



**HAL**  
open science

# GaAs à orientation périodique pour la réalisation de sources accordables dans l'infrarouge

David Faye

► **To cite this version:**

David Faye. GaAs à orientation périodique pour la réalisation de sources accordables dans l'infrarouge. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21796 . tel-00718766

**HAL Id: tel-00718766**

**<https://theses.hal.science/tel-00718766>**

Submitted on 18 Jul 2012

**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.

N° d'ordre : D. U : 1796  
EDSPIC : 389

**Université Blaise Pascal - Clermont II**

Ecole Doctorale

*Sciences Pour l'Ingénieur de Clermont-Ferrand*

**Thèse**

Présentée par

**David Faye**

pour obtenir le grade de

**Docteur d'Université**

*Spécialité* : Science des Matériaux

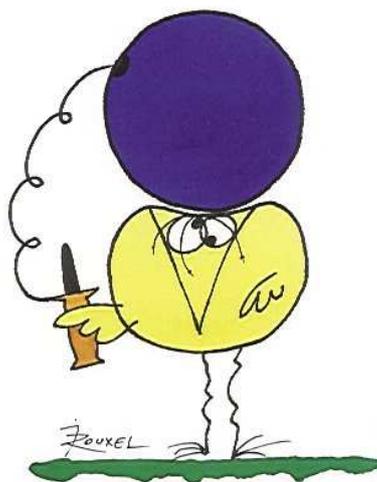
**GaAs à orientation périodique pour la réalisation de sources accordables dans l'infrarouge**

Soutenue publiquement le 30 Novembre 2007 devant le jury :

MM. M. Ilegems  
S. Lourdudoss  
E. Rosencher  
Mme E. Gil  
P. Georges  
B. Gérard  
E. Lallier

Président du Jury  
Rapporteur et examinateur  
Rapporteur et examinateur  
Directrice de thèse  
Examineur  
Examineur  
Examineur

*A ma femme,  
A mes parents.*



EN ESSAYANT CONTINUELLEMENT  
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:  
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A  
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à témoigner toute ma gratitude à Jean-Paul Castera pour m'avoir accueilli dans son département « Optique et Optronique » au sein de Thales Research & Technology (TRT-Fr). En plus d'avoir soutenu mon activité dans les moments difficiles, Jean-Paul est l'un des fervents acteurs de mon embauche au sein de TRT. Je tenais encore à lui apporter toute ma reconnaissance.

Je remercie chaleureusement le professeur Evelyne Gil, responsable de l'équipe hétérostructures du Lasmea pour son accueil dans le laboratoire. J'adresse mes plus vifs remerciements à Evelyne, qui avec disponibilité et patience m'a inculqué le dur métier «d'épitaxieur ». Je la remercie également pour la sincère amitié qu'elle m'a toujours témoignée.

Ce travail ne serait rien sans Eric Lallier à qui je dois beaucoup. Merci Eric pour ton accueil dans ton laboratoire « Sources Lasers », pour ta franchise, ta rigueur que tu m'as inculquée et les nombreuses discussions que nous avons eues pendant toutes ces années. Je tiens également à te remercier pour les efforts titanesques que tu as consacrés pour mon embauche. Je te serai à jamais reconnaissant. Sache qu'une place d'expert t'attend pour tes vieux jours dans ma future société !

Je souhaite également m'incliner devant Bruno Gérard qui restera à jamais un exemple pour moi. Merci d'abord pour ton accueil dans ton laboratoire « Hétérostructures pour Applications Optroniques ». Merci ensuite pour les heures passées à m'enseigner le métier d'épitaxieur. Merci enfin pour ton aide quotidienne, ton optimisme décuplé et ta rigueur. Sache que tous les moments passés en ta présence resteront des souvenirs immuables. Quoiqu'il advienne, tu resteras un maître (« épitaxieur » et « œnologue ») pour moi. Merci.

Je suis également redevable envers toutes les personnes qui ont contribué efficacement à ce travail : merci d'abord à Arnaud Grisard pour son soutien et sa rigueur hors pair ; merci au « polisseur breton », Yves Gourdel pour son travail titanesque et son amitié qui m'est chère. Merci aux personnes de la plate-forme technologique de TRT, le fameux footballeur mauricien Shailendra Bansropun et ses compères Patrick, Maryline et Didier. Merci à Michel Calligaro et Martine Carbonnelle pour leur aide et leur sympathie. Merci enfin à toutes les personnes du laboratoire « Hétérostructures pour Applications Optroniques » (Michel, Olivier et Laurent).

Je tenais également à remercier tous mes collègues du groupe de physique qui se reconnaîtront pour leur soutien et leur gentillesse.

Je voudrais, avant de conclure, remercier une personne pour qui j'ai beaucoup d'estime (je pense que Jean-Paul Pocholle se reconnaîtra).

Je m'excuse envers ceux que j'aurais oubliés et qui m'ont aidé dans ce travail, qu'ils sachent que je les associe à ces remerciements.

Je tenais enfin à exprimer toute ma gratitude à ma femme pour avoir supporté les insomnies et les week-ends consacrés à la rédaction. Je te dois beaucoup.

Merci enfin à mes parents pour m'avoir inculqué rigueur, pugnacité et courage.

# Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Remerciement.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>Introduction générale .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>I. Le GaAs comme matériau non-linéaire.....</b>  | <b>13</b> |
| I.1 Rappels d'optique non-linéaire .....  | 13        |
| I.1.1 La polarisation non-linéaire .....  | 13        |
| I.1.1.1 Les effets non-linéaires .....  | 14        |
| I.1.1.2 Le tenseur de susceptibilité.....   | 15        |
| I.1.2 Les rendements de conversion .....  | 16        |
| I.1.3 L'Oscillateur Paramétrique Optique .....  | 20        |
| I.1.4 L'accord de phase .....   | 22        |
| I.1.5 Le quasi-accord de phase (QAP) .....  | 24        |
| I.2 Des matériaux non-linéaires pour la génération de fréquences<br>dans les bandes spectrales II et III..... | 27        |
| I.3 Le GaAs comme matériau non-linéaire .....   | 29        |
| I.3.1 La susceptibilité linéaire .....  | 29        |
| I.3.2 Propriétés non-linéaires du GaAs .....  | 31        |
| I.3.2.1 Détermination du coefficient non-linéaire effectif ( $d_{\text{eff}}$ ).....                          | 31        |
| I.3.2.2 Détermination des longueurs de cohérence $L_C$ .....  | 35        |
| I.3.2.3 Limitations du matériau .....   | 36        |
| I.4 Historique du GaAs à Quasi-Accord de Phase (QAP).....   | 38        |
| I.5 Fabrication de GaAs à QAP par croissance épitaxiale .....   | 40        |
| I.6 Oscillateur Paramétrique Optique dans le GaAs à QAP (OPO-GaAs).....                                       | 42        |
| I.6.1 Simulations .....   | 42        |
| I.6.2.1 Détermination du seuil d'oscillation : application à un SROPO-GaAs.....                               | 44        |
| I.6.2.2 Evaluation de rendements de conversion.....   | 47        |
| Conclusion.....   | 51        |
| Références Bibliographiques.....  | 53        |

## II. Fabrication de substrats germes GaAs à inversion périodique .....55

|   |    |
|---|----|
| II.1 L' inversion de signe du coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ du GaAs ..... | 56 |
| II.1.1 Généralités .....  | 56 |
| II.1.2 Les différentes techniques d'inversion .....                               | 57 |
| II.2.1.1 Une technique d'inversion « épitaxiale » .....                           | 58 |
| II.2.1.2 Une technique d'inversion par adhésion moléculaire.....                  | 60 |
| II.1.3 Principe général de l'adhésion moléculaire.....                            | 61 |
| II.2 La fabrication de substrats germes GaAs à QAP de diamètre deux pouces.....   | 63 |
| II.2.1 L'adhésion moléculaire de substrats GaAs .....                             | 64 |
| II.2.1.1 Caractéristiques des substrats .....                                     | 64 |
| II.2.1.2 Description du four de collage.....                                      | 66 |
| II.2.1.3 Résultats d'adhésion .....   | 69 |
| II.2.2 Les phases d'amincissement.....  | 71 |
| II.2.2.1 Les premiers résultats .....   | 71 |
| II.2.2.2 Des structures de contre-substrats à deux couches d'arrêt .....          | 73 |
| II.2.3 Masquage et gravures des substrats germes « multi-périodes ».....          | 76 |
| II.2.3.1 L'étape de photolithographie .....                                       | 77 |
| II.2.3.2 La gravure des réseaux .....   | 78 |
| Conclusion.....   | 82 |
| Références Bibliographiques.....  | 83 |

## III. Réalisation de structures périodiques épaisses GaAs par croissance HVPE.....84

|   |     |
|---|-----|
| Les solutions d'épaississement de substrats germes QAP-GaAs :<br>évaluation des différentes techniques de croissance et état de l'art ..... | 85  |
| III.1 La technique de croissance HVPE .....   | 88  |
| III.1.1 Principe de croissance du matériau GaAs .....   | 88  |
| III.1.2 Une technique de croissance rapide ... ..   | 93  |
| ... à morphologie contrôlée.....  | 94  |
| III.1.3 Etude de l'épitaxie sélective de mésas GaAs sur substrat (001).....   | 95  |
| III.1.3.1 La sélectivité de la croissance HVPE : définition et intérêt dans l'étude.....  | 95  |
| III.1.3.2 Mise en œuvre de l'étude morphologique<br>et fabrication de «substrats sélectifs ».....   | 96  |
| III.1.3.3 Les morphologies de croissance des réseaux GaAs .....   | 98  |
| III.2 La croissance épaisse de substrats germes par HVPE.....   | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| III.2.1 La gestion du conflit morphologique .....                                     | 108 |
| II.2.1.1 Simulations de la croissance épaisse par constructions de Wulff : principe . | 108 |
| III.2.1.2 Les premiers scenarii de croissance épaisse.....                            | 109 |
| III.2.1.3 Un nouveau scénario d'épaississement .....                                  | 117 |
| III.2.2 Croissances épaisses expérimentales .....                                     | 127 |
| Conclusion.....   | 132 |
| Perspectives .....  | 132 |
| Références Bibliographiques.....  | 134 |

## **IV. Caractérisations optiques et réalisation d'un OPO à GaAs .....135**

|  |     |
|--|-----|
| IV.1 Caractérisations des pertes optiques .....                                | 135 |
| IV.1.1 Description des méthodes de caractérisation .....                       | 135 |
| IV.1.2 Résultats et discussion .....   | 138 |
| IV.2 Détermination du seuil de dommage.....                                    | 141 |
| IV.2.1 Montage expérimental.....   | 141 |
| IV.2.2 Résultats et discussion .....   | 142 |
| IV.3 Estimation du coefficient non-linéaire effectif ( $d_{\text{eff}}$ )..... | 147 |
| IV.3.1 Description du montage expérimental .....                               | 147 |
| IV.3.2 Résultats et discussion .....   | 148 |
| IV.4 Réalisation d'un OPO-GaAs impulsif.....                                   | 153 |
| IV.4.1 Description du laser de pompe.....                                      | 154 |
| IV.4.2 Description du montage expérimental de l'OPO .....                      | 158 |
| IV.4.3 Les premiers résultats d'OPO-GaAs .....                                 | 159 |
| Conclusion.....  | 163 |
| Références bibliographiques .....  | 164 |

## **Conclusion générale.....165**

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Publications et conférences ..... | 168 |
| Tables des illustrations .....    | 172 |

## Introduction générale

Les sources cohérentes infrarouges présentent un intérêt majeur pour un certain nombre d'applications civiles et militaires. Notre laboratoire s'intéresse tout particulièrement au domaine des contre-mesures optiques par brouillage à distance de capteurs optroniques. Un grand nombre de ces capteurs fonctionnent dans les bandes infrarouges faiblement absorbées par l'atmosphère (bande II [3  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ] et bande III [8  $\mu\text{m}$ -12  $\mu\text{m}$ ]).

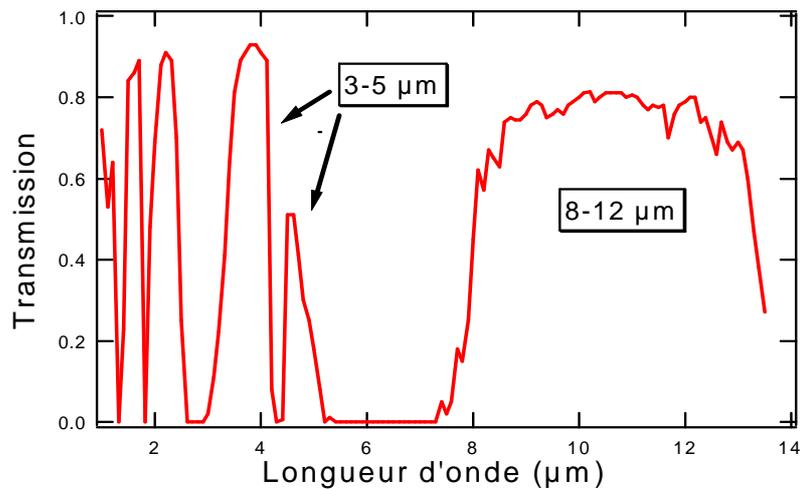


Figure 0-1 : Exemple d'une courbe de transmission de l'atmosphère dans l'infrarouge [1  $\mu\text{m}$ - 14  $\mu\text{m}$ ]

Le principe de la contre-mesure optique appliquée au brouillage d'un autodirecteur infrarouge de missile peut être décrit de la façon suivante :

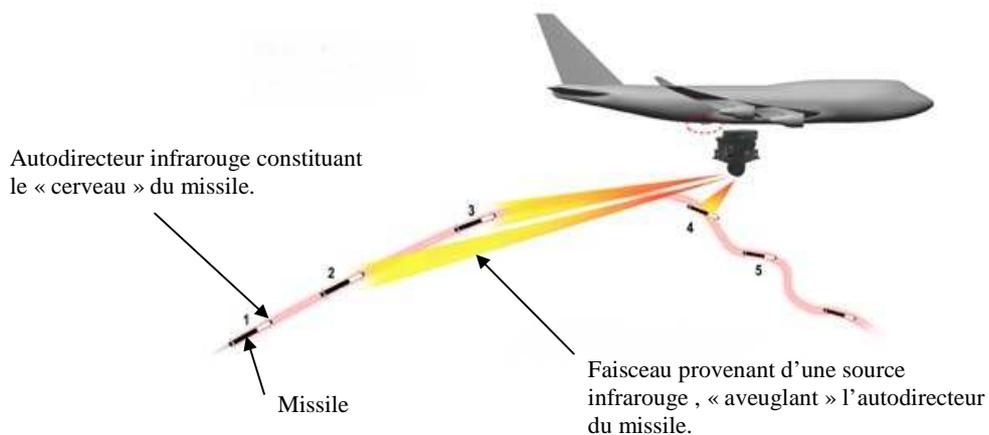


Figure 0-2 : Principe très « conceptualisé » de contre-mesures aéroportées.

Un missile engage une attaque contre un aéronef. Les différentes radiations infrarouges émises par ce dernier (échauffement des moteurs, ...) sont détectées par l'autodirecteur du missile qui le guide. Plusieurs scénarii de protection sont alors envisagés : l'aéronef lance des éléments pyrotechniques (« leurres »), constituant des sources ponctuelles radiatives à large spectre infrarouge. Les autodirecteurs peu sophistiqués considèrent ces points comme des cibles et modifient leur trajectoire pour se diriger vers l'une d'entre elles. L'aéronef n'a plus qu'à changer de cap et s'éloigner de la menace. Le cas est plus compliqué pour les nouvelles générations d'autodirecteurs. Ces derniers possèdent des caméras qui leur permettent de reconnaître des formes. Les éléments pyrotechniques ne constituent alors plus des contre-mesures efficaces. Un autre moyen de protection consiste à aveugler ces caméras : c'est une des solutions de contre-mesures optiques (« DIRCM : Directed InfraRed Counter Measurement »). L'idée est de pointer sur l'autodirecteur une source laser infrarouge. Un « missile ébloui » conserve par défaut sa direction pré-enregistrée avant la phase de contre-mesure. L'aéronef n'a plus qu'à changer de cap et sortir de l'angle de vue de l'autodirecteur. Cette technique d'aveuglement a été toutefois prise en compte par certains constructeurs de missiles. Les autodirecteurs possèdent aujourd'hui des filtres interférentiels, placés en amont de la caméra, qui viennent atténuer l'effet d'aveuglement : c'est la contre-contre-mesure optique. Ces filtres ne fonctionnent toutefois que dans certaines plages de longueurs d'onde. La technique de contre-mesure est alors d'autant plus efficace que la source infrarouge utilisée est susceptible de balayer un large spectre d'émission pour trouver une gamme de longueurs d'onde non rejetée par le filtre. La directivité du laser doit également être la plus précise possible ce qui impose de disposer d'une qualité de faisceau satisfaisante.

On peut comprendre que le cahier des charges précis de ces lasers est relativement confidentiel compte tenu de l'application . Les sources laser que nous cherchons à développer doivent émettre plusieurs raies simultanées dans les gammes spectrales de la bande II et III, avec des puissances de l'ordre du watt. Les contraintes de dimension, de poids, de consommation électrique doivent également être prises en compte pour faire de ces sources des systèmes utilisables dans la pratique.

Malgré leur évolution croissante depuis les années 1960, les sources lasers ne peuvent répondre que partiellement à ce cahier des charges. C'est par exemple le cas :

- Des lasers à gaz de type HF/DF émettant en bande II. Ces lasers sont d'un emploi contraignant en raison à la fois des substances chimiques qu'ils utilisent et de leur très faible couverture spectrale.

- Des lasers à semi-conducteurs IV-VI (sels de plomb tels que PbSnSe ou PbSnTe). Les émissions de ces derniers peuvent dans des conditions bien spécifiques couvrir toute la bande spectrale [5  $\mu\text{m}$  – 12  $\mu\text{m}$ ]. Toutefois, ces lasers délivrent de très faibles puissances et leur mise en oeuvre est très complexe compte tenu de la nécessité de refroidissement (azote ou hélium liquide).
- Les lasers dits « solides » (par opposition aux lasers à gaz ou à liquide) tels que le Tm,Ho:YAG (Thulium, Grenat d'Yttrium et d'Aluminium dopé par de l'Holmium Ho) ou l'Er:YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium dopé par de l'Erbium Er). Les puissances de ces lasers sont aujourd'hui élevées (quelques dizaines de watts moyens). Leur qualité de faisceau est généralement proche de la limite de diffraction. L'accordabilité de ces lasers est très faible.
- Les lasers semi-conducteur à cascade quantique <sup>[1]</sup>. Leur principe se base sur les transitions entre sous-bandes dans les puits quantiques des alliages de semi-conducteurs de type GaAs/AlGaAs ou InGaAs/InAlAs. Ces lasers possèdent un énorme potentiel (compacité, rendement électrique-optique, etc.) et sont en plein développement (notamment à III-V lab) pour les applications de contre-mesures optiques. Ce type de lasers couvre les bandes spectrales II et III mais leur accordabilité et leur qualité de faisceau sont encore trop limitées. Les puissances moyennes avoisinent aujourd'hui quelques centaines de milliwatts et sont obtenues à température ambiante. Ces puissances n'étaient toutefois que de quelques milliwatts lors du démarrage de cette thèse.

Une solution prometteuse étudiée depuis plusieurs années par de nombreux laboratoires est de développer des sources basées sur les propriétés de l'optique non-linéaire. Il s'agit d'utiliser les phénomènes de conversion de fréquence dans des cristaux non-linéaires pompés par des sources laser solides. En particulier, les Oscillateurs Paramétriques Optiques (OPO) ont déjà montré leur efficacité <sup>[2]</sup> en terme de puissance, d'accordabilité, de qualité de faisceau et de flexibilité de régime de fonctionnement (régime impulsionnel ou continu). Le point clef de ces sources est toutefois de disposer des cristaux non-linéaires appropriés. Le semi-conducteur GaAs fait partie de ces cristaux. Ses excellentes propriétés non-linéaires en font un réel candidat pour son intégration dans des OPO infrarouges. Il est en effet transparent dans l'intégralité des bandes II et III, sa capacité de conversion est élevée (il présente une

forte susceptibilité non-linéaire) et son coefficient de conductivité thermique lui permet de supporter de fortes puissances.

A l'inverse de beaucoup d'autres cristaux aujourd'hui utilisés, les processus de conversion dans le GaAs ne peuvent être optimisés qu'en remettant périodiquement en phase les ondes qui interagissent dans le cristal par une inversion locale du signe du coefficient non-linéaire : c'est la technique du quasi-accord de phase (QAP). Notre équipe a proposé et mis au point à au début des années 90 une première technique de fabrication qui conduisit à la validation du concept de GaAs à orientation périodique. Aucune démonstration d'OPO n'a toutefois pu être obtenue à partir de ces structures compte tenu des nombreuses limitations inhérentes à la technologie utilisée.

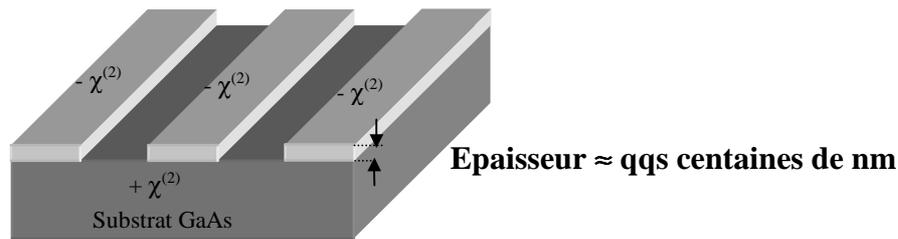
### ***L'objectif de l'étude***

L'objectif de cette thèse est alors de développer et mettre au point un nouveau procédé de fabrication de structures GaAs à QAP présentant les propriétés compatibles à la réalisation d'OPO infrarouges.

Ce procédé se base sur deux grandes étapes technologiques : la première consiste à fabriquer un substrat germe GaAs défini par des modulations du coefficient non-linéaire du matériau (cf. chapitre II). Ce substrat ne constitue toutefois qu'un germe pour une deuxième étape de croissance de GaAs par HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy). Cette technique, caractérisée par une grande vitesse de dépôt, permet de réaliser des structures de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur en conservant la modulation initiale du coefficient non-linéaire.

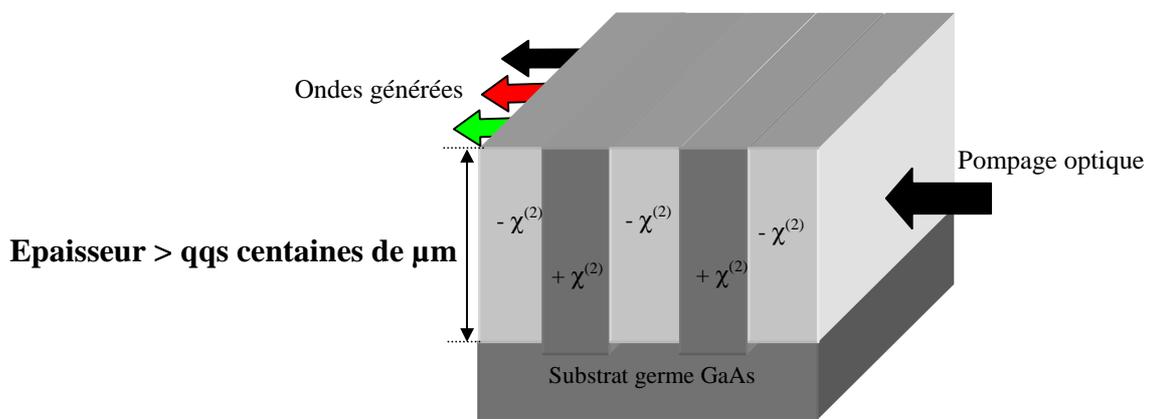
Cette approche a été validée avant le début de cette thèse dans le cadre d'une collaboration entre l'université de Stanford qui a fourni quelques substrats germes et notre laboratoire qui a réalisé la croissance HVPE <sup>[3]</sup>. Cependant, les échantillons présentaient de nombreuses limitations : leur longueur était inférieure au centimètre, leur épaisseur était inférieure à 300  $\mu\text{m}$  et ils présentaient de nombreux défauts induisant de fortes pertes à la propagation. Leur réalisation n'était d'autre part pas reproductible.

