté la réalisation du premier laser à polaritons injecté électriquement fonctionnant à la température ambiante à base de GaN [BAT 14]. Sans revenir sur les débats scientifiques soulevés par cette publication pour savoir comment le seuil de condensation avait pu être atteint [DEV 16], la fabrication proprement dite relevait de l'exploit technologique. L'injection de courant était assuré verticalement dans une diode p/n en GaN, tandis que la microcavité d'épaisseur optique $\sim 5\lambda$, était formée horizontalement par gravure latérale de la jonction p/n, puis évaporation sur les deux flancs d'un DBR haute-réflexivité en diélectrique ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). A la suite de cette première publication, aucun autre laser à polaritons fonctionnant à la température ambiante n'a été démontré.

Dans ce contexte, mon objectif est d'explorer, avec le CRHEA, l'IP et le LCC, la configuration de microcavité verticale de type VCSEL pour essayer de démontrer l'émission laser à polaritons avec le système de matériaux GaN ou ZnO. C'est la configuration la mieux maîtrisée pour l'instant puisqu'avec nous avons réalisé des cavités (pompées optiquement) avec des facteurs de qualité de plusieurs milliers, et déjà obtenu l'effet laser en pompage pulsé « quasi-continu » jusqu'à T_{amb} . L'enjeu technologique est de réussir à concevoir et à fabriquer une structure de microcavité dopée, qui conserverait un facteur de qualité élevé et un splitting de Rabi assez grand ($\Omega_{\text{Rabi}} > kT_{\text{amb}}$), malgré les pertes optiques introduites dans les zones dopées. Par ailleurs il faudra également garantir une injection homogène des excitons à partir de contacts p et n latéraux, ce qui n'est pas trivial compte-tenu de la faible conductivité électrique du GaN dopé p. La structure actuellement envisagée est schématisée sur la **figure II.3-1**. Elle va nécessiter de mettre au point plusieurs étapes critiques.

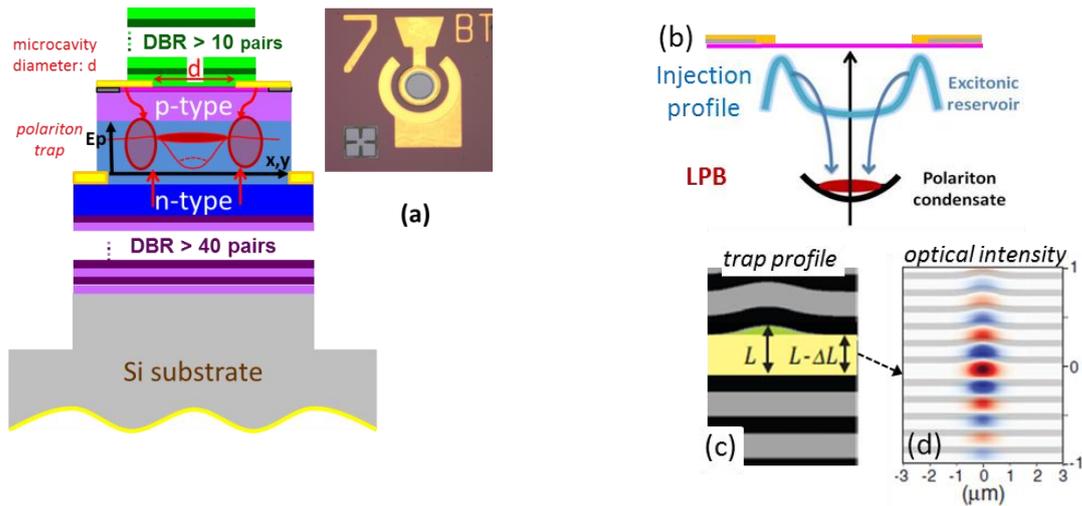


Figure II.3-1 : (a)- Représentation schématique de la microcavité verticale pompée électriquement envisagée pour réaliser une diode laser à polaritons. Le diamètre d de la diode devrait être de l'ordre de $\sim 5-10 \mu\text{m}$ suivant les résultats obtenus sur les structures pompées optiquement [JAM 16]. (b)-Principe du piège polaritonique créé par les interactions exciton-exciton dans les zones d'injection périphériques, ou créé intentionnellement en modifiant spatialement l'énergie du mode de cavité [DIN13].

Un DBR inférieur en semiconducteur AlGaIn/AlN épitaxié sur Si(111) « micro-patterné » est envisagé pour éviter l'étape supplémentaire de report. Pour conserver un facteur de qualité de microcavité suffisamment élevé, il serait nécessaire d'augmenter le nombre de paires de Bragg au-delà de 30. Pour l'instant, nous sommes confrontés à un phénomène d'interdiffusion beaucoup plus important qu'attendu entre les couches AlGaIn et AlN, qui dégrade le caractère abrupt des interfaces dans les premières paires, au fur et à mesure que le temps de croissance augmente. J'ai mis en évidence cet effet en collaboration avec Gilles Patriarche au C2N par analyse STEM-EDX en coupe sur un miroir de 30 paires et de 45 paires, comme le montre la **figure II.3-2**. Il ne suffira donc pas d'augmenter le nombre de paires pour améliorer la réflectivité du DBR.

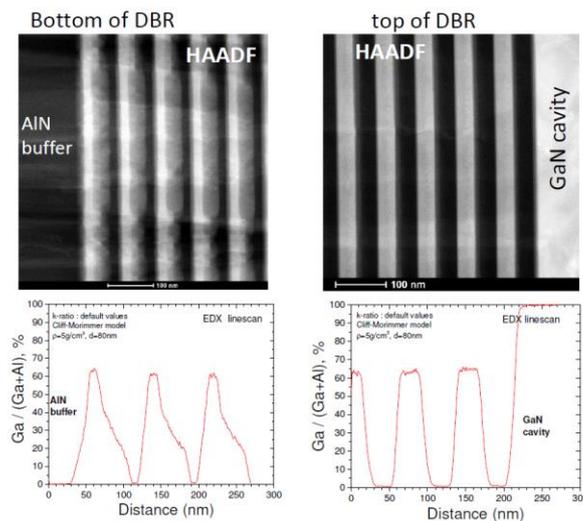


Figure II.3-2 : Haut - Images STEM en champ sombre (HAADF- Z-contrast) sensible à la composition chimique d'un DBR en AlN/AlGaIn de 45 paires sans fissure épitaxié sur substrat Si(111) micro-patterné, dans la partie inférieure du DBR et dans sa partie supérieure. Bas-profiles EDX dans les paires de Bragg inférieures et dans les parties supérieures, mettant en évidence la diffusion (dysymétrique) du Ga avec la durée de croissance.

Les couches dopées p/n en GaN-Al_{20%}GaN et la géométrie des contacts annulaires reste à optimiser pour obtenir le meilleur compromis entre résistance d'accès et homogénéité d'injection d'une part, et pertes intracavité (principalement dues à l'absorption dans les couches p) d'autre part. Notons aussi que des couches dopées trop épaisses réduisent le facteur de recouvrement longitudinal du mode de cavité et de la zone active, c'est-à-dire le couplage exciton/mode de cavité, et donc le splitting de Rabi. Des calculs optiques et de transport électrique restent à combiner pour mener ce travail.

Compte-tenu des résultats expérimentaux déjà obtenus sur des structures LEDs (GaN/AlGaIn) par le CRHEA⁵¹, nous pouvons attendre une concentration d'excitons plus importante sous le contact p ou juste à sa périphérie, qu'au centre du disque d'émission. Si le régime de couplage fort peut être amorcé en périphérie du contact p, alors les polaritons formés devraient être accélérés vers le centre du disque d'émission sous l'effet de l'interaction exciton-exciton qui augmente avec l'injection et qui réduit le splitting de Rabi, créant ainsi un puits de potentiel « naturel » pour les polaritons, comme illustré sur la **figure II.3-1 (b)**. Il faudrait que la profondeur du piège ainsi créé soit significative par rapport à $\sim kT_{\text{amb}}$ pour confiner efficacement les polaritons. Une autre façon d'accélérer les polaritons vers le centre du disque, est de réaliser un puits de potentiel « photonique » en diminuant intentionnellement l'énergie du mode de cavité « nu » entre la périphérie et le centre du disque d'émission, c'est-à-dire en réduisant l'épaisseur optique de la cavité dans les zones périphériques. Le principe d'un piège « photonique » gravé intra-cavité, proposé par une équipe des laboratoires *IBM-Zurich* [DIN 13], est illustré sur la **figure II.3-1 (c-d)**.

Pour finir, rappelons que la couche active est en GaN ou ZnO massif. Dans ces matériaux l'énergie de liaison des excitons est déjà importante, et il n'est pas forcément intéressant d'utiliser des puits quantiques.⁵² Le plus fort couplage exciton/photons est obtenu avec le matériau ZnO comme l'ont montré les résultats expérimentaux sur les microcavités verticales pompées optiquement [LI 13, LI 14, ZUN 14, JAM 16]. Cependant la formation du contact p reste une gageure avec une couche active en ZnO intrinsèque, et nous avons parié avec le CRHEA sur une couche active en GaN.

II.3.2. Laser en onde guidée injecté électriquement

Comparée à une microcavité verticale, un guide d'onde plan est beaucoup plus simple à épitaxier. De plus l'intégration des contacts électriques (perpendiculairement à la propagation dans le guide d'onde) est plus facile à réaliser pour injecter de manière homogène les excitons dans la couche active. Sur un plan plus futuriste, la configuration de guide d'onde est compatible avec la fabrication de circuits photoniques intégrés et donc avec l'ajout de fonctions pour manipuler l'émission du condensat de polaritons (coupleurs, « switches », amplificateurs...).

Malgré ces avantages potentiels, les polaritons propagatifs dans des guides d'onde ne sont étudiés expérimentalement que depuis les années récentes. La mise en évidence non-discutable de courbes de dispersion en énergie avec un « anti-croisement » caractéristique de la formation de quasi-particules polaritoniques a été effectuée en 2011 sur un guide d'onde en polymère [ELL 11]), puis en 2013 à basse température (T=15K) sur un guide d'onde en GaAs/AlGaAs [WAL 13]).

⁵¹ Le CRHEA développe des LEDs pour l'ultra-violet dans le cadre du projet ANR "NanoGaNUV"

⁵² De plus le splitting de Rabi variant comme la racine carrée du nombre de puits quantiques, un nombre important de puits serait nécessaire pour maximiser Ω_{Rabi} à T_{amb} . Ainsi le régime de couplage fort n'a pas pu être maintenu au-delà de T= 200 K dans une microcavité avec 5 puits quantiques en ZnO [HAL 11]. Pour un nombre plus important (> 10) de puits quantiques se pose la question de l'homogénéité de l'injection de porteurs.

Récemment l'équipe de N. Grandjean de l'EPFL [CIE 17] a montré expérimentalement le couplage fort entre exciton et mode guidé TE_0 dans un guide d'onde GaN/AlGaIn, jusqu'à une température de 100 K. Ces premiers résultats ont été obtenus sous pompage optique sur des guides \sim unidimensionnels, et les courbes de dispersion en énergie ont été déterminées grâce à un réseau d'extraction formé à la surface du guide d'onde, comme illustré sur la **figure II-3.3** pour le cas du guide d'onde GaAs/AlGaAs [WAL 13].

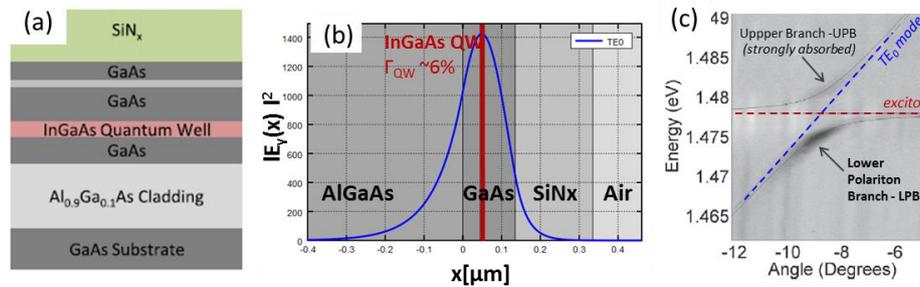


Figure II.3-3 : (a)- Représentation schématique de la structure guide d'onde de la référence [WAL 13]. Un réseau de diffraction est formé dans la couche SiNx déposée à la surface du guide pour extraire l'émission guidée (b)-Profil du mode guidé 1D TE₀, le confinement modal dans le puits est de l'ordre de 6%. (c)- Courbes de dispersion en énergie obtenues grâce au réseau d'extraction à $T = 15K$, mettant en évidence l'anticroisement et la branche polaritonique haute (UPB) et basse (LPB).

Dans la configuration de guide d'onde, la réflexion totale interne garantit en principe des pertes photoniques faibles. De plus le facteur de recouvrement entre la zone active et le mode guidé (ou facteur de confinement modal) peut être maximisé ce qui devrait conduire à de grands splitting de Rabi. Par ailleurs les polaritons guidés se propagent avec une grande vitesse dans le guide ce qui devrait leur permettre de parcourir des distances de plusieurs dizaines à centaines de microns pendant leur temps de vie. Une distance de propagation de 400 μm a ainsi été mesurée par P.M. Walker *at al.* [WAL 13] dans un guide GaAs, et de 100 μm par l'équipe de l'EPFL dans le premier guide GaN [CIE 17]. Notons que ces longueurs d'atténuation ont été mesurées dans des conditions assez favorables, c'est-à-dire pour des polaritons présentant un detuning négatif en énergie important par rapport à l'énergie de l'exciton. Néanmoins, il semble réaliste d'obtenir un laser à polaritons dans une cavité de quelques dizaines de microns de longueur, en propagation guidée.

En pompage (optique ou électrique) non résonnant, le mécanisme de « gain » pour la condensation des polaritons est la diffusion stimulée des excitons depuis un réservoir entretenu par le pompage, vers un polariton guidé de plus basse énergie. Pour maintenir un « gain » suffisant, le taux de diffusion doit être assez grand comparé au taux global de pertes (lui-même lié aux pertes du guide d'onde et également à la vitesse de propagation du polariton guidé). Cette condition n'a pas été vérifiée expérimentalement jusqu'à maintenant.

Cependant le groupe de G. Malpuech à l'Institut Pascal a calculé en 2014 que l'amplification de polaritons guidés était théoriquement possible, en considérant un guide d'onde plan en GaN de 80 μm de longueur [SOL 14].⁵³ Dans leurs calculs, les pertes du guide d'onde étaient considérées comme nulles, ce qui pourrait être le cas dans un guide non dopé pompé optiquement. Dans le cas de l'injection électrique, on peut comparer le taux de diffusion calculé dans [SOL 14] au taux de

⁵³ Leurs calculs prévoient un temps de transit des polaritons dans le guide d'onde de 2-3ps. Une telle valeur est assez comparable au temps de vie des polaritons dans une microcavité verticale de facteur $Q \sim >10\ 000$, dans laquelle on sait que le taux de diffusion du réservoir excitonique vers les polaritons de plus basse énergie est plus rapide que le taux de pertes, puisqu'une relaxation efficace a déjà été obtenue dans les microcavités et le seuil de condensation atteint.

pertes qui serait induit par le dopage et l'absorption aux porteurs libres. Des ordres de grandeur réalistes pour les différents paramètres en jeu indiquent que le taux de diffusion reste toujours plus grand que le taux global de pertes,⁵⁴ ce qui fait du pompage électrique d'un guide d'onde à polaritons une option *a priori* plausible ...

Dans ce contexte, un premier objectif est de mettre en évidence le régime de couplage fort dans un guide d'onde en ZnO, et en GaN, jusqu'à la température ambiante, sous pompage optique d'abord, dans des guides non-dopés, puis dans des guides dopés. Ensuite, de démontrer l'amplification des polaritons propagatifs. Enfin de réaliser un laser à polaritons en onde guidée, d'abord sous pompage optique, et, si ces premiers résultats sont atteints, sous pompage électrique.

Comme dit précédemment, une injection électrique homogène sera plus simple à réaliser en géométrie de guide d'onde que dans la configuration de microcavité verticale, au moins dans le système GaN. Nous pouvons nous inspirer des structures de diodes laser à émission par la tranche émettant dans l'ultra-violet (**figure II.3-4**). En revanche, il nous faudra former des cavités de courtes longueurs, et la formation de réflecteurs suffisamment réfléchissants représente un défi technologique.

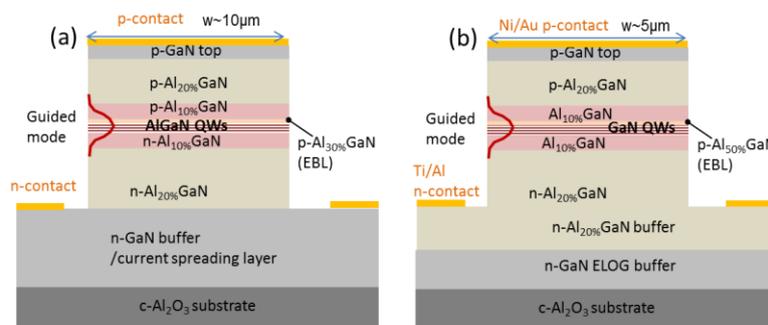


Figure II.3-4: Structures typiques de diodes laser à émission par la tranche utilisant une couche active à puits quantiques AlGaIn ou GaN pour une émission dans l'ultra-violet, démontré par (a) PARC [Kneissl et al., *Appl. Phys. Lett.* 82, 4441 (2003)], et (b) Hamamatsu [H. Yoshida et al., *N. J. Phys. Physics* 11 (2009) 125013]. Dans le cas du laser à polaritons une couche active en GaN massif est envisagée.

En 2017, le CRHEA a réalisé des premiers guides d'ondes en ZnO/ZnMgO homo-épitaxiés sur substrat ZnO massif plan-m, sur lesquels nous avons défini des réseaux d'extraction, qui ont permis à l'Institut Pascal de mettre en évidence, sous pompage optique pulsé, le régime de couplage fort entre l'exciton et les modes guidés TE₀, jusqu'à la température ambiante, avec un splitting de Rabi estimé à ~200 meV, comme illustré sur la **figure II.3-5**.

Par ailleurs l'épitaxie de ZnMgO sur ZnO a généré un grand nombre de fissures (~une fissure tous les 20 µm), préférentiellement orientés perpendiculairement à l'axe <c> (cf fig. II.3-5), ce qui a formé des cavités Fabry-Pérot naturelles, et récemment l'IP a peut-être obtenu le premier laser à polaritons en onde guidée dans le système ZnO (toujours sous pompage optique pulsé) de T = 5 K à T ~300 K [JAM 2018].