Le but de cette thèse est de lever ces différentes limitations notamment en mettant au point une technique de fabrication stabilisée de substrats germes GaAs de grand diamètre et en développant un procédé reproductible de croissance épaisse HVPE pour obtenir des structures d'épaisseur supérieure à 500  $\mu\text{m}$ , plus adaptées au pompage optique de forte puissance et de faibles pertes à la propagation.



*Substrat germe GaAs à modulation périodique du coefficient non-linéaire*

**Croissance GaAs par HVPE**



*Structure épaisse GaAs à Quasi-Accord de Phase*

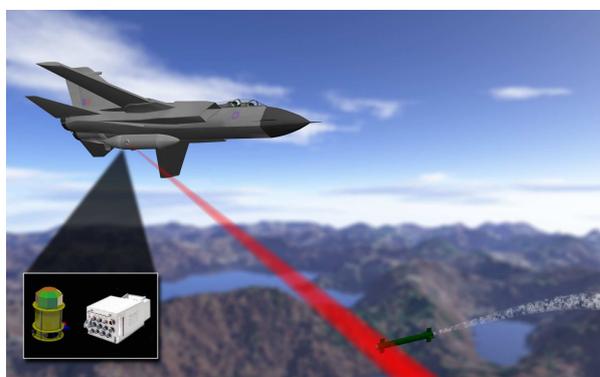
Le **premier chapitre** présente la mise en œuvre du GaAs comme cristal non-linéaire pour la génération de fréquences dans l'infrarouge. Après un rappel de quelques éléments d'optique non-linéaire, le concept de quasi-accord de phase (QAP) et sa réalisation expérimentale dans le GaAs sont décrits. Le chapitre se termine par un dimensionnement des structures GaAs à QAP à développer à partir de simulations d'OPO.

Le **deuxième chapitre** décrit en détail la première étape de fabrication de ces structures. Basée sur la technique d'adhésion moléculaire, la technologie développée permet de réaliser des substrats germes GaAs présentant en surface la modulation périodique souhaitée du coefficient non-linéaire.

Le **troisième chapitre** présente l'étape d'épaississement des substrats germes par HVPE. L'analyse des différents mécanismes régissant cette croissance nous amène à la détermination

de conditions expérimentales appropriées. La réalisation reproductible de structures GaAs à QAP de 500  $\mu\text{m}$  est démontrée.

Les caractérisations optiques de ces structures sont décrites dans le **quatrième chapitre**. Leur qualité optique a permis de réaliser un OPO présentant les meilleurs rendements rapportés à ce jour avec de telles structures et similaires au matériau faisant référence ( $\text{ZnGeP}_2$ ).



<sup>[1]</sup> A. Evans, S.R. Darvish, S. Slivken, J. Nguyen, Y. Bai and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. 91, 071101-1 (2007).

<sup>[2]</sup> W.R. Bosenberg, A. Drobshoff, J.I. Alexander, L.E. Myers, and R.L. Byer, Opt. Lett. 21, 1336 (1996).

<sup>[3]</sup> K. L. Vodopyanov, O. Levi, P. S. Kuo, T. J. Pinguet, J. S. Harris, M. M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, and E. Lallier, Opt. Lett. 29, 1904 (2004).

# I. Le GaAs comme matériau non-linéaire pour l'infrarouge

## *Introduction*

Ce premier chapitre est destiné à présenter le potentiel du semi-conducteur GaAs comme cristal non-linéaire. Nous allons voir, par comparaison avec d'autres cristaux déjà disponibles, que ses propriétés non-linéaires en font effectivement un excellent candidat pour la génération de fréquences dans les bandes spectrales II et III. Les efficacités de conversion au sein de ce matériau ne peuvent être cependant optimisées que par la technique de quasi-accord de phase (QAP). Une méthode de fabrication de structures GaAs à QAP a donc été développée et mise en œuvre au cours de cette étude. Des simulations d'OPO-GaAs nous ont enfin aidés à mieux dimensionner ces structures, notamment en terme de longueur, d'épaisseur et de qualité optique requises.

Commençons d'abord ce chapitre par des considérations générales d'optique non-linéaire.

## *I.1 Rappels d'optique non-linéaire*

### **I.1.1 La polarisation non-linéaire**

Les matériaux utilisés en optique peuvent généralement être considérés comme formés de particules chargées (ions et électrons) liées les unes aux autres. Soumises à un champ électrique variable tel que celui d'une onde optique, ces particules chargées constituent des dipôles électriques qui oscillent et rayonnent à leur tour. Lorsque l'amplitude du champ électrique appliqué est suffisamment faible, la polarisation induite  $\vec{P}^L$  est liée au champ électrique  $\vec{E}$  par la relation :

$$\vec{P}^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique du vide et  $\chi^{(m)}$  représente le tenseur de susceptibilité diélectrique d'ordre  $m$  du matériau.

En utilisant une analogie mécanique, on peut considérer que les électrons oscillent autour d'une position d'équilibre à la fréquence du champ excitateur  $\vec{E}$ . Si le champ  $\vec{E}$  appliqué est suffisamment intense (non négligeable devant le champ interatomique), la « force de rappel » des électrons n'est plus linéaire : la réponse du matériau peut alors être exprimée par un développement en puissances du champ électrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $\vec{P}^L$  est la polarisation linéaire (Eq.1) et  $\vec{P}^{NL}$  la polarisation non-linéaire.

### I.1.1.1 Les effets non-linéaires

Les valeurs des coefficients du tenseur  $\chi^{(m)}$  décroissent rapidement lorsque l'ordre  $m$  augmente. C'est ainsi que seuls des champs électriques excessivement intenses permettent d'accéder à des ordres  $m > 3$ . La plupart des effets non-linéaires « courants » sont dus aux termes en  $\chi^{(2)}$  et en  $\chi^{(3)}$  (le terme  $\chi^{(1)}$  est relié aux effets linéaires tels que l'absorption ou l'indice de réfraction). Le terme  $\chi^{(3)}$  est responsable par exemple de l'effet Kerr optique, des processus de mélange à 4 ondes ou des diffusions Raman et Brillouin : ces effets ne nous intéressent pas pour la suite. Nous nous focalisons sur les effets d'ordre 2.

Supposons que le champ électrique  $\vec{E}$  soit la superposition de deux champs monochromatiques  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$  de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  :

$$E(t) = e_1 \cos(\omega_1 t) + e_2 \cos(\omega_2 t) \quad (\text{Eq.3})$$

où  $e_1$  et  $e_2$  sont les amplitudes des champs  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$ .

La polarisation non-linéaire ( $\vec{P}^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2$ ) rend compte de nombreux effets non-linéaires que l'on peut diviser en deux groupes :

- Si les deux ondes électromagnétiques de fréquences  $\omega_1$  (la « pompe ») et  $\omega_2$  (le « signal ») sont envoyées dans le milieu, il apparaît les phénomènes de somme de fréquences (les énergies des deux photons sont additionnées pour créer un photon d'énergie plus grande) ou de différence de fréquences (le photon émis possède une

énergie égale à la différence des énergies des photons incidents). Chacune des deux ondes peut également interagir avec elle-même pour créer des fréquences harmoniques  $2\omega_1$  et  $2\omega_2$  (phénomène de sommation de fréquences) ou un champ électrique statique de fréquence nulle (l'effet est alors appelé « rectification optique »). Ces différents processus de conversion sont schématisés sur la Figure I-1 (a).

- La deuxième catégorie d'effets non-linéaires d'ordre 2 regroupe les processus où un seul champ pompe est incident sur le milieu. Le photon pompe peut alors se « décomposer en deux » pour donner naissance à deux photons, appelés signal et complémentaire, avec par convention  $\omega_{\text{signal}} > \omega_{\text{complémentaire}}$ . Il apparaît alors le phénomène de génération paramétrique optique (Figure I-1 (b)). Si on place le milieu en question dans une cavité optique pour permettre à l'une des ondes (ou plusieurs) d'osciller en résonance, on réalise un oscillateur paramétrique optique (OPO) (cf. §I.1.3).

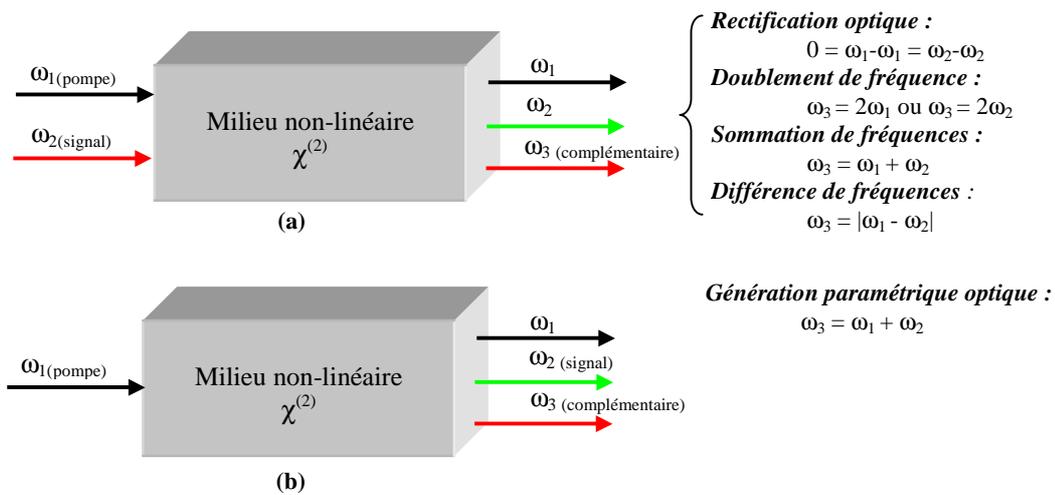


Figure I-1 : Description des processus de conversion de fréquences du second ordre.

### I.2.1.2 Le tenseur de susceptibilité

Il est d'usage <sup>[4]-[6]</sup> de remplacer le tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  par un tenseur appelé tenseur non-linéaire et noté  $d$ . Ces deux tenseurs sont reliés par la relation :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 2 \times d_{ijk}$$

Le tenseur  $d$  comporte 27 éléments, mais il peut dans de nombreux cas être réduit par des considérations d'invariance des champs par permutation des indices <sup>[7]</sup>. De plus, un certain nombre des coefficients de la matrice  $d$  sont nuls ou égaux entre eux : c'est la « condition de

symétrie de Kleinman »<sup>[8]</sup>, justifiée si le tenseur  $\chi$  ne dépend pas de la fréquence, et valable si toutes les fréquences considérées sont loin de la fréquence de résonance électronique du milieu. En fonction du groupe ponctuel de symétrie du cristal considéré, le nombre d'éléments indépendants de la matrice  $d$  peut également être réduit à quelques unités. C'est par exemple le cas du cristal GaAs. Ses nombreuses symétries permettent de réduire son tenseur de susceptibilité d'ordre 2 à trois éléments, tous égaux entre eux (cf. §I.2.2.1).

### I.1.2 Les rendements de conversion

Intéressons-nous à déterminer les différents paramètres influençant les rendements de conversion des processus non-linéaires développés sur la Figure I-1. Les équations de couplage des ondes interagissant dans le milieu non-linéaire doivent pour cela être analysées. Cette étude s'appuie sur les équations de Maxwell. Nous nous limitons ici au cas où les champs électriques résultent d'une somme discrète d'ondes planes. L'ensemble des équations de Maxwell décrivant la propagation des ondes dans un milieu non magnétique où les densités de charge et de courants macroscopiques sont nulles permet d'écrire l'équation de propagation générale dans le milieu non-linéaire :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (Eq.4)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et  $\zeta$  représente les pertes du milieu (plus précisément  $\sigma$  est la conductivité à la fréquence considérée).

Le champ électromagnétique et la polarisation se propageant suivant une direction arbitraire  $x$  peuvent s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{E}(x,t) &= \frac{1}{2} [E(x,\omega) \exp i(kx - \omega t)] + c.c \\ \vec{P}(x,t) &= \frac{1}{2} [P(x,\omega) \exp i(kx - \omega t)] + c.c \end{aligned} \quad (Eq.5)$$

avec  $E(x,\omega)$  et  $P(x,\omega)$  les amplitudes de Fourier complexes, c.c désigne le complexe conjugué et  $k = \frac{n\omega}{c}$  la norme du vecteur d'onde ( $n$  étant l'indice du matériau à la fréquence  $\omega$  d'étude,  $c$  la vitesse de la lumière).

On suppose que les polarisations sont rectilignes, et que les vecteurs d'onde sont colinéaires. Le milieu est supposé homogène et purement quadratique (donc  $\chi^{(3,4,5,\dots)} = 0$ ).

On rappelle également que les ondes considérées sont des ondes planes. En considérant enfin que la phase et l'amplitude de l'onde enveloppe ne varient pas rapidement (« approximation de l'enveloppe lentement variable »), l'équation de propagation *Eq.4* peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial x} \vec{E}(\omega) = -\alpha \vec{E}(\omega) + i \frac{\mu_0 c \omega}{2n} \vec{P}^{NL} \quad (Eq.6)$$

avec  $\alpha = \frac{\mu_0 c \sigma}{2n}$  le coefficient de pertes du champ électrique.

En considérant par exemple le cas de trois ondes interagissant dans le cristal avec des fréquences telles que  $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$  (Figure I-1 (a) : sommation de fréquence), les équations de propagation des trois champs électriques se déduisent de l'équation *Eq.6* (ici sous forme scalaire) :

$$\begin{cases} \frac{\partial E_1}{\partial x} = -\alpha_1 E_1 + i \frac{\omega_1^2}{k_1 c^2} d_{eff} E_3 E_2^* \exp i.\Delta k.x \\ \frac{\partial E_2}{\partial x} = -\alpha_2 E_2 + \frac{\omega_2^2}{k_2 c^2} d_{eff} E_3 E_1^* \exp -i.\Delta k.x \\ \frac{\partial E_3}{\partial x} = -\alpha_3 E_3 + \frac{\omega_3^2}{k_3 c^2} d_{eff} E_1 E_2 \exp -i.\Delta k.x \end{cases} \quad (Eq.7)$$

où  $d_{eff}$  est le coefficient non-linéaire effectif (cf. §I.5) liant les polarisations des différents champs électromagnétiques en jeu. Le terme  $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$ , appelé « désaccord de phase », rend compte du fait que les phases des trois ondes ne se propagent pas à la même vitesse dans le milieu (cf. §I.1.4).

Notons que ce système d'équations n'est obtenu qu'avec de nombreuses simplifications et ne tient pas compte de tous les effets pouvant intervenir dans la réalité (effets de diffraction des ondes dans le milieu, effets de focalisation des faisceaux ou même des effets de double réfraction. L'objectif de ce paragraphe n'est toutefois pas de déterminer avec précision les rendements de conversion des processus non-linéaires mais plutôt de donner aux lecteurs un aperçu des paramètres les plus influençant et sur lesquels devra porter toute notre attention.

Prenons pour cela le cas simple de la génération de seconde harmonique. En écrivant  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  et  $\omega_3 = 2\omega$ , le système *Eq.7* devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial E_\omega}{\partial x} = -\alpha_\omega E_\omega + i \frac{\omega_\omega^2}{k_\omega c^2} d_{eff} E_{2\omega} E_\omega^* \exp i.\Delta k.x \\ \frac{\partial E_{2\omega}}{\partial z} = -\alpha_{2\omega} E_{2\omega} + \frac{\omega_{2\omega}^2}{k_{2\omega} c^2} d_{eff} E_\omega E_\omega^* \exp -i.\Delta k.x \end{cases} \quad (Eq.8)$$

avec  $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$

En considérant d'une part que le milieu non-linéaire est non-absorbant ( $\alpha_{2\omega} = \alpha_\omega = 0$ ) et d'autre part que le rendement de conversion est suffisamment faible pour que l'intensité de la pompe reste constante tout au long de la propagation dans le cristal non-linéaire, l'intégration de la seconde équation du système Eq.8 sur la longueur L du cristal permet d'obtenir l'intensité I de l'onde convertie :

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2 L^2}{n_{2\omega} n_\omega^2 \epsilon_0 c^3} \sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) I_\omega^2 \quad (Eq.9)$$

avec  $n_i$  l'indice optique du matériau à la fréquence  $\omega_i$ ,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, la fonction  $\sin^2(x)$  définie par  $\sin^2(x) = \left(\frac{\sin(x)}{x}\right)^2$  (Figure I-2) et  $I_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n |E_n|^2$  correspondant à l'intensité du champ  $n$ .

Il est alors intéressant de réécrire l'équation en remplaçant l'intensité I des champs par leur puissance P :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2 L^2}{n_{2\omega} n_\omega^2 \epsilon_0 c^3 \pi A_{eff}} \sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) P_\omega \quad (Eq.10)$$

où  $A_{eff}^1$  est une aire effective correspondant à un recouvrement de faisceaux des ondes pompe et signal,  $\omega$  la fréquence de l'onde pompe et  $\eta$  est le rendement du processus de génération de seconde harmonique.

Les paramètres influant sur le rendement de conversion non-linéaire apparaissent immédiatement sur l'Eq.10: ces rendements sont donc d'autant plus importants que le coefficient  $d_{eff}$  du matériau non-linéaire est élevé, que le désaccord de phase  $\Delta k$  est petit (Figure I-2), que le matériau possède une longueur d'interaction L suffisamment grande et que le faisceau d'onde pompe est relativement focalisé ( $A_{eff}$  petit). Les deux dernières

---

<sup>1</sup> Dans le cas de faisceaux gaussiens,  $A_{eff} = \pi \frac{(w_1^2 + w_2^2)}{2}$ , avec  $w_1$  et  $w_2$  les rayons à  $(1/e^2)$  des ondes pompe et signal.

propositions sont à prendre toutefois avec précaution : on rappelle que l'équation Eq.10 est obtenu dans l'hypothèse d'ondes planes, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Nous utilisons dans nos expériences des faisceaux de type gaussien : ces derniers divergent fortement s'ils sont focalisés, ce qui contredit l'hypothèse d'une section constante de pompage. La longueur d'interaction  $L$  sera par conséquent limitée par cette divergence de faisceau.

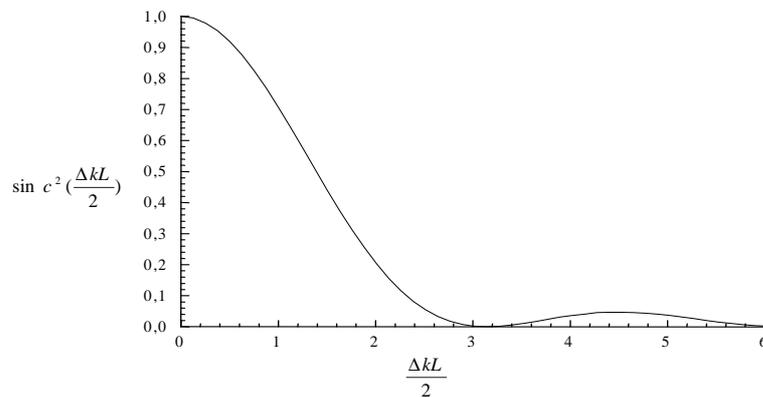


Figure I-2 : Définition de la fonction  $\text{sinc}^2(x)$

L'analyse que nous venons de mener peut également s'étendre aux processus de conversion d'interaction à trois ondes tels que l'amplification paramétrique (l'étude théorique de ce processus est présentée dans de nombreux ouvrages<sup>[4]-[7]-[9]</sup>) ou la génération de somme ou de différence de fréquences.

Quid de la génération paramétrique optique (Figure I-1 (b)) ? On rappelle que ce processus est la base du fonctionnement des Oscillateurs Paramétriques dans la mesure où il « crée » les ondes signal et complémentaire qui oscillent par la suite dans la cavité optique (cf. §I.2.3). Comment ces ondes sont-elles générées ? Il existe en tout point d'un milieu non-linéaire et pour chaque fréquence une certaine énergie correspondant aux fluctuations du champ électrique du vide. Une onde intense pompant le milieu va amplifier ces champs électromagnétiques et créer ainsi un nombre infini de couples (signal + complémentaire) vérifiant la conservation de l'énergie  $\omega_{\text{pompe}} = \omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{complémentaire}}$ . La génération paramétrique optique, que l'on appelle aussi fluorescence paramétrique, peut être ainsi vue comme l'amplification d'un bruit présent dans le cristal. L'efficacité de conversion d'un tel processus est toutefois très faible. Une approche basée sur la mécanique quantique permet de calculer le nombre moyen de photons signal créés. Le résultat obtenu est le suivant<sup>[10]</sup>:

$$\langle n_s(x) \rangle = \langle n_s(0) \rangle \cosh^2(Kx) + (1 + \langle n_c(0) \rangle) \sinh^2(Kx) \quad (\text{Eq.11})$$

avec  $\langle n \rangle$  le nombre moyen de photons (les indices s,c correspondant respectivement aux ondes signal et complémentaire) et K le paramètre de gain défini par :

$$K^2 = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}} I_p(0)}{\epsilon_0 c \lambda_s \lambda_c n_s n_c n_p} \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k x}{2}\right)$$

avec  $n_i$  les indices optiques du milieu non-linéaire aux différentes longueurs d'onde  $\lambda_i$  (pompe, signal et complémentaire) et  $I_p(0)$  l'intensité de l'onde pompe à l'entrée du milieu.

A l'image de l'équation Eq.10, cette dernière relation montre là encore que l'efficacité de conversion du processus dépend de la valeur du coefficient non-linéaire du milieu et du paramètre  $\Delta k$  au travers de la fonction sinus cardinal.

### I.1.3 L'Oscillateur Paramétrique Optique

Nous venons de montrer que le processus de fluorescence paramétrique présente une efficacité de conversion très faible : il est souvent utile d'utiliser un système résonnant où le rayonnement généré est réintroduit dans le cristal pour accroître l'efficacité du couplage non-linéaire : cette configuration constitue un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). Son principe présente plusieurs similitudes avec celui du laser et notamment par l'existence d'un seuil de fonctionnement. Lorsque le signal *ou* le complémentaire résonnent dans la cavité, on parle d'OPO simplement résonnant (Figure I-3 (a)). Un OPO doublement résonnant est obtenu lorsque le signal *et* le complémentaire résonnent (Figure I-3 (b)). Cette dernière architecture permet d'obtenir un seuil d'oscillation plus faible (typiquement d'un facteur 100) au prix d'un contrôle extrêmement précis de la longueur optique de la cavité. En effet, la cavité impose aux ondes qui résonnent d'appartenir à un ensemble discret de modes. Dans une cavité simple de type Fabry – Pérot ces modes sont régulièrement espacés en fréquence alors que ce n'est plus le cas lorsqu'on insère un milieu dispersif tel qu'un matériau non-linéaire. Seuls les couples signal – complémentaire où les deux ondes appartiennent simultanément aux modes de résonance de la cavité pourront osciller et être amplifiés efficacement. Ce problème ne se pose pas dans le cas de l'OPO simplement résonnant mais le seuil d'oscillation est alors plus élevé. C'est pourquoi les OPO doublement résonnants sont utilisés en régime continu avec des densités de puissance faibles tandis que les OPO simplement

résonnants sont largement utilisés en régime impulsionnel où la possibilité d'atteindre des puissances crête élevées donne lieu à une efficacité non-linéaire accrue. Enfin, une dernière technique très utilisée consiste à imposer un double passage à la pompe pour accroître le gain non-linéaire <sup>[11]</sup> (Figure I-3 (c)). En effet, dans le cas de l'OPO simplement résonnant et après réflexion par le miroir de sortie, l'onde qui résonne se propage dans la direction opposée à celle de la pompe. Ce double passage de pompe permet alors d'amplifier l'onde résonnante à son retour et de diminuer le seuil d'oscillation d'un facteur 2 <sup>[61]</sup>.

L'OPO que nous avons démontré expérimentalement au chapitre IV est pompé par une source laser impulsionnelle en régime nanoseconde. Différentes simulations de cet OPO sont proposées au paragraphe I.6.

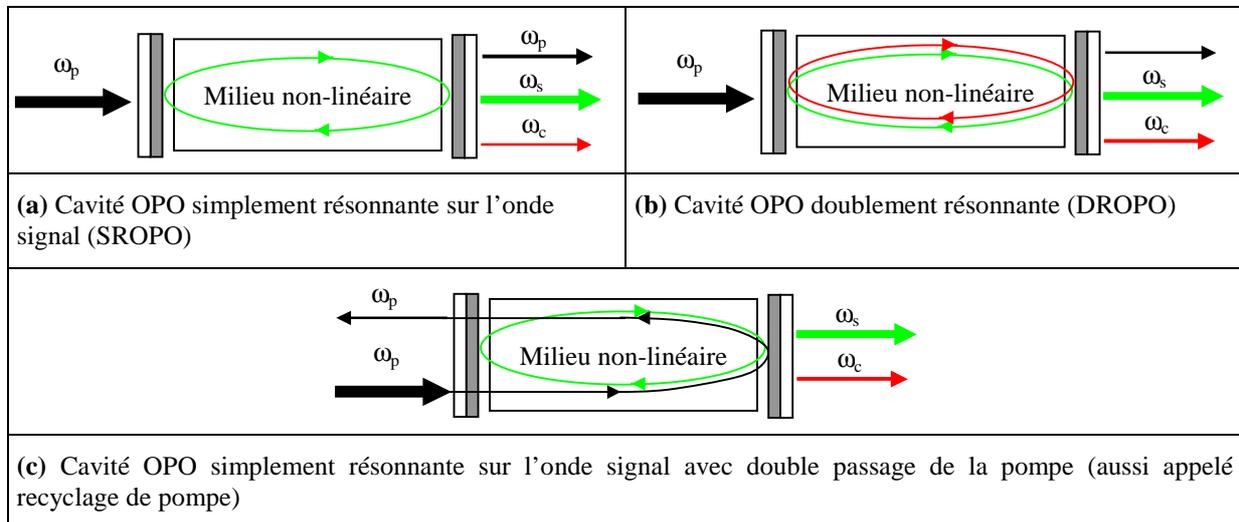


Figure I-3 : Présentation de plusieurs configurations de résonance dans des cavités linéaires d'Oscillateurs Paramétriques Optiques,  $\omega_p$ ,  $\omega_s$ ,  $\omega_c$  correspondant respectivement aux fréquences des ondes pompe, signal et complémentaire.

Nous avons jusqu'alors négligé l'influence du paramètre  $\Delta k$ . Nous allons voir cependant qu'une conversion de fréquence efficace ne peut pas être dissociée de la condition dite d'accord de phase, c'est-à-dire celle où  $\Delta k = 0$ .

### I.1.4 L'accord de phase

Revenons sur l'exemple de la génération de la seconde harmonique et observons le comportement du rendement de conversion en fonction de  $\Delta k$  sur l'équation Eq.6. Prenons le cas où  $\Delta k (= k_{2\omega} - 2k_{\omega})$  est non nul. Les phases des ondes aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$  ne se propagent pas à la même vitesse : l'onde pompe  $E_{\omega}$  a une vitesse de phase  $\frac{c}{n_{\omega}}$ , celle de

l'onde harmonique  $E_{2\omega}$  est égale à  $\frac{c}{n_{2\omega}}$ . Ces deux phases se décalent donc petit à petit au

cours de leur propagation dans le milieu jusqu'à ce que leur écart vaille  $\pi$  au bout d'une distance  $L_c$  que l'on nomme « longueur de cohérence ». Les ondes à  $2\omega$ , créées en différents points du cristal, sont alors en opposition de phase : les interférences sont destructives et le transfert d'énergie de l'onde pompe vers l'onde harmonique s'inverse jusqu'à ce que le déphasage accumulé soit égal à  $2\pi$ . L'intensité de l'onde à  $2\omega$  oscille ainsi tout au long du cristal selon un processus de construction-destruction et avec une période  $2*L_c$  (courbe rouge de la Figure I-4). Ajoutons que le phénomène est aussi valable pour le cas général à trois ondes. Le maximum d'intensité est atteint à une longueur  $L_c = \frac{\pi}{\Delta k} + 2p\pi$ ,  $p$  étant un entier.

Ce désaccord de phase limite donc de façon drastique la longueur du cristal non-linéaire utilisable. La solution optimale pour réaliser une conversion efficace est alors de se placer à l'accord de phase  $\Delta k=0$ .

Un certain nombre de techniques ont été développées pour vérifier cette condition. La plus utilisée est connue sous le nom « d'accord de phase par biréfringence ». Le principe de cette technique est d'utiliser la biréfringence des cristaux (pour peu que cette dernière soit plus grande que la dispersion) pour obtenir  $n_{2\omega} = n_{\omega}$ . La vitesse de propagation dans un cristal biréfringent diffère avec la polarisation du faisceau considéré. On s'arrange alors pour que les ondes à  $\omega$  se propagent « plus lentement que les ondes à  $2\omega$  » en choisissant convenablement les axes de polarisation des deux ondes. La différence d'indice due à la biréfringence compense exactement la dispersion d'indice : l'accord de phase est ainsi vérifié et l'interaction est constructive tout au long du cristal (courbe noire de la Figure I-4). Nous ne développerons pas plus en détail ce type d'accord de phase. Notons toutefois qu'il en existe de plusieurs sortes selon la nature du cristal non-linéaire choisi ou selon le type de polarisations souhaitées et/ou imposées pour les ondes pompe.

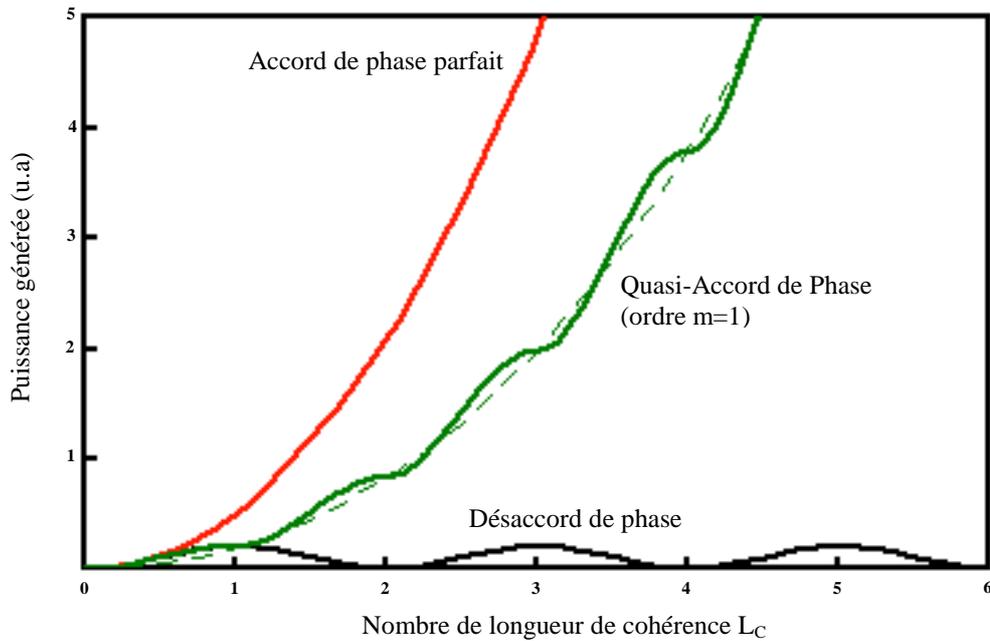


Figure I-4: Evolution de la puissance harmonique en fonction de la longueur d'interaction pour différentes conditions d'accord de phase.

La plupart des cristaux utilisés dans les Oscillateurs Paramétriques Optiques pour l'émission dans l'infrarouge sont biréfringents. Leur forte utilisation est liée à leur simplicité de mise en œuvre. Les cristaux sont également fabriqués, pour la plupart, par des méthodes de croissance garantissant des longueurs (quelques centimètres) et des ouvertures (quelques millimètres) adaptées au pompage par des faisceaux de grande taille. L'accord de phase par biréfringence présente cependant un certain nombre d'inconvénients :

- Selon la biréfringence du matériau, il n'est pas assuré de pouvoir obtenir l'accord de phase pour toutes les interactions dans la bande de transparence du matériau.
- Les directions de propagation de l'onde et de l'énergie ne sont pas forcément identiques <sup>[12]</sup>. Dans le cas où l'indice dépend de la direction de propagation (onde dite de polarisation extraordinaire), elles forment un angle dit de double réfraction (walk off). Les ondes se séparent au cours de la propagation faisant ainsi chuter l'efficacité de couplage non-linéaire. Il existe toutefois des configurations bien spécifiques, très rares, dites « d'accord de phase non-critique », pour lesquelles le phénomène de double réfraction n'existe pas.

- Enfin, l'accord de phase par biréfringence ne permet pas toujours d'utiliser les coefficients non-linéaires diagonaux qui couplent des ondes de même polarisation et qui sont en général les plus importants.

Une méthode alternative permet de s'affranchir de ces limitations, au prix d'une sophistication technologique accrue : la technique de quasi-accord de phase.

### I.1.5 Le quasi-accord de phase (QAP)

L'accord de phase artificiel ou quasi-accord de phase permet de compenser le déphasage accumulé par une perturbation périodique de l'interaction non-linéaire <sup>[13]</sup>. Différentes solutions sont envisageables <sup>[14]-[16]</sup>. Une des perturbations les plus efficaces consiste à inverser périodiquement le signe de la susceptibilité non-linéaire. Puisque la polarisation non-linéaire est proportionnelle au coefficient non-linéaire, si après propagation des ondes sur une longueur de cohérence on inverse le signe de la susceptibilité non-linéaire, on introduit un déphasage de  $\pi$  sur la polarisation non-linéaire ( $-1 = e^{i\pi}$ ). Il est alors possible de compenser le déphasage accumulé sur la première longueur de cohérence et d'obtenir à nouveau une interaction constructive. Si l'on répète périodiquement l'inversion du signe de la susceptibilité non-linéaire, l'accord de phase est obtenu en moyenne sur l'ensemble du cristal, on parle alors de quasi-accord de phase (courbe verte de la Figure I-4). Un matériau à quasi-accord de phase peut donc être défini par la présence d'un « réseau » constitué par une succession de domaines de signes de susceptibilité non-linéaire alterné.

On peut obtenir des interactions globalement constructives en inversant le signe de la susceptibilité non-linéaire tous les multiples impairs de la longueur de cohérence. Si  $m$  est ce multiple impair, on obtient alors un quasi-accord de phase à l'ordre  $m$ . La Figure I-4 présente le rendement de conversion obtenu avec un quasi-accord de phase à l'ordre 1 ( $m=1$ ). Plus généralement, la séquence de coefficients non-linéaires du type  $(+d,-d,+d,-d,\dots)$  n'est pas la seule à être viable même c'est la plus efficace. On peut également envisager des séquence  $(d,0,d,0,d,\dots)$  ou plus généralement  $(d_1,d_2,d_1,d_2,\dots)$ . Les structures à QAP que nous utiliserons tout au long de l'étude seront de type  $(+d,-d,+d,-d,\dots)$  obtenues par retournement d'orientation de cristal (Figure I-5).

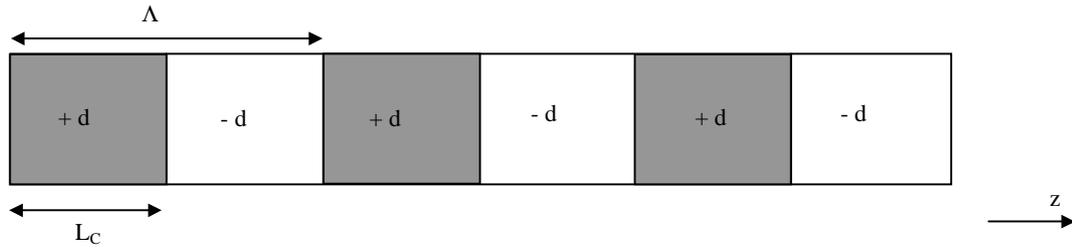


Figure I-5 : Cristal périodiquement retourné ( $m=1$ ) de pas  $\Lambda=2*L_C$ . Le rapport cyclique est de 1/2.

Une modulation périodique du signe d'une grandeur réelle peut être décomposée en série de Fourier comme suit :

$$d(z) = d \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{2}{m\pi} \sin\left(\frac{m\pi}{2}\right) \exp\left(-i.m \frac{2\pi}{\Lambda} z\right) \quad (\text{Eq.12})$$

où  $\Lambda=2*L_C$  est la période de modulation du signe du coefficient non-linéaire.

Seule la composante de Fourier d'ordre  $m$  du réseau qui permet d'obtenir le quasi-accord de phase contribue efficacement à l'interaction non-linéaire. Toutes les autres composantes sont alors négligées. On montre que le quasi-accord de phase de type (+d/-d) peut généralement être traité sur toute la longueur de l'interaction non-linéaire comme un accord de phase parfait où le coefficient non-linéaire est réduit d'un facteur  $2/\pi$  ( $m=1$ ). Le coefficient non-linéaire  $d_{\text{eff}}$  s'écrit:

$$d_{\text{eff}} = \frac{2}{m\pi} d$$

On introduit également une nouvelle formule du désaccord de vecteurs d'onde qui tient compte de la structure périodique du signe du coefficient non-linéaire :

$$\Delta k = k_1 - k_2 - k_3 - mK$$

$$\text{avec } K = \frac{2\pi}{2 * L_C}$$

Les avantages du quasi-accord de phase sont relativement nombreux :

- Le premier d'entre eux est de donner accès à des coefficients non-linéaires très élevés.

- La technique permet d'éviter, dans la plupart des cas, l'angle de double réfraction. Il est alors possible d'utiliser efficacement des cristaux de grande longueur (plusieurs centimètres) sans avoir pour autant besoin de les monter en « compensation de walk off » comme cela se fait classiquement pour l'accord de phase par biréfringence.
- La technique présente également l'avantage de pouvoir adapter théoriquement le pas du réseau périodique  $\Lambda$  à n'importe quels couple ou triplet de longueurs d'onde pour peu que ces dernières vérifient la loi de la conservation de l'énergie dans la fenêtre de transparence du matériau utilisé.
- Un autre aspect intéressant de la méthode est de pouvoir concevoir des structures complexes comme par exemple accoler longitudinalement différents pas  $\Lambda$ . Plusieurs fonctions peuvent être réalisées sur un même cristal <sup>[18]</sup>.

Les inconvénients de la technique sont relativement peu nombreux et sont majoritairement liés à des limitations technologiques. Il est pour l'instant très difficile de fabriquer des cristaux à QAP avec des pas  $\Lambda$  d'inversion de coefficients non-linéaires inférieurs au micromètre. Cette première limitation technologique impose par conséquent une certaine restriction sur l'utilisation des gammes de fréquences des sources de pompage. Les épaisseurs des structures à QAP sont généralement inférieures à celles des cristaux biréfringents.

Nous présentons maintenant les performances des Oscillateurs Paramétriques Optiques obtenues avec les cristaux non-linéaires biréfringents ou à QAP pour la génération de fréquences dans les bandes spectrales II et III.

## I.2 Des matériaux non-linéaires pour la génération de fréquences dans les bandes spectrales II et III

Les techniques de retournement du coefficient non-linéaire par polarisation électrique sur des échantillons épais de Niobate de Lithium LiNbO<sub>3</sub> (PPLN pour Periodically Poled Lithium Niobate) <sup>[19]</sup> ne sont apparues qu'au début des années 1990. Les méthodes de fabrication de tels cristaux sont aujourd'hui bien maîtrisées <sup>[20]</sup>. Le PPLN a permis d'améliorer considérablement les performances des OPO <sup>[21]</sup> en atteignant notamment des efficacités de conversion supérieures à 50% <sup>[22]</sup> avec des seuils de fonctionnement inférieurs au milliwatt <sup>[23]-[24]</sup>. Des OPO fonctionnent également avec d'autres matériaux ferroélectriques à quasi-accord de phase comme le phosphate de potassium et titanyl KTiOPO<sub>4</sub> (PPKTP) <sup>[25]-[26]</sup>, le tantalate de lithium LiTaO<sub>3</sub> (PPLT) <sup>[27]</sup>, l'arsenate de potassium et titanyl KTiOAsO<sub>4</sub> (PPKTA) <sup>[28]-[29]</sup>. Tous ces cristaux ferroélectriques sont toutefois absorbants au-delà de 4 μm et ne sont donc pas propices à la génération de plus hautes longueurs d'onde. Il est possible d'avoir recours à d'autres cristaux tels que ceux appartenant à la famille des chalcopyrites (ZnGeP<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, CdGeAs<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>, ...) ou à la famille des semi-conducteurs (ZnSe, GaAs). Les propriétés de ces matériaux <sup>[30]-[32],[9]</sup> sont regroupées dans le Tableau I-1. Les caractéristiques du PPLN sont également introduites dans ce tableau à titre de comparaison.

| Cristaux                 | $d$<br>(pm/V) | Plage de<br>transparence<br>(μm) | Figure de<br>mérite <sup>2</sup><br>(pm/V) <sup>2</sup> | Pertes optiques<br>(cm <sup>-1</sup> ) |             |             | Conductivité<br>thermique<br>(W/m.K) | Angle de double<br>réfraction<br>(°) |
|--------------------------|---------------|----------------------------------|---|--|-------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                          |               |                                  |   | 1 μm                                   | 2 μm        | 10 μm       |                                      |                                      |
| PPLN                     | 27            | 0,35 - 5                         | 67  | 0,001                                  | 0,001       | ---         | 5,6                                  | 0 (QAP)                              |
| AgGaSe <sub>2</sub>      | 33            | 0,7 - 12                         | 171   | 0,01                                   | 0,03        | 0,01        | 1                                    | 0,64                                 |
| CdGeAs <sub>2</sub>      | 236           | 2,3 - 18                         | 4483  | ---                                    | ---         | 0,1         | 4,2                                  | ---                                  |
| AgGaS <sub>2</sub>       | 13            | 0,5 - 13                         | 29  | 0,001                                  | 0,08        | 0,6         | 11,5                                 | 0,64                                 |
| ZnGeP <sub>2</sub>       | 75            | 0,74 - 12                        | 522   | 0,5                                    | 0,05        | 0,9         | 35                                   | 0,6                                  |
| ZnSe <sup>*</sup>        | 50            | 0,5 - 20                         | 423   | 0,001                                  | 0,001       | 0,0005      | 18                                   | 0                                    |
| <b>GaAs<sup>**</sup></b> | <b>90</b>     | <b>0,9 - 12</b>                  | <b>400</b>  | <b>1</b>                               | <b>0,01</b> | <b>0,01</b> | <b>52</b>                            | <b>0 (QAP)</b>                       |

Tableau I-1 : Propriétés des matériaux les plus utilisés pour la génération de longueurs d'onde infrarouge par conversion de fréquence (--- signifie que le matériau est absorbant). \* : ZnSe monocristal. \*\* : couche de GaAs obtenue par croissance HVPE.

<sup>2</sup> L'évaluation du potentiel non-linéaire d'un matériau se fait en considérant sa figure de mérite définie par la relation  $d^2/n^3$ ,  $n$  étant l'indice optique du matériau.

Les régions de transparence des matériaux sont suffisamment étendues pour la génération de longueurs d'onde supérieures à 4  $\mu\text{m}$ . On remarque, pour la plupart d'entre eux, que leurs coefficients non-linéaires  $d$  sont nettement supérieurs à ceux disponibles des cristaux ferroélectriques comme le PPLN. C'est une des raisons pour lesquelles les matériaux chalcopyrites  $\text{ZnGeP}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  et  $\text{CdGeAs}_2$  ont été largement étudiés. Ces cristaux sont aujourd'hui disponibles avec des surfaces de pompage de quelques dizaines de millimètres carrés sur quelques centimètres de long. La génération continue de longueurs d'onde entre 7  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$  a ainsi été démontrée dans le  $\text{CdGeAs}_2$  par des processus de différence de fréquences (DFG : Difference Frequency Conversion) <sup>[33]</sup>. La transparence du matériau impose toutefois d'utiliser des sources de pompage supérieures à 3  $\mu\text{m}$  (elles-mêmes issues de conversion de fréquence) pour éviter la trop forte absorption du matériau. Des émissions continues de longueurs d'onde entre 6  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  ont également été démontrées à partir d'OPO  $\text{AgGaSe}_2$  <sup>[34]</sup>. Toutefois, des effets de focalisation de faisceaux <sup>[35]</sup> dus à la faible conductivité thermique du matériau conduisent très vite à un endommagement irréversible du cristal : les applications liées à la génération d'ondes de fortes puissances sont de ce fait limitées. A l'inverse, des puissances de plusieurs dizaines de watts dans la bande II [3  $\mu\text{m}$  – 5  $\mu\text{m}$ ] peuvent être obtenues à partir d'OPO  $\text{ZnGeP}_2$  <sup>[32],[36]</sup>. Ce matériau possède toutefois certains inconvénients. Ses pertes optiques élevées à des longueurs d'onde inférieures à 2  $\mu\text{m}$  limitent le choix en fréquence des sources lasers de pompage. L'absorption élevée du matériau au-delà de 9  $\mu\text{m}$  limite également l'efficacité des processus de conversion dans la bande III [8  $\mu\text{m}$  – 12  $\mu\text{m}$ ]. Enfin, le nombre de fournisseurs de cristaux  $\text{ZnGeP}_2$  est restreint. Ils sont pour la plupart basés aux Etats-Unis. Ce dernier aspect est particulièrement important puisqu'une partie des applications de ces cristaux concerne la défense et que des problèmes d'approvisionnement peuvent alors se poser pour les entreprises européennes.

Ces quelques remarques nous permettent de montrer que les caractéristiques d'un « bon » matériau non-linéaire ne se résument pas simplement à un coefficient  $d_{\text{eff}}$  élevé. Le matériau doit en effet être le plus transparent possible aussi bien pour la pompe que pour le signal et le complémentaire. Nous avons vu que sa trop forte absorption pouvait être responsable d'effets thermiques importants, susceptibles de perturber les conditions de fonctionnement du système, voire de détruire une zone du cristal. Un « bon » matériau non-linéaire doit également présenter de faibles pertes optiques dans toute sa plage de transparence et doit posséder une conductivité thermique élevée. Au vu de ces quelques remarques et des données du Tableau I-1, les semi-conducteurs GaAs et ZnSe constituent ainsi d'excellents matériaux pour l'optique non-linéaire. La comparaison du facteur de mérite de ces deux matériaux

montre que ces derniers sont à peu près aussi efficaces l'un que l'autre en terme de conversion. La conductivité thermique du GaAs reste toutefois supérieure à celle du ZnSe ; les pertes optiques autour de 1  $\mu\text{m}$  restent plus faibles pour le ZnSe. Notre choix entre ces deux matériaux s'est toutefois très vite porté sur le GaAs compte tenu de la maturité technologique de ce matériau par rapport au ZnSe due à son utilisation intensive dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Détaillons maintenant les principales caractéristiques du GaAs.

### I.3 Le GaAs comme matériau non-linéaire

#### I.3.1 La susceptibilité linéaire

Compte tenu de sa structure électronique, la bande interdite du GaAs non contraint à température ambiante est d'environ  $E_{\text{gap}}=1,425$  eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de coupure  $\lambda_c = \frac{1,24}{E_{\text{gap}}} = 0,87 \mu\text{m}$ . Le GaAs est transparent au-delà de cette valeur, et ce jusqu'à 17  $\mu\text{m}$  (Figure I-6). On note quand même une élévation conséquente de l'absorption du GaAs à partir de 12  $\mu\text{m}$  qui limitera l'efficacité des processus de conversion au-delà de cette longueur d'onde.