En parallèle, des guides d'onde en GaN/AlGaIn ont été épitaxiés au CRHEA par MBE sur Si(111) sur buffer AlN haute-température, sur lesquels nous avons réalisé des réseaux d'extraction de différentes périodes. L'imagerie de l'émission à T=10 K sous pompage optique pulsé (réalisée au LCC)

⁵⁴ En supposant un coefficient linéique d'absorption en intensité de 100 cm⁻¹, et en considérant une vitesse de propagation du polariton de 25 µm/s⁻¹ [SOL 14, WAL 13], on calcule un taux de pertes du guide k_{loss} < 0.4 ps⁻¹, à comparer au taux de diffusion stimulé théorique k_{scat} ~ 1 ps⁻¹ de [SOL 14].

extraite par les différents réseaux, a permis de déterminer les courbes de dispersion en énergie présentant l'anti-croisement caractéristique du couplage fort (**figure II.3-6**). Nous avons déduit à partir de ces données expérimentales un splitting de Rabi de l'ordre de ~ 150 meV [GUI 18].

Actuellement j'essaie de concevoir et réaliser des cavités courtes dans ces guides GaN non dopés, en définissant par gravure des réflecteurs de Bragg verticaux dans la structure GaN/AlGaIn.

Ces résultats très encourageants montrent l'étendue des possibilités de recherche en « polaritonique guidée » avec les matériaux semi-conducteurs à grand gap.

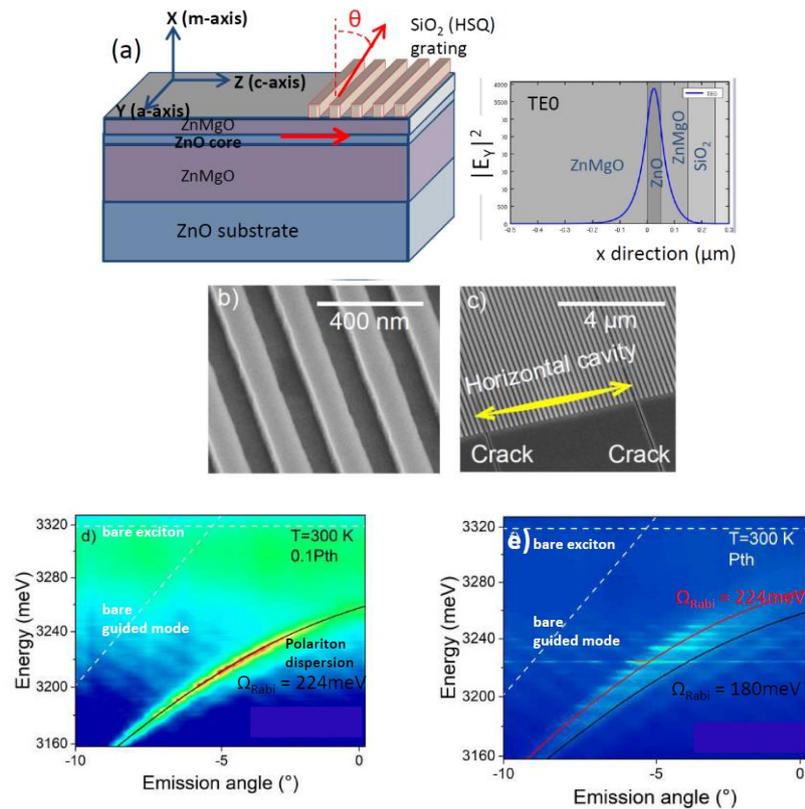


Figure II.3-5: (a)- Structure de guide d'onde en ZnO/ZnMgO (29 % Mg) épitaxié sur substrat ZnO massif au CRHEA (insert : profil du mode guidé 1D TE0 à la longueur d'onde de ~ 380 nm - $E_{mode} \sim 3260$ meV). La période du réseau de diffraction calculée pour extraire le mode guidé sous un angle $\vartheta \sim 0^\circ$ est $\Lambda=190$ nm. Les périodes des réseaux réalisés varient entre 180nm et 210nm. Les traits du réseau sont parallèles à l'axe $\langle a \rangle$ pour une propagation selon l'axe $\langle c \rangle$. (b)-(c)- Image au microscope électronique à balayage MEB du réseau et des « fissures » observées dans la structure. (d)-(e)- Courbes de dispersion en énergie mesurées à l'Institut Pascal sous pompage optique pulsé avec le réseau $\Lambda=190$ nm mettant en évidence la branche polaritonique, en dessous du seuil de condensation (d), au seuil de condensation (e). D'après [JAM 18]. Les traits pointillés blancs représentent les courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité « nu ». La courbe en trait noir sur (d) représente la branche polaritonique calculée pour un splitting de Rabi de 224 meV. La courbe rouge en trait plein rouge (resp. trait plein noir) sur (e) représente la branche polaritonique calculée pour un splitting de Rabi de 224 meV (resp. 180 meV).

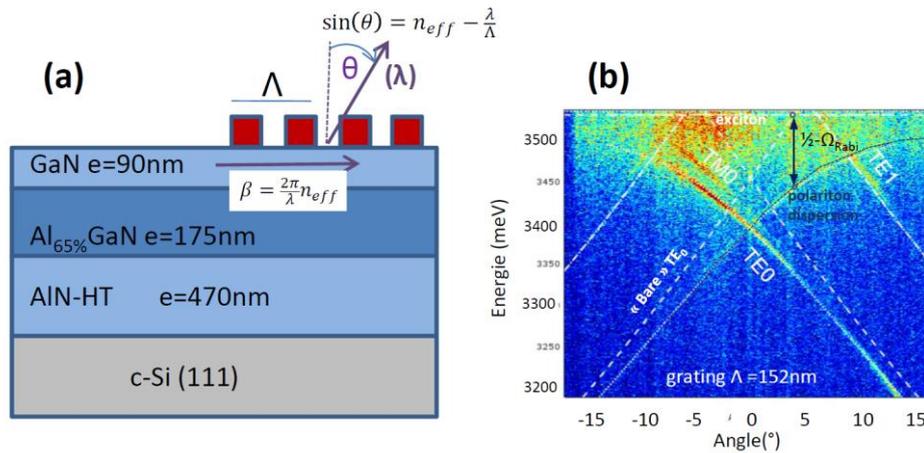


Figure II.3-6: (a) - Structure de guide d'onde en GaN épitaxié sur substrat Si(111) au CRHEA. La période du réseau de diffraction calculée pour extraire le mode guidé à la longueur d'onde $\lambda = 360\text{ nm}$ ($E_{mode} \sim 3440\text{ meV}$) sous un angle $\vartheta \sim 0^\circ$ est $\Lambda=148\text{ nm}$. Les périodes des réseaux réalisés varient entre 140nm et 164nm . (b) - Courbes de dispersion en énergie mesurées au LCC avec le réseau $\Lambda=148\text{ nm}$. Les traits pointillés blancs représentent l'exciton ($E_{exc} = 3530\text{ meV}$) et le mode guidé « nu ». La courbe pointillée bleue représente la branche polaritonique calculée pour un splitting de Rabi de $\sim 180\text{ meV}$ [Thierry Guillet – LCC].

II.4. Emetteurs « conventionnels » à émission par la surface dans l'ultra-violet.

II.4.1. Motivations

Mon travail en collaboration avec le CRHEA m'a conduit à m'intéresser aux microcavités planaires émettant dans le domaine ultra-violet. En particulier nous avons développé au LPN avec X. Lafosse des miroirs de Bragg en diélectrique $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ très réfléchissants dans ce domaine de longueur d'onde. L'exemple de la **figure II.4-1**, indique qu'une réflectivité $R \approx 99\%$ peut être obtenue à une longueur d'onde aussi basse que $\sim 280\text{ nm}$. Dans le cadre du Labex GANEX, je me suis rapprochée du laboratoire de A. Ouggazzaden à l'UMI-GT (Metz) qui développe des structures actives AlGaIn/AlN susceptibles d'émettre dans cette gamme spectrale. Nous souhaitons explorer la possibilité de réaliser une source laser à émission par la surface de type « VCSEL » fonctionnant dans l'ultra-violet ($\lambda \sim 350\text{nm} - 280\text{ nm}$). A ce jour aucune source « VCSEL » n'a été démontrée à une longueur d'onde plus basse que $\lambda \approx 400\text{ nm}$ (laser VCSEL InGaIn/GaN bleu [LEO 15], [LIN 14]).

Pour l'instant les sources laser émettant dans l'ultra-violet (UV) exploitent la multiplication de fréquence à partir de sources à plus grande longueur d'onde [PAB 14],[WANG 16] ce qui conduit à des systèmes de forte puissance mais de faible efficacité et encombrants. Les diodes laser UV sont les candidats idéaux pour construire des systèmes compacts, avec des applications dans de nombreux domaines. On peut citer le stockage/la lecture de données très haute densité ($\lambda < 400\text{nm}$), la lithographie laser ($\lambda \sim 300\text{-}350\text{nm}$), la spectroscopie des atomes et molécules ($\lambda \sim 350\text{ nm}$ pour Cl_2 , $\lambda \sim 290\text{ nm}$ pour SiCl , ..), le refroidissement d'atomes par laser pour les technologies quantiques (horloges atomiques ..), l'instrumentation médicale ou biologique fondée sur l'utilisation de fluorophores UV (par exemple l'identification ou le tri de cellules par cytométrie qui a été démontrée avec des sources dans la gamme $\lambda \sim 320\text{nm}\text{-}360\text{nm}$ [TEL 17]), ou encore la stérilisation et la purification qui reposent sur la dégradation de l'ADN et requièrent un rayonnement UV-C ($\lambda_{max} \sim 265\text{ nm}$). Par rapport aux diodes laser à émission par la tranche, une source de type VCSEL apporterait

des avantages déjà bien connus à d'autres longueurs d'onde : la compacité, la bonne qualité de faisceau, et la plus grande simplicité de couplage et de « packaging ». Des matrices de VCSELS ou des VECSELS pourraient être imaginés pour l'émission UV de forte puissance.

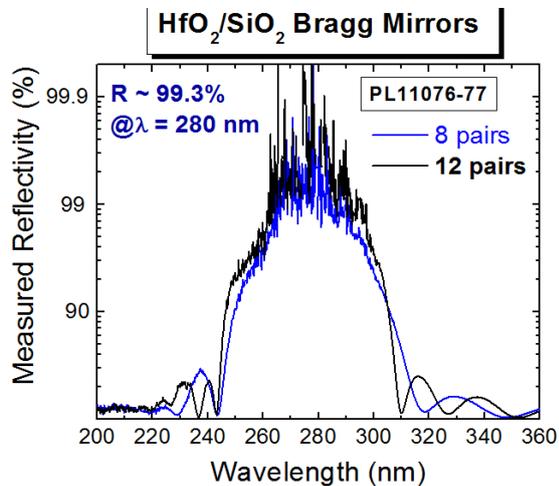


Figure II.4-1 : Mesure de réflectivité par FTIR avec la méthode VW (résolution $\sim 0.5\%$) d'un miroir en $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ de 8 paires et de 12 paires centrées à la longueur d'onde de $\sim 280\text{ nm}$.

L'émission laser à $\lambda < 350\text{ nm}$ a été obtenue à partir de diodes laser $\text{AlGaIn}/\text{AlIn}$ à émission par la tranche,^{55,56} mais réaliser une microcavité à émission par la surface représente un défi au plan de la physique des lasers et de la physique des matériaux. D'une part il est difficile de réaliser des miroirs de Bragg semiconducteurs très réfléchissants à si faible longueur d'onde. D'autre part la qualité du matériau actif épitaxié se dégrade, et la force d'oscillateur dans les puits quantiques $\text{AlGaIn}/\text{AlGaIn}$ diminue quand le pourcentage Al augmente. En effet, une inversion des bandes de valence en faveur de la bande de symétrie $\Gamma_{7\text{-CH}}$ a été prédite pour les matériaux AlGaIn pour un pourcentage d'aluminium $\text{Al}\% > 20\%$.⁵⁷ Etant données les règles de symétrie, cette inversion conduit, dans les structures AlGaIn non contraintes, à une très faible force d'oscillateur pour la transition optique fondamentale selon la polarisation perpendiculaire à l'axe c (direction $\langle 1000 \rangle$), qui est généralement la direction de croissance sur substrat de saphir. Cet effet pourrait être rédhibitoire pour l'émission par la surface.

II.4.2. Enjeux technologiques et Matériaux

Il s'agit de développer les briques de base pour un dispositif de type « VCSEL » dans ultraviolet ($\lambda < 340\text{ nm}$), à savoir :

- i) la couche active,
- ii) le miroir de Bragg UV,
- iii) l'intégration des deux éléments dans une cavité laser

C'est l'objectif de la collaboration qui rassemble le C2N, L'UMI-Metz et l'équipe de Pierre Disseix et Joel Leymarie à l'Institut Pascal (initiée par le projet ANR VESUVE, et qui se poursuit dans le cadre du Labex GANEX (2011-2022)).

⁵⁵ Z. Lochner et al. « Deep-ultraviolet lasing at 243nm from photo-pumped $\text{AlGaIn}/\text{AlIn}$ heterostructure on AlN substrate », Appl. Phys. Lett. 102, 101110 (2013)

⁵⁶ T. Wunderer et al., « Optically pumped UV lasers grown on bulk AlN substrates », Phys. Stat. Sol. C, 1–4 (2012)

⁵⁷ Voir par exemple les premières mesures par K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, « Unique optical properties of AlGaIn alloys and related ultraviolet emitters », Appl. Phys. Lett. 84, 5264 (2004).

❖ La couche active :

La croissance de la couche active est effectuée à l'UMI-Metz par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOCVD). Elle démarre sur un substrat de saphir c-Al₂O₃ d'orientation (100) sur lequel est d'abord épitaxié un « template » en AlN d'épaisseur ~ 1 μm. La couche active est constituée de multi-puits quantiques AlGaIn, séparés par des barrières AlGaIn plus riches en Aluminium. En 2013-2014 l'UMI-GT a optimisé les conditions de croissance permettant d'obtenir une émission optique vers $\lambda = 300$ nm. La structure est constituée d'une couche tampon (ou buffer) en AlGaIn, fortement relaxé, de composition proche de celle des barrières ($x_{Al} \sim 0.57$), et sur laquelle sont épitaxiés les puits quantiques moins riches en aluminium ($x_{Al} \sim 0.37$) et contraints par rapport au « buffer » et aux barrières. L'épaisseur des puits quantiques est limitée à 1 nm - 1.5 nm, pour conserver une force d'oscillateur suffisante pour la transition radiative.⁵⁸ Dans ces structures, l'Institut Pascal a pu vérifier que la force d'oscillateur de la transition optique fondamentale pour la polarisation perpendiculaire à l'axe (c)⁵⁹ restait significative [XinLi 2015]. En effet, la contrainte dans le puits induit un renforcement significatif de la force d'oscillateur pour la polarisation perpendiculaire à l'axe (c).

Même si nous observons un signal de luminescence jusqu'à une température de 300 K, l'intensité intégrée de luminescence chute d'un facteur de plus de 1 000 quand la température augmente de T=77 K à T = 300K. Ceci est lié à la densité de dislocation résiduelles (voire d'amas de dislocations générant des défauts de type « V-groove ») dans la structure. L'origine de ces défauts est double comme l'ont montré les analyses STEM au C2N. D'une part ils apparaissent au démarrage de croissance de l'AlGaIn sur la surface du template AlN. Mais surtout la densité des défauts dépend de la densité de dislocations émergentes dans le template AlN, qui se propagent ensuite dans l'AlGaIn. Cet effet est illustré par la **figure II.4-2** qui met en évidence la propagation de dislocations depuis le template en AlN vers la couche en AlGaIn et la formation des V-grooves dans la structure AlGaIn lors de la coalescence de plusieurs dislocations émergentes.

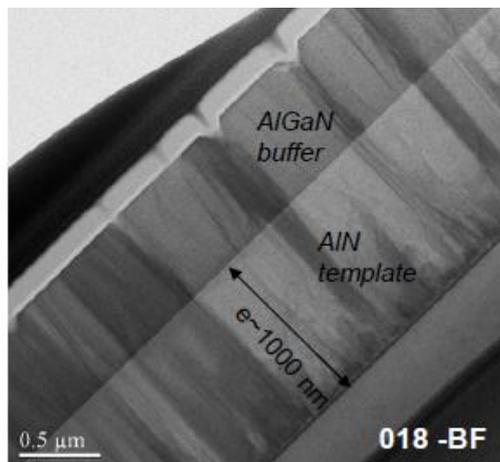


Figure II.4-2 : Vue en coupe par microscopie STEM en champ clair (BF) d'une structure AlGaIn épitaxiée sur template AlN/c-Al₂O₃, mettant en évidence les dislocations émergentes dans le template AlN, qui se propage dans la couche AlGaIn et forment des « V-groove » dans l'AlGaIn.

(Les puits quantiques AlGaIn de ~1 nm d'épaisseur dans la partie supérieure de la structure ne sont pas visibles à cette échelle)

Améliorer la qualité du template AlN de départ est donc crucial pour améliorer le rendement d'émission radiative de la structure active en AlGaIn. En 2016, l'UMI-GT s'est équipée d'un nouveau réacteur MOCVD qui permet de réaliser des épitaxies AlN/c-Al₂O₃ épitaxiés à haute température (HT

⁵⁸ Le fort champ électrique dans la structure induit pas l'effet piézoélectrique interne tend en effet à séparer spatialement les porteurs de charges (électrons-trous) dans les puits quantiques de plus grande épaisseur.

⁵⁹ c-à-d parallèle au plan des puits quantiques, utile pour l'émission par la surface.

- $T \sim 1\ 100^\circ\text{C}$). Cela devrait permettre de réduire la densité de dislocations et de défauts dans l'hétérostructure AlGaN.