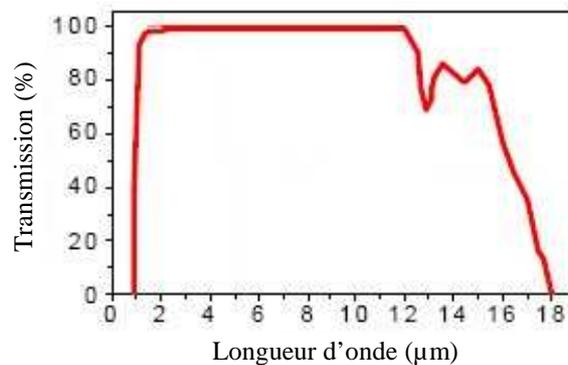


Figure I-6: Spectre de transmission du GaAs <sup>[37]</sup>

L'arséniure de gallium (GaAs) est une structure de type « zinc blende » et appartient au groupe de symétrie  $\bar{4}3m$ . La structure peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées de paramètre  $a = 5,653 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} (\text{Angström}) = 10^{-10} \text{ m}$ ) avec un motif constitué d'un atome de gallium en  $(0, 0, 0)$  et d'un atome d'arsenic en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (Figure I-7).

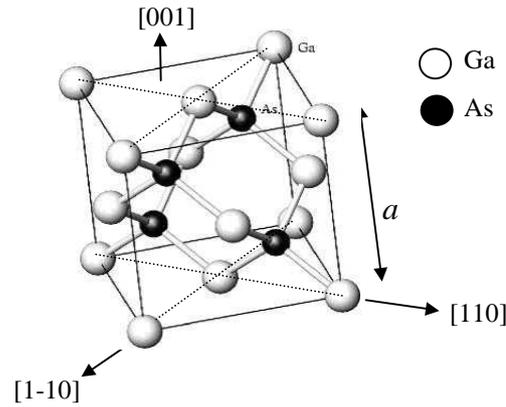


Figure I-7 : Structure cristalline du GaAs. Les atomes d'arsenic forment un réseau cubique à faces centrées, le réseau gallium est identique à celui de l'arsenic avec une translation d'un vecteur  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

Les différentes symétries du cristal garantissent l'isotropie de la susceptibilité linéaire <sup>[38]</sup>. Le tenseur  $\chi^{(1)}$  (d'ordre 1) est par conséquent scalaire et est relié à l'indice complexe  $n$  du GaAs par la relation :

$$n^2 = (\eta + j\alpha) = 1 + \chi^{(1)} \quad (Eq.13)$$

avec la partie réelle  $\eta$  correspondant à l'indice optique du GaAs et la partie imaginaire  $\alpha$  à l'absorption du matériau. On définit par abus de langage l'indice optique d'un matériau (partie réelle de l'indice complexe) par  $n$ .

L'indice de réfraction du GaAs a fait l'objet de nombreuses études <sup>[39]-[41]</sup>. La plupart d'entre elles ont toutefois été limitées à des gammes restreintes de longueurs d'onde. On rappelle que la détermination précise de l'indice de réfraction du GaAs est fondamentale pour assurer de façon la plus stricte possible la condition de quasi-accord de phase. C'est la raison pour laquelle Skauli et al. <sup>[42]</sup> ont récemment déterminé l'indice de réfraction du matériau dans toute sa plage de transparence, en prenant en compte le paramètre température. Cette loi empirique s'écrit :

$$n_{GaAs}(\hbar\omega, T) = \sqrt{1 + \frac{A}{\pi} \ln\left(\frac{E_1^2 - (\hbar\omega)^2}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2}\right) + \frac{\langle \epsilon_2 \rangle}{\pi} \ln\left(\frac{E_2^2 - (\hbar\omega)^2}{E_1^2 - (\hbar\omega)^2}\right) + \frac{G_3}{E_3^2 - (\hbar\omega)^2}}$$

avec  $\hbar\omega = \frac{1.239842}{\lambda}$ ,  $\lambda$  exprimée en  $\mu\text{m}$ , et les valeurs :

|                              |   |
|------------------------------|---|
| $E_0$ (eV)                   | $1.425 - 0.00037164 \Delta T - 7.497 \times 10^{-7} \Delta T^2$ |
| $E_1$ (eV)                   | $2.400356 - 0.00051458 \Delta T$                                |
| $E_2$ (eV)                   | $7.691979 - 0.00046545 \Delta T$                                |
| $E_3$ (eV)                   | $0.034303 + 0.00001136 \Delta T$                                |
| $\langle \epsilon_2 \rangle$ | 12.99386  |
| $G_3$                        | 0.00218176  |
| $A$                          | 0.689578  |

avec  $\Delta T = T - 22^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \geq 0$ ).

On obtient les variations de l'indice de réfraction du GaAs dans la gamme de longueurs d'onde proche et moyen infrarouge (Figure I-8).

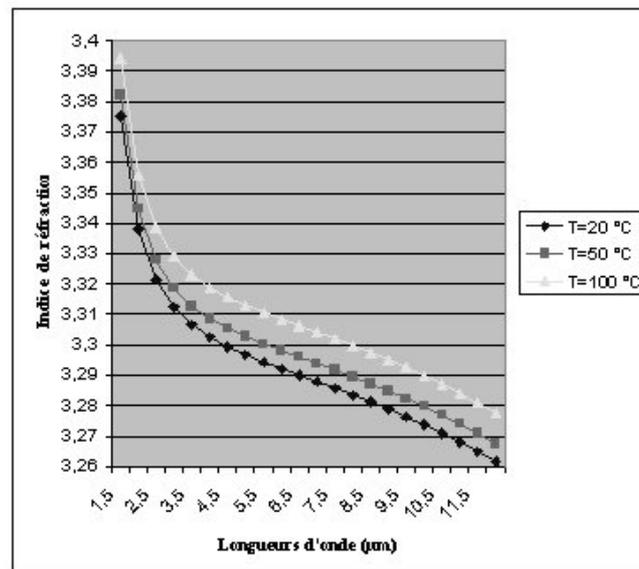


Figure I-8 : Variation de l'indice de réfraction du GaAs dans la gamme de longueurs d'onde [1,5 µm – 12 µm] pour différentes valeurs de température T.

### I.3.2 Propriétés non-linéaires du GaAs

#### I.3.2.1 Détermination du coefficient non-linéaire effectif ( $d_{\text{eff}}$ )

Même si le matériau GaAs est isotrope d'un point de vue de l'optique linéaire, ses propriétés non-linéaires ne sont pas équivalentes selon la polarisation des ondes mises en jeu. Il est important de déterminer la polarisation associée au coefficient non-linéaire effectif le plus important. Comme il a été souligné au paragraphe I.1.1.2, les tenseurs de susceptibilité de certains matériaux peuvent être simplifiés à quelques éléments compte tenu des symétries des

mailles cristallines. C'est précisément le cas des matériaux de la classe  $\bar{4}3m$  comme le GaAs pour lequel le tenseur de coefficient non-linéaire est donné par<sup>[9]</sup>:

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \text{ avec } d_{14} = d_{25} = d_{36} = d \quad (\text{Eq.14})$$

Dans le cas classique de l'interaction paramétrique à trois ondes  $\omega_1$  (onde de pompe),  $\omega_2$  (onde signal) et  $\omega_3$  (onde complémentaire), le vecteur de polarisation non-linéaire  $\vec{P}^{NL}$  ( $\vec{P}^{NL} = \epsilon_0 * \chi^{(2)} \vec{E}^2$ ) se définit par :

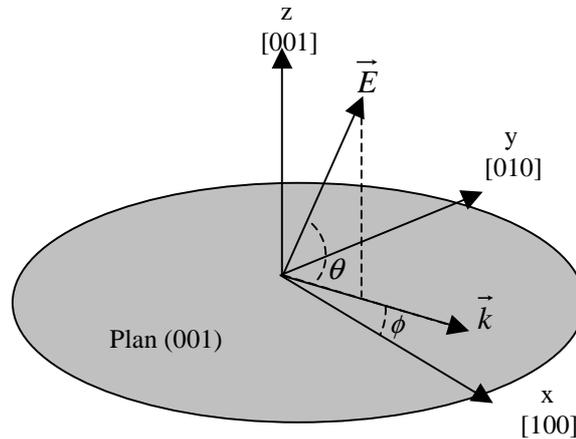
$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)}(\omega_3) \\ P_y^{(2)}(\omega_3) \\ P_z^{(2)}(\omega_3) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \begin{bmatrix} E_x(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_x(\omega_2) + E_x(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_y(\omega_1)E_x(\omega_2) \end{bmatrix}, \quad (\text{Eq.15})$$

avec  $E_i(\omega_i)$  l'amplitude de Fourier du champ électrique polarisé selon la direction  $i$  à la fréquence  $\omega_i$ .

En développant le tenseur  $\chi^{(2)}$  de l'équation Eq.14 avec  $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$ , il vient :

$$\begin{cases} P_x^{(2)}(\omega_3) = 2\epsilon_0 d [E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_y(\omega_2)] \\ P_y^{(2)}(\omega_3) = 2\epsilon_0 d [E_z(\omega_1)E_x(\omega_2) + E_x(\omega_1)E_z(\omega_2)] \\ P_z^{(2)}(\omega_3) = 4\epsilon_0 d [E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_y(\omega_1)E_x(\omega_2)] \end{cases} \quad (\text{Eq.16})$$

Le système Eq.16 montre de façon claire que la polarisation non-linéaire dépend d'une combinaison de projections de champ. Pour en explorer les effets, définissons la figure suivante :



La direction de propagation des ondes est contenue dans le plan (001).  $\phi$  est l'angle entre le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et l'axe x [100] de telle sorte que le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  se propage dans le plan xz lorsque  $\phi = 0$ .  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles que font les champs pompe (fréquence  $\omega_1$ ) et signal (fréquence  $\omega_2$ ) avec le plan (001). Pour le cas spécifique où  $\phi = \theta = 0$ , le champ électrique  $\vec{E}$  se propage selon l'axe x [100].

En utilisant ces différents angles, la polarisation non-linéaire (Eq.7) peut se réécrire:

$$\begin{cases} P_x^{(2)}(\omega_3) = 2\varepsilon_0 d \sin \phi [\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \cos \theta_2 \sin \theta_1] E(\omega_1) E(\omega_2) \\ P_y^{(2)}(\omega_3) = 2\varepsilon_0 d \cos \phi [\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \cos \theta_2 \sin \theta_1] E(\omega_1) E(\omega_2) \\ P_z^{(2)}(\omega_3) = 4\varepsilon_0 d \cos \phi \sin \phi [\cos \theta_1 \cos \theta_2] E(\omega_1) E(\omega_2) \end{cases} \quad (Eq.17)$$

On restreint l'étude au cas le plus usuel où les ondes sont toutes choisies colinéaires entre elles. Il est alors possible d'en déduire la composante du vecteur de polarisation  $\vec{P}$  dans le plan xy (001) :

$$|P_{xy}^{(2)}(\omega_3)| = 4\varepsilon_0 d \sin \phi \cos \phi [\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \cos \theta_2 \sin \theta_1] E(\omega_1) E(\omega_2)$$

Cette relation amène à un premier résultat : le couplage entre l'onde pompe et l'onde signal est maximal pour une direction de propagation des faisceaux telle que  $\phi = \frac{\pi}{4}$ . Cette direction se matérialise dans le GaAs par l'axe cristallographique [110].

Conservant cette direction de propagation, l'intensité de polarisation non-linéaire peut alors s'écrire :

$$|P^{(2)}(\omega_3)| = 2\varepsilon_0 d_{eff} E(\omega_1) E(\omega_2)$$

avec  $d_{eff} = \frac{2}{\pi} d \sqrt{(\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \cos \theta_2 \sin \theta_1)^2 + (\cos \theta_1 \cos \theta_2)^2}$

Quelles polarisations donner aux ondes pompe et signal pour profiter des meilleurs coefficients non-linéaires ? Deux cas de figure se présentent :

$$\blacksquare \quad \boxed{d_{eff} = \frac{2}{\pi} d} :$$

- a) Les champs pompe et signal doivent tous les deux être polarisés dans le plan xy ( $\theta_1 = \theta_2 = 0$ ). La polarisation non-linéaire est polarisée parallèlement à l'axe z [001].

- b) Les polarisations des champs pompe et signal doivent être orthogonales et l'une d'entre elles polarisée dans le plan (001) ( $\theta_1 = 0$  ou  $\theta_2 = 0$ ): l'onde convertie est elle aussi polarisée dans ce plan.

Remarquons qu'il suffit qu'une seule onde soit polarisée dans le plan du substrat (plan xy) pour rendre le coefficient non-linéaire effectif du matériau indépendant des états de polarisation des autres ondes.

$$\blacksquare \quad d_{eff} = \frac{4}{\sqrt{3}} d :$$

Ce cas est obtenu pour :  $\frac{d(d_{eff})}{d\theta} = 0$  avec  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$  ; il vient alors  $\theta_1 = \theta_2 = 35.26^\circ$ , ce qui signifie que l'onde pompe et l'onde signal devront avoir la même polarisation selon un angle de  $54.74^\circ$  par rapport à l'axe z [001]. Cet angle correspond à l'axe cristallographique [111] du GaAs. L'onde convertie sera elle aussi polarisée selon cet axe de telle sorte que  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$ .

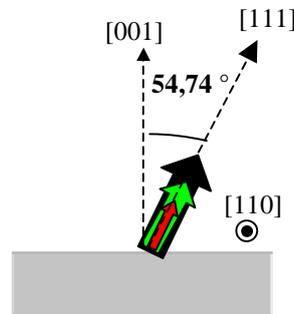


Figure I-9 : Représentation de l'état de polarisation des ondes pompe (noire), signal (verte) et complémentaire (rouge) pour obtenir le coefficient non-linéaire du GaAs le plus élevé. Les trois ondes sont alors polarisées selon l'axe cristallographique [111].

Remarquons enfin à travers cette étude que les polarisations des ondes signal et complémentaire peuvent être très facilement changées par une simple modification de la polarisation de l'onde pompe sans pour autant diminuer la valeur du coefficient non-linéaire du GaAs. Cette sélection de polarisation n'est pas possible dans la plupart des autres cristaux à quasi-accord de phase couramment utilisés.

### I.3.2.2 Détermination des longueurs de cohérence $L_C$

On rappelle que le GaAs est un matériau isotrope et que la technique classique d'accord de phase par biréfringence ne peut pas être appliquée. Il est alors nécessaire d'avoir recours au quasi-accord de phase pour pouvoir optimiser les rendements de conversion dans ce matériau. Comme nous l'avons déjà vu, la longueur de cohérence n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, mais un facteur dépendant à la fois du processus non-linéaire à mettre en jeu et de la dispersion du matériau aux longueurs d'onde considérées. Donnons un ordre de grandeur à ces longueurs de cohérence pour la génération de fréquences dans les bandes II et III. On rappelle que la condition de quasi-accord de phase est vérifiée pour  $\Delta k=0$ . Les processus de conversion sont les plus efficaces dans le cas du quasi-accord de phase à l'ordre 1, soit  $m=1$  (Figure I-8). Il vient alors :

$$2L_C = \frac{1}{\left(\frac{n(\lambda_1, T)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2, T)}{\lambda_2} - \frac{n(\lambda_3, T)}{\lambda_3}\right)}$$

avec T la température et  $\lambda_1, \lambda_2$  et  $\lambda_3$  les longueurs d'onde pompe, signal et complémentaire.

La Figure I-10 définit les périodes de modulation du coefficient non-linéaire du GaAs pour la génération d'ondes signal et complémentaire dans les bandes spectrales II et III. Différentes sources lasers (longueurs d'onde de pompe  $\lambda_1$ ) sont utilisées : 1,064  $\mu\text{m}$  (courbe n°1), 1,55  $\mu\text{m}$  (courbe n°2) et 2,1  $\mu\text{m}$  (courbe n°3). On remarque que les périodes de modulation diminuent d'autant plus que les longueurs d'onde de pompe sont faibles. La génération d'ondes à 4  $\mu\text{m}$  (signal et/ou complémentaire) requiert par exemple des périodes de modulation de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  pour un pompage à 1,064  $\mu\text{m}$  et de 60  $\mu\text{m}$  pour un pompage à 2,1  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la température du GaAs permettra par exemple, à période de modulation fixe, d'étendre la gamme du pompage du matériau à des longueurs d'onde plus élevées tout en conservant la même émission du couple (signal - complémentaire).

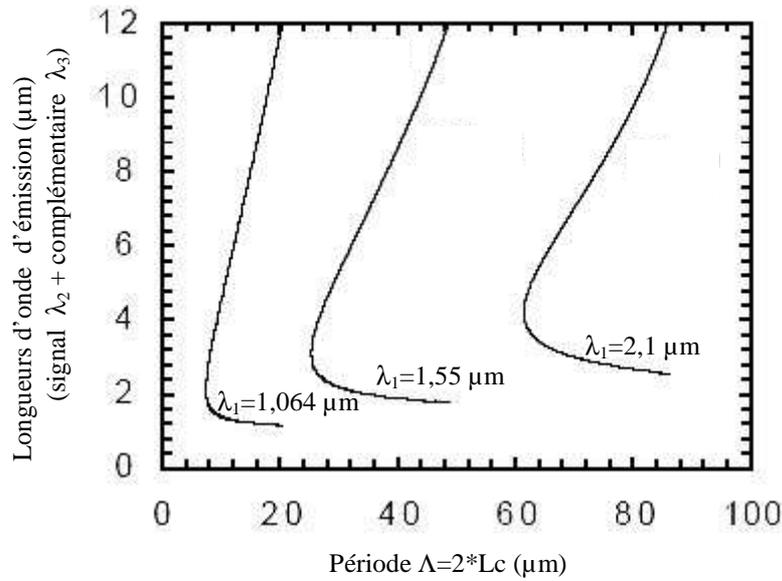


Figure I-10 : Détermination des périodes de modulation ( $2 * L_c$ ) du coefficient non-linéaire du matériau GaAs vérifiant la condition de quasi-accord de phase pour la génération paramétrique de longueurs d'ondes signal et complémentaire dans l'infrarouge dans le cas de pompage à  $1,064 \mu\text{m}$ ,  $1,55 \mu\text{m}$  et  $2,1 \mu\text{m}$ .

Nous allons voir au paragraphe suivant que certaines limites intrinsèques au GaAs restreignent les longueurs d'onde de pompage du matériau, particulièrement pour des applications nécessitant de fortes puissances.

### I.3.2.3 Limitations du matériau

#### L'absorption à deux photons (TPA : Two Photon Absorption)

De façon assez paradoxale, certains effets non-linéaires (d'ordre supérieur à 2) peuvent devenir des limitations aux processus de conversion de fréquence dans un semiconducteur tel que le GaAs : c'est le cas du phénomène d'absorption à deux photons. Ce mécanisme non-linéaire (d'ordre 3) donne lieu à la création de paires électron-trou lors de l'excitation du GaAs par des photons d'énergie inférieure au gap  $E_g$  et supérieure à  $E_g/2$ . Ainsi, l'illumination du matériau par des impulsions laser de puissance crête élevée crée des porteurs libres dans la bande de conduction. La transition entre la bande de valence et la bande de conduction se fait au moyen d'un niveau intermédiaire dans la bande interdite. L'absorption du matériau devient alors une fonction de l'intensité  $I$  de pompe et s'écrit:

$$\alpha_{\text{GaAs}}(I) = \alpha_p + \beta I$$

avec  $\beta$  le coefficient d'absorption à deux photons (exprimé en  $\text{cm.GW}^{-1}$ ) et  $\alpha_p$  les pertes linéaires du matériau (correspondant à la partie imaginaire de l'indice complexe  $n$  du GaAs et exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les valeurs de ce coefficient d'absorption à deux photons sont représentées sur la Figure I-11 et proviennent d'un modèle expérimental proposé par Van Stryland et al.<sup>[43]</sup>.

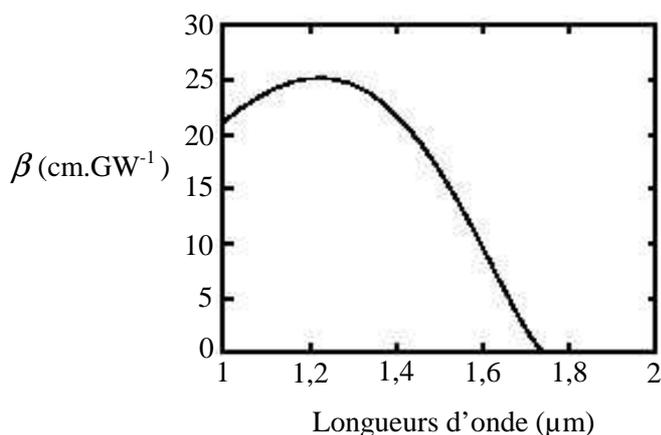


Figure I-11 : Coefficient d'absorption à deux photons du GaAs pour différentes valeurs de longueurs d'onde.

Le coefficient est le plus élevé (entre  $20 \text{ cm.GW}^{-1}$  et  $25 \text{ cm.GW}^{-1}$ ) dans la gamme de longueurs d'onde [ $1 \mu\text{m} - 1,4 \mu\text{m}$ ] qui correspondent malheureusement aux longueurs d'onde émises par une grande majorité de sources laser à forte puissance actuellement disponibles (Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, ...<sup>[44]</sup>). Le coefficient  $\beta$  reste également non-négligeable ( $15 \text{ cm.GW}^{-1}$ ) autour de  $1,55 \mu\text{m}$ , limitant là encore l'utilisation de certaines sources lasers classiques (notamment basées sur l'Erbium). Ce n'est qu'au-delà de  $1,7 \mu\text{m}$  que le phénomène d'absorption à deux photons devient négligeable. C'est pourquoi il est préférable de pomper le GaAs à des longueurs d'onde supérieures à cette valeur dans le cas de régimes impulsionnels. Les pompages de nos OPO-GaAs sont ainsi réalisés par des sources lasers à  $2 \mu\text{m}$ . Le développement croissant de ce type de laser<sup>[45]-[47]</sup> ne peut que renforcer ce choix. Remarquons enfin que le phénomène d'absorption à deux photons est une caractéristique intrinsèque au GaAs. Contrairement à l'absorption linéaire  $\alpha_p$ , l'optimisation des procédés de fabrication du matériau ne modifiera en rien l'influence de ce phénomène.

## Le seuil de dommage optique

Il est aujourd'hui difficile de donner une valeur précise du seuil de dommage optique du GaAs. En effet, le grand nombre de paramètres expérimentaux mis en jeu (durée d'impulsion de la pompe, forme temporelle des impulsions, fréquence de répétition, qualité de faisceau, structure microscopique des cristaux ...) impose de rester très prudent quant à l'interprétation des différentes mesures effectuées. Peterson <sup>[48]</sup> a par exemple mesuré des seuils de dommage de  $5,3 \text{ J.cm}^{-2}$  dans des cristaux monocristallins GaAs pompés à partir d'un laser émettant à  $2,08 \mu\text{m}$  (cadence de répétition : 1 Hz ; durée des impulsions : 70 ns). Lallier et al. a évalué cette fluence à  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  dans un monocristal GaAs pompé à partir d'une source laser à  $3,4 \mu\text{m}$  (10 Hz ; 20 ns) <sup>[18]</sup>.

Nous détaillerons dans le chapitre IV les valeurs de seuil de dommage mesurées dans le matériau GaAs à QAP pour différentes cadences de répétition et durées d'impulsion d'un laser émettant à  $2 \mu\text{m}$ . Il sera alors intéressant de déterminer, si possible, une loi empirique, telle qu'il a été proposé dans d'autres matériaux <sup>[49]</sup>, reliant la fluence de dommage ( $J_d$ ) à la durée d'impulsion par une relation de proportionnalité de type :  $J_d \propto (\text{durée})^t$  avec  $0,3 < t < 0,5$ .

### ***1.4 Historique du GaAs à Quasi-Accord de Phase (QAP)***

Comment inverser en pratique le signe du coefficient non-linéaire  $d$  du GaAs ? Reprenons pour cela l'équation *Eq.16* du paragraphe I.3.2.1 : on constate qu'une rotation du cristal d'un angle  $\pi$  dans le plan d'incidence (110) ( $\phi = \frac{\pi}{4}$ ) permet de réaliser cette inversion.

L'angle  $\theta$  devient alors  $\theta + \pi$  et un signe (-) apparaît dans l'expression de  $|P_{xy}^{(2)}(\omega_3)|$ . Une structure GaAs à quasi-accord de phase peut donc être obtenue en utilisant un ensemble de lames d'orientation (110) où une lame sur deux a subi une rotation de  $\pi$  autour de l'axe [110]. C'est à partir de ce principe que la première démonstration de conversion de fréquences dans le GaAs fut réalisée en 1975 par la génération de seconde harmonique d'un laser  $\text{CO}_2$  <sup>[50]</sup>. La technique consistait alors à mettre en série plusieurs lames de GaAs à l'angle de Brewster par rapport au faisceau de pompe incident afin de limiter les pertes aux interfaces (Figure I-12). L'expérience a montré très rapidement ses limites, principalement dues à l'alignement critique de toutes les lames constituant la structure. Le manque de modularité des épaisseurs

des lames limitèrent les efficacités de rendement de conversion (ordre  $m>1$ ) et les gammes de longueurs d'onde de pompe.

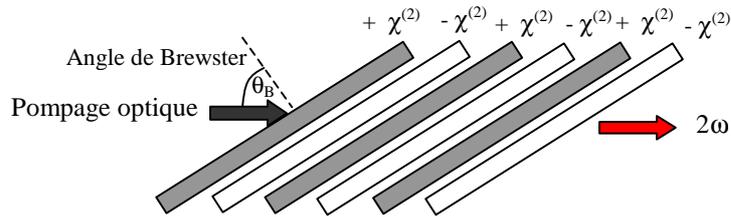


Figure I-12 : Première démonstration de quasi-accord de phase par inversion de polarisation dans l'Arséniure de Gallium pour la génération de seconde harmonique d'un laser CO<sub>2</sub>.

Il fallut attendre la fin des années 80 et l'apparition de la technique de collage par adhésion moléculaire <sup>[51]</sup> pour que le quasi-accord de phase par inversion de polarisation dans le GaAs redevienne un sujet de recherche à fort potentiel. En effet, la possibilité de souder deux substrats fins de GaAs laissa envisager la généralisation de la technique à plusieurs substrats d'orientations alternées pour la réalisation de structures monolithiques à faibles pertes aux interfaces (Figure I-13).

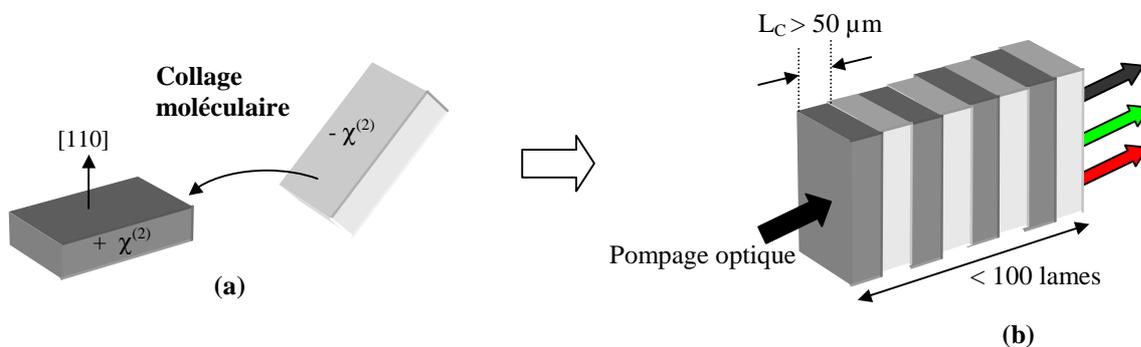


Figure I-13: a) Schéma de principe de l'inversion de coefficient non-linéaire de lames de GaAs par collage moléculaire. b) Fabrication d'une structure monolithique à orientation alternée par généralisation de la technique à 100 lames.

Les premiers empilements furent rapidement fabriqués. En 1993, une équipe de l'Université de Stanford réalisa une structure monolithique comportant 9 lames pour la génération de seconde harmonique d'un laser CO<sub>2</sub> <sup>[52]</sup>. Malheureusement, les lames utilisées n'avaient pas une épaisseur égale à un multiple impair de la longueur de cohérence de doublement de fréquence. L'interaction, bien qu'observable, n'était donc pas parfaitement optimisée. Il devint alors fondamental d'améliorer la technique en utilisant des lames d'épaisseur adaptée, en augmentant leur nombre tout en minimisant les pertes aux interfaces. Une équipe de Thales <sup>[18]</sup> démontra en 2000 la faisabilité d'un empilement d'une centaine de lames GaAs

(d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur moyenne pour chacune) périodiquement retournées, avec des pertes par interface ne dépassant pas 0,1 % dans toute la gamme spectrale [3  $\mu\text{m}$ -12  $\mu\text{m}$ ]. La méthode consistait, dans un premier temps, à découper et assembler des lames de GaAs de 7x8  $\text{mm}^2$  provenant de substrats (110) de diamètre deux pouces non désorientés puis d'effectuer le collage dans un four à pression sous atmosphère d'hydrogène. Les dimensions transverses des structures ainsi réalisées permettaient dès lors des pompages par des faisceaux de grande taille, potentiellement synonymes de fortes énergies. Les empilements furent l'objet de nombreuses démonstrations optiques dont la génération de seconde harmonique d'un laser  $\text{CO}_2$  [53] et la génération de différence de fréquences dans la bande [9-12  $\mu\text{m}$ ] [54]-[55]. Néanmoins, aucun fonctionnement stable d'oscillateur paramétrique optique n'a pu être conduit avec de tels échantillons. Les structures se sont avérées être encore trop courtes, conduisant à des seuils d'oscillation de l'OPO proches des seuils d'endommagement. Une amélioration consisterait à réaliser des empilements plus longs de façon à augmenter les interactions paramétriques et pouvoir ainsi diminuer le seuil d'oscillation des OPOs. Cependant, des longueurs supérieures ou égales à 2 cm deviendraient de plus en plus délicates à mettre en œuvre technologiquement compte tenu des dimensions des lames (100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) : l'assemblage de plus de 200 lames deviendrait de plus en plus critique et le nombre élevé de manipulations ne ferait qu'augmenter la probabilité d'introduction de défauts dans les structures. Cette technique de fabrication par empilement de lames présente également une autre limitation technologique. Il est en effet très hasardeux de polir et de manipuler des lames d'épaisseurs inférieures à 50  $\mu\text{m}$  (correspondant à  $\Lambda \approx 100 \mu\text{m}$ ), ce qui signifie que la conversion dans la gamme [3  $\mu\text{m}$ -12  $\mu\text{m}$ ] ne peut pas être réalisée à l'ordre 1 ( $m=1$ ) avec de telles structures pour les longueurs d'onde de pompe présentées sur la Figure I-10. Une autre méthode de fabrication de GaAs à QAP permet de pallier à toutes ces limitations.

### ***1.5 Fabrication de GaAs à QAP par croissance épitaxiale***

Le principe est présenté sur la Figure I-14. Il consiste à obtenir une structure GaAs à QAP en effectuant une croissance sur un substrat pré-orienté (que l'on appellera par la suite substrat germe). Ce concept de fabrication présente deux avantages majeurs par rapport à l'empilement de lames fines. Les techniques de photolithographie vont permettre d'obtenir

des périodes de retournement du coefficient non-linéaire du GaAs (de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres) couvrant toutes les possibilités d'interaction non-linéaire à l'ordre 1. Le deuxième avantage est le fait que l'on accède immédiatement à des longueurs de structures importantes, typiquement supérieures à 1 cm. La seule limitation de ces longueurs est la taille du substrat germe GaAs. Il existe aujourd'hui des substrats de diamètre 150 mm de diamètre.

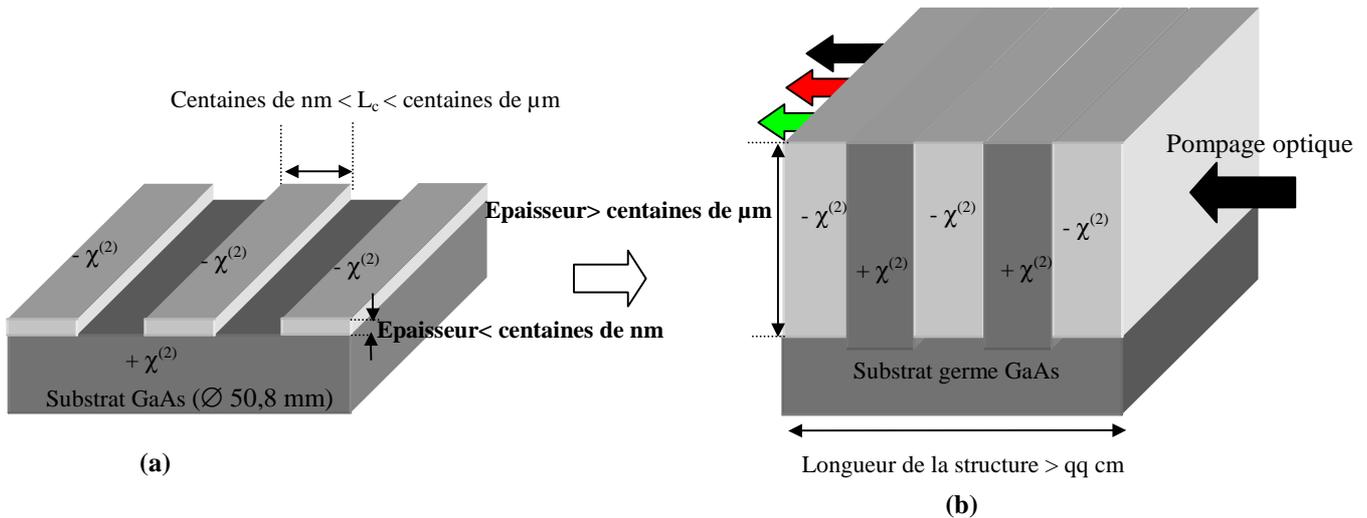


Figure I-14 : Schéma de principe de la fabrication de GaAs à QAP développé dans ce travail de thèse. (a) Un substrat pré-orienté défini par technique lithographie et gravure sert de germe à une croissance épitaxiale. (b) La structure GaAs à QAP obtenue est suffisamment épaisse pour pouvoir être optiquement pompée dans le volume.

Même si ce concept est séduisant, il apporte aussi son lot de difficultés technologiques à surmonter : comment peut-on fabriquer le substrat périodique qui va servir de germe à la croissance ? Peut-on faire croître une couche suffisamment épaisse, typiquement supérieure à quelques centaines de micromètres pour pouvoir y faire passer une quantité d'énergie importante ? Peut-on maintenir une interface plane et verticale entre les domaines alternés tout au long de la croissance ? Est-on capable de fabriquer des structures GaAs à QAP de longueur et de qualité optique suffisantes pour les applications d'OPO visées ?

Avant de répondre à toutes ces interrogations, il nous a paru intéressant de dimensionner ces structures aux travers de simulations d'OPO. Les résultats nous permettent de définir les caractéristiques indispensables que doivent posséder ces structures GaAs à QAP (longueur, épaisseur, qualité optique, ...) pour leurs utilisations efficaces en tant que convertisseur de fréquences infrarouge.

## I.6 Oscillateur Paramétrique Optique dans le GaAs à QAP (OPO-GaAs)

### I.6.1 Simulations

Les simulations que nous allons présenter nécessitent de définir un certain nombre de paramètres. Les oscillateurs paramétriques optiques seront pompés par une source laser émettant à  $2,09 \mu\text{m}$  afin d'éviter tout phénomène d'absorption à deux photons. Compte tenu des caractéristiques de cette source de pompage et de notre volonté de réaliser dans un premier temps des OPO émettant dans la bande II [ $3 \mu\text{m}$ -  $5 \mu\text{m}$ ], les structures GaAs à QAP seront définies par des périodes de retournement ( $2*L_c$ ) de  $63,8 \mu\text{m}$  (Figure I-10). La condition de quasi-accord de phase à l'ordre 1 est alors vérifiée pour des ondes signal et complémentaire de longueurs d'onde respectives  $\lambda_s=3,82 \mu\text{m}$  et  $\lambda_c=4,6 \mu\text{m}$ . Les indices optiques des trois ondes pompe, signal et complémentaire sont respectivement  $n_p=3,33$ ,  $n_s= 3,30$  et  $n_c= 3,29$  à la température  $T=22 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure I-8). On rappelle également que la valeur du coefficient non-linéaire effectif du GaAs est définie, dans le cas d'un QAP à l'ordre 1 et pour une polarisation de l'onde pompe selon l'axe cristallographique [111] (cf. §I.3.2.1), par :

$$d_{\text{eff}} = \frac{2}{m \pi} * \frac{2}{\sqrt{3}} d = \frac{4}{\pi\sqrt{3}} d \quad (m=1)$$

Il existe une grande disparité des valeurs du coefficient non-linéaire ( $d$ ) dans la littérature. Certains auteurs ont déterminé une valeur de  $85 \text{ pm/V}$  à partir du doublement de fréquence d'un laser  $\text{CO}_2$  <sup>[56]</sup>, d'autres observent dans les mêmes conditions des coefficients nettement supérieurs, entre  $120 \text{ pm/V}$  et  $150 \text{ pm/V}$  <sup>[57]</sup>. Nous fixons dans notre cas une valeur de  $d= 90 \text{ pm/V}$  <sup>[58]</sup>. Il vient alors  $d_{\text{eff}} = 66 \text{ pm/V}$ .

Compte tenu de leur relative simplicité de mise en œuvre, les configurations d'OPO visées seront de type simplement résonnant SROPO (Figure I-15).

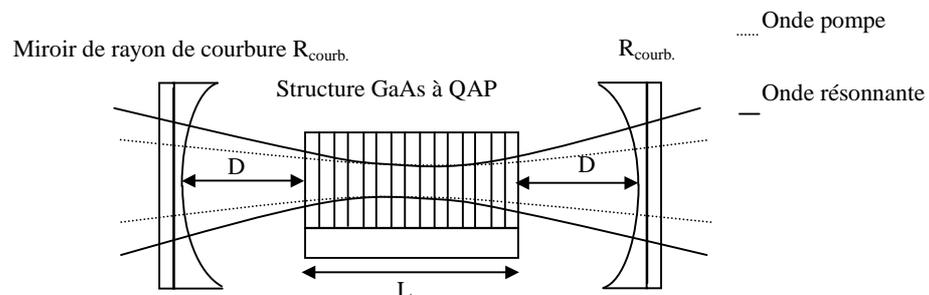


Figure I-15: Type de cavité stable utilisée pour la réalisation d'OPO-GaAs.

La configuration du faisceau de l'onde pompe est paramétrée par l'expérimentateur. La taille de l'onde résonnante (de rayon  $w_s$ ) est quant à elle déterminée par la configuration de la cavité et est définie par la méthode de calcul par matrices <sup>[59]</sup>:

$$w_s = \sqrt{\frac{\lambda_s}{\pi * n_s} \frac{LR_{courb.} - 2LD + 2D * n_s R_{courb.} - 2D^2 * n_s}{n_s R_{courb.} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{2D}{R_{courb.}} - \frac{L}{n_s R_{courb.}}\right)^2}}}$$

La Figure I-16 représente les valeurs du rayon du mode de cavité à la longueur d'onde signal  $\lambda_s = 3,82 \mu\text{m}$  sur la face d'entrée d'une structure GaAs à QAP de longueur  $L=20 \text{ mm}$  pour différentes distances  $D$  et rayons de courbure des miroirs  $R_{courb.}$ .

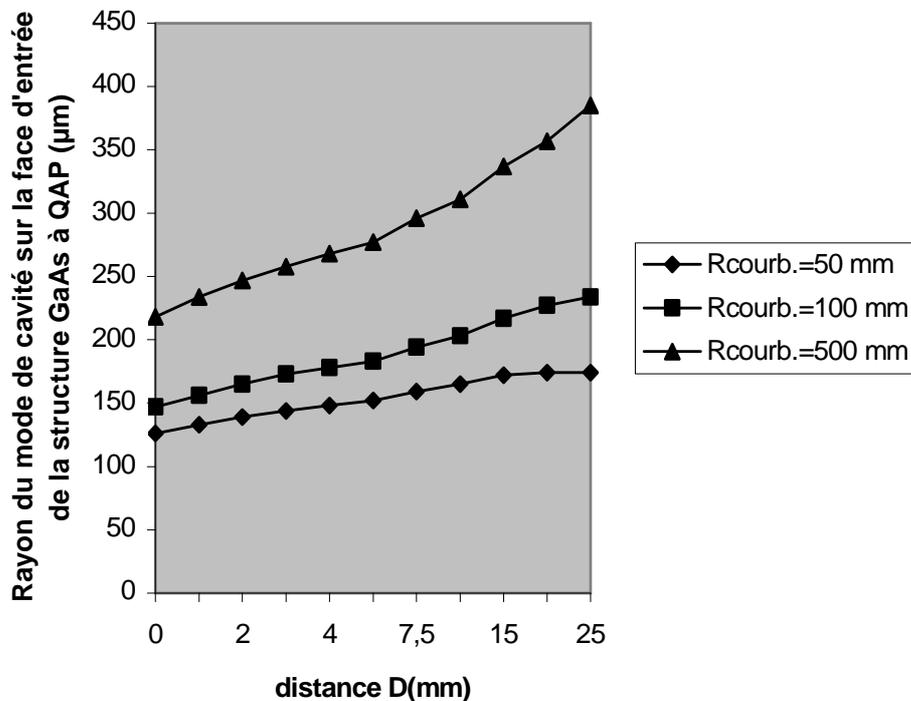


Figure I-16 : Rayon du mode de la cavité définie sur la Figure I-15 pour  $\lambda_s = 3,82 \mu\text{m}$  et  $L=20 \text{ mm}$  en fonction de la distance  $D$  et pour différents rayons de courbure  $R_{courb.}$  des miroirs.

Les ordres de grandeur déterminés par la figure précédente fixent un premier critère de fabrication des structures GaAs à QAP : les épaisseurs de ces dernières devront être au moins égales à  $300 \mu\text{m}$  pour pouvoir propager correctement les ondes générées tout au long de la structure. Il sera également intéressant de disposer d'une technique de fabrication suffisamment flexible pour augmenter ces épaisseurs pour le cas où les longueurs d'onde du signal résonnant dans la cavité OPO seraient plus élevées ( $\lambda_s > 3,82 \mu\text{m}$ ).

Nous choisissons de fixer les rayons de mode de cavité au centre de la structure à  $150 \mu\text{m}$ . On pose également :  $w_s = w_p = 150 \mu\text{m}$ .

Notons enfin que l'outil de simulation que nous allons utiliser est développé à partir d'ondes planes. Ces modèles ne sont donc pas en concordance avec la réalité dans la mesure où le profil des faisceaux utilisés dans la pratique est de type gaussien. On définit alors une zone dite « zone de Rayleigh » ( $2z_r = 2 \frac{n_i \pi w^2}{\lambda_i}$ ) représentant la zone de l'espace où le faisceau est

faiblement divergent et sa répartition transverse d'intensité peut être considérée comme constante. Dans ces conditions et lorsque la longueur du matériau non-linéaire est inférieure ou égale à la zone de Rayleigh du faisceau, Boyd et Kleinman <sup>[60]</sup> montrent que les faisceaux gaussiens peuvent être considérés comme des ondes planes : c'est l'approximation du faisceau faiblement focalisé (Figure I-17).

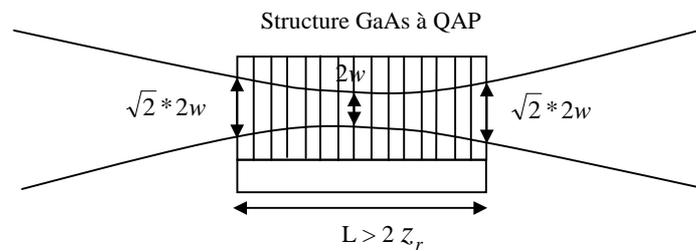


Figure I-17 : Représentation de la zone de Rayleigh où le faisceau de profil gaussien est faiblement divergent et peut alors être considéré comme une onde plane.

### I.6.2.1 Détermination du seuil d'oscillation : application à un SROPO-GaAs

Le calcul du seuil d'oscillation dans le cas d'une onde de pompe à impulsions fait appel à une analyse numérique pour laquelle le gain non-linéaire est une fonction dépendante du temps. L'intensité du signal est calculée après chaque aller-retour en tenant compte de l'amplification, du coefficient d'absorption  $\alpha$  et du coefficient de réflexion  $R$  du miroir de sortie pour le mode résonnant. Une formule analytique a cependant été proposée par Brosnan et Byer <sup>[61]</sup> dans le cas précis d'une configuration SROPO en régime nanoseconde. Nous ne présentons ici que le résultat final :

$$J_{seuil} = \frac{2,25}{\kappa g_s L^2} \frac{\tau}{1 + R_p} \left[ \frac{L_{cavité}}{2c\tau} \ln \left( \frac{P_n}{P_0} \right) + \alpha L + \ln \frac{1}{\sqrt{R}} + \ln 4 \right]^2 \quad (Eq.12)$$

$J_{seuil}$  est la fluence de seuil, exprimée en  $J.m^{-2}$ ,  $R_p$  est un facteur compris entre 0 et 1 qui représente le taux de recyclage de la pompe dans la cavité.  $\frac{P_n}{P_0}$  représente le rapport de la puissance du signal lorsque le seuil est atteint sur la puissance de bruit quantique. Ce paramètre a été fixé par les auteurs à  $\ln\left(\frac{P_n}{P_0}\right) = 33$ .  $\tau$  (ou  $\tau_{1/e}$ ) est la demi-largeur d'impulsion de pompe à  $1/e$  <sup>(3)</sup>.

Dans le cas de faisceaux gaussiens peu focalisés, le coefficient  $g_s$  traduit le recouvrement spatial des modes et est exprimé par :

$$g_s = \frac{w_p^2}{w_p^2 + w_s^2}$$

où  $w_p, w_s$  sont les rayons de mode à  $1/e^2$  des ondes pompe et signal. On rappelle dans notre cas que  $w_s = w_p = 150 \mu m$ . Enfin  $\kappa$  est le coefficient de couplage non linéaire défini par :

$$\kappa = 4\pi d_{eff} L \sqrt{\frac{I_p}{2\epsilon_0 c n_p n_s n_c \lambda_s \lambda_c}}$$

avec  $I_p$  l'intensité de pompage exprimée en  $MW/cm^2$ .

En considérant que les pertes optiques  $\alpha$  des structures GaAs à QAP sont équivalentes aux trois longueurs d'onde (pompe, signal, complémentaire), en choisissant une longueur typique de structure  $L=20$  mm et une configuration d'OPO sans recyclage de pompe pour laquelle le miroir de sortie possède un coefficient de réflexion de 98 % à la longueur d'onde signal ( $R_p=0, R=0,98$ ), les fluences de seuil d'oscillation sont déterminées (Figure I-18) en fonction des pertes optiques du matériau et pour deux durées d'impulsions de l'onde pompe 20 ns et 60 ns.

<sup>(3)</sup> Il est aussi courant de caractériser une impulsion par sa largeur totale à mi-hauteur  $\tau_{1/2}$ . Les paramètres  $\tau_{1/e}$  et

$\tau_{1/2}$  sont reliés par la relation :  $\tau_{1/e} = \frac{\tau_{1/2}}{2\sqrt{\ln(2)}}$

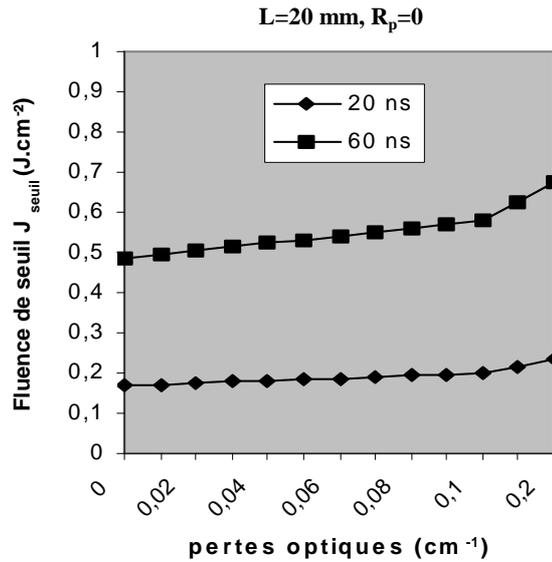


Figure I-18 : Détermination des fluences de seuil d'oscillation d'un SROPO dans une structure GaAs à QAP de 20 mm de long en fonction des pertes optiques du matériau et des durées d'impulsions de l'onde pompe.