Une seconde voie à explorer en parallèle serait l'épitaxie sur substrat massif AlN. De tels substrats ont fait leur apparition ces dernières années.⁶⁰ Même s'ils restent de petite taille (~ 1 pouce de diamètre), ils présentent des caractéristiques prometteuses en terme de densité de dislocations, dans la gamme $10^4 - 10^5\ \text{cm}^{-2}$, alors que la densité des dislocations émergentes dans le template AlN/c-Al₂O₃ est supérieure à $10^{10}\ \text{cm}^{-2}$. Ils sont donc en principe de bons candidats pour épitaxier les hétérostructures AlGaN riches en aluminium. Les premiers essais effectués avec l'UMI-Metz sur des substrats AlN (de CrystAlN GmbH), préalablement polis, paraissent décourageants puisque la densité de défauts de surface n'était pas réduite. De plus l'intensité intégrée de luminescence à la température ambiante n'était pas augmentée par rapport à celle obtenue après épitaxie sur un template AlN-HT/c-Al₂O₃. Mais une analyse en imagerie STEM au C2N a montré que ce résultat était dû non pas à la qualité du substrat AlN massif dans lequel on ne détecte sur tranche STEM quasiment aucune dislocation, mais à la mauvaise qualité de notre polissage, illustrée sur la **figure II.4-3**. Cette étape a écroui la surface du substrat AlN comme en témoignent les nombreuses boucles de dislocations présentes sur une profondeur de $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ à la surface du substrat. Il faudrait donc au préalable optimiser le polissage de l'AlN. Notons que très peu de données existent actuellement dans la littérature concernant le polissage « épitaxial » de l'AlN, étant donné le caractère nouveau de ce type de substrat.

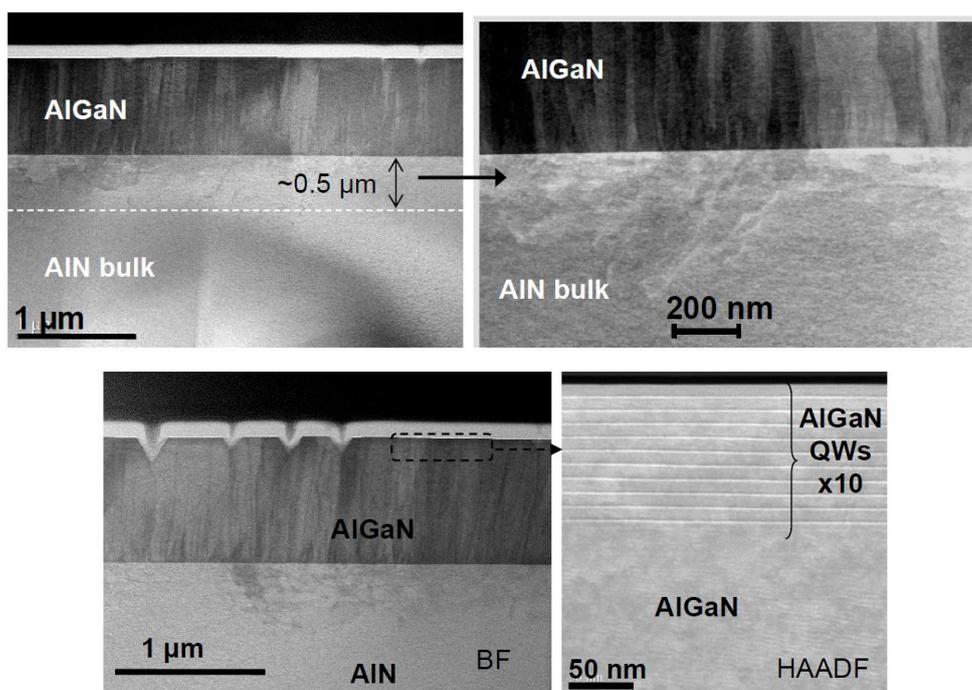


Figure II.4-3 : Vue en coupe par imagerie STEM en champ clair (BF) de l'hétérostructure à 10 puits quantiques AlGaN sur buffer AlGaN épitaxiée sur substrat AlN monocristallin massif. L'analyse met en évidence que le polissage de surface du substrat AlN avant épitaxie a généré une région superficielle avec des dislocations-boucles très denses dans l'AlN, sur une épaisseur de près de $0.5\ \mu\text{m}$. Les dislocations émergentes se propagent dans la structure AlGaN. Les régions fortement disloquées donnent lieu à la création de « V-grooves ». En bas à droite : image STEM haute résolution en champ sombre (HAADF) de la zone active à puits quantiques.

Par ailleurs l'imagerie haute résolution de l'interface de croissance AlN/AlGaN (non montrée ici) indique que celle-ci est cristalline et exempte de couche oxydée ; l'écrouissage superficiel de l'AlN est donc bien à l'origine des dislocations dans AlGaN.

⁶⁰ Des substrats AlN massifs ont commencé à être proposés en ~ 2014 par les start-ups HEXATEC et NitrideCrystals aux USA, et par la société CrystAlN GmbH en Europe.

L'étude du rendement radiatif et de l'influence des centres de recombinaison non-radiative sur le temps de vie des porteurs dans les hétérostructures AlGaIn pourra bénéficier d'une nouvelle technique d'analyse de l'émission optique résolue en temps, bien adaptée aux émetteurs dans l'ultra-violet (pour lesquelles une source d'excitation à grande énergie est requise) : la cathodoluminescence résolue en temps (TR-CL). Un tel équipement (TR-CL Attolight) a été acquis au laboratoire fin 2015. La résolution spatiale (20 nm) et la résolution temporelle de l'excitation (~ 10 ps) permettent une analyse « locale » du temps de vie de radiatif des structures en vue plane et en coupe, sur une plage de température 100 K – 300 K, avec une grande sensibilité. Actuellement la résolution temporelle est limitée à ~ 150 ps par le photomultiplicateur utilisé pour la détection. Je porte avec Séphane Collin le projet d'intégrer une streak camera à l'équipement TR-CL qui nous permettra d'atteindre une résolution temporelle de 10 ps.

Neanmoins les premières mesures effectuées sur des structures à puits quantiques AlGaIn épitaxié par MOCVD à l'UMI-Metz sur template AlN-haute température sur saphir montrent des durées de vie de plusieurs centaines de picosecondes à basse température ($T < 150$ K), comme illustré sur la **figure II.4-4**. Etant donné l'épaisseur typique des puits quantiques AlGaIn dans la structure, de l'ordre de 1 nm à 1.5 nm comme vérifié par analyse STEM, on peut supposer que la séparation spatiale des électrons et des trous due au champ piézoélectrique interne est négligeable et ne réduit pas la probabilité de transition radiative. Nous pourrions donc espérer maintenir une inversion de population suffisante pour atteindre le seuil laser, à basse température sous pompage optique pulsé.

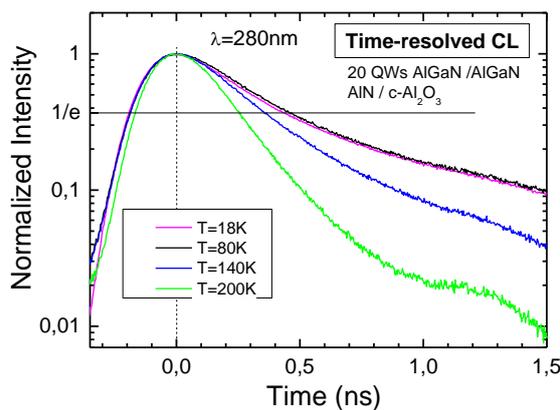


Figure II.4-4 : Mesures de luminescence résolues en temps par cathodoluminescence, sur les structures à puits quantiques AlGaIn/AlGaIn émettant à 280 nm (20 puits quantiques, d'épaisseur ~ 1.4 nm) épitaxiées par MOCVD sur buffer AlN-HT/c-Al₂O₃. La résolution temporelle de l'acquisition est limitée à ~ 130 ps.

❖ La cavité laser :

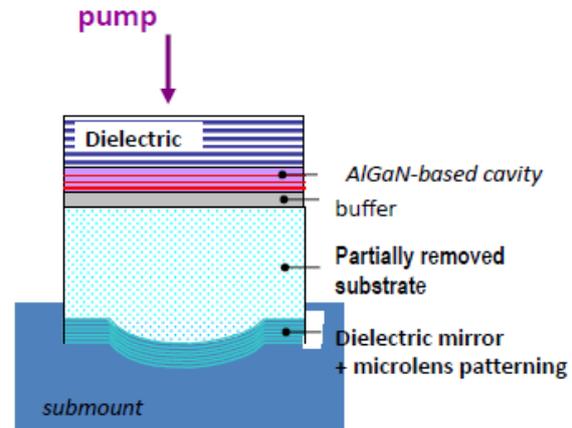
○ Microcavité étendue dans le substrat :

La configuration de cavité envisagée actuellement, schématisée sur la **figure II.4-5**, s'inspire du concept de micro-cavité VECSEL étendue. Les réflecteurs de Bragg en matériau diélectrique sont déposés après la croissance épitaxiale de la structure active en AlGaIn, et une partie du substrat forme la cavité étendue.

Pour espérer atteindre le seuil laser, il sera nécessaire de focaliser la pompe avec le plus petit spot possible afin de maximiser la densité de puissance optique incidente. Pour maintenir des pertes par diffraction faibles avec un petit diamètre de mode ($w_0 < 3 \mu\text{m}$), il faudrait amincir le substrat de saphir jusqu'à obtenir une cavité d'une épaisseur optique de quelques longueurs d'onde comme nous l'avons fait avec le substrat de ZnO massif pour la cavité laser à polaritons en ZnO [LI 13, LI14]. Cette étape s'avère très difficile à contrôler avec le saphir. Pour pouvoir conserver tout ou partie du

substrat intra-cavité, il est possible de former une micro-cavité « VECSEL » plan-concave en définissant un miroir concave en fond de cavité sur lequel est ensuite déposé le miroir de Bragg.

Figure II.4-5: Schéma de la microcavité proposée avec une microlentille intégrée dans le substrat. Le substrat est partiellement gravé si nécessaire pour maintenir les pertes intra-cavité en-dessous de $\sim 1\%$.



Le miroir concave peut être formé par la technique de fluage d'un plot de résine ou polymère, puis par transfert du profil par gravure sèche dans le substrat. Des micro-lentilles en silicium, silice fondue ou quartz, et même des micro-lentilles en diamant ou GaN ont déjà été réalisées avec cette technique, pour focaliser le faisceau d'émission de LEDs visibles ou NIR.⁶¹ L'enjeu dans notre cas est d'effectuer le transfert dans du saphir et de maintenir une faible rugosité de surface pour limiter les pertes par diffusion dans l'ultra-violet. La géométrie de la cavité (rayon de courbure du miroir concave, taille du mode de cavité, épaisseur du substrat et longueur totale de la cavité, distribution des puits quantiques dans la couche active) obéit aux mêmes règles que celles les VECSELS à $1.5\ \mu\text{m}$. Considérant un rayon de mode de cavité $w_0 \sim 1.5\ \mu\text{m}$ (défini sous pompage optique par le rayon de la pompe $w_p \sim 1.5\text{-}2\ \mu\text{m}$), $\lambda \sim 300\ \text{nm}$, et une cavité courte ($L_{\text{cav}} \sim 50\ \mu\text{m}$), le rayon de courbure de la microlentille doit être de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ à $200\ \mu\text{m}$ (Figure II.4-6).

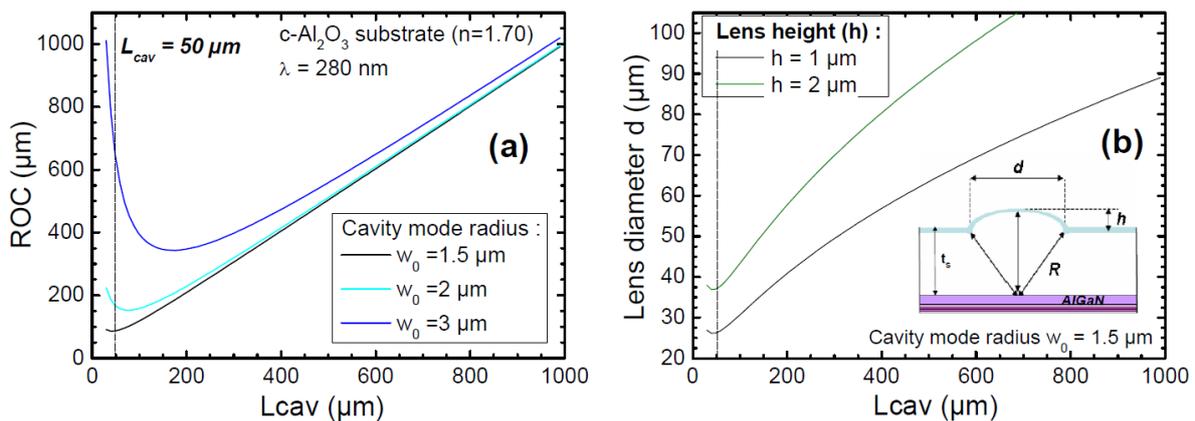


Figure II.4-6 : (a) – Rayon de courbure (ROC) de la microlentille calculée en fonction de la longueur de cavité L_{cav} ($L_{\text{cav}} \approx t_s$, avec t_s épaisseur du substrat), pour différentes valeurs de rayon de mode de cavité w_0 . La longueur d'onde considérée est $\lambda = 280\ \text{nm}$, et le substrat est en saphir ($n \sim 1.7$ à $280\ \text{nm}$). (b)- Caractéristiques géométriques de la microlentille correspondante (insert : schéma de la microlentille), pour deux profondeurs de gravure $h = 1\ \mu\text{m}$ et $h = 2\ \mu\text{m}$.

⁶¹ Lee, C.L. and Gu, E. and Dawson, M.D. and Friel, I. and Scarsbrook, « Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma », Diamond and Related Mat. 17, 1292 (2008). M. Khizar, Z. Y. Fan, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, « Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array », Appl. Phys. Lett. 86, 173504 (2005).

La **figure II.4-7** correspond à la mesure par microscopie à force atomique d'une microlentille que nous avons transférée dans la face arrière du substrat de saphir, par transfert de profil par gravure ICP à partir du fluage d'un plot de résine. Nous pouvons obtenir des rayons de courbure dans la gamme 140 μm -200 μm qui correspond aux valeurs visées pour un rayon de mode de cavité $w_0 \sim 2 \mu\text{m}$.

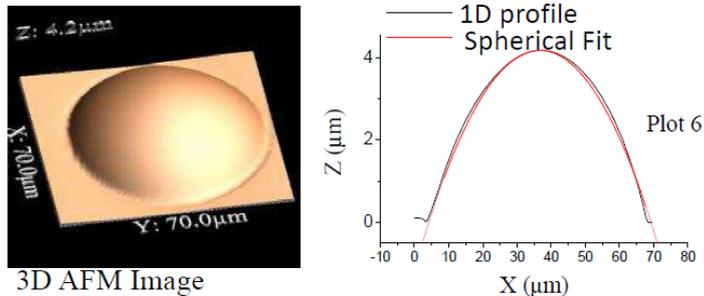


Figure II.4-7: (a) Image AFM du miroir concave (micro-lentille) transféré dans un substrat de saphir par gravure ICP, en utilisant d'abord la technique de fluage de la résine pour la formation de la lentille. (b) fit d'un profil radial pour estimer le rayon de courbure (ROC=170 μm).

Actuellement la rugosité de surface de la lentille reste limitée par l'étape de repolissage du saphir face arrière préalable à la formation du micro-miroir concave. Nous obtenons après repolissage une rugosité RMS de l'ordre de $2 \text{ nm} < \sigma_{\text{rms}} < 4 \text{ nm}$, soit beaucoup moins bien que les rugosités de surface des substrats « epi-ready » du commerce ($\sigma_{\text{rms}} < 0.5 \text{ nm}$). Cette rugosité de surface sera transmise aux interfaces des paires de Bragg du miroir diélectrique, dont la rugosité « intrinsèque » est bien plus faible. Le polissage doit encore être amélioré, mais les calculs de réflectivité suivant le modèle de A. V. Tikhonravov *et al.* [TIK 03] déjà présentés dans le paragraphe §. II.2.2.1. -DBR à haute réflectivité dans l'ultra-violet indiquent qu'une rugosité d'interface $\sigma_{\text{rms}} \leq 2 \text{ nm}$ devrait avoir un effet négligeable sur la réflectivité du miroir de Bragg.⁶²

○ **Perspective pour une microcavité monolithique (VCSEL) :**

A plus long-terme il serait intéressant de pouvoir entièrement retirer le substrat de croissance pour revenir à une microcavité d'épaisseur optique $\sim \lambda$. Malheureusement le retrait sélectif du substrat saphir par gravure ou sous-gravure chimique s'avère difficile dans ce système de matériaux. Son élimination par rodage mécanique puis polissage mécano-chimique est extrêmement délicat à contrôler quand il s'agit de ne conserver qu'une couche mince d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$. La technique de « lift-off laser » développée à la fin des années 90 pour les hétérostructures GaN épitaxiées sur saphir⁶³ et appliquée pour le report de LED InGaN/GaN, nécessiterait un laser pulsé de forte énergie (pour son absorption par l'AlGaIn), de plus la surface libérée est généralement rugueuse ($\sigma_{\text{rms}} > 10 \text{ nm}$, déterminée par la profondeur de pénétration du laser et le processus de décomposition dans le matériau absorbant). Plus récemment, la gravure sélective d'une couche sacrificielle InGaIn par gravure électrochimique photo-assistée été développée pour la fabrication de VCSEL hybrides ($\lambda \sim 410 \text{ nm}$) à partir d'hétérostructures InGaIn/GaN épitaxiés sur substrat GaN.⁶⁴ Mais cette approche est difficile à transférer au système AlGaIn ($\lambda < 340 \text{ nm}$) sans dégrader la qualité structurale de l'hétérostructure.

⁶² $\sigma_{\text{rms}} = 2 \text{ nm}$ conduit à une diminution théorique de la réflectivité de moins de 0.1 %, partant d'un DBR en $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ de 10 paires de réflectivité nominale sans rugosité = 99.85%.

⁶³ Voir notamment W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, "Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates" *Applied Physics Letters* 72, 599 (1998)

⁶⁴ Cette approche a été développée par le groupe de S. DenBaars et S. Nakamura à l'Université de Santa Barbara, California (UCSB), voir C. O. Holder *et al.*, « Nonpolar III-nitride vertical-cavity surface emitting lasers with a polarization ratio of 100% fabricated using photoelectrochemical etching », *Appl. Phys. Lett.* 105, 031111 (2014).

Des approches plus prospectives sont donc intéressantes à explorer pour réaliser un micro-émetteur UV. Il serait possible de retirer plus facilement et sélectivement le substrat de croissance pour des hétérostructures AlN/AlGaIn épitaxiées sur substrat silicium, comme nous l'avons fait pour les microcavités verticales en GaN et ZnO. Avec un substrat de saphir, une autre solution est envisageable, qui s'appuie sur l'épitaxie de Van de Waals.