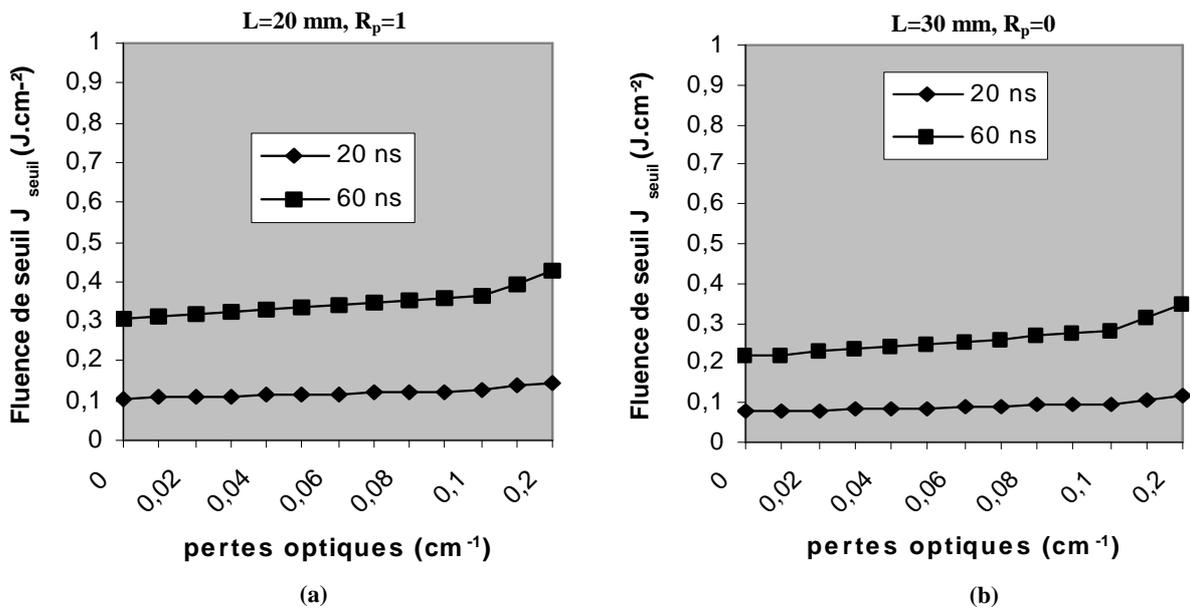


Figure I-19 : (a) Détermination des fluences de seuil d'oscillation d'un SROPO avec recyclage de pompe ( $R_p=1$ ) dans une structure GaAs à QAP de 20 mm de long en fonction des pertes optiques du matériau et des durées d'impulsions de l'onde pompe. (b) Détermination des fluences de seuil d'oscillation d'un SROPO sans recyclage de pompe ( $R_p=0$ ) dans une structure GaAs à QAP de 30 mm de long.

De façon générale, l'attractivité des OPO est d'autant plus grande que leur seuil d'oscillation est faible. Comment alors les diminuer dans le cas du SROPO-GaAs ? L'équation *Eq.11* démontre que le recyclage de la pompe ( $R_p=1$ ) permet de réduire par 2 les seuils : cet effet se retrouve dans les simulations en comparant les Figure I-18 et Figure I-19 (a). On montre toutefois que l'augmentation de la longueur des structures d'un centimètre dans une configuration sans recyclage de pompe (Figure I-19 (b)) est une solution encore plus

favorable pour réduire ces seuils. Notons dans ce dernier cas que la disparité de fluences entre les deux durées d'impulsions tend à se réduire. Il est toutefois admis que la formule de Brosnan et Byer (*Eq.11*) est trop éloignée de la réalité pour pouvoir donner une valeur fiable des seuils d'oscillation. D'un point de vue qualitatif, cette analyse a permis d'identifier deux critères supplémentaires pour la fabrication de structures GaAs à QAP. Comme nous l'avions supposé dans le paragraphe destiné à l'état de l'art du GaAs à QAP, la réalisation d'OPO-GaAs n'a de sens que pour des structures de quelques centimètres de long. Il sera également intéressant de disposer d'une certaine flexibilité quant au choix de ces longueurs. Le deuxième critère important est la qualité optique des structures. Il est relativement évident que les pertes optiques devront être les plus faibles possibles pour minimiser les seuils. Il s'agira en pratique de trouver une technique de croissance capable de maintenir une qualité cristallographique du GaAs optimale sur l'intégralité des 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur visée.

Intéressons-nous maintenant, et toujours de manière qualitative, à déterminer l'influence des mêmes paramètres (longueurs de structures GaAs à QAP, pertes optiques, durée d'impulsion de la pompe, configuration de cavité) sur les rendements de conversion d'OPO-GaAs. Les résultats des simulations proviennent de l'outil numérique SNLO <sup>[62]</sup> développé par Sandia National Laboratories, appartenant au domaine public. Contrairement à l'analyse de seuil d'oscillation précédente, l'outil SNLO prend en compte diffraction des ondes.

### I.6.2.2 Evaluation de rendements de conversion

Les cavités modélisées dans ce paragraphe sont similaires à celles utilisées précédemment : le mode résonnant est le signal,  $w_s = w_p = 150 \mu\text{m}$ , les pertes  $\alpha$  des structures GaAs à QAP sont supposées identiques aux trois longueurs d'onde pompe, signal et complémentaire ( $\alpha = \alpha_p = \alpha_s = \alpha_c$ ). La fréquence de répétition des impulsions ( $f_r$ ) est fixée à 20 kHz.

Les Figure I-20 et Figure I-21 regroupent les différents résultats de simulations. On vérifie dans un premier temps que ces résultats sont en accord avec les tendances dégagées lors de l'étude précédente : les seuils d'oscillations des OPO sont effectivement abaissés en augmentant la longueur des structures GaAs à QAP (Figure I-21.1) et en minimisant leurs pertes optiques (Figure I-20.2). On remarque également que le coefficient de réflexion du miroir de sortie est un paramètre influant sur les seuils (Figure I-20.1). On montre que ces derniers peuvent être réduits d'un facteur 4 en remplaçant un miroir de 20 % de réflectivité

aux longueurs d'onde signal et complémentaire par un de 80 % aux deux mêmes longueurs d'onde. Ce facteur de réduction est le double de celui obtenu pour une configuration SROPO avec recyclage de pompe (Figure I-19 (a)). Les ordres de grandeur de ces seuils sont, pour les plus faibles d'entre eux, de 0,15 W de puissance pompe moyenne et peuvent atteindre 1 W pour les configurations les moins optimisées. Remarquons toutefois que ces valeurs de seuils sont relativement faibles par rapport aux puissances de pompe disponibles avec un laser Tm, Ho:YAG (ce dernier peut délivrer jusqu'à 25 W de puissance moyenne à 2,09  $\mu\text{m}$ ).

Nous avons également analysé le comportement de l'OPO-GaAs pour une augmentation des durées d'impulsions de la pompe (20 ns  $\rightarrow$  60 ns)(Figure I-21.2). Notons dans ce cas que les puissances crêtes sont diminuées, ce qui explique que le seuil d'oscillation est une fois et demi plus grand (1,5 W) que celui obtenu pour des durées de 20 ns .

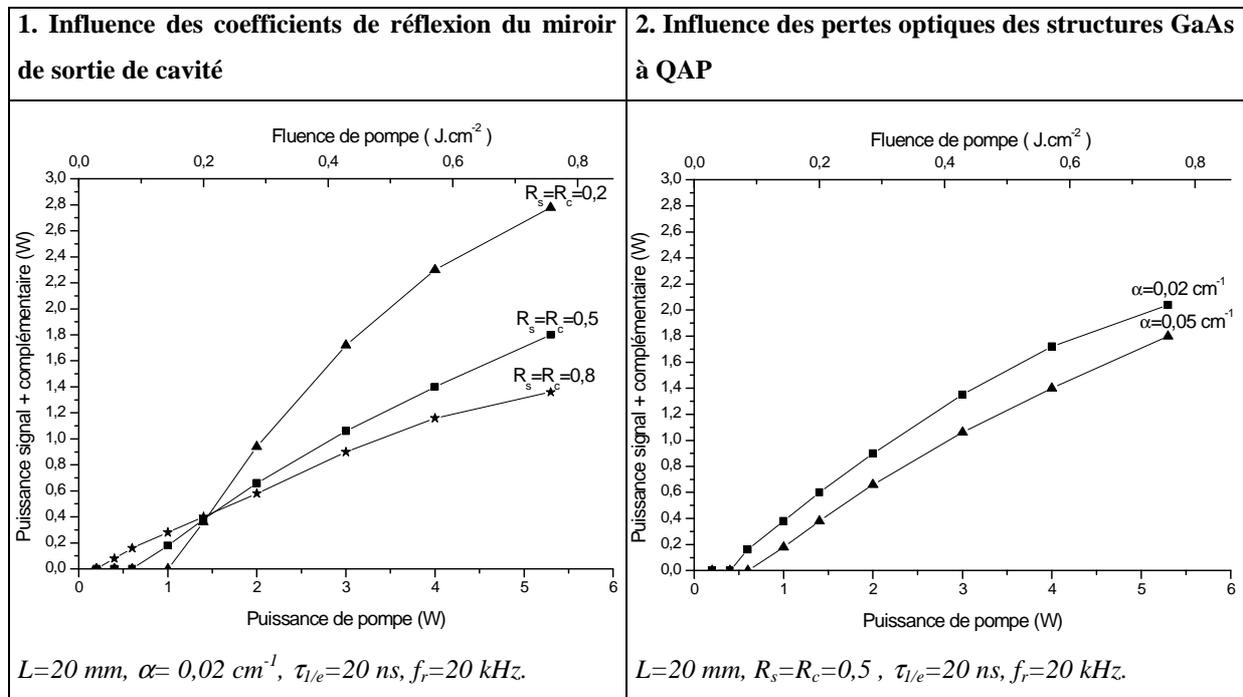


Figure I-20 : Evaluation de l'influence des réflectivités des miroirs de sortie de la cavité OPO et des pertes optiques des structures GaAs sur les seuils d'oscillation et les rendements des OPO-GaAs.

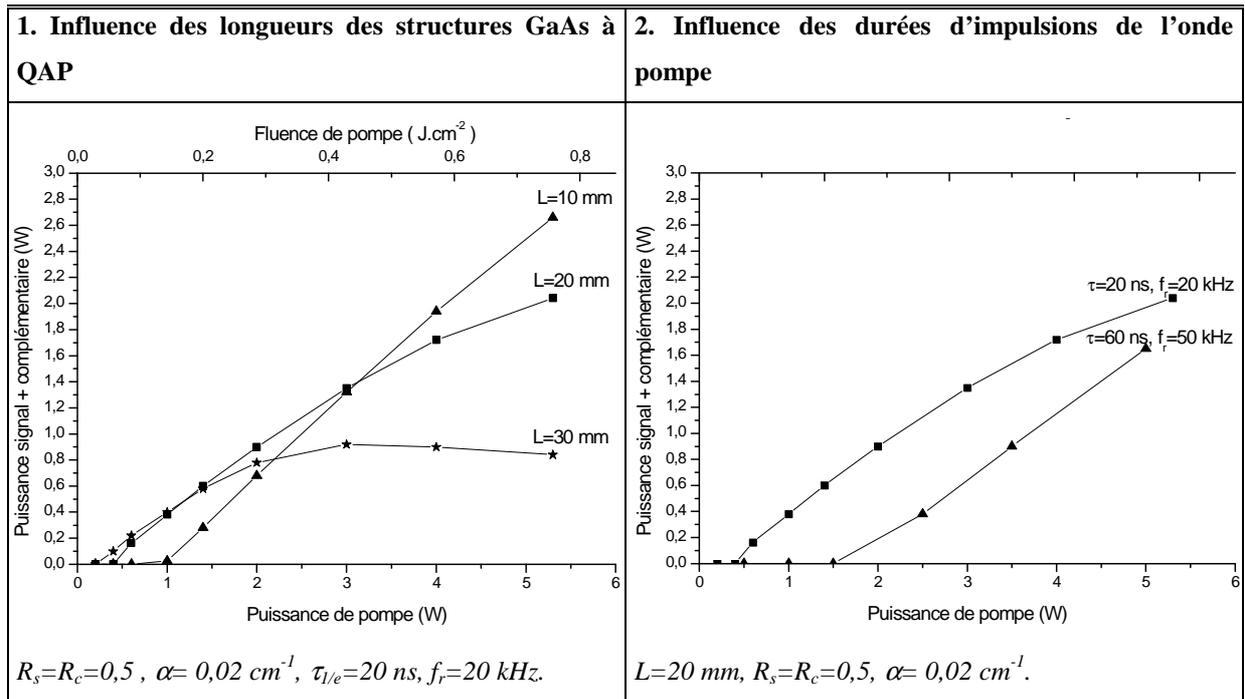


Figure I-21 : Evaluation de l'influence des longueurs des structures GaAs à QAP et des durées d'impulsion de l'onde pompe sur les seuils d'oscillation et les rendements des OPO-GaAs.

Quid des rendements de conversion des OPO-GaAs ? Les caractéristiques des coefficients de réflexion du miroir de sortie jouent un rôle prépondérant sur ces rendements. Les simulations suggèrent en effet qu'il est possible d'augmenter d'un facteur 2 le rendement d'une cavité composée d'un miroir de sortie  $R_s=R_c=0,8$  en choisissant une configuration ne réinjectant que 20 % des ondes signal et complémentaire. Des rendements optiques de plus de 55 % peuvent alors être atteints. On obtient alors des puissances moyennes (signal + complémentaire) de l'ordre de 2,8 W (Figure I-20.1). Nous limitons volontairement les simulations à des fluences de pompe de  $0,8\text{ J.cm}^{-1}$ . Les pertes optiques s'avèrent être également un paramètre influant sur les optimisations des rendements (Figure I-20.2). Il est possible, à durée d'impulsions fixée, d'augmenter de 20 % ces rendements en réduisant très sensiblement les pertes  $\alpha$  des structures GaAs à QAP ( $\Delta\alpha=0,03\text{ cm}^{-1}$ ). La Figure I-21.2 suggère par contre que les rendements de conversion diminuent avec l'augmentation des durées d'impulsion du laser de pompe : des rendements de plus de 40 % sont obtenus avec des durées de 20 ns mais ne dépassent pas 30 % lorsque ces durées sont de 60 ns. Ne perdons pas de vue que cette comparaison est bien sûr réalisée à longueur de cristal fixe. On pourrait par exemple penser à augmenter la longueur de la structure dans le cas de durées d'impulsion longues pour optimiser les rendements.

Les valeurs qui résultent de ces différentes simulations sont toutefois à prendre avec précaution. La Figure I-21.1 présente en effet un exemple typique de la limitation de l'outil SNLO. Les simulations effectuées pour différentes longueurs de structures font apparaître, pour le cas d'une structure de 30 mm de long, une diminution notable du rendement de conversion avec l'augmentation de la puissance pompe. Ce comportement peut s'expliquer par le phénomène dit de « reconstruction de pompe », correspondant à la reconversion des champs signal et complémentaire vers le champ pompe. Même si ce phénomène est parfois observé dans la réalité, son apparition pour de faibles valeurs de puissance de pompe dans la simulation provient du fait que les effets de perte de cohérence entre les champs au fur et à mesure de l'interaction ne sont pas pris en compte par le modèle. Un SROPO réel est en fait multimode à la fois spatialement et temporellement : il apparaît une distribution non-uniforme de l'intensité en sortie du cristal qui empêche notamment une reconversion complète des champs signal et complémentaire vers la pompe.

## Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter les différentes potentialités du GaAs comme matériau non-linéaire pour la génération de fréquences dans les bandes II et III. Sa transmission étendue, son large coefficient non-linéaire, sa conductivité thermique élevée et ses faibles pertes optiques dans toute sa plage de transparence en font effectivement un candidat sérieux pour son intégration dans des sources OPO. Toutefois, et compte tenu de ses propriétés intrinsèques, les efficacités de conversion dans ce matériau ne peuvent être optimisées que par la technique de quasi-accord de phase (QAP), complexifiant considérablement sa fabrication. Des études antérieures à cette thèse ont montré la faisabilité de la fabrication de GaAs à QAP mais les techniques mises en œuvre limitaient considérablement le champ d'action de ce matériau. C'est la raison pour laquelle nous avons exploré dans ce travail une nouvelle voie de fabrication de structures GaAs à QAP. Le principe repose sur deux étapes technologiques clefs : la première est de fabriquer un substrat pré-orienté (substrat germe) de diamètre deux pouces (50,8 mm) sur lequel est définie une très large gamme de périodes de retournement de coefficient non-linéaire (quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres). Des interactions non-linéaires efficaces (QAP à l'ordre 1) peuvent de ce fait être obtenues à partir de sources de pompage proche-infrarouge, ce qui n'était pas le cas auparavant. La deuxième étape technologique consiste à épaissir les substrats germes. Le défi est donc de trouver et de maîtriser une technique de croissance épitaxiale permettant d'épaissir les germes sur des centaines de micromètres en conservant la périodicité du signe du coefficient non-linéaire.

Afin de dimensionner avec plus de précision les structures à fabriquer, des simulations d'OPO-GaAs ont été réalisées. Associées aux différentes propriétés du matériau, ces simulations nous ont permis de définir les caractéristiques que doivent présenter les structures GaAs à QAP pour être intégrées efficacement dans des sources infrarouges OPO :

- Les périodes de retournement du coefficient non-linéaire du matériau GaAs doivent être de quelques dizaines de micromètres pour pouvoir viser des conversions efficaces dans la gamme de longueurs d'onde d'émission [3  $\mu\text{m}$  - 12  $\mu\text{m}$ ].

- Les structures doivent être réalisées selon les axes cristallographiques du GaAs privilégiant les polarisations non-linéaires les plus efficaces (directions [001], [110] et [111]).
- Les longueurs des structures doivent être suffisamment flexibles, comprises dans une gamme allant de quelques millimètres à quelques centimètres. La limitation de ces longueurs ne doit dépendre que du diamètre des substrats germes fabriqués.
- Compte tenu du seuil de dommage du matériau du GaAs et de son indice optique élevé (impliquant une forte diffraction des faisceaux aux longueurs d'ondes élevées), les structures GaAs à QAP doivent être les plus épaisses possibles. Les premières cavités d'OPO visées requièrent des épaisseurs de structures au moins égales à 500  $\mu\text{m}$ .
- La qualité cristallographique des structures doit être optimisée. Les simulations d'OPO-GaAs montrent que des seuils d'oscillation inférieurs à 1 W de pompe et des rendements de conversion de 50 % peuvent être obtenus dans des structures GaAs à QAP présentant des pertes optiques de l'ordre de 0,02  $\text{cm}^{-1}$ .

Les chapitres suivants présentent les différentes briques technologiques que nous avons développées et mises en œuvre pour fabriquer de telles structures GaAs à QAP.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [4] R.L. Byer, « Nonlinear Optics », Academic Press (1977).
- [5] P.N. Butcher, D. Cotter, « The elements of nonlinear optics », Cambridge university Press (1990).
- [6] A. Yariv, « Quantum electronics », John Wiley and sons, Troisième édition (1988).
- [7] R.W. Boyd, « Nonlinear Optics », Academic Press (1992).
- [8] D.A. Kleinman, « Non-linear dielectric polarization in optical media », Phys. Rev. 128, 1761 (1962).
- [9] R.L. Sutherland, « Handbook of Nonlinear Optics », Dekker (2003).
- [10] W.H. Louisell, A. Yariv and A.E. Siegman, Phys. Rev. 124, 1646 (1961).
- [11] J.E. Bjorkholm, Appl. Phys. Lett. 13, 399 (1968).
- [12] S. Huard, « Polarisation de la lumière », Masson (1993).
- [13] M. M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jung and R.L. Byer, J. Quantum electron. 28, 2631 (1992).
- [14] G.D. Boyd and C.K.N. Patel, Appl. Phys. Lett. 8, 313 (1966).
- [15] H. Komine, W.H.J. Long, J.W. Tully, and E.A. Stappaerts, Opt. Lett. 23, 661 (1998).
- [16] R. Haïdar, « Nouveaux Scenarii de Quasi-Accord de Phase dans les Semi-conducteurs Isotropes », Thèse de physique, Université Paris XI (2003).
- [17] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, Phys. Rev. 127, 1918 (1962).
- [18] L. Becouarn, « Conversion de rayonnement optique par effet non-linéaire en quasi-accord de phase », Thèse de physique, Université de Sophia-Antipolis (2000).
- [19] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, and R. L. Byer, J. Opt. Soc. Am. B 12, 2102 (1995).
- [20] G. Miller, « Periodically Poled Lithium Niobate : modelling, fabrication and nonlinear-optical performance », PhD Thesis, Stanford University (1998).
- [21] J. Pierce and D. Lowenthal, Laser and optronics 16, 25 (1997).
- [22] T. Chuang and R. Burnham, Technical Digest. Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics, 541 (1998).
- [23] M. Martinelli, K.S. Zhang, T. Coudreau, A. Maitre and C. Fabre, J. Opt. A 3, 300 (2001).
- [24] M. Nakamura, M. Sugihara, M. Kotoh, H. Taniguchi and K. Tadatomo, Japanese J. Appl. Phys. 38, 1234 (1999).
- [25] J. Hellstrom, V. Pasiskevicius, H. Karlsson and F. Laurell, Opt. Lett. 25, 174 (2000).
- [26] T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi, H. Ito, Y. Furukawa and K. Kitamura, Opt. Lett. 25, 651 (2000).
- [27] M.E. Klein, D.H. Lee, J.P. Meyn, B. Beier, J.K. Roller and R. Wallenstein, Opt. Lett. 23, 831 (1998).
- [28] T.J. Edwards, G.A. Turnbull, M.H. Dunn, M. Ebrahimzadeh, H. Karlsson, G. Arvidsson and F. Laurell, Opt. Lett. 23, 837 (1998).
- [29] G.T Kennedy, D.T Reid, A. Miller, M. Ebrahimzadeh, H. Karlsson, G. Arvidsson and F. Laurell, Opt. Lett. 23, 503 (1998).
- [30] G.C. Catella and D. Burlage, MRS Bulletin 23, 28 (1998).
- [31] P.G. Schunemann, Proc. SPIE 6455 (2007).
- [32] P. G. Schunemann, Journées Nationales des OPO, ONERA, Paris (2007).
- [33] K.L. Vodopyanov and P.G. Schunemann, Opt. Lett. 23, 1096 (1998).
- [34] S. Chandra, T.H. Allik, G.C. Catella, R. Utano and J.A. Hutchinson, Appl. Phys. Lett. 71, 584 (1997).
- [35] P.A. Budni, M.G. Knights, E.P. Chicklis and K.L. Schepler, Opt. Lett. 18, 1068 (1993).