En 2010, Chung *et al.* ont proposé d'utiliser quelques couches de graphène épitaxiées entre le substrat de croissance et une couche de GaN, pour détacher ensuite mécaniquement la couche de GaN du substrat par délamination (ou exfoliation) au niveau des couches de graphène.⁶⁵ L'exfoliation se produit compte tenu de la faiblesse relative des liaisons de type Van der Waals entre deux couches de graphène. Reprenant le principe, Kobayashi *et al.* des laboratoires NTT (Japon) ont montré en 2012 qu'il était possible d'épitaxier une couche de GaN sur quelques couches de BN hexagonal épitaxié sur substrat de saphir (0001), puis d'utiliser de la même manière qu'avec le graphène une délamination mécanique au niveau des couches h-BN pour libérer la couche de GaN.⁶⁶ La couche 2D de h-BN peut être épitaxiée dans le même réacteur de croissance que la structure AlGaIn/GaN. Cette technique est beaucoup plus simple et rapide que le lift-off laser ou même que la gravure chimique. Elle garantit une bonne rugosité de surface ($\sigma_{rms} < 2$ nm, de l'ordre d'une ou deux monocouche(s) de h-BN en principe).

Un objectif à long-terme serait donc d'étudier la possibilité de reporter une structure AlGaIn de type VCSEL émettant dans l'UV ($\lambda \sim 300$ nm), sur un substrat hôte en utilisant une couche sacrificielle en h-BN. Actuellement l'équipe de A. Ougazzaden développe l'épitaxie par MOCVD de BN hexagonal sur substrat de saphir, et a récemment démontré le transfert d'une LED bleue ($\lambda \sim 450$ nm) en GaN/InGaIn [AYA 16]. Avec le soutien du labex GANEX, une thèse a démarré fin 2017 entre l'UMI-Metz et le C2N afin d'évaluer cette technologie pour réaliser des émetteurs ultra-violet en AlGaIn.

⁶⁵ Chung, K., Lee, C.-H., and Yi, G.-C., "Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices", *Science* 330, 655 (2010).

⁶⁶ Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, and T. Makimoto, "Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices", *Nature* 484, 223 (2012)

REFERENCES

- [BAJ 08]** D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaître, and J. Bloch, *Polariton Laser Using Single Micropillar GaAs–GaAlAs Semiconductor Cavities*, Phys. Rev. Lett. 100, 047401 (2008); DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.047401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.047401)
- [BAJ 08]** D. Bajoni, E. Semenova, A. Lemaître, S. Bouchoule, E. Wertz, P. Senellart, and J. Bloch, *Polariton light-emitting diode in a GaAs-based microcavity*, Phys. Rev. B 77, 113303(R) (2008); DOI: [10.1103/PhysRevB.77.113303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.113303)
- [BAT 13]** P. Bhattacharya, Bo Xiao, A. Das, S. Bhowmick, and J. Heo, *Solid State Electrically Injected Exciton-Polariton Laser*, Phys. Rev. Lett. 110, 206403 (2013); DOI: [PhysRevLett.110.206403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.206403)
- [BAT 14]** P. Bhattacharya, T. Frost, S. Deshpande, Md Zunaid Baten, A. Hazari, and A. Das, *Room Temperature Electrically Injected Polariton Laser*, Phys. Rev. Lett. 112, 236802 (2014). DOI: [10.1103/PhysRevLett.112.236802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.236802)
- [BAT 15]** Md Zunaid Baten, T. Frost, I. Iorsh, S. Deshpande, A. Kavokin, and P. Bhattacharya, *Small-signal modulation characteristics of a polariton laser*, Scientific Reports 5, 11915 (2015); DOI: [10.1038/srep11915](https://doi.org/10.1038/srep11915)
- [CHRIS 07]** S. Christopoulos, G. Baldassarri Höger von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltn, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities*, Phys. Rev. Lett. 98, 126405 (2007); DOI: [10.1103/PhysRevLett.98.126405](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.126405)
- [DIN 13]** F. Ding, T. Stöferle, L. Mai, A. Knoll, and R. F. Mahrt, *Vertical microcavities with high Q and strong lateral mode confinement*, Phys. Rev. B 87, 161116(R) (2013); doi: [10.1103/PhysRevB.87.161116](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.161116)
- [DEV 16]** B. Deveaud, *Comment on “Room Temperature Electrically Injected Polariton Laser”*, Phys. Rev. Lett. 117, 029701 (2016); DOI: [10.1103/PhysRevLett.117.029701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.029701)
- [ELL 11]** T. Ellenbogen, P. Steinvurzel, and K. B. Crozier, *Strong coupling between excitons in J-aggregates and waveguide modes in thin polymer films*, Appl. Phys. Lett. 98, 261103 (2011); doi: [10.1063/1.3604014](https://doi.org/10.1063/1.3604014)
- [GUI 18]** T. Guillet, C. Brimont, L. Doyennette, F. Réveret, P. Disseix, F. Médard, J. Leymarie, C. Deparis, S. Rennesson, F. Semond, J. Zuniga-Perez, E. Cambril, S. Bouchoule, *Guided polaritons in a GaN planar waveguide*, submitted to 34th Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS 2018
- [HAL 11]** S. Halm, S. Kalusniak, S. Sadofev, H.-J. Wünsche, and F. Henneberger, *Strong exciton-photon coupling in a monolithic ZnO/(Zn,Mg)O multiple quantum well microcavity*, Appl. Phys. Lett. 99, 181121 (2011); doi: [10.1063/1.3657527](https://doi.org/10.1063/1.3657527)
- [HAN 12]** Z. Han, H.-S. Nguyen, F. Boitier, Y. Wei, J.-S. Lauret, J. Bloch, S. Bouchoule, E. Deleporte, *High-Q planar organic-inorganic Perovskite-based microcavity*, Opt. Lett. 37, 5061 (2012); DOI: [10.1364/OL.37.005061](https://doi.org/10.1364/OL.37.005061)

- [HAN 13]** Z. Han, H.-S. Nguyen, F. Reveret, K. Abdel-Baki, J.-S. Lauret, J. Bloch, S. Bouchoule, E. Deleporte, *Top-Mirror Migration for the Fabrication of High-Q Planar Microcavities Containing Fragile Active Materials*, Appl. Phys. Express 6, 106701 (2013); DOI : [10.7567/APEX.6.106701](https://doi.org/10.7567/APEX.6.106701)
- [JAM 16]** O. Jamadi, F. Réveret, E. Mallet, P. Disseix, F. Médard, M. Mihailovic, D. Solnyshkov, G. Malpuech, J. Leymarie, X. Lafosse, S. Bouchoule, F. Li, M. Leroux, F. Semond, and J. Zuniga-Perez, *Polariton condensation phase diagram in wide-band-gap planar microcavities: GaN versus ZnO*, Phys. Rev. B 93, 115205 (2016); DOI: [10.1103/PhysRevB.93.115205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115205)
- [JAM 18]** O. Jamadi, F. Reveret, P. Disseix, F. Medard, J. Leymarie, A. Moreau, D. Solnyshkov, C. Deparis, M. Leroux, E. Cambрил, S. Bouchoule, J. Zuniga-Perez, G. Malpuech, *Edge-emitting polariton laser and amplifier based on a ZnO waveguide*. [arXiv:1708.00501](https://arxiv.org/abs/1708.00501)
- [KAS 06]** J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. Andre, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang, *Bose–Einstein condensation of exciton polaritons*, Nature 443, 409 (2007); DOI: [10.1038/nature05131](https://doi.org/10.1038/nature05131)
- [KAV 07]** A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy, *Microcavities*, Series in Semiconductor Science and Technology, R.J. Nicholas and H. Kamimura Eds., Oxford Science Publications (2007).
- [KEN 10]** S. Kéna-Cohen, and S. R. Forrest, Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity, Nature Photonics 4, 371 (2010); DOI: [10.1038/nphoton.2010.86](https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.86)
- [LAN 07]** G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule, and X. Lafosse, *UV polaritonic emission from a perovskite-based microcavity*, Appl. Phys. Lett. 93, 081101 (2008); DOI: [10.1063/1.2971206](https://doi.org/10.1063/1.2971206)
- [LEO 15]** J. T. Leonard, E. C. Young, B. P. Yonkee, D. A. Cohen, T. Margalith, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Demonstration of a III-nitride vertical-cavity surface-emitting laser with a III-nitride tunnel junction intracavity contact*, Appl. Phys. Lett. 107, 091105 (2015); doi: [10.1063/1.4929944](https://doi.org/10.1063/1.4929944)
- [LI 13]** Feng Li, L. Orosz, O. Kamoun, S. Bouchoule, C. Brimont, P. Disseix, T. Guillet, X. Lafosse, M. Leroux, J. Leymarie, M. Mexis, M. Mihailovic, G. Patriarche, F. Réveret, D. Solnyshkov, J. Zuniga-Perez, and G. Malpuech, *From Excitonic to Photonic Polariton Condensate in a ZnO-Based Microcavity*, Phys. Rev. Lett. 110, 183001 (2013); doi: [10.1103/PhysRevLett.110.196406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.196406)
- [LI 14]** Feng Li, L. Orosz, O. Kamoun, S. Bouchoule, C. Brimont *et al.*, *Fabrication and characterization of a room-temperature ZnO polariton laser*, Appl. Phys. Lett. 102, 191118 (2013); doi: [10.1063/1.4804986](https://doi.org/10.1063/1.4804986)
- [XinLi 13]** Xin Li, S. Sundaram, G. Le Gac, P. Disseix, S. Bouchoule, G. Patriarche, F. Reveret, J. Leymarie, Y. El Gmili, T. Moudakir, F. Genty, JP. Salvestrini, R. D. Dupuis, PL. Voss, A. Ouagazzaden, *AlGaIn-based MQWs grown on a thick relaxed AlGaIn buffer on AlN templates emitting at 285 nm*, Optical Materials Express 5, 380 (2015); DOI: [10.1364/OME.5.000380](https://doi.org/10.1364/OME.5.000380)
- [LIN 14]** B C Lin, Y A Chang, K J Chen, C H Chiu, Z Y Li, Y P Lan, C C Lin, P T Lee, Y K Kuo, M H Shih, H C Kuo, T C Lu and S C Wang, *Design and fabrication of a InGaIn vertical-cavity surface-emitting laser with a composition-graded electron-blocking layer*, Laser Phys. Lett. 11 (2014) 085002; doi: [10.1088/1612-2011/11/8/085002](https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/8/085002)

- [LU 12]** Tien-Chang Lu, Ying-Yu Lai, Yu-Pin Lan, Si-Wei Huang, Jun-Rong Chen, Yung-Chi Wu, Wen-Feng Hsieh, and Hui Deng, *Room temperature polariton lasing vs. photon lasing in a ZnO-based hybrid microcavity*, Optics Express 20, 5530 (2012); DOI: [10.1364/OE.20.005530](https://doi.org/10.1364/OE.20.005530)
- [MAL 02]** G. Malpuech, Al. Di Carlo, A. Kavokin, J. J. Baumberg, M. Zamfirescu, and P. Lugli, Room-temperature polariton lasers based on GaN microcavities, Appl. Phys. Lett. 81, 412 (2002); doi: [10.1063/1.1494126](https://doi.org/10.1063/1.1494126)
- [MIL 09]** D. A. B. Miller, *Device Requirements for Optical Interconnects to Silicon Chips* (Invited) Proceedings of the IEEE 97, 1166 (2009); doi: [10.1109/JPROC.2009.2014298](https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2014298)
- [NGUYEN 14]** H. S. Nguyen, Z. Han, K. Abdel-Baki, X. Lafosse, A. Amo, J.-S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule and J. Bloch, Quantum confinement of zero-dimensional hybrid organic-inorganic polaritons at room temperature, Appl. Phys. Lett. 104, 081103 (2014); DOI: [10.1063/1.4866606](https://doi.org/10.1063/1.4866606)
- [PAB 14]** D. Pabœuf, P. J. Schlosser, and J. E. Hastie, *Frequency stabilization of an ultraviolet semiconductor disk laser*, Opt. Lett. 38, 1736 (2013); doi: [10.1364/OL.38.001736](https://doi.org/10.1364/OL.38.001736)
- [REV 16]** F. Reveret, L. Bignet, W. Zhigang, X. Lafosse, G. Patriarche, P. Disseix, F. Medard, M. Mihailovic, J. Leymarie, J. Zuniga-Perez, S. Bouchoule, *High reflectance dielectric distributed Bragg reflectors for near ultra-violet planar microcavities: SiO₂/HfO₂ versus SiO₂/SiN_x*, J. Appl. Phys. 120, 093107 (2016); DOI : [10.1063/1.4961658](https://doi.org/10.1063/1.4961658)
- [SCH 13]** C. Schneider, A. Rahimi-Iman, Na Young Kim, J. Fischer, I. G. Savenko, M. Amthor, M. Lerner, A. Wolf, L. Worschech, V. D. Kulakovskii, I. A. Shelykh, M. Kamp, S. Reitzenstein, A. Forchel, Y. Yamamoto and S. Höfling, *An electrically pumped polariton laser*, Nature 497, 348 (2013); doi: [10.1038/nature12036](https://doi.org/10.1038/nature12036)
- [SOL 14]** D. D. Solnyshkov, H. Terças, and G. Malpuech, *Optical amplifier based on guided polaritons in GaN and ZnO*, Appl. Phys. Lett. 105, 231102 (2014); doi: [10.1063/1.4903497](https://doi.org/10.1063/1.4903497)
- [TEL 17]** W. Telford, L. Stickland, M. Koschorreck, *Ultraviolet 320 nm Laser Excitation for Flow Cytometry*, Cytometry 91A, 314 (2017); doi: [10.1002/cyto.a.23066](https://doi.org/10.1002/cyto.a.23066)
- [TIK 03]** A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, and A. A. Tikhonravov, *Effects of interface roughness on the spectral properties of thin films and multilayers*, Appl. Opt. 42, 5140 (2003); DOI: [10.1364/AO.42.005140](https://doi.org/10.1364/AO.42.005140)
- [TSI 08]** S. I. Tsintzos, N. T. Pelekanos, G. Konstantinidis, Z. Hatzopoulos, and P. G. Savvidis, *A GaAs polariton light-emitting diode operating near room temperature*, Nature 453, 372 (2008); doi: [10.1038/nature06979](https://doi.org/10.1038/nature06979)
- [WAL 13]** P. M. Walker, L. Tinkler, M. Durska, D. M. Whittaker, I. J. Luxmoore, B. Royall, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, I. Farrer, and D. A. Ritchie, *Exciton polaritons in semiconductor waveguides*, Appl. Phys. Lett. 102, 012109 (2013); doi: [10.1063/1.4773590](https://doi.org/10.1063/1.4773590)
- [WANG 16]** J. Wang, J. Bai, J. He, and J. Wang, *Development and characterization of a 2.2 W narrow-linewidth 318.6 nm ultraviolet laser*, J. Opt. Soc. Am. B 33, 2020 (2016); doi: [10.1364/JOSAB.33.002020](https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.002020)

[WEI 92] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Phys. Rev. Lett. 69, 3314 (1992); DOI: [10.1103/PhysRevLett.69.3314](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.3314)

[XU 14] D. Xu, W. Xie, W. Liu, Ji. Wang, L. Zhang, Y. Wang, S. Zhang, L. Sun, X. Shen, and Z. Chen, *Polariton lasing in a ZnO microwire above 450 K*, Appl. Phys. Lett. 104, 082101 (2014); doi: [10.1063/1.4866385](https://doi.org/10.1063/1.4866385)

[ZAM 02] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, and M. Kaliteevski, *ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers*, Phys. Rev. B 65, 161205(R) (2002); doi: [10.1103/PhysRevB.65.161205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.161205)

[ZUN 14] J. Zuniga-Perez, E. Mallet, R. Hahe, M. J. Rashid, S. Bouchoule, C. Brimont, P. Disseix, J.-Y. Duboz, G. Gomme, T. Guillet, O. Jamadi, X. Lafosse, M. Leroux, J. Leymarie, F. Li, F. Reveret, F. Semond, *Patterned silicon substrates: A common platform for room temperature GaN and ZnO polariton lasers*, Appl. Phys. Lett. 104, 241113 (2014); DOI: [10.1063/1.4884120](https://doi.org/10.1063/1.4884120)

III. Conclusion Générale

Les études et recherches que j'ai développées à mon arrivée au CNRS ont porté principalement sur les technologies pour sources laser à semiconducteurs III-V. J'ai présenté dans ce mémoire deux thématiques de recherche : les sources laser en microcavité verticale dans le système de matériaux InP pour l'émission à 1.5 μ m, et la gravure par plasma haute densité « ICP » des hétérostructures III-V sur InP.

Les premiers résultats obtenus avec des lasers à microcavité verticale à émission par la surface entièrement réalisés sur substrat InP ont montré que les performances du composant (seuil, rendement, tenue en température) étaient limitées par la mauvaise dissipation thermique hors de la microcavité. J'ai développé une technologie d'intégration hétérogène pour combiner la structure active à base de semiconducteur InP, à un miroir hybride métal-semiconducteur GaAs/AlAs et un substrat de très grande conductivité thermique, ce qui a débouché sur des performances à l'état de l'art à la longueur d'onde de 1.5 μ m, en termes de seuil laser et de puissance optique émise. Ces nouveaux résultats ont permis d'envisager des applications telles que la génération de trains d'impulsions ultra-courtes à des cadences multi-GHz, ou l'émission en régime continu monofréquence accordable, ou bi-fréquence. Aujourd'hui un enjeu pratique important pour l'exploitation des lasers VECSEL est d'améliorer la stabilité de l'émission. Cela passera par une réduction des sources de bruit « techniques » liés à la source de pompage, et à la stabilité mécanique et thermique du montage. Des stratégies d'intégration des éléments intracavité sont à explorer et mettre en œuvre.

En parallèle, je me suis intéressée aux mécanismes physico-chimiques en jeu dans la gravure des matériaux semi-conducteurs III-V, InP et ses composés. Cette étape technologique est cruciale pour réaliser des cavités laser à faibles pertes. J'ai étudié la chimie de la surface exposée au plasma, et mis en œuvre des diagnostics pour corrélérer les résultats de gravure aux paramètres intrinsèques du plasma. Les études engagées ont permis de mieux comprendre les mécanismes de gravure et de passivation des surfaces, avec des retombées significatives sur les procédés utilisés au laboratoire pour graver des nanodispositifs optiques requérant de très faibles pertes optiques. Pour diminuer encore l'impact du procédé de gravure sur les pertes résiduelles dans ces dispositifs, il faudra mieux quantifier la rugosité des surfaces gravées, mais aussi s'intéresser aux possibles défauts optiques et électriques induits par la gravure. Les études menées jusqu'à présent ont principalement concerné la gravure des composés III-V sur InP émettant à 1.5 μ m importante pour la photonique sur Si ou les télécommunications optiques, mais les mêmes problématiques se poseront dans le cadre du développement de nouveaux émetteurs dans l'ultraviolet.

En effet, les travaux sur les sources V(E)CSEL m'ont amenée à m'intéresser aux émetteurs en microcavité verticale à base de matériaux semiconducteurs à grand gap comme GaN ou ZnO. La grande force d'oscillateur des excitons dans ces matériaux permet d'atteindre le régime de couplage fort entre l'exciton et le mode optique d'une microcavité, à la température ambiante. En collaboration avec le CRHEA nous avons réalisé des microcavités verticales incorporant une couche active en GaN ou ZnO massif, et présentant des facteurs de qualité de plusieurs milliers dans le domaine de longueur d'onde $\lambda \approx 350\text{nm} - 380\text{nm}$. Cela a abouti à la démonstration avec le L2C et l'IP d'un « laser à polaritons » à la température ambiante sous pompage optique pulsé. Ce résultat ouvre la voie à des sources optiques cohérentes à très faible seuil, potentiellement intéressantes

pour des applications requérant une baisse drastique de la puissance optique consommée. Dans ce contexte, mon objectif des prochaines années est de développer un « laser à polaritons » fonctionnant en régime continu, commandé électriquement. La problématique de l'injection électrique nous amène aujourd'hui à envisager en parallèle de la géométrie de microcavité verticale, la géométrie de guide d'onde, encore peu étudiée au plan expérimental par la communauté de la « polaritonique ». La réalisation de cavités en onde guidée à fort facteur de qualité dans l'ultra-violet nécessitera notamment de maîtriser la gravure anisotrope et sub-micronique des matériaux semiconducteurs à grand gap.

Enfin les travaux menés sur les microcavités verticales dans l'ultra-violet m'ont conduit à m'intéresser aux émetteurs « conventionnels » à base de matériaux semiconducteurs AlGaIn/AlIn permettant d'atteindre des longueurs d'onde encore plus faibles (i.e. $\lambda < 350$ nm). Ils pourraient avantageusement remplacer les sources encombrantes actuellement utilisées dans de nombreux domaines (spectroscopie, lithographie, instrumentation médicale, purification ou stérilisation locale, technologies quantiques comme le refroidissement d'atomes par laser ..). Le développement de LEDs ou diodes laser dans l'UVB-UVC fait ainsi l'objet d'un intense effort de recherche & développement au plan international depuis les années 2000. Les premières diodes laser AlGaIn/AlIn ont été obtenues en configuration d'émission par la tranche, et pour l'instant l'émission par la surface est limitée à la gamme spectrale $\lambda \geq 400$ nm. De nombreux défis restent à relever au plan de l'élaboration des matériaux et de leur intégration dans des microcavités à faibles pertes. Sur la base des technologies développées pour les microcavités GaN, c'est l'objectif que je souhaite poursuivre en collaboration avec l'UMI-GT Metz.

IV. CV Résumé

Nom : BOUCHOULE Sophie

Position actuelle : CR-CN (CR1)

Nomination au CNRS : 02/01/2001

Titularisation : 02/07/2002

Ingénierie / Section 08

Laboratoire : UMR9001, Centre de Nanosciences et Nanotechnologies (C2N)

V. Responsabilités collectives – Animation

VI. Encadrement doctorants et post-doctorants

*** Travaux Post-Doctoraux (10) :**

*** Thèses (8) :**

VII. Enseignement

VIII. Liste des publications et communications

112 Publications dans des revues internationales à comité de lecture

3 publications invitées

1 chapitre d'ouvrage

2 brevets, 1 dépôt en cours.

> 140 communications dans des conférences internationales à comité de lecture

20 communications invitées dans des conférences internationales ou nationales

7 présentations invitées au cours de séminaires, workshops.

Sont listées ci-après les publications dans des revues internationales à comité de lecture, communications invitées à des conférences internationales, brevets et chapitres d'ouvrage.

VIII.1. PUBLICATIONS (Revue internationale à comité de lecture):

1. S. Bouchoule, N. Stelmakh, J.-M. Lourtioz, M. Cavelier, and C. Kazmierski
"Phase-amplitude coupling factor of single-mode gain-switched InGaAsP laser diodes"
IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 4, pp. 979-982, **1992**.
2. S. Bouchoule, J.-M. Lourtioz, C. Kazmierski, and A. Ougazzaden
"Transform-limited pulses from low chirp DFB lasers with external feedback"
Electron. Lett., vol. 29, pp. 518-520, **1993**.
3. S. Bouchoule, N. Stelmakh, M. Cavelier, and J.-M. Lourtioz
"Highly attenuating selective external cavity for picosecond tunable pulse generation from gain-/Q-switched laser diodes"
IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-29, pp. 1693-1699, **1993**.
4. S. Bouchoule, and J.-M. Lourtioz
"Injection seeding and self-injection seeding of gain-switched Fabry-Perot laser diodes"
Annales des Télécommunications, vol.49, pp. 595-606, **1994**.
5. J.-M. Xie, S. Bouchoule, J.-M. Lourtioz, E. Brun, and D. Lesterlin
"Chirp compensation in mode-locked DFB laser diodes with extended cavity"
IEEE J. Lightwave Technol., vol. 14, pp. 179-187, **1994**.

6. B. Thedrez⁺⁺, J.-M. Lourtioz⁺⁺, S. Bouchoule^{***}, and C. Kazmierski^{***}
"Extended tunability of a self-seeded gain-switched InGaAsP laser using an intracavity absorber"
Electron. Lett., vol. 32, pp. 662-663, **1996**.
7. B. Thedrez⁺⁺, J.-M. Lourtioz⁺⁺, S. Bouchoule^{***}, and C. Kazmierski^{***}
"Chirp tailoring in Q-switched InGaAsP lasers using electroabsorption loss section"
Electron. Lett., vol. 32, pp. 1886-1888, **1996**.
8. D. Mathoorasing, S. Bouchoule, C. Kazmierski, E. Penard, P. Dueme, A. Dravet, P. Nicole, M. Schaller, J. R. Bois, C. Rumehardt, F. Devaux
"Wideband optoelectronic mixer for radio over fibre applications at 28/38/60 GHz"
Electron. Lett., vol. 32, pp. 1900-1902, **1996**.
9. S. Bouchoule, C. Kazmierski, D. Mathoorasing, A. Ougazzaden, and J-Y Marzin
"Barrier strain influence on the high speed properties of compressively strained InGaAsP multi-quantum-well laser structures"
IEEE J. Select. Top. in Quantum Electron., vol. 3, pp. 330-335, **1997**.
10. A. Shen⁺⁺, S. Bouchoule^{***}, P. Crozat⁺⁺, D. Mathoorasing^{***}, J.-M. Lourtioz⁺⁺, and C. Kazmierski^{***}
"Low timing jitter of gain- and Q-switched laser diodes for high bit-rate OTDM applications"
Electron. Lett., vol. 33, pp. 1875-1877, **1997**.
11. D. Mathoorasing, S. Bouchoule, and C. Kazmierski
"Enhanced optical-microwave interaction efficiency for radio applications with an hybrid passive filter-fast MQW DFB laser"
Microw. Opt. Technol. Lett., vol. 14, pp. 139-140, **1997**.
12. B. Mikkelsen^{*}, M. Vaa^{*}, H. N. Poulsen^{*}, S. L. Danielsen^{*}, C. Joergensen^{*}, A. Kloch^{*}, P. B. Hansen^{*}, K. E. Stubkjaer^{*}, K. Wünnstiel^{**}, K. Daub^{**}, E. Lach^{**}, G. Laube^{**}, W. Idler^{**}, M. Schilling^{**}, and S. Bouchoule^{***}
"40 Gb/s all-optical wavelength converter and RZ-to-NRZ format adapter realised by monolithic integrated active Michelson interferometer"
Electron. Lett., vol. 33, pp. 133-134, **1997**.
13. B. Mikkelsen^{*}, K. S. Jepsen, M. Vaa^{*}, H. N. Poulsen^{*}, K. E. Stubkjaer^{*}, R. Hess⁺, M. Dülk⁺, W. Vogt⁺, E. Gamper⁺, E. Gini⁺, P. A. Besse⁺, H. Melchior⁺, S. Bouchoule^{***}, and F. Devaux^{***}
"All-optical wavelength converter scheme for high speed RZ formats"

- Electron. Lett.*, vol. 33, pp. 2137-2139, **1997**.
14. D. Mathoorasing, D. Tanguy, P. Legaud, E. Penard, S. Bouchoule, C. Kazmierski, B. Lemerdy, P. Duème, P. Nicole, M. Schaller, J. R. Bois, and A. Dravet
"High speed optical mixer for distribution of 16 QAM or QPSK data signals over 38 GHz"
Electron. Lett., vol. 33, pp. 695-696, **1997**.
15. G. Debaisieux, G. Hervé-Gruyer, M. Filoche, S. Bouchoule, J. F. Palmier
"Self consistent 1-D solution of multiquantum-well laser equations"
Opt. Quantum Electron., vol. 29, pp. 651, **1997**.
16. F. Alexandre, O. Parillaud, D.C. Nguyen, R. Azoulay, M. Quillec, S. Bouchoule, G. Lemestreallan, M. Juhel, G. LeRoux, and K. Rao
"Low temperature planar regrowth of semi-insulating InP by low pressure hybride vapor phase epitaxy for device application"
J. Crystal. Growth, vol. 187, pp. 347-354, **1998**.
17. A. Shen, S. Bouchoule, C. Cuisin, P. Crozat, and J.-M. Lourtioz
"Reduced timing jitter of two-section 1.55 μ m laser diodes under Gain-/Loss-Switching at Multi-GHz rates",
Photon. Technol. Lett., vol. 10, pp. 1694-1696, **1998**.
18. R. Hess⁺, M. Dülk⁺, W. Vogt⁺, E. Gamper⁺, J. Eckner⁺, E. Gini⁺, P. A. Besse⁺, H. Melchior⁺, K. S. Jepsen^{*}, B. Mikkelsen^{*}, M. Vaa^{*}, H.N. Poulsen, A.T. Clausen, K. E. Stubkjaer^{*}, S. Bouchoule^{***}, and F. Devaux^{***}
"All-optical demultiplexing of 80 to 10Gb/s signals with monolithically integrated high-performance Mach-Zehnder Interferometer"
Photon. Technol. Lett., vol. 10, pp. 165-167, **1998**.
19. R. Hess⁺, M. Dülk⁺, W. Vogt⁺, E. Gamper⁺, J. Eckner⁺, E. Gini⁺, P. A. Besse⁺, H. Melchior⁺, K. S. Jepsen^{*}, B. Mikkelsen^{*}, M. Vaa^{*}, H.N. Poulsen^{*}, A.T. Clausen^{*}, K. E. Stubkjaer^{*}, S. Bouchoule^{***}, and F. Devaux^{***}
" Simultaneous all-optical add and drop multiplexing of 40Gbit/s OTDM signals using monolithically integrated Mach-Zehnder interferometer "
Electron. Lett., vol. 34, pp. 579-580, **1998**.
20. D. Nasset⁺⁺⁺, D.D Marcenac⁺⁺⁺, P.L. Mason⁺⁺⁺, A.E. Kelly⁺⁺⁺, S. Bouchoule^{***}, and E. Lach^{**}

- «Simultaneous wavelength conversion of two 40Gbit/s channels using four-wave mixing in a semiconductor optical amplifier »
Electron. Lett., vol. 34, pp. 107-108, **1998**.
21. H. Sik, Y. Lebellego, P. Win, S. Bouchoule, G. Patriarche, P. Boulet, G. Lemestreallan, A. Ougazzaden
«Planar selective regrowth of high resistivity semi-insulating InP(Fe) by LP-MOVPE for buried lasers using TBP »
J. Crystal. Growth, vol. 195, pp. 479-484, **1998**.
22. A. Ougazzaden, S. Bouchoule, A. Meureuta, B. Sermage, B. Pierre, and P. Boulet,
« Room Temperature Laser Operation of Bulk InGaAsN/GaAs structures grown by AP-MOVPE Using N₂ as Carrier Gas »,
Electron. Lett., vol. 35, pp. 474-475, **1999**.
23. O. Leclerc, P.Brindel, D. Rouvillain, B. Dany, E. Pincemin, E. Desurvire, C. Duchet, A. Shen, F. Blache, E. Grard, A. Cocquelin, M. Goix, S. Bouchoule, and P. Nouchi,
«2x40Gbit/s WDM optically regenerated dispersion managed transmission over 10000km with narrow channel spacing »,
Electron. Lett., vol. 36, pp. 58-59, **2000**.
24. A. Meureuta, S. Bouchoule, F. Alexandre, I. Sagnes, J. Decobert, and A. Ougazzaden,
«Performance comparison of InGaNAs and InGaAs QW laser diodes grown by MOVPE »,
Electron. Lett., vol. 36, pp. 436-437, **2000**.
25. A. Meureuta, S. Bouchoule, I. Sagnes, F. Alexandre, G. LeRoux, J. Decobert, and A. Ougazzaden,
«(InGa)(Nas) Structures Emitting in 1-1.6 μm Wavelength Range »,
J. Optics Materials, vol. 17, pp. 185-188, **2001**.
26. L.H. Li, V. Sallet, G. Patriarche, L. Largeau, S. Bouchoule, K. Mergehm, L. Travers, and J.C. Harmand,
«1.5μm laser on GaAs with GaInNAsSb quinary quantum well »,
Electron. Lett., vol. 39, pp. 519-520, **2003**.
27. L.H. Li, V. Sallet, G. Patriarche, L. Largeau, S. Bouchoule, L. Travers , and J.C. Harmand,
«Investigations on GaInNaSSb quinary alloy for 1.5μm laser emission on GaAs»
Appl. Phys. Lett., vol.38, pp.1298-1300, **2003**
28. Y. Chriqui, G. Saint-Girons, S. Bouchoule, J.-M. Moison, G. Isella, H. von Kaenel, and I. Sagnes,
"Room Temperature laser operation of strained InGaAs/GaAs QW structure monolithically grown by MOVCD on LE-PECVD Ge/Si virtual substrate",

- Electron. Letters*, vol.39, pp.1658-1660, **2003**.
29. N. El Dahdah, J. Decobert, A. Shen, S. Bouchoule, C. Kazmierski, G. Aubin, B.-E. Benkelfat, and A. Ramdane,
"New design of InGaAs/InGaAlAs MQW electro-absorption modulator for ultra-fast all-optical wavelength conversion"
Photon. Technol. Lett., vol.16, pp.2302-2304, **2004**.
30. Y. Chriqui, L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, S. Bouchoule, I. Sagnes, D. Bensahel, Y. Campidelli, O. Kermarrec,
"Direct growth of GaAs-based structures on exactly (001)-oriented Ge/Si virtual substrates : reduction of the structural defect density and observation of electroluminescence at room temperature under CW electrical injection",
J. of Crystal Growth, vol.265, pp.53-59, **2004**.
31. M. El Kurdi, S. Bouchoule, A. Bousseksou, I. Sagnes, A. Plais, M. Strassner, C. Symonds, A. Garnache, and J. Jacquet,
"Room temperature continuous-wave laser operation of an Electrically-Pumped 1.55 μ m VECSEL",
Electron. Lett., vol.40, pp.671-672, **2004**.
32. C. Symonds, I. Sagnes, J.-L. Oudar, S. Bouchoule, A. Garnache, J. Berggren, M. Strassner "Room temperature CW lasing operation of monolithically grown 1.55 μ m vertical external cavity surface emitting laser"
Optics Communications, vol.230, pp.419-423, **2004**.
33. A. Bousseksou, M. El Kurdi, M. D. Salik, I. Sagnes, and S. Bouchoule,
"Wavelength-tunable InP-based EP-VECSEL operating at room-temperature and in CW at 1.55 μ m",
Electron. Lett., vol.40, pp.1490-1491, **2004**.
34. Y. Chriqui, G. Saint-Girons, G. Isella, H. von Kaenel, S. Bouchoule, and I. Sagnes,
"Long wavelength room temperature laser operation of a strained InGaAs/GaAs quantum well structure monolithically grown by metalorganic chemical vapour deposition on a low energy-plasma enhanced chemical vapour deposition graded misoriented Ge/Si virtual substrate", *Optics Materials*, vol. 27, pp. 846-850, **2005**
35. J. Gierak, E. Bourhis, A. Madouri, M. Strassner, I. Sagnes, S. Bouchoule, M.-N. Mérat-Combes, D. Mailly, P. Hawkes, R. Jede, L. Bardotti, B. Prével, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Ferré, J.-P. Jamet, A. Mougin, C. Chappert, V. Mathet,
"Exploration of the ultimate patterning potential of focused ion beams",
J. Microlith. Microfab. Microsyst. Vol.5(1), pp. 011011-1 – 011011-11, **2006**.