- [36] P.A. Budni, L.A. Pomeranz, M.L. Lemons, P.G. Schunemann, T.M. Pollak and E.P. Chicklis, *Advanced Solid State Lasers* 19, 226 (1998).
- [37] J.S. Blackmore, *J. Appl. Phys.* 53, 3 (1982).
- [38] A. Yariv and P. Yeh, « *Optical waves in crystals* », John Wiley and Sons (1984).
- [39] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 58, R1-R29 (1985).
- [40] S. Gehrsitz, F.K. Reinhart, C. Gourgon, N. Herres, A. Vonlanthen and H. Sigg, *J. Appl. Phys.* 87, 7825 (2000).
- [41] A. N. Pikhtin and A. D. Yas'kov, *Sov. Phys. Semicond.* 12, 622 (1978)
- [42] T. Skauli, P.S. Kuo, K.L. Vodopyanov, M.M. Fejer, G. Gérard, L. Bécouarn and E. Lallier, *J. Appl. Phys.* 94, 6447 (2003).
- [43] E.W. Van Stryland, S. Guha, H. Vanherzeele, M.A. Woodall and M.J. Soileau, *Opt. Acta* 4, 381 (1986).
- [44] W.K. Koechner, « *Solid-State Laser Engineering* », Springer (1988).
- [45] P.A. Budni, L.A. Pomeranz, M.L. Lemons, C.A. Miller, J.R. Mosto and E.P. Chicklis, *J. Opt. Soc. Am. B* 17, 723 (2000).
- [46] S.D. Jackson and S. Mossman, *Appl. Phys. B* 77, 489 (2003).
- [47] J. Yu, B.C. Trieu, E.A. Modlin, U.N. Singh, M.J. Kavaya, S. Chen, Y. Bai, P.J. Petzar and M. Petros, *Opt. Lett.* 31, 462 (2006).
- [48] R.D. Peterson, K.L. Schepler, J.L. Brown and P.G. Schunemann, *J. Opt. Soc. Am. B* 12, 2142 (1995).
- [49] Y. Furukawa, A. Yokotani, T. Sasaki, H. Yoshida, K. Yoshida, F. Nitanda and M. Sato, *J. Appl. Phys.* 69, 3372 (1991).
- [50] J.D. Mc Mullen, *J. Appl. Phys.* 46, 3076 (1975).
- [51] Z.L. Liao and D.E. Mull, *App. Phys. Lett.* 56, 737 (1990).
- [52] L. Gordon, G.L. Woods, R.C. Eckard, R.R. Route, R.S. Feigelson, M.M. Fejer and R.L. Byer, *Electron. Lett.* 29, 1942 (1993).
- [53] L. Becouarn, E. Lallier, M. Brévignon and J. Lehoux, *Opt. Lett.* 23, 1508 (1998).
- [54] D. Zheng, L. Gordon, Y.S. Wu, R.S. Feigelson, M.M. Fejer, R.L. Byer and K.L. Vodopyanov, *Opt. Lett.* 23, 1010 (1998).
- [55] L. Becouarn, E. Lallier, M. Brévignon and J. Lehoux, *Electron. Lett.* 34, 1609 (1998).
- [56] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane and R. Ito, *J. Opt. Soc Am. B* 14, 2268 (1997).
- [57] L. Becouarn, E. Lallier, M. Brévignon, and J. Lehoux, *Opt. Lett.* 23, 1508 (1998).
- [58] R.C. Miller, *Appl. Phys. Lett.* 5, 17 (1964).
- [59] A.E. Siegman, « *Lasers* », University Science book, Mill Valley (1986).
- [60] G.D. Boyd and D.A. Kleinman, *J. Appl. Phys.* 39, 3597 (1968).
- [61] S.J. Brosnan and R.L. Byer, *J. Quantum. electron.* 15, 415 (1979).
- [62] Logiciel de domaine public SNLO développé par Arlee Smith au Sandia National Laboratory, New-Mexico (US). De nouvelles versions du logiciel sont fréquemment proposées sur le site [www.sandia.gov](http://www.sandia.gov).

## II. Fabrication de substrats germes GaAs à inversion périodique

### *Introduction*

Le substrat germe à orientation périodique a été proposé dans les années 1990 pour le développement des applications d'optique non-linéaire guidées dans les semiconducteurs<sup>[63]</sup><sup>[64]</sup> et a constitué une véritable avancée technologique pour la réalisation de structures GaAs à Quasi-Accord de Phase. Ce concept a notamment permis de lever la plupart des limitations inhérentes à la technique d'empilement de fines lames de GaAs.

L'idée générale est de réaliser l'inversion du coefficient non-linéaire  $+\chi^{(2)}/-\chi^{(2)}$  sur des substrats entiers de GaAs en profitant des techniques classiques de photolithographie optique développées pour les semi-conducteurs (Figure II-1). Des domaines d'inversion du coefficient non-linéaire ( $L_C$ ) peuvent ainsi être définis pour des largeurs comprises entre quelques centaines de micromètres et quelques centaines de nanomètres. Le seul dessin du masque de photolithographie suffit à fixer la quantité et le rapport cyclique de ces domaines. Plusieurs largeurs de période de retournement peuvent également être définies sur un même substrat : ce dernier sera alors qualifié de germe « multi-périodes ». Les longueurs d'interaction des structures GaAs à QAP ainsi obtenues ne seront plus alors limitées que par le diamètre des substrats GaAs utilisés. Ce chapitre est précisément destiné à décrire les différentes techniques mises en œuvre pour la fabrication de tels substrats germes.

La première partie présente les différentes techniques d'inversion du coefficient non linéaire dans le matériau GaAs. L'adhésion moléculaire est celle retenue dans le cadre de notre étude. La deuxième partie du chapitre décrit de façon détaillée les étapes technologiques que nous avons mises en œuvre. Il s'agit de mettre en place et de stabiliser les procédés technologiques les plus appropriés pour garantir à la fois l'adhésion moléculaire homogène de substrats GaAs de diamètre deux pouces, et la définition et la fabrication de n'importe quelle gamme de périodes de retournement de réseaux sur les substrats ainsi collés. Les substrats GaAs à orientation périodique constituent des germes pour les épaissements par croissance épitaxiale de structures à QAP (chapitre III). La qualité des couches épitaxiales dépendra bien

sûr des états de surface initiaux de ces germes. On s'attachera alors à minimiser l'apparition de défauts pour chaque procédé choisi.

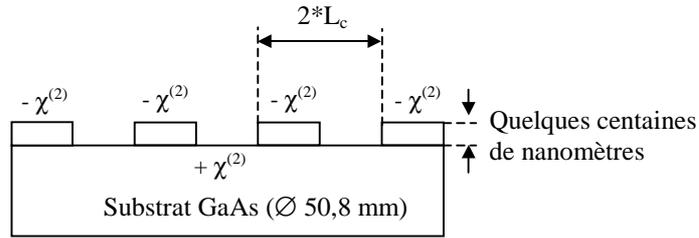


Figure II-1: Vue en coupe d'un substrat germe GaAs à quasi-accord de phase de diamètre deux pouces. Les périodes de modulation du signe du coefficient non-linéaire  $\chi^{(2)}$  sont définies par des procédés classiques de photolithographie.

## II.1 L' inversion de signe du coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ du GaAs

### II.1.1 Généralités

La modulation du coefficient non-linéaire est obtenue par inversion de polarisation dans un matériau donné. C'est ce qui réalise le quasi-accord de phase (QAP). Les rendements de conversion les plus efficaces sont obtenus dans la configuration où ce même coefficient subit une alternance de signes positif et négatif (on parle alors de quasi-accord de phase à l'ordre 1). Compte tenu des propriétés intrinsèques du GaAs, le changement de signe du coefficient non-linéaire ne peut être réalisé que de façon cristallographique : il correspond à une rotation de  $90^\circ$  de la maille GaAs. Dans une structure de type zincblende, cette rotation se matérialise par un échange d'atomes sur les différents sous-réseaux cristallins : les atomes d'arsenic As remplacent les atomes de gallium Ga et vice versa (Figure II-2).

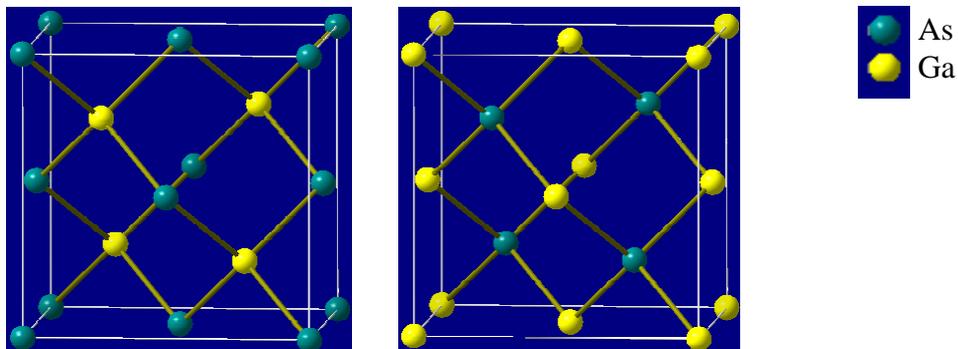


Figure II-2 : Principe d'échange d'atomes entre les deux sous-réseaux III (Ga) et V (As) sur une maille de GaAs. Ceci réalise un changement de signe du coefficient non-linéaire du matériau.

D'un point de vue macroscopique, la rotation de la maille contraint l'onde convertie à « voir » des arrangements cristallographiques différents au cours de sa propagation : le déphasage est de  $\pi$  pour chaque changement d'orientation ( Figure II-3).

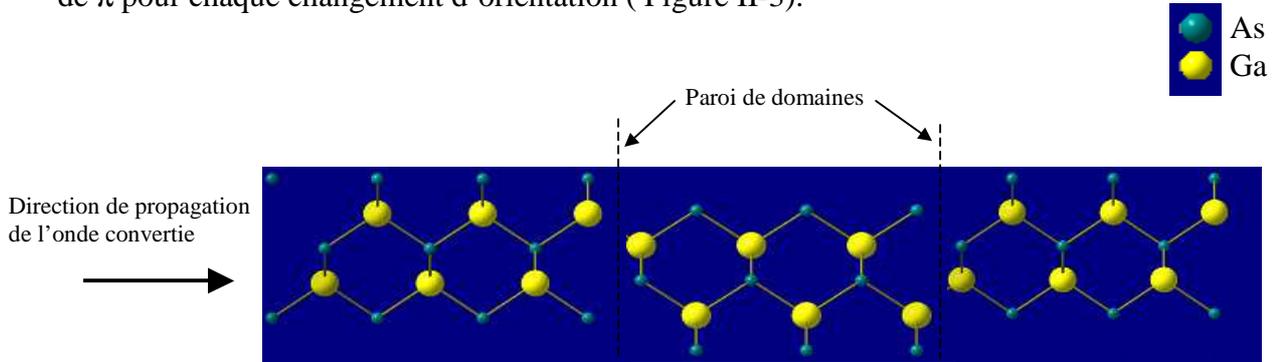


Figure II-3 : Représentation cristallographique de l'inversion périodique du signe du coefficient non-linéaire.

La juxtaposition des différents domaines inversés fait apparaître des parois de domaines <sup>4</sup>. Ces dernières sont principalement constituées de liaisons de type Ga-Ga et/ou As-As. Nous reviendrons sur le rôle de ces interfaces dans les paragraphes suivants.

### II.1.2 Les différentes techniques d'inversion

Il existe à l'heure actuelle deux stratégies permettant de réaliser l'inversion cristallographique du GaAs. La première d'entre elle, proposée par Eyres et al. <sup>[65]</sup>, consiste à effectuer une rotation de  $90^\circ$  du cristal GaAs autour de l'axe normal à sa surface (Figure II-4). La deuxième, développée par notre équipe <sup>[66]</sup>, propose quant à elle une rotation de  $180^\circ$  du cristal autour de la direction normale à son grand méplat (Figure II-5). Même si ces deux méthodes fournissent un résultat cristallographique équivalent, elles requièrent toutefois des techniques de fabrication bien distinctes qui imposent, pour chacune d'entre elles, un savoir-faire technologique approprié.

<sup>4</sup> Une paroi de domaine (ou domaine d'antiphase) correspond à une surface d'accolement entre deux cristaux de même structure cristallographique, mais d'orientations différentes l'un par rapport à l'autre.

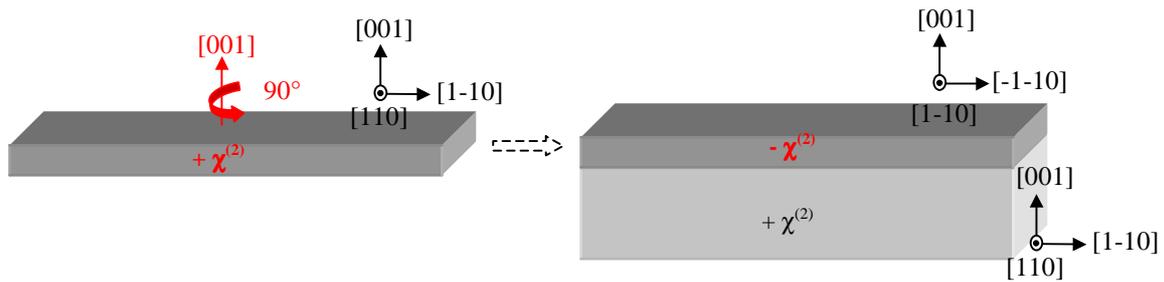


Figure II-4 : Stratégie d'inversion du coefficient non linéaire par rotation de  $90^\circ$  de la maille GaAs autour de l'axe [001].

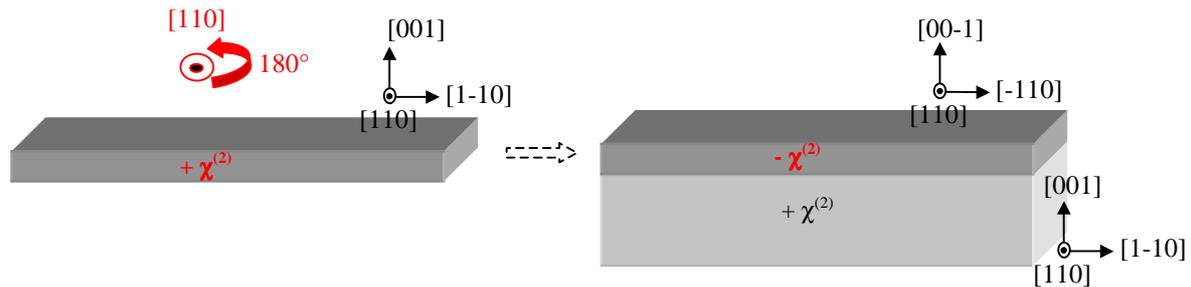


Figure II-5 : Stratégie d'inversion du coefficient non linéaire par rotation de  $180^\circ$  de la maille GaAs autour de l'axe [110].

### II.2.1.1 Une technique d'inversion « épitaxiale »

La solution définie sur la Figure II-4 s'inspire fortement de celle proposée dans les années 90 pour la fabrication de transistors bipolaires à hétérojonction <sup>[67]</sup>. L'inversion cristallographique est réalisée à l'aide d'une couche tampon non-polaire de type germanium (Ge). Des travaux <sup>[68]</sup> <sup>[69]</sup> ont effectivement montré qu'il était possible d'inverser l'orientation cristallographique d'une couche GaAs par rapport à celle du substrat de base en épitaxiant cette couche sur un matériau non-polaire (Figure II-6).

La technique débute par la croissance d'une couche de germanium Ge de quelques nanomètres d'épaisseur par MBE (Molecular Beam Epitaxy) sur un substrat GaAs. Une couche GaAs de 20 nm est ensuite ré-épitaxiée sur la couche tampon de germanium (Figure II-7). Ce type de croissance engendre, en règle générale, de fortes densités de domaines d'antiphase dans toute l'épaisseur de la couche GaAs. Eyres *et al.* <sup>[65]</sup> a toutefois montré que des conditions spécifiques de croissance (désorientation de surface de  $4^\circ$  de la couche Ge dans la direction [-110], température de croissance de  $500^\circ\text{C}$ ) favorisaient les processus d'auto-destruction des domaines d'antiphases (Figure II-8). La structure atomique de la couche GaAs inversée est alors « purifiée ».

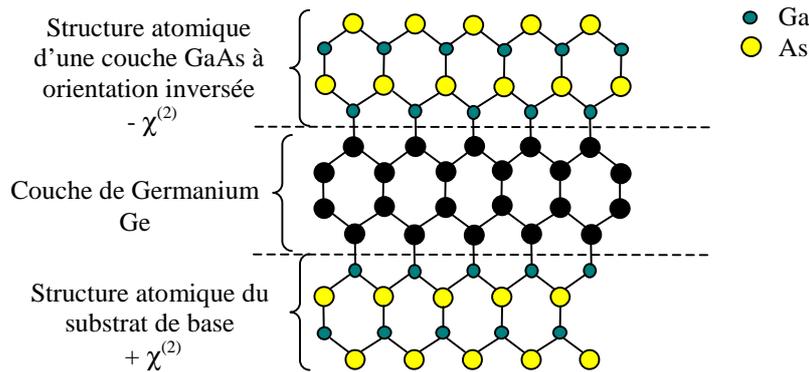


Figure II-6 : Principe d'inversion « épitaxiale » du coefficient non linéaire du GaAs. L'épitaxie d'une couche de GaAs sur une couche « tampon » de germanium (Ge) permet, dans certaines conditions, d'inverser l'orientation du GaAs par rapport à celle du substrat de base.

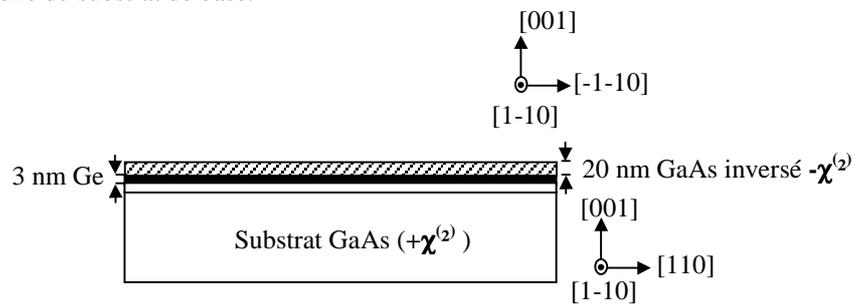


Figure II-7 : Vue en coupe d'un substrat GaAs à orientation cristallographique inversée par la technique dite « épitaxiale ».

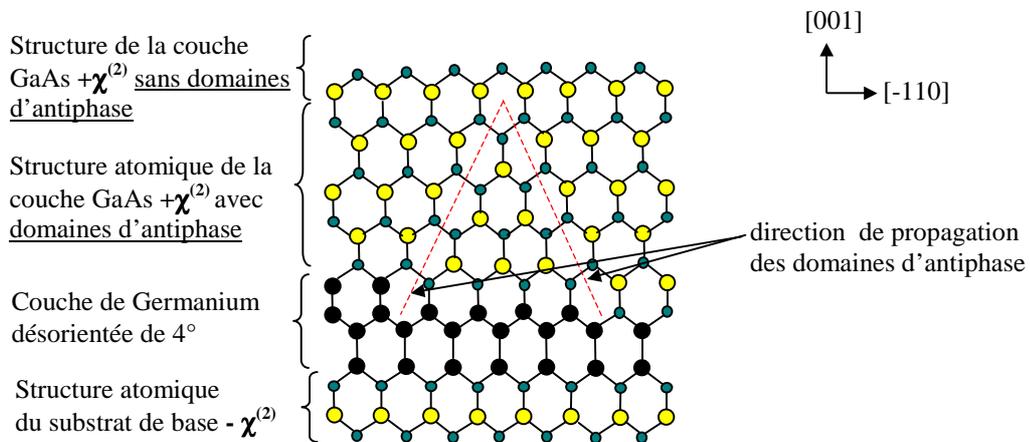


Figure II-8 : Processus d'annihilation des domaines d'antiphase dans une couche GaAs épitaxiée sur le matériau non-polaire germanium. La croissance par MBE est réalisée dans des conditions de température et d'orientations cristallographiques bien spécifiques <sup>[70][71]</sup>.

Cette technique d'inversion du coefficient non-linéaire sur des substrats GaAs de diamètre deux pouces ne constitue néanmoins que la première étape de fabrication de substrat germe à QAP. La suite du processus utilise des techniques de photolithographie et de gravure de réseaux similaires à celles que nous allons développer au cours de ce chapitre. Le lecteur peut toutefois se reporter à la référence <sup>[65]</sup> pour des détails complémentaires.

Décrivons à présent notre stratégie de retournement du coefficient non-linéaire. La technique consiste à effectuer une rotation de  $180^\circ$  de la maille de GaAs selon l'axe  $[110]$  (Figure II-5) par adhésion moléculaire de deux substrats.

### II.2.1.2 Une technique d'inversion par adhésion moléculaire

La technique requiert deux substrats commerciaux GaAs de diamètre deux pouces (Figure II-9 (a)). Une couche mince de GaAs d'orientation  $[001]$  ( $\approx 100$  nm) est épitaxiée par dessus une couche mince de GaInP (substrat n°2, Figure II-9 (c)). Nous développerons par la suite le rôle et les caractéristiques précises de cette couche d'arrêt. Les croissances successives sont réalisées par la technique MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy). Le point clef de la technique d'inversion consiste alors à reporter par adhésion moléculaire la couche de GaAs épitaxiée sur le substrat vierge (substrat n°1, Figure II-10) en superposant les deux grands méplats. Le substrat n°2 et la couche d'arrêt GaInP sont par la suite éliminés (Figure II-11). L'orientation cristallographique de la fine couche de GaAs épitaxiée sur le substrat n°2 est à  $180^\circ$  de celle du substrat n°1.

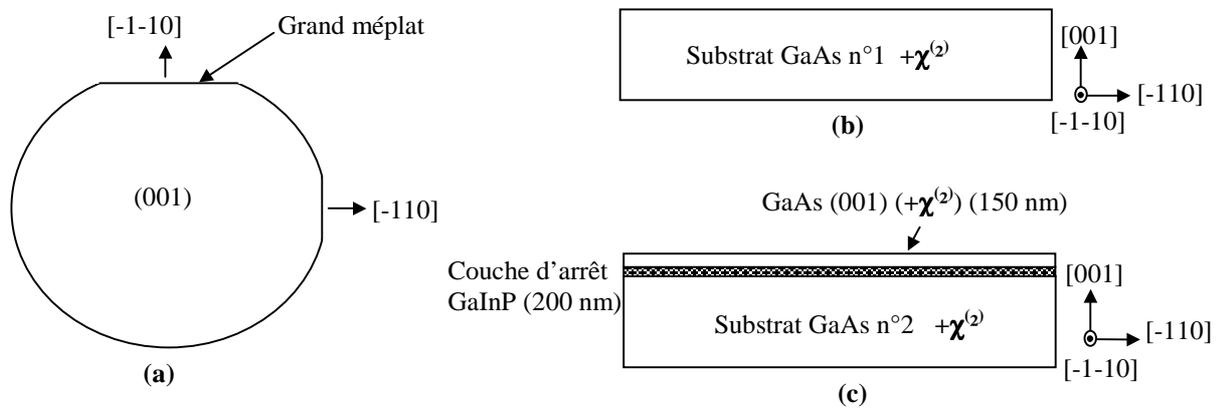


Figure II-9 : (a) Orientations cristallographiques, en vue de dessus, d'un substrat commercial GaAs de norme EJ. (b) Vue en coupe du même substrat. (c) Composition finale d'un substrat GaAs épitaxié par MOVPE.

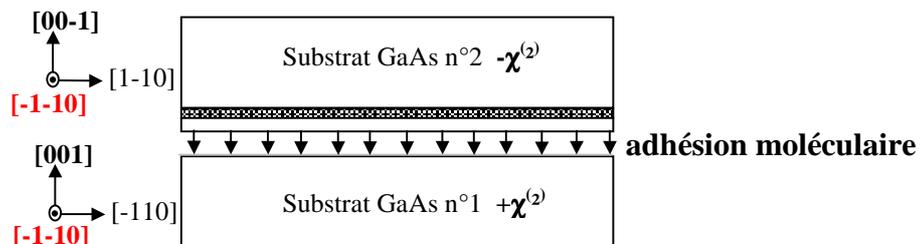


Figure II-10 : Inversion cristallographique par adhésion moléculaire ; la rotation de  $180^\circ$  du deuxième substrat est réalisée autour de l'axe normal à son grand méplat.