36. S. Guilet, S. Bouchoule, C. Jany, C. S. Corr, and P. Chabert,
“Optimization of a Cl₂-H₂ ICP etching process adapted to non-thermalized InP wafers for the realization of deep ridge heterostructures”,
J. Vac. Sci. Technol. B, vol.24(5), pp. 2381 - 2387, **2006**.
DOI : [10.1116/1.2348728](https://doi.org/10.1116/1.2348728)
37. A. Bousseksou, S. Bouchoule, M. El Kurdi, M. Strassner, I. Sagnes, P. Crozat, and J. Jacquet,
“Fabrication and characterization of 1.55 μm single transverse mode large diameter electrically pumped VECSEL”,
Opt. and Quantum Electron., vol. 38(15), pp. 1269-1278, **2006**.
DOI : [10.1007/s11082-007-9060-1](https://doi.org/10.1007/s11082-007-9060-1)
38. S. Bouchoule, S. Boubanga-Tombet, L. Le Gratiet, M. Le Vassor d’Yerville, J. Torres, Y. Chen, and D. Coquillat ,
“Reactive ion etching of high optical quality GaN/sapphire photonic crystal slab using CH₄-H₂ chemistry”,
J. Appl. Phys., vol. 100(4), pp. 043103-1 – 043103-7, **2007**.
DOI : [10.1063/1.2433770](https://doi.org/10.1063/1.2433770)
39. D. Bajoni, A. Miard, A. Lemaître, S. Bouchoule, and J. Bloch,
“Non Resonant Electrical Injection of Excitons in an InGaAs Quantum Well”
Appl. Phys. Lett., vol. **90**, pp. 121114 (3 pages), **2007**.
DOI : [10.1063/1.2715043](https://doi.org/10.1063/1.2715043)
40. G. Moreau, K. Merghem, A. Martinez, S. Bouchoule, A. Ramdane, F. Grillot, R. Piron, O. Deheuse, E. Homeyer, K. Tavernier, S. Loualiche, P. Berdaguer, and F. Pommereau,
“1516 nm room temperature CW operation of quantum dot InAs/InP(311)B singlemode laser”,
Electron. Lett. ,vol.43(10), pp. 571-572, **2007**.
41. J.P. Tourrenc, S. Bouchoule, A. Khadour, J. Decobert, A. Miard, J.C. Harmand, and J.L. Oudar,
“High power single-longitudinal-mode OP-VECSEL at 1.55 μm with hybrid metal-metamorphic Bragg mirror”,
Electron. Lett., vol.43(14), pp. 754-755, **2007**.
DOI: [10.1049/el:20071191](https://doi.org/10.1049/el:20071191)
42. G. Vecchi, F. Raineri, I. Sagnes, A. Yacomotti, P. Monnier, T.J. Karle, G. Beaudoin, K-H. Lee, S. Guilet, L. Le Gratiet, R. Braive, S. Bouchoule, A. Levenson and R. Raj
“Continuous-wave operation of photonic band-edge laser near 1.55 μm on silicon wafer”,
Opt. Express, vol. 15, pp. 7551-7556, **2007**.

- DOI : [10.1364/OE.15.007551](https://doi.org/10.1364/OE.15.007551)
43. G. Moreau, K. Merghem, A. Martinez, S. Bouchoule and A. Ramdane, F. Grillot, R. Piron, O. Dehease, E. Homeyer, K. Tavernier and S. Loualiche, P. Berdagner, and F. Pommerau, “Demonstration of 1.51 μm InAs/InP(311)B Single-Mode QD Laser Operating Under Continuous Wave”, *EIT Optoelectronics*, vol. 1 (Issue 6), pp. 255-258, **2007**.
DOI: [10.1049/iet-opt:20070037](https://doi.org/10.1049/iet-opt:20070037)
44. D. Bajoni¹, S. Bouchoule¹, A. Miard¹, A. Lemaître¹, J. Tignon², and J. Bloch¹, “Electroluminescence of excitons in an InGaAs quantum well”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 41, Issue 5-6, pp. 368-371, **2007**.
DOI: [10.1016/j.spmi.2007.03.012](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.03.012)
[1: LPN-CNRS; 2: LKB, ENS Paris]
45. J.-P. Turrenc¹, S. Bouchoule¹, A. Khadour¹, J.-C. Harmand¹, A. Miard¹, J. Decobert², N. Lagay¹, X. Lafosse¹, I. Sagnes¹, L. Leroy¹, and J.-L. Oudar², “Thermal optimization of 1.55 μm OP-VECSEL with hybrid metal - metamorphic mirror for single-mode high power operation”, *Optical and Quantum Electronics*, vol. 40, pp. 155-165, **2008**.
DOI: [10.1007/s11082-007-9174-5](https://doi.org/10.1007/s11082-007-9174-5)
[1 : LPN-CNRS ; 2 : Alcatel Thales 3-5 Lab]
46. S. Bouchoule¹, G. Patriarche¹, S. Guilet¹, L. Gatilova¹, and L. Largeau¹, and P. Chabert² “Sidewall passivation assisted by a silicon coverplate during $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ and HBr inductively coupled plasma (ICP) etching of InP for photonic devices”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol.26(issue2), pp. 666 - 674, **2008**.
DOI: [10.1116/1.2898455](https://doi.org/10.1116/1.2898455)
[1 : LPN-CNRS ; 2 : LPP Ecole Polytechnique]
47. D. Bajoni, E. Semenova, A. Lemaître, S. Bouchoule, E. Wertz, P. Senellart, and J. Bloch, “Polariton light-emitting diode in a GaAs-based microcavity”, *Phys. Rev. B*, vol. 77, 113303-1, 113303-4 (rapid communication), **2008**.
DOI : [10.1103/PhysRevB.77.113303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.113303)
48. T. Nguyen¹, J.-L. Oudar¹, S. Bouchoule¹, G. Aubin¹, and S. Sauvage², “A passive all-optical semiconductor device for level amplitude stabilization based on fast saturable absorber”, *Appl. Phys. Lett*, vol. 92, pp. 111107-1, 111107-3, **2008**.
DOI: [10.1063/1.2899940](https://doi.org/10.1063/1.2899940)

- [1 : LPN-CNRS ; 2 : IEF]
49. S. Bouchoule¹, S. Azouigui¹, S. Guilet¹, G. Patriarche¹, L. Largeau¹, A. Martinez¹, L. Le Gratiot¹, A. Lemaitre¹, and F. Lelarge²,
“Anisotropic and Smooth Inductively Coupled Plasma Etching of III-V Laser Waveguides Using HBr-O₂ Chemistry”,
J. Electrochem. Soc., vol. 155 (issue 10), pp. H778-H785, **2008**.
DOI : [10.1149/1.2965790](https://doi.org/10.1149/1.2965790)
- [1 : LPN-CNRS ; 2 : Alcatel Thales 3-5 Lab]
50. G. Lantyl¹, J. S. Lauret¹, and E. Deleporte¹, S. Bouchoule², and X. Lafosse²,
“UV polaritonic emission from a perovskite-based microcavity”,
Appl. Phys. Lett., vol. 93, p. 081101 (3 pages), **2008**.
DOI: [10.1063/1.2971206](https://doi.org/10.1063/1.2971206)
- [1 : LPQM ; 2 : LPN-CNRS]
51. A. Martinez, K. Merghem, S. Bouchoule, G. Moreau, and A. Ramdane, J.-G. Provost, and F. Alexandre, F. Grillot, O. Dehaese, R. Piron, and S. Loualiche,
“Dynamic properties of InAs/InP (311)B quantum dot Fabry–Perot lasers emitting at 1.52 μm”,
Appl. Phys. Lett., vol. 93, pp. 02110-1, 02110-3, **2008**.
DOI: [10.1063/1.2957479](https://doi.org/10.1063/1.2957479)
52. D. Bajoni, E. Wertz, P. Senellart, A. Miard, E. Semenova, A. Lemaître, I. Sagnes, S. Bouchoule, J. Bloch,
“Excitonic Polaritons in Semiconductor Micropillars ”,
Acta Physica Polonica, vol. 114, pp. 933-943, **2008**
DOI: przyrbwn.icm.edu.pl/APP/ABSTR/114/a114-5-1.html#
53. D. Bajoni, E. Semenova, A. Lemaître, S. Bouchoule, E. Wertz, P. Senellart, S. Barbay, R. Kuszelewicz, and J. Bloch,
“Optical bistability in a GaAs based polariton diode ”,
Phys. Rev. Lett., vol.101, p. 266402, **2008**.
DOI: [10.1103/PhysRevLett.101.266402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.266402)
54. M. Bardoux¹, A. Bousseksou², G. Tessier¹, S. Bouchoule², D. Fournier¹, A. Salhi³, Y. Rouillard³ and F. Genty³,
“Thermoreflectance imaging of laser diodes and VCSELs along and perpendicular to the emission direction”,
Optics and Lasers in Engineering, vol. 4, pp.473-476, **2009**.
DOI: [10.1016/j.optlaseng.2008.07.011](https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.07.011)
- [1 : ESPCI; 2 : LPN-CNRS ; CEM2 Montpellier]

55. L. Gatilova¹, S. Bouchoule¹, S. Guilet¹, and P. Chabert²,
“Investigation of InP etching mechanisms in a Cl₂/H₂ inductively coupled plasma by optical emission spectroscopy”,
J. Vac. Sci. Technol. A, vol.27, pp. 262-275, **2009**.
DOI: [10.1116/1.3071950](https://doi.org/10.1116/1.3071950)
[1 : LPN-CNRS ; 2 : LPP Ecole Polytechnique]
56. N. Belabas, S. Bouchoule, I. Sagnes, J.- A. Levenson, C. Minot, and J.-M. Moison,
“Confining light flow in weakly coupled waveguide arrays by structuring the coupling constant: towards guided dioptrics”,
Opt. Express, vol. 17, pp. 3148-3156, **2009**.
DOI: [10.1364/OE.17.003148](https://doi.org/10.1364/OE.17.003148)
57. S. Golka¹, M. Arens¹, M. Reetz¹, and T. Kwapien¹, S. Bouchoule² and G. Patriarche²,
“Time-multiplexed, inductively coupled plasma process with separate SiCl₄ and O₂ steps for etching of GaAs with high selectivity”,
J. Vac. Sci. Technol. B, vol 27 (Issue 5), pp. 2270-2279 , **2009**.
DOI : [10.1116/1.3225599](https://doi.org/10.1116/1.3225599)
[1 : Sentech GmbH, Germany; 2 :LPN-CNRS]
58. N. Laurand¹ S. Calvez¹, M. D. Dawson¹, S. Bouchoule², J-C. Harmand², J. Decobert³,
“Tunable Doped-Fibre Vertical-Cavity Surface Emitting Laser”,
Electron. Lett., vol.45, pp. 887-88, **2009**.
DOI: [10.1049/el.2009.9786](https://doi.org/10.1049/el.2009.9786)
[1 : Strathclyde Univ, UK; 2 : LPN-CNRS ; 3 : Alcatel Thales 3-5 lab]
59. S. Faure¹, C. Brimont¹, T. Guillet¹, T. Bretagnon¹, B. Gil¹, F. Médard², D. Lagarde², P. Disseix², J. Leymarie², J. Zúñiga-Pérez³, M. Leroux³, E. Frayssinet³, J.C. Moreno³, F. Semond³, S. Bouchoule⁴,
“Relaxation and emission of Bragg-mode and cavity-mode polaritons in a ZnO microcavity at room temperature”
Appl. Phys. Lett., vol. 95, pp. 121102 (3 pages), **2009**
DOI : [10.1063/1.3232228](https://doi.org/10.1063/1.3232228)
[1: GES ; 2: LASMEA ; 3: CRHEA ; 4: LPN]
60. G. Lanty¹, J.S. Lauret¹, E. Deleporte¹, S. Bouchoule² and X. Lafosse²,
“UV polaritons at room temperature in a microcavity containing perovskites”
Journal of Luminescence, vol. 129, (Issue 12), pp.1985-1988, **2009**.
DOI: [10.1016/j.jlumin.2009.04.048](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.048)
[1: LPQM; 2: LPN]

61. G. Lanty¹, J.S. Lauret¹, E. Deleporte¹, S. Bouchoule² and X. Lafosse²
Strong-coupling regime at room temperature in one-dimensional microcavities containing ultraviolet-emitting perovskites
Superlattices and Microstructures, vol. 47, pp. 10-15, **2010**.
DOI: [10.1016/j.spmi.2009.06.006](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2009.06.006)
[1: LPQM ; 2: LPN]
62. G.A. Curley¹, L. Gatilova¹, S. Guilet¹, and S. Bouchoule¹, G.S. Gogna², N. Sirsse², and S. Karkari², and Jean-Paul Booth³,
“Surface loss rates of H and Cl radicals in an inductively coupled plasma etching tool derived from time-resolved OES and electron density measurements”,
J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 28, pp. 360-372, **2010**.
DOI : [10.1116/1.3330766](https://doi.org/10.1116/1.3330766)
[1:LPN, 2: NCPST Dublin City University Ireland, 3: LPP, CNRS-Ecole Polytechnique]
in Top20 most downloaded JVSTA articles – April 2010
63. O. Chelda-Gourmalaa¹, A. Trassoudaine¹, Y. André¹, S. Bouchoule², E. Gil¹, J. Tourret¹, D. Castelluci¹, R. Cadoret¹,
“Complete HVPE experimental investigations: Cartography of SAG GaN towards quasi-substrates or nanostructures”,
J. Crystal Growth, vol. 312 (Issues 12-13), pp. 1899-1907, **2010**
DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2010.02.020](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.02.020)
[1: LASMEA - CNRS-Univ. Clermont-Ferrand, 2: LPN-CNRS]
64. F. Médard¹, D. Lagarde¹, J. Zúñiga-Pérez², P. Disseix¹, J. Leymarie¹, M. Mihailovic¹, D. D. Solnyshkov¹, G. Malpuech¹, E. Frayssinet², S. Sergent², F. Semond², M. Leroux² and S. Bouchoule³,
“Toward polariton lasing in a zinc oxide microcavity: Design and preliminary results”,
J. Phys.: Conf. Ser., vol. 210, pp. 012026-xx, **2010**
DOI: [10.1088/1742-6596/210/1/012026](https://doi.org/10.1088/1742-6596/210/1/012026)
[1 : LASMEA CNRS- Université Clermont-Ferrand, France, 2 : CRHEA-CNRS, 3 : LPN-CNRS]
65. L. C. Estrada¹, O. E. Martinez¹, M. Brunstein², S. Bouchoule², L. Le-Gratiet², A. Talneau², I. Sagnes², P. Monnier², J. A. Levenson², and A. M. Yacomotti²,
“Small volume excitation and enhancement of dye fluorescence on a 2D photonic crystal surface”,
Opt. Express, vol. 18 (Issue 4), pp. 3693-3699, **2010**
DOI: [10.1364/OE.18.003693](https://doi.org/10.1364/OE.18.003693)
[1: FCEN- Universidad de Buenos Aires -Argentina, 2: LPN-CNRS]
66. A. Khadour¹, S. Bouchoule¹, G. Aubin¹, J.-C. Harmand¹, J. Decobert², and J.-L. Oudar¹,
“Ultrashort pulse generation from 1.56 μm mode-locked VECSEL at room temperature”,

- Opt. Express*, vol. 18, pp. 19902-19913, **2010**
DOI: [10.1364/OE.18.019902](https://doi.org/10.1364/OE.18.019902)
[1: LPN; 2: Alcatel-Thales 3-5 Lab]
67. G. Baili¹, M. Alouini¹, L. Morvan¹, D. Dolfi¹, A. Khadour², S. Bouchoule², and J.-L. Oudar²,
“Timing Jitter Reduction of a Mode-locked VECSEL Using an Optically Triggered SESAM”,
IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 22(issue19), pp. 1434-1436, **2010**.
DOI: [10.1109/LPT.2010.2058796](https://doi.org/10.1109/LPT.2010.2058796)
[1: Thales Research and Technology (TRT), 2: LPN-CNRS]
68. F. Médard¹, D. Lagarde¹, J. Zúñiga-Pérez², P. Disseix¹, M. Mihailovic¹, J. Leymarie¹, E. Frayssinet²,
J. C. Moreno², F. Semond², M. Leroux², and S. Bouchoule³,
“Influence of the excitonic broadening on the strong light-matter coupling in bulk zinc oxide
microcavities”,
J. Appl. Phys., vol. 108, p. 043508, **2010**.
DOI: [10.1063/1.3476553](https://doi.org/10.1063/1.3476553)
[1: LASMEA, 2: CRHEA, 3: LPN]
69. L. Gatilova, S. Bouchoule, G. Patriarche and S. Guilet,
“High-aspect-ratio inductively coupled plasma etching of InP using SiH₄/Cl₂: Avoiding the effect of
electrode coverplate material”,
J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 29 (Letters), p. 020601 (5 pages), **2011**.
DOI: [10.1116/1.3546024](https://doi.org/10.1116/1.3546024)
**Selected for publication in *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* 23 (issue 6),
February 14, 2011.**
70. T. Guillet¹, C. Brimont¹, P. Valvin¹, B. Gil¹, T. Bretagnon¹, F. Médard², M. Mihailovic², J. Zúñiga-
Pérez³, M. Leroux³, F. Semond³, and S. Bouchoule⁴
“Laser emission with excitonic gain in a ZnO planar microcavity”,
Appl. Phys. Lett. **98**, 211105 (**2011**)
DOI: [10.1063/1.3593032](https://doi.org/10.1063/1.3593032)
[1: LCC (ex-GES) ; 2 :LASMEA ; 3 :CRHEA ; 4 : LPN]
71. L. Gatilova, S. Bouchoule, S. Guilet, G. Patriarche,
“Addition of Si-containing gases for anisotropic etching of III-V materials in chlorine-based inductively
coupled plasma”,
Jpn. J. Appl. Phys., vol. 50, p. 08JE02 (5 pages), **2011**
DOI : [10.1143/JJAP.50.08JE02](https://doi.org/10.1143/JJAP.50.08JE02)

72. L. Orosz¹, F. Réveret¹, S. Bouchoule², J. Zúñiga-Pérez³, F. Médard¹, J. Leymarie¹, P. Disseix¹, M. Mihailovic¹, E. Frayssinet³, F. Semond³, M. Leroux³, C. Brimont⁴, T. Guillet⁴,
“Fabrication and Optical Properties of a Fully-Hybrid Epitaxial ZnO-Based Microcavity in the Strong-Coupling Regime”
Appl. Phys. Express, vol. 4, p. 072001(3 pages), **2011**
DOI : [10.1143/APEX.4.072001](https://doi.org/10.1143/APEX.4.072001)
[1: LASMEA; 2 :LPN ; 3 :CRHEA ; 4 : LCC (ex-GES)]
in top-20 most-downloaded articles in APEX – July2011-August 2011.
73. Z. Zhao¹, S. Bouchoule¹, J. Song¹, E. Galopin¹, J.-C. Harmand¹, J. Decobert², G. Aubin¹, and J.-L. Oudar¹,
“Sub-ps pulse generation from a 1.56 μm mode-locked VECSEL”,
Opt. Lett., vol. 36, Issue 22, pp. 4377-4379, **2011**
DOI: [10.1364/OL.36.004377](https://doi.org/10.1364/OL.36.004377)
[1: LPN; 2: Alcatel-Thales 3-5 Lab]
74. T. Guillet¹, M. Mexis¹, J. Levrat², G. Rossbach², C. Brimont¹, T. Bretagnon¹, B. Gill¹, R. Butté², N. Grandjean², L. Orosz³, F. Reveret³, J. Leymarie³, J. Zúñiga-Pérez⁴, M. Leroux⁴, F. Semond⁴, S. Bouchoule⁵,
“Polariton lasing in a hybrid ZnO bulk microcavity”,
Appl. Phys. Lett. **99**, 161104, (2011).
DOI: [10.1063/1.3650268](https://doi.org/10.1063/1.3650268)
[1: LCC; 2: EPFL-Switzerland; 3: LASMEA; 4: CRHEA; 5: LPN-CNRS]
75. L. Yu¹, W. Chen², B. O’Donnell¹, G. Patriarche³, S. Bouchoule³, P.Pareige², R. Rogel⁴, A.-C. Salaun⁴, L. Pichon⁴, and P. Roca i Cabarrocas¹,
“Growth-in-place deployment of in-plane silicon nanowires”,
Appl. Phys. Lett. **99**, 203104 (2011)
DOI: [10.1063/1.3659895](https://doi.org/10.1063/1.3659895)
[1: LPICM; 2: GPM Rouen; 3: LPN-CNRS; 4: IETR]
76. G. Lanty¹, S. Zhang¹, J.-S. Lauret¹, E. Deleportel¹, P. Audebert², S. Bouchoule³, X. Lafosse³, J. Zúñiga-Pérez⁴, F. Semond⁴, D. Lagarde⁵, F. Médard⁵, J. Leymarie⁵,
“Hybrid cavity-polaritons in a ZnO-perovskite microcavity”,
Phys. Rev. B **84**, 195449 (2011).
DOI: [10.1103/PhysRevB.84.195449](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195449)
[1: LPQM-ENS Cachan; 2: LPPSM-ENS Cachan; 3: LPN-CNRS; 4: CRHEA-CNRS; 5: LASMEA]
77. R. Chanson¹, A. Rhallabi¹, M.-C. Fernandez¹, C. Cardinaud¹, S. Bouchoule², L. Gatilova², A. Talneau²,

- “Global model of Cl₂/Ar high-density plasma discharge and 2D Monte Carlo etching model of InP”,
IEEE Transactions on Plasma Science **40** (issue 4), 959 (2012)
DOI: [10.1109/TPS.2012.2183391](https://doi.org/10.1109/TPS.2012.2183391)
[1: IMN - Nantes; 2: LPN-CNRS]
78. Z. Zhao¹, S. Bouchoule¹, L. Ferlazzo¹, A. Sirbu², A. Mereuta², E. Kapon², E. Galopin¹, J.-C. Harmand¹, J. Decobert³, J.-L. Oudar¹,
“A cost-effective thermally-managed 1.55 μm VECSEL with hybrid mirror on copper substrate”,
IEEE J. Quant. Electron. **48**, 643 (2012)
DOI: [10.1109/JQE.2012.2189371](https://doi.org/10.1109/JQE.2012.2189371)
[1: CNRS-LPN; 2: ETHZ-Switzerland ; 3 : Alcatel-Thalès 3-5 Lab]
79. S. Bouchoule¹, L. Vallier², G. Patriarche¹, T. Chevolleau², C. Cardinaud³,
“Effect of Cl₂- and HBr-based inductively coupled plasma etching on InP surface composition analyzed using in-situ X-ray photoelectron spectroscopy”,
J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 031301 (2012)
DOI: [10.1116/1.3692751](https://doi.org/10.1116/1.3692751)
[1: LPN-CNRS; 2: LTM-CNRS ; 3 :IMN-Nantes]
80. L. Orosz¹, F. Reveret¹, F. Médard¹, P. Disseix¹, J. Leymarie¹, M. Mihailovic¹, D. D. Solnyshkov¹, G. Malpuech¹, J. Zúñiga-Pérez², F. Semond², M. Leroux², S. Bouchoule³, X. Lafosse³, M. Mexis⁴, C. Brimont⁴, T. Guillet⁴,
“LO-phonon-assisted polariton lasing in a ZnO-based microcavity”,
Phys. Rev. B **85**, 121201 (2012). (*Rapid Com.*)
DOI: [10.1103/PhysRevB.85.121201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.121201)
[1: LASMEA; 2: CRHEA ; 3: LPN-CNRS; 4: LCC-Montpellier]
81. F. Gourdon¹, M. Chakaroun¹, N. Fabre¹, J. Solard¹, E. Cambri², A.-M. Yacomotti², S. Bouchoule²,
A. Fischer¹ and A. Boudrioua¹,
“Optically pumped lasing from organic two-dimensional planar photonic crystal microcavity”,
Appl. Phys. Lett. **100** (issue 22), 213304 (2012).
DOI: [10.1063/1.4720178](https://doi.org/10.1063/1.4720178)
[1: LPL, Univ. Paris 13; 2: LPN-CNRS]
82. J. Song^{1,2,3} L. Wang¹, L. Jin¹, X. Xia¹, Q. Kou², S. Bouchoule³, and J.-J. He¹,
“Intensity interrogated sensor based on cascaded Fabry-Perot laser and micro-ring resonator”,
IEEE J. Lightwave Technol. **30**, 2901 (2012).
DOI: [10.1109/JLT.2012.2209401](https://doi.org/10.1109/JLT.2012.2209401)
[1: State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Centre for Integrated Optoelectronics, Dept Opt. Eng., Zhejiang University, Hangzhou, 2: LPN-CNRS, 3: ISMMO Orsay]

83. Z. Han^{1,2}, H.-S. Nguyen², F. Boitier¹, Y. Wei¹, J.-S. Lauret¹, J. Bloch², S. Bouchoule², E. Deleporte¹,
“High-Q planar organic-inorganic Perovskite-based microcavity”,
Opt. Lett. **37**, 5061 (2012).
DOI: [10.1364/OL.37.005061](https://doi.org/10.1364/OL.37.005061)
[1: LPQM-ENS Cachan, 2: LPN-CNRS]
84. J. Song^{1,2,4}, S. Bouchoule¹, G. Patriarche¹, E. Galopin¹, A. Giacomotti¹, E. Cambril¹, Q. Kou², D. Troadec³, J.-J. He⁴, J.-C. Harmand¹,
“Improvement of the oxidation interface in an AlGaAs/AlxOy waveguide structure by using a GaAs/AlAs superlattice”,
Phys. Status Solidi A-Appl. Mat. **210**, 1171 (2013).
DOI: [10.1002/pssa.201228770](https://doi.org/10.1002/pssa.201228770)
[1: LPN-CNRS, 2: ISMMO-Orsay; 3:IEMN-Lille; 4: Zhejiang University, Hangzhou, China]
85. D. Legrand¹, C. Roquelet¹, G. Lanty¹, Ph. Roussignol², X. Lafosse³, S. Bouchoule³, E. Deleporte¹, C. Voisin², and J. S. Lauret¹,
“Monolithic microcavity with carbon nanotubes as active material”,
Appl. Phys. Lett. **102**, 153102 (2013).
DOI: [10.1063/1.4801984](https://doi.org/10.1063/1.4801984)
[1: LPQM-Ens Cachan, 2:LPA –UPMC ENS Paris; 3: LPN-CNRS]
86. F. Li¹, L. Orosz², O. Kamoun³, S. Bouchoule⁴, C. Brimont³, P. Disseix², T. Guillet³, X. Lafosse⁴, M. Leroux¹, J. Leymarie², M. Mexis³, M. Mihailovic², G. Patriarche⁴, F. Reveret², D. Solnyshkov², J. Zuniga-Perez⁴, G. Malpuech²,
“From excitonic to photonic polariton condensate in a ZnO-based microcavity”,
Phys. Rev. Lett. **110**, 196406 [5 pages] (2013)
DOI : [PhysRevLett.110.196406](https://doi.org/10.1063/1.4804986)
[1: CRHEA-CNRS, 2:LASMEA; 3: LCC; 4: LPN-CNRS]
87. F. Li¹, L. Orosz², O. Kamoun³, S. Bouchoule⁴, C. Brimont³, P. Disseix², T. Guillet³, X. Lafosse⁴, M. Leroux¹, J. Leymarie², G. Malpuech², M. Mexis³, M. Mihailovic², G. Patriarche⁴, F. Reveret², D. Solnyshkov², J. Zuniga-Perez¹,
“Fabrication and characterization of a room-temperature ZnO polariton laser ”,
Appl. Phys. Lett. **102**, 191118 [4 pages] (2013)
DOI : [10.1063/1.4804986](https://doi.org/10.1063/1.4804986)
[1: CRHEA-CNRS, 2:LASMEA; 3: LCC; 4: LPN-CNRS]
88. Z. Han^{1,2}, H.-S. Nguyen¹, F. Reveret³, K. Abdel-Baki², J.-S. Lauret², J. Bloch¹, S. Bouchoule¹, E.

- Deleporte2,
“Top-Mirror Migration for the Fabrication of High-Q Planar Microcavities Containing Fragile Active Materials”,
Appl. Phys. Express 6, 106701 [4 pages] (2013)
DOI : [10.7567/APEX.6.106701](https://doi.org/10.7567/APEX.6.106701)
[1: LPN-CNRS, 2:LPQM; 3: LASMEA]
89. R. Chanson1, S. Bouchoule2, C. Cardinaud1, C. Petit-Etienne3, E. Cambril2, A. Rhallabi1, S. Guilet2, E. Blanquet4,
“Effect of sample temperature upon surface composition of InP etched in Cl2-based inductively coupled plasma: An X-ray photoelectron spectroscopy analysis”,
J. Vac. Sci. Technol. B 32, 011219 [12 pages] (2014).
DOI : [10.1116/1.4862256](https://doi.org/10.1116/1.4862256)
[1: IMN-Nantes, 2: LPN-CNRS, 3: LTM-CNRS, 4: SiMAP]
90. Zhuang ZHAO, S. Bouchoule, J.-C. Harmand, G. Patriarche, G. Aubin, and J.-L. Oudar,
“Recent advances in the development of vertical-cavity based short pulse source at 1.55 μm ”,
[Review Article] *Frontiers of Optoelectronics* 7, 1 [18 pages] (2014)
DOI: [10.1007/s12200-014-0387-5](https://doi.org/10.1007/s12200-014-0387-5)
91. H. S. Nguyen1, Z. Han1,2, K. Abdel-Baki2, X. Lafosse1, A. Amo1, J.-S. Lauret2, E. Deleporte2, S. Bouchoule1 and J. Bloch1
“Quantum confinement of zero-dimensional hybrid organic-inorganic polaritons at room temperature”
Appl. Phys. Lett. 104, 081103 (2014)
DOI: [10.1063/1.4866606](https://doi.org/10.1063/1.4866606)
[1: LPN-CNRS; 2: LPQM ENS Cachan]
92. G. Barbillon1,2, F. Gourdon2, E. Cambril1, N. Fabre2, A. M. Yacomotti1, and S. Bouchoule1
“SiNx/organic photonic crystal microcavity optimization for the fabrication of a thin-film micro-laser”,
Opt. Commun. 325, 15 [8 pages] (2014)
DOI: [10.1016/j.optcom.2014.03.067](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.03.067)
[1: LPN-CNRS; 2: LPL, Univ. Villetaneuse]
93. G. Baili1, L. Morvan1, G. Pillet1, S. Bouchoule2, Z. Zhao2, J.-L. Oudar2, L. Menager1, S. Formont1, F. Van Dijk1, M. Faugeron1, M. Alouini1, F. Bretenaker3, D. Dolfi1
“Ultralow noise and high-power VECSEL for high dynamic range and broadband RF/optical links”,
J. Lightwave Technol. 32, 3489 (2014)
DOI: [10.1109/JLT.2014.2326956](https://doi.org/10.1109/JLT.2014.2326956)
[1: Thalès Rsearch and Technology; 2: LPN]

94. J. Zuniga-Perez¹, E. Mallet², R. Hahe³, M. J. Rashid¹, S. Bouchoule⁴, C. Brimont³, P. Disseix², J.-Y. Duboz¹, G. Gomme¹, T. Guillet³, O. Jamadi¹, X. Lafosse⁴, M. Leroux, J. Leymarie², F. Li¹, F. Reveret², F. Semond³,
“Patterned silicon substrates: A common platform for room temperature GaN and ZnO polariton lasers”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 241113 (2014)
DOI: [10.1063/1.4884120](https://doi.org/10.1063/1.4884120)
[1: CRHEA-CNRS; 2: Institut Pascal; 3: LCC-Montpellier; 4: LPN-CNRS]
95. S. De¹, G. Baili², M. Alouini², J.-C. Harmand³, S. Bouchoule³, F. Bretenaker¹,
“Class-A dual-frequency VECSEL at telecom wavelength”,
Opt. Lett. **39**, 5586 (2014)
DOI: [10.1364/OL.39.005586](https://doi.org/10.1364/OL.39.005586)
[1: LAC Orsay; 2: Thalès Research and Technology; 3: LPN-CNRS]
96. Wanghua Chen¹, Linwei Yu¹, S. Misra¹, Zheng Fan¹, P. Pareige², G. Patriarche³, S. Bouchoule³, and P. Roca i Cabarrocas¹,
“Incorporation and redistribution of impurities into silicon nanowires during metal-particle-assisted growth”,
Nature Com. **5**, 4134 (2014)
DOI: [10.1038/ncomms5134](https://doi.org/10.1038/ncomms5134)
[1: LPICM, Ecole Polytechnique; 2: GPM Univ. Rouen; 3: LPN-CNRS]
97. Xin Li¹, S. Sundaram¹, G. Le Gac², P. Disseix², S. Bouchoule³, G. Patriarche³, F. Reveret², J. Leymarie², Y. El Gmili¹, T. Moudakir¹, F. Genty⁴, JP. Salvestrini¹, R. D. Dupuis¹, PL. Voss¹, A. Ouagazzaden¹,
“AlGaIn-based MQWs grown on a thick relaxed AlGaIn buffer on AlN templates emitting at 285 nm” ,
Optical Materials Express **5**, 380 (2015)
DOI: [10.1364/OME.5.000380](https://doi.org/10.1364/OME.5.000380)
[1: UMI-GeorgiaTech; 2: Institut Pascal ; 3: LPN-CNRS; 4: LMOPS-Supelec]
98. X. Li¹, S. Sundaram¹, Y. El Gmili¹, T. Moudakir¹, F. Genty², S. Bouchoule³, G. Patriarche³, R.D. Dupuis¹, P.L. Voss¹, J.-P. Salvestrini¹, A. Ougazzaden¹,
“BAIn thin layers for deep UV applications”,
Phys. Status Solidi A-Appl. Mat. **212**, 745 (2015)
DOI: [10.1002/pssa.201400199](https://doi.org/10.1002/pssa.201400199)
[1: UMI-GeorgiaTech; 2: LMOPS-Supelec; 3: LPN-CNRS]
99. S. De¹, G. Baili², S. Bouchoule³, M. Alouini², F. Bretenaker¹,
“Intensity- and phase-noise correlations in a dual-frequency vertical-external-cavity surface-emitting laser operating at telecom wavelength”,

- Phys. Rev. A* 91, 20 (2015)
DOI: [10.1103/PhysRevA.91.053828](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.053828)
[1: LAC; 2: Thalès R&T; 3: LPN-CNRS]
100. X Li¹, S. Sundaram¹, Y. El Gmili¹, F. Genty², S. Bouchoule³, G. Patriache³, P. Disseix⁴, F. Reveret⁴, J. Leymarie⁴, J.-P. Salvestrini¹, R. D. Dupuis¹, P. L. Voss¹, A. Ougazzaden¹,
“MOVPE grown periodic AlN/BAIN heterostructure with high boron content”,
J. CRYSTAL GROWTH 414, 119 (2015)
DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2014.09.030](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.09.030)
[1: UMI GeorgiaTech; 2: LMOPS; 3: LPN-CNRS; 4: Institut Pascal]
101. Y. Cohin¹, F. Glas¹, A. Cattoni¹, S. Bouchoule¹, O. Mauguin¹, L. Largeau¹, G. Patriarche¹, E. Sondergard², J.-C. Harmand¹,
“Crystallization of Si templates of controlled shape, size and orientation: Toward micro- and nano-substrates”,
Cryst. Growth Des. 15, 2102 (2015)
DOI: [10.1021/cg5016548](https://doi.org/10.1021/cg5016548)
[1: LPN-CNRS; 2: UMR CNRS/Saint-Gobain]
102. S. Bouchoule¹, R. Chanson², A. Pageau², E. Cambri¹, S. Guilet¹, A. Rhallabi¹, C. Cardinaud²,
“Surface chemistry of InP ridge structures etched in Cl₂-based plasma analyzed with angular XPS”,
J. Vac. Sci. Technol. A 33, 05E124 [11 pages] (2015)
DOI: [10.1116/1.4927541](https://doi.org/10.1116/1.4927541)
[1: LPN-CNRS; 2: IMN-CNRS]
103. R. Hahe¹, C. Brimont¹, P. Valvin¹, T. Guillet¹, F. Li², M. Leroux², J. Zuniga-Perez², X. Lafosse⁴, G. Patriarche⁴, S. Bouchoule⁴
“Interplay between tightly focused excitation and ballistic propagation of polariton condensates in a ZnO microcavity”,
Phys. Rev. B 92, 235308 (2015).
DOI: [10.1103/PhysRevB.92.235308](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.235308)
[1: LCC; 2: CRHEA ; 3: LPN-CNRS]
104. F. Raineri, G. Crosnier, D. Sanchez, A. Bazin, P. Monnier, S. Bouchoule, R. Braive, G. Beaudoin, I. Sagnes, and R. Raj,
“High Q-factor InP Photonic Crystal Nanobeam cavities on Silicon wire waveguides”,
Opt. Lett. 41, 579 (2016).
DOI: [10.1364/OL.41.000579](https://doi.org/10.1364/OL.41.000579)
105. O. Jamadi¹, F. Reveret¹, F. Mallet¹, P. Disseix¹, F. Medard¹, M. Mihailovic¹, D. Solnyshkov¹, G.

- Malpuech¹, J. Leymarie¹, X. Lafosse², S. Bouchoule², F. Li,³ M. Leroux³, F. Semond³, J. Zuniga-Perez³,
“Polariton condensation phase diagram in wide-band-gap planar microcavities: GaN versus ZnO”,
Phys. Rev. B 93, 115205 (2016)
DOI : [10.1103/PhysRevB.93.115205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115205)
[1: Institut Pascal; 2: LPN-CNRS; 3: CRHEA]
106. F. Reveret¹, L. Bignet¹, W. Zhigang¹, X. Lafosse², G. Patriarche², P. Disseix¹, F. Medard¹, M. Mihailovic¹, J. Leymarie¹, J. Zuniga-Perez³, S. Bouchoule²,
“High reflectance dielectric distributed Bragg reflectors for near ultra-violet planar microcavities: SiO₂/HfO₂ versus SiO₂/SiN_x”,
J. Appl. Phys. 120, 093107 (2016)
DOI : [10.1063/1.4961658](https://doi.org/10.1063/1.4961658)
[1: Institut Pascal; 2:CRHEA; 3: LPN-CNRS]
107. L. Chaccour^{1,2}, G. Aubin², K. Meghem², J-L. Oudar², A. Khadour¹, P. Chatelier¹, and S. Bouchoule²,
“Cross-Polarized Dual-Frequency VECSEL at 1.5 μm for Fiber-based Sensing Applications”,
IEEE J. Photonics 8, 6805310 (2016)
DOI: [10.1109/JPHOT.2016.2619058](https://doi.org/10.1109/JPHOT.2016.2619058)
[1: LISIS/IFSTTAR; 2: LPN-CNRS]
108. K. Papatryfonos¹, D.Saladukha², K. Merghem¹, S. Joshi, F. Lelarge⁴, S. Bouchoule¹, D.Kazakis¹, S. Guilet¹, L. Le Gratiet¹, T. J. Ochalski^{2,3}, G. Huyet^{2,3,5}, A. Martinez¹, and A. Ramdane¹,
“Laterally coupled distributed feedback lasers emitting at 2 μm with quantum dash active region and high-duty-cycle etched semiconductor gratings”,
J. Appl. Phys. 121, 053101 (2017)
DOI: [10.1063/1.4975036](https://doi.org/10.1063/1.4975036)
[1: LPN-CNRS; 2: Tyndall National Institute; 3: Cork Institute of Technology; 4: III-V Lab; 5: National University St Petersburg, Russia]
109. S. Pes¹, C. Paranthoen¹, C. Levallois¹, N. Chevalleur¹, C. Hamel¹, K. Audo¹, GOULC’HEN LOAS¹, S. Bouhier¹, C. Gomez², J.-C. Harmand², S. Bouchoule², H. Folliot¹ and M. Alouini¹,
“Class-A Operation of an Optically-Pumped 1.6 μm-emitting Quantum Dash-based Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Laser on InP”,
Opt. Exp. 25, 11760 (2017)
DOI: [10.1364/OE.25.011760](https://doi.org/10.1364/OE.25.011760)
[1: FOTON, Rennes; 2: C2N-CNRS]
110. G.Crosnier^{1,2}, D. Sanchez², S. Bouchoule², P. Monnier², G. Beaudoin², I. Sagnes², R. Raj² and F. Raineri²,

- “Hybrid indium phosphide-on-silicon nanolaser diode”,
Nature Photonics, 11, 7 (2017).
DOI: [10.1038/NPHOTON.2017.56](https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2017.56)
[1: ST-Microelectronics; 2 : C2N-Marcoussis]
111. Z. Fan¹, J.-L. Maurice¹, W. Chen¹, S. Guilet², E. Cambri², X. Lafosse², L. Couraud², K. Merghem², Linwei Yu^{1,3}, S. Bouchoule², and P. Roca i Cabarrocas¹
“On the Mechanism of In Nanoparticle Formation by Exposing ITO Thin Films to Hydrogen Plasmas”,
Langmuir 33, 12114 (2017)
DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b01743](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01743)
[1: LPICM CNRS/Ecole Polytechnique; 2 : C2N-Marcoussis CNRS/UPSUD ; 3 : Nanjing University, China]
112. Hui Liu¹, G. Gredat¹, S. De¹, I. Fsaifes¹, G. Baili², S. Bouchoule³, F. Goldfarb¹, and F. Bretenaker¹,
“Ultra-low noise dual-frequency VECSEL at telecom wavelength using fully correlated pumping”,
Opt. Lett. 43, 1794 (2018)
DOI: [10.1364/OL.43.001794](https://doi.org/10.1364/OL.43.001794)
[1: LAC Orsay; 2 : TRT Palaiseau ; 3 : C2N-Marcoussis]

VIII.2. PUBLICATIONS INVITEES

113. S. Bouchoule *et al.*, H. Melchior *et al.*, E. Lach *et al.*, J.R. Burie *et al.*, J. Hourany, D. Hoffman *et al.*, K.S. Jepsen *et al.*, H. Burkhard *et al.*, D. Nettet *et al.*, and R.V. Penty *et al.*,
“ACTS Project - HIGHWAY : Photonic Technologies for Ultra-High Speed Information Highways - Part I”,
Invited paper, Optical Fiber Technol., vol. 5, pp. 275-300, **1999**.
114. I. Sagnes, M. Strassner, S. Bouchoule, J.-L. Leclercq, P. Regreny, A. Bakouboula, F. Riemenschneider, and P. Meissner,
“InP-based Wavelength Tunable Vertical Cavity Surface Emitting Laser Structures”
Invited Paper in Comptes-Rendus de Physique de l'Académie des Sciences, vol.4, pp. 675-685, **2003**
115. Zhuang ZHAO, S. BOUCHOULE, J.-C. HARMAND, G. PATRIARCHE, G. AUBIN, and J.-L. OUDAR,
“Recent advances in the development of vertical-cavity based short pulse source at 1.55 μm ”,
[Review Article] *Frontiers of Optoelectronics* 7, 1 [18 pages] (**2014**)

VIII.3. CHAPITRES D'OUVRAGES

116. R. Parashkov, A. Bréhier, A. Georgiev, S. Bouchoule, X. Lafosse, J.S. Lauret, C.T. Nguyen, M. Leroux, and E. Deleporte,
'Preparation and characterization of perovskite type semiconducting thin films',
Chapter 12 in *Advanced Materials: Research Trends* (October 2007), 2007 Nova Science Publishers,
Editor: Levan A. Basbanes.

VIII.4. BREVETS

117. Hans Von Kaenel, Isabelle Sagnes, Guillaume Jacques Saint-Girons, Sophie Bouchoule.
"InGaAs/GaAs lasers on silicon produced by LEPECVD and MOCVD",
Patent number: 7588954, Issued September 2009.
118. Jean-Louis Oudar, Sophie Bouchoule,
"Fabrication collective de composants absorbants saturables à accès vertical »,
Déposant : Centre National de la Recherche Scientifique
Brevet en France : depot N° 1450430 du 20.01.2014 – n° brevet WO 2015107186 A1
119. Maia Brunstein¹, Alejandro Giacomotti¹, Sophie Bouchoule¹, Andrea Cattoni¹, Benjamin Damilano², Denis Lefebvre²
"Système d'éclairage pour la microscopie de fluorescence à onde évanescente",
Déclaration d'invention déposée au CNRS (Oct. 2015) – demande depot accepté Janvier 2016 – dépôt en cours.
[1: LPN-CNRS ; 2: CRHEA]

VIII.5. COMMUNICATIONS INVITEES CONFERENCES INTERNATIONALES

1. **S. Bouchoule**, A. Mereuta, S. Slempekès, S. Grosmaire, J.-G. Provost, C. Kazmierski, and A. Ougazzaden,
Invited Oral "igh Speed Laser Structures for direct RZ/NRZ modulaztion at 40Gbit/s bit rate, and beyond ?",
E.C.O.C'99, European Semiconductor Laser Workshop, Paris, September 24-25, 1999.
2. I. Sagnes, Y. Chriqui, G. Saint-Girons, S. Bouchoule, D. Bensahel, O. Kermarrec, G. Isella , H. von Kaenel,

- Invited Oral "InGaAs/GaAs sources monolithically grown by MOVPE on Ge/Si substrates",
2nd conference on Group IV Photonics, Antwerpen, Belgium, September 2005.
3. **S. Bouchoule**, J.-P. Tournenc, A. Khadour, J.-C. Harmand, J. Decobert, J.-L. Oudar
"High-Power RT CW Operation of OP-VECSELs at 1550 nm with Hybrid Metallic-Metamorphic Mirrors",
Invited Oral, paper A-5, *European Semiconductor Laser Workshop, ESLW 2007, Berlin, Germany, September 14-15, 2007.*
4. **S. Bouchoule**, A. Khadour, Z. Zhao, J. Decobert, J.-C. Harmand, J.-L. Oudar,
"VECSEL technology for modelocking at 1.55 μm "
Invited Oral, paper 7919-31, *SPIE Photonics West / LASE Conference, San Francisco, CA, USA, 22 - 27 January 2011*
5. **S. Bouchoule**,
« Plasma etching of InP-based materials for future III-V on Si integration »
Invited Oral, *Plasma Etch and Strip in Microelectronics 4th international Workshop, PESM 2011, Mechelen, Belgium, 5-6 May 2011.*
6. T. Guillet¹, S. Faure², C. Brimont², T. Bretagnon², B. Gil², J. Zúñiga-Pérez², E. Frayssinet², F. Semond², M. Leroux², **S. Bouchoule**³, F. Médard⁴, M. Mihailovic⁴, P. Disseix⁴, J. Leymarie⁴,
« Non-linear emission properties of ZnO microcavities »,
Invited Oral, 11th International Conf. Physics of Light-matter coupling in nanostructures **PLMCN'11**, Berlin, Germany, 4-8 April 2011
[1: GES; 2: CRHEA; 3: LPN; 4: LASMEA]
7. J.-L. Oudar¹, **S. Bouchoule**¹, Z. Zhao¹, E. Galopin¹, J.-C. Harmand¹, A. Cabasse², G. Martel²,
"Saturable absorber mirrors for efficient short pulse generation at 1.55 μm wavelength"
INVITED Oral - *International Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM) - Optoelectronics Devices and Integration conference (OEDI), POEM2011, Wuhan, China, November 2-5, 2011*
[1: LPN-CNRS; 2: CORIA-Rouen]
8. **S. Bouchoule**¹, Z. Zhao¹, E. Galopin¹, J.-C. Harmand¹, J. Song¹, J. Decobert², J.-L. Oudar¹,
"Picosecond to sub-picosecond pulse generation from mode-locked 1.55- μm VECSELs"
INVITED Oral, Paper 8242-2, Session "Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers (VECSELs) II" *SPIE, Photonics West / LASE Conference, San Francisco, CA, USA, 21-26 January 2012*
1: LPN-CNRS; 2: Alcatel 3-5 Lab.
Proc. SPIE 8242, 824203 (2012) / DOI: [10.1117/12.905977](https://doi.org/10.1117/12.905977)

9. D. Coquillat¹, J. Torres², M. Le Vassor d'Yerville¹, D. Cassagne¹, F. Teppel¹, N. Dyakonova¹, W. Knap¹, R. De La Rue³, S. Bouchoule⁴, E. Margeat⁵, C. Royer⁵,
“Second Harmonic Generation in GaN-based photonic crystals for single molecule investigations”
INVITED Oral, Paper 8262-62, Session "Optoelectronic Materials and Devices VII" *SPIE, Photonics West / OPTO Conference, San Francisco, CA, USA, 21-26 January 2012*
1: LCC; 2: IES-Montpellier; 3: Univ. Glasgow; 4:LPN-CNRS ; 5 :CBS UMR 5048
Proceedings of SPIE Vol. 8262, 82621R (2012). / DOI: [10.1117/12.905593](https://doi.org/10.1117/12.905593)
10. T. Guillet¹, S. Faure¹, M. Mexis¹, C. Brimont¹, T. Bretagnon¹, B. Gil¹, J. Zúñiga-Pérez², F. Semond², M. Leroux², S. Bouchoule³, F. Médard⁴, M. Mihailovic⁴, P. Disseix⁴, J. Leymarie⁴,
“From an exciton laser to a polariton laser in a ZnO microcavity”,
INVITED Oral, Paper 8255-49, Session "Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XX" *SPIE, Photonics West / OPTO Conference, San Francisco, CA, USA, 21-26 January 2012*
1: LCC; 2: CRHEA; 3: LPN-CNRS; 4: LASMEA
11. S. Bouchoule,
“Chlorine-based inductively coupled plasma etching of InP material and related compounds for photonic applications: etching and passivation mechanisms”,
INVITED ORAL, *Technological Plasma Workshop TPW2012, Manchester, United-Kingdom, 5th-6th January 2012.*
12. T. Guillet¹, S. Faure¹, M. Mexis¹, C. Brimont¹, T. Bretagnon¹, B. Gil¹, J. Zúñiga-Pérez², F. Semond², M. Leroux², S. Bouchoule³, F. Médard⁴, M. Mihailovic⁴, P. Disseix⁴, J. Leymarie⁴,
“Polariton laser in ZnO”,
INVITED ORAL - *9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, ISSLED 2012, Berlin, Germany, 22. - 27. July 2012*
[1: LCC; 2: CRHEA; 3: LPN-CNRS; 4: LASMEA]
13. S. Bouchoule,
“Understanding plasma etching mechanisms for III-Vs: ICP etching of InP and related compounds for photonic devices”,
INVITED ORAL - *IOP Conference on Plasma, Surfaces, and Thin Films, London, United-Kingdom, 19th June 2014.*
14. S. Bouchoule,
“Control of the surface chemistry during Inductively-coupled plasma etching of InP and related compounds for the fabrication of photonic devices”
INVITED ORAL, *Conference on Energy, Materials, Nanotechnology – Summer Meeting, EMN Cancun, Cancun, Mexico, June 8-11, 2015.*

15. J. Zuniga-Perez¹, O. Jamadi², F. Reveret², R. Hahe³, F. Li¹, M. Leroux¹, F. Semond¹, J. Leymarie², P. Disseix², F. Medard², M. Mihailovic², T. Guillet³, C. Brimont³, S. Bouchoule⁴, X. Lafosse⁴, D. Solnyshkov² and G. Malpuech²
 “Polariton condensation phase diagram in a ZnO microcavity: What else besides room-temperature?”,
INVITED Oral, *7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics META'16*, Malaga, Spain, 25-28 July 2016
 [1 : CRHEA; 2: Institut Pascal IP ; 3 : LCC ; 4 : LPN-CNRS]
16. R. Hahe¹, H. Gargoubi¹, C. Brimont¹, B. Guizal¹, S. Jaziri², S. Bouchoule³, X. Lafosse³, Feng Li⁴, M. Leroux⁴, F. Semond⁴, J. Zuniga-Perez⁴, T. Guillet¹,
 “Control of the generation and propagation of polariton condensates at 300K in ZnO microcavities”,
INVITED Oral, *7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics META'16*, Malaga, Spain, 25-28 July 2016
 [1 : CRHEA; 2: Univ. Bizerte -Tunisia ; 3 : LPN-CNRS ; 4 : CRHEA]
17. G. Crosnier, D. Sanchez, P. Monnier, I. Sagnes, S. Bouchoule, G. Beaudoin, R. Raj, and F. Raineri,
 “InP-on-SOI electrically injected nanolaser diodes”,
INVITED Oral, Paper 101230L, Session "Novel In-Plane Semiconductor Lasers XVI" *SPIE, Photonics West / OPTO Conference, San Francisco, CA, USA, Jan. 30-Feb. 02, 2017*.

VII.-. COMMUNICATIONS INVITEES CONFERENCES NATIONALES

18. I. Sagnes, D. Bensahel, S. Bouchoule, Y. Campidelli, Y. Chriqui, O. Kermarrec, J-M. Moison, G. Patriarche, G. Saint-Girons,
 "Croissance de boîtes quantiques d'In(Ga)As/GaAs par EPVOM sur pseudo-substrat de Ge/Si (100) pour la réalisation de composants émettant à 1,3 µm",
Journées IV-IV – Grenoble 13-15 Janvier, 2003.
19. S. Bouchoule, et G. Almuneau,
 "VCSELS à 1,55µm en pompage électrique”,
Xème Journées Nationales Microélectronique et Optoélectronique, JNMO'04, La Grande Motte, 8-11 Juin 2004.
20. F. Semond¹, J. Zúñiga-Pérez¹, S. Sergent¹ et M. Leroux¹, F. Médard², D. Lagarde², M. Mihailovic², P. Disseix², et J. Leymarie², S. Faure³, M. Mexis³, C. Brimont³, S. Rennesson³, T. Bretnon³, B. Gil³, et T. Guillet³, D. Néel⁴, S. David⁴, X. Checoury⁴, et Ph. Boucaud⁴, D. Sam-Giao⁵ et B. Gayral⁵, S. Bouchoule⁶
 « Microcavités GaN et ZnO intégrées sur silicium »
 Oral (INVITED), *13^{ème} Journées Nano, Micro et Optoélectronique, JNMO 2010, Les Issambres, France, 28 Septembre – 1^{er} Octobre, 2010*

[1 : CRHEA ; 2 :LASMEA ; 3 :LCC(ex-GES) ; 4 : IEF ; 5 : CEA-DRFMC ; 6 : LPN]

VIII.6. AUTRES COMMUNICATIONS ET SEMINAIRES

21. **S. Bouchoule**, D. Théron,
«L'accueil de projets par le réseau des centrales de technologies RTB »,
XIème Journées Nationales Microélectronique et Optoélectronique, JNMO'05, Aussois, 4-7 Avril 2006.
22. **S. Bouchoule**,
“ Optimization of ICP etch processes for the fabrication of deep ridge heterostructures in InP”,
Sentech GmbH International Seminar on Plasma Process Technology, International Seminar 2007, April 16, Berlin-Adlershof, Germany, 2007.
23. **S. Bouchoule**,
«Les nouvelles diodes lasers pour les télécoms optiques »,
Conférence de presse du CNRS dans le cadre des 50 ans du laser, CNRS-Campus Michel-Ange, Paris, 9 Avril 2010.
24. **S. Bouchoule**,
« Lasers VCSEL dans la filière InP – InP-based VCSELs»
Présentation invitée à l'Atelier Lasers à Semiconducteur, dans le cadre des 50 ans du laser, LAAS-CNRS, Toulouse, 13-14 Janvier 2010
25. **S. Bouchoule**
« ‘COMS-compatible’ plasma etching of InP and compounds for large scale processing of photonics devices »
Présentation orale aux Journées annuelles du réseau RENATECH, CNRS Campus Michel-Ange, 21 mars 2011.
http://www.rtb.cnrs.fr/IMG/pdf/Nanophotonique_-_S_Bouchoule.pdf
26. **S. Bouchoule**,
« Mécanismes de gravure de matériaux III-V en plasma haute densité (ICP) - *Understanding plasma etching mechanisms for III-Vs: a serious problem, but not hopeless (or hopeless, but not serious ?)* ». *Séminaire régulier du LPN, 21 Juin 2011.*
27. **S. Bouchoule**,
« Sources laser a semiconducteur à emission par la surface en cavités verticales : sources proche infra-rouge à 1.55µm pour les applications sur fibre optique, et perspectives pour l'ultra-violet». *Séminaire régulier de l'IEF, 15 janvier 2014.*