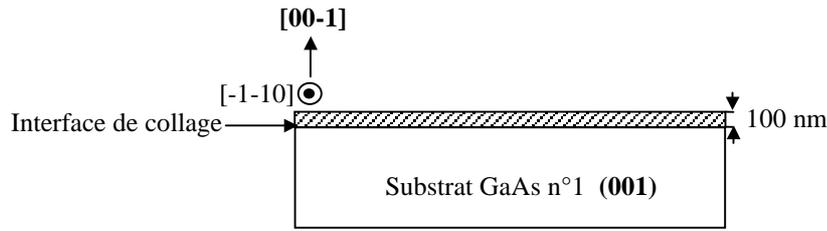


Figure II-11 : Substrat à coefficient non-linéaire  $\chi^{(2)}$  inversé ; la couche GaAs de 100 nm est révélée après différentes phases d'amincissements mécanique et chimiques.

Le principal avantage de cette technique d'inversion par rapport à celle précédemment présentée est le fait qu'elle évite toute présence de domaines d'antiphases dans la couche GaAs inversée. Même s'il se crée une « discontinuité cristalline » au niveau de l'interface de collage, son effet se limite à quelques couches atomiques et reste donc négligeable devant l'épaisseur de la couche reportée (100 nm). La qualité cristallographique du GaAs est alors celle obtenue lors de la croissance MOVPE (Figure II-9 (c)). On rappelle à l'inverse qu'un paramètre instable lors de la croissance d'une couche GaAs inversée sur du germanium peut suffire à faire propager une densité non négligeable de domaines d'antiphases dans toute l'épaisseur de la couche. Ces défauts sont préjudiciables pour l'étape de croissance épaisse des germes (chapitre III) et constituent la seule limitation du procédé.

Le savoir-faire acquis lors des premières études de fabrication de GaAs à QAP par empilements de fines lames (Figure I-13) nous conduit à choisir l'adhésion moléculaire comme technique d'inversion du coefficient non-linéaire.

### II.1.3 Principe général de l'adhésion moléculaire

La technique d'adhésion moléculaire a été développée au début des années 90 pour pallier les limitations des croissances épitaxiales de matériaux fortement désadaptés en maille. La technique permet effectivement des reports de couches épaisses fortement désaccordées par rapport aux substrats hôtes, avec une faible densité de dislocations traversantes [72]. Contrairement à l'hétéroépitaxie, aucun des deux cristaux mis en contact n'est forcé à adopter le paramètre de maille de l'autre : ils conservent chacun le leur. Il n'y a donc pas de processus de relaxation par génération de défauts comme lors de l'épitaxie de matériaux désaccordés. En raison du grand champ couvert par le mot « adhésion », il n'existe pas de critère physique permettant de définir de façon universelle l'adhésion. Son principe est toutefois relativement simple : il consiste à établir une liaison entre deux cristaux sans aucun apport de matière extérieure. La réussite des adhésions dépend des forces de liaisons mises en jeu entre les deux

surfaces. Quatre types de force contribuent généralement aux énergies de liaison : les forces de capillarité, les forces électrostatiques, les forces de Van der Waals <sup>[73]-[76]</sup> et les forces chimiques inter-moléculaires. Les deux premières ne s'appliquent que dans des cas très spécifiques d'adhésion moléculaire entre deux surfaces chargées et/ou à des taux d'humidité élevés. Elles sont négligées dans la suite de l'étude. La contribution des deux restantes (Van der Waals et inter-moléculaires) dépend principalement des types de matériaux mis en contact, de leur nature chimique et de leur état de surface.

Prenons le cas classique d'une adhésion moléculaire de deux surfaces de silicium. La mise en contact se fait à température ambiante, sans pression extérieure. L'apparition des forces attractives de Van der Waals n'est possible que pour des surfaces suffisamment proches l'une de l'autre et exemptes d'impuretés. Un nettoyage au préalable permet de supprimer l'oxyde natif (principale cause de rugosité) et prépare chimiquement les surfaces en remplaçant les liaisons pendantes de silicium par de l'hydrogène (les surfaces deviennent hydrophobes). Les forces de Van der Waals peuvent, dans ces conditions, entrer en action : elles attirent les deux surfaces jusqu'à la distance d'équilibre des liaisons H-H. L'adhésion est alors réalisée mais le scellement des deux surfaces est encore réversible ; ce dernier ne devient irréversible qu'à partir du moment où des liaisons covalentes Si-Si remplacent les ponts hydrogénés Si-H. Quid de l'adhésion moléculaire entre deux surfaces GaAs ?

L'adhésion moléculaire de deux substrats de GaAs présente certaines limitations inhérentes au matériau lui-même. Ainsi, et contrairement au silicium, deux surfaces de GaAs, aussi planes et désoxydées soient elles, n'adhèrent pas à une température ambiante (seule une adhésion temporaire est observée). Il est donc nécessaire d'appliquer une pression sur l'assemblage de substrats. On peut dès lors présager que l'homogénéité de collage dépendra autant de la répartition de la pression sur la totalité des surfaces que de l'état de surface des substrats. Les contaminants de type oxydes natifs, eau et éléments carbonés devront être préalablement éliminés par des traitements chimiques et thermiques.

La température de collage doit être judicieusement choisie. Elle doit être inférieure à la température de fusion du GaAs (1240 °C) mais néanmoins suffisante pour permettre la mobilité des atomes de gallium et arsenic à la surface des deux substrats. Cette mobilité n'est physiquement pas possible en-dessous de 600 °C dans la mesure où les atomes As sont encore énergétiquement liés au cristal. Une température supérieure à 700 °C peut par contre perturber la structure cristalline des substrats GaAs et notamment l'équilibre entre leurs centres donneurs et accepteurs. On montre dans ces conditions qu'un cristal initialement semi-isolant

peut se transformer en un cristal dopé de type p<sup>[77]</sup>, présentant alors une forte absorption dans l'infrarouge<sup>[78]</sup>. C'est la raison pour laquelle nos adhésions moléculaires seront effectuées à une température de 650°C.

La suite du chapitre consiste à décrire de façon détaillée les différentes étapes technologiques que nous avons dû mettre en œuvre pour fabriquer des substrats germes GaAs-QAP multi-périodes de diamètre deux pouces.

## ***II.2 La fabrication de substrats germes GaAs à QAP de diamètre deux pouces***

### **Description de la technique de fabrication**

La fabrication débute par l'adhésion moléculaire d'un substrat commercial GaAs<sup>5</sup> et d'un même substrat sur lequel est épitaxié par MOVPE une alternance de couches minces GaAs/GaInP. Différentes phases d'amincissement permettent ensuite de révéler la couche GaAs d'orientation inversée (00-1) sur le substrat hôte GaAs orienté (001). Suivent alors des étapes successives de photolithographie optique et de gravure pour définir les périodes de modulation (Figure II-12).

La fabrication de tels substrats germes n'a de sens que si les réseaux GaAs définis à la surface des substrats conservent une qualité cristallographique suffisante pour l'étape d'épaissement. Les travaux décrits dans ce paragraphe ont donc pour objectif de réaliser des adhésions moléculaires homogènes sur des substrats diamètre deux pouces et de minimiser les défauts de surface pouvant apparaître aux différentes étapes d'amincissement et de gravure des réseaux.

---

<sup>5</sup> Tous les substrats GaAs utilisés dans ce travail sont semi-isolants et non-dopés, d'orientation (001), de norme européenne (grand méplat parallèle à [-1-10]) et d'épaisseur 350  $\mu\text{m} \pm 25 \mu\text{m}$ . Le plan (001) est désorienté de 4° selon la direction [-110].

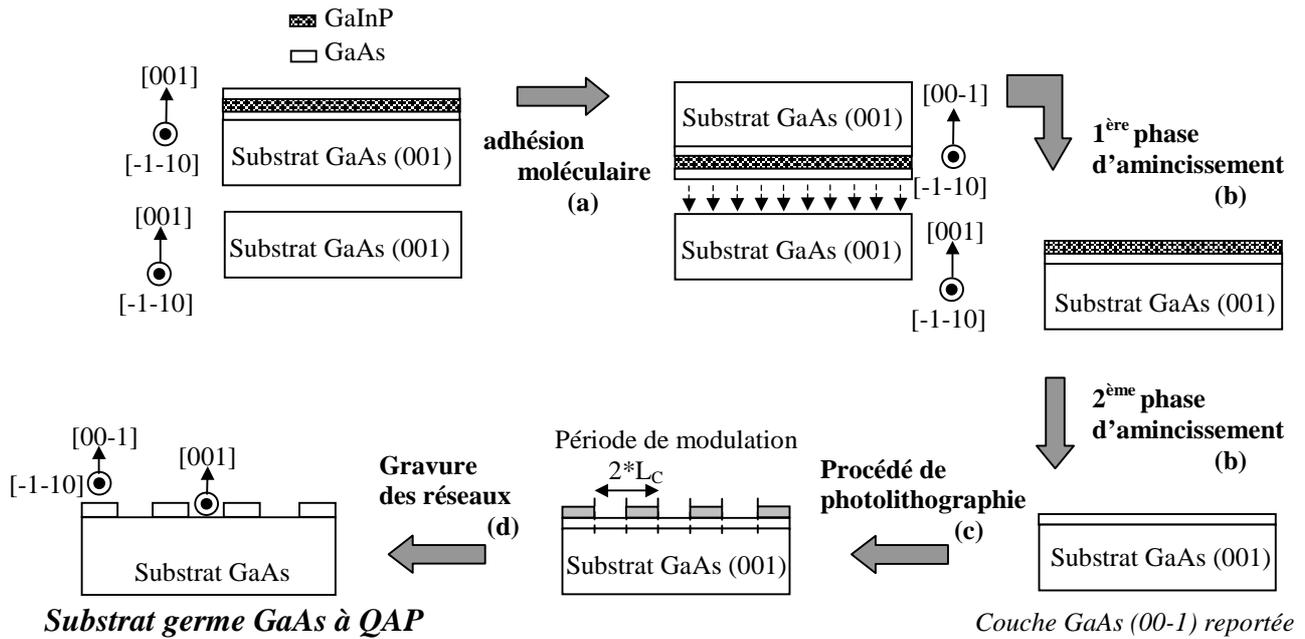


Figure II-12 : Schéma des différentes étapes technologiques mises en œuvre pour la fabrication de substrats germes GaAs à QAP de diamètre deux pouces.

## II.2.1 L'adhésion moléculaire de substrats GaAs

### II.2.1.1 Caractéristiques des substrats

#### Principe et composition de la couche d'arrêt

Les procédés classiques de photolithographie et de gravure de réseaux qui seront utilisés pour moduler le coefficient non-linéaire des germes nécessitent de travailler avec des épaisseurs de couches trop fines pour être directement reportées. Il est donc nécessaire d'utiliser un substrat sacrificiel GaAs sur lequel est épitaxiée cette couche mince. Ce substrat doit être éliminé après l'étape d'adhésion : la fine couche de GaAs (00-1) collée sera protégée de la gravure chimique du substrat par la couche d'arrêt (Figure II-13).

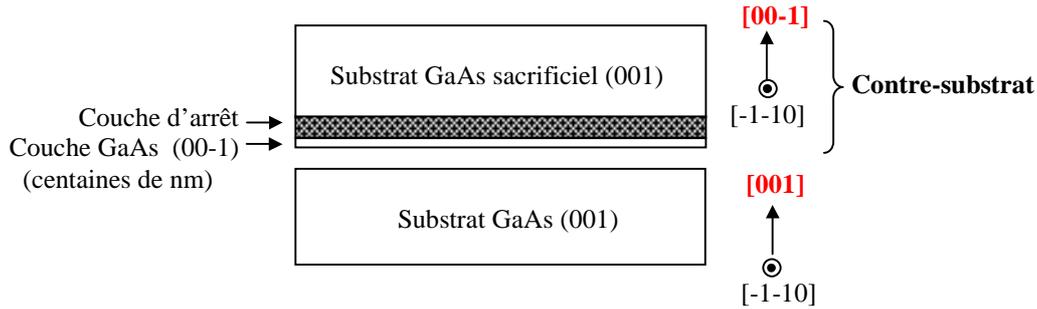


Figure II-13 : Principe de report d'une fine couche GaAs (150 nm) d'orientation inversée par adhésion moléculaire. La couche d'arrêt épitaxiée est intercalée entre un substrat vierge GaAs et une couche GaAs de quelques centaines de nanomètres. L'ensemble est nommé « contre-substrat ».

Cette couche sacrificielle doit alors présenter la plus grande sélectivité chimique avec le GaAs. Les deux matériaux doivent posséder des propriétés physico-chimiques distinctes tout en étant adaptés en maille pour minimiser l'apparition de contraintes dans les différentes couches épitaxiées. Ce compromis nous amène à choisir un matériau à base de phosphore d'indium, GaInP. Son adaptation en maille sur le GaAs peut-être contrôlée à mieux que  $10^{-4}$  ( $\frac{\Delta a}{a_0} < 10^{-4}$ ) autour de la composition spécifique  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$  [79]. Sa sélectivité chimique avec

le GaAs est parfaite dans la mesure où les deux matériaux diffèrent l'un de l'autre par leur élément V : l'élément phosphore P remplace l'élément arsenic As. Le matériau GaInP n'est toutefois pas l'unique candidat à la réalisation de couches d'arrêt (Figure II-14).

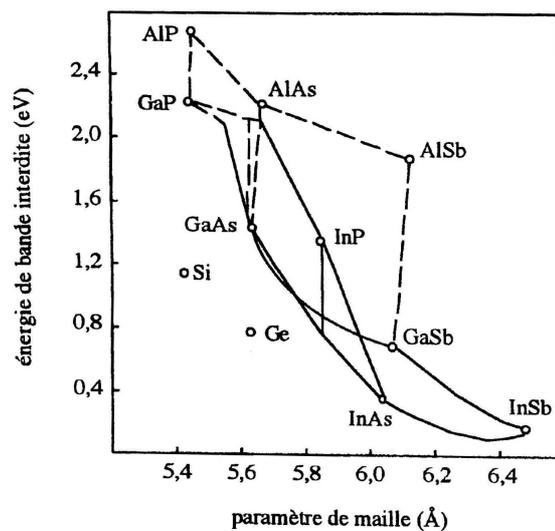


Figure II-14 : Largeur de bande interdite des principaux semi-conducteurs III-V et des composés IV en fonction de leur paramètre de maille.

La littérature <sup>[80][81]</sup> montre qu'il est possible par exemple d'atteindre des sélectivités chimiques de l'ordre de 1450:1 entre du GaAs et de l'AlAs. L'adaptation en maille des deux matériaux est néanmoins inférieure d'au moins un ordre de grandeur par rapport à celle du  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ .

### Fabrication des contre-substrats

Les contre-substrats sont réalisés par la technique épitaxiale MOVPE dans un bâti de croissance multi-plaques (le porte-substrat est un plateau tournant à cinq empreintes de substrats de diamètre deux pouces).

La fabrication débute par la croissance d'une couche tampon de GaAs de 300 nm. Cette dernière est utilisée pour enterrer les défauts présents à la surface du substrat vierge GaAs. La couche d'arrêt  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$  est ensuite épitaxiée. Son épaisseur est fixée à 500 nm. La fabrication se termine par la croissance d'une couche GaAs (001) de 100 nm d'épaisseur, correspondant à la future couche reportée (00-1). Les contre-substrats ainsi fabriqués sont préservés de toute pollution jusqu'à leur assemblage dans le dispositif du four de collage.

#### II.2.1.2 Description du four de collage

Le four de collage utilisé (Figure II-15) est un système non commercial exclusivement destiné aux adhésions moléculaires de substrats jusqu'à deux pouces de diamètre.

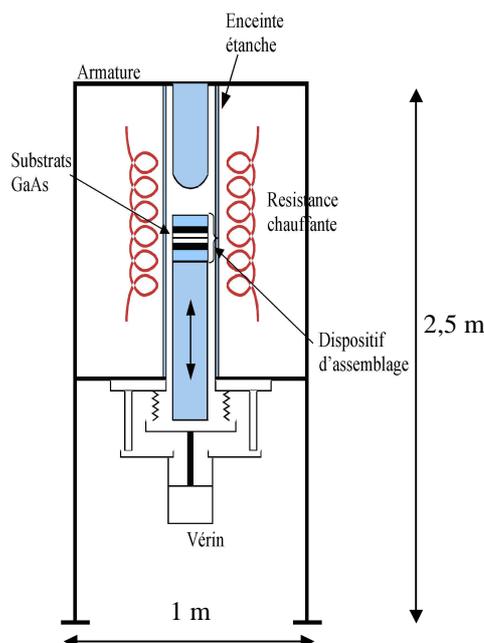


Figure II-15 : Schéma de principe du four de collage utilisé dans notre étude pour la réalisation d'adhésions moléculaires de substrats GaAs de diamètre deux pouces.

Ce système est conçu de façon à pouvoir contrôler le plus grand nombre de paramètres : température de recuit, pression appliquée, débit des flux de balayage, composition de l'atmosphère dans l'enceinte. Les deux substrats GaAs sont au préalable placés dans un dispositif d'assemblage, lui-même introduit dans une enceinte chauffée et étanche. L'ensemble est ensuite placé sur un barreau en quartz mobile supporté par un vérin pneumatique. Différents dimensionnements de vérin peuvent être adaptés au système : nous en privilégions un susceptible de développer une force comprise entre 200 et 500 kg, équivalant à une pression maximale de  $25 \text{ kg/cm}^2$  pour des substrats de diamètre deux pouces. La mise sous pression de ce vérin vient alors positionner le montage en contact avec un autre barreau de quartz fixé à l'armature du bâti. L'extrémité sphérique du barreau garantit un contact point/plan qui permet de compenser les éventuels défauts de parallélisme. Le choix du quartz n'est pas fortuit dans la mesure où le matériau est stable à la température de recuit choisie ( $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et suffisamment rigide d'un point de vue mécanique pour résister aux pressions mises en jeu. L'enceinte du four peut être balayée par des flux d'azote ou d'hydrogène purifié ( $> 99,999 \%$ ).

### Le dispositif d'assemblage des substrats GaAs

Les deux substrats GaAs sont placés entre des cales en graphite d'épaisseur 2 mm. Leur structure poreuse empêche l'adhésion des faces arrières des substrats GaAs aux barreaux en quartz du four au cours de la montée en température et en pression (Figure II-16).

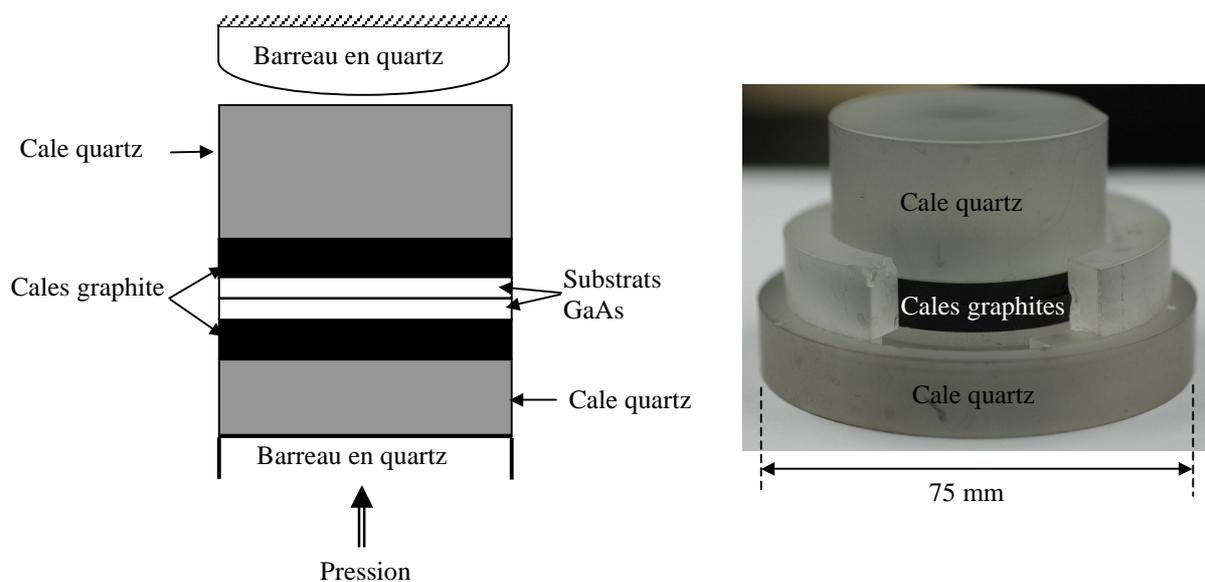


Figure II-16 : Description du dispositif d'assemblage des deux substrats GaAs (gauche) et photo correspondante (droite). Les deux barreaux de quartz ne figurent pas sur la photo.

Les croissances épitaxiales de couches GaAs de bonne qualité cristallographique sont toutes effectuées à des températures comprises entre 550 °C et 760 °C. A de telles températures, un substrat GaAs doit être maintenu sous sursaturation d'arsenic. Cette condition permet de limiter la désorption des atomes As à la surface des couches épitaxiées et évite par conséquent la formation de gouttelettes de gallium. L'enceinte du four de collage (Figure II-15) ne peut être balayée par un flux d'arsine AsH<sub>3</sub>. Néanmoins, on considère qu'à la température de collage choisie (650 °C), la condition de sursaturation en élément arsenic dans le four de collage est assurée par la proximité des deux surfaces des substrats sous pression (Figure II-17) : un atome désorbé d'une surface est susceptible d'être ré-adsorbé par l'autre et vice versa. On peut considérer qu'il existe une atmosphère d'arsenic suffisante pour assurer une stabilisation dynamique des surfaces des deux substrats.

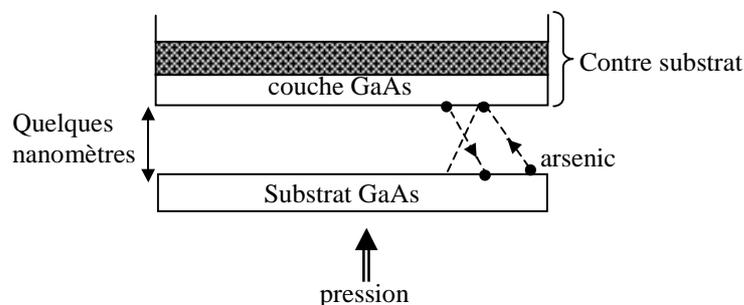
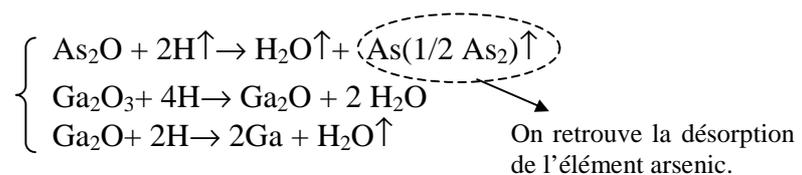


Figure II-17 : Description de la stabilisation de deux surfaces de GaAs pendant la phase de collage à 650 °C. On considère qu'il existe une compensation dynamique entre la désorption et l'adsorption des atomes d'arsenic entre les deux surfaces.

Il convient de réaliser une phase de nettoyage avant toute étape d'adhésion. Le processus de nettoyage de surfaces adopté s'appuie sur le modèle d'hydrogénisation développé par Petit et al. <sup>[82]</sup>. Il consiste à balayer les surfaces sous flux d'hydrogène à la température de recuit (650 °C) avant la mise sous pression des substrats. Le but est de créer des réactions volatiles et indépendantes entre les trois éléments constituant principalement les contaminants. Ainsi, l'eau est totalement désorbée pour cette température, le carbone est transformé en élément CH<sub>4</sub> et les oxydes d'arsenic As<sub>2</sub>O et de gallium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deviennent :



↑ : *élément volatile*

### II.2.1.3 Résultats d'adhésion

De nombreux essais selon différentes configurations de cycle de nettoyage, de pression appliquée au dispositif et de temps de collage nous ont permis d'obtenir la qualité d'adhésion moléculaire présentée sur la Figure II-18 (a). Cette qualité est contrôlée à partir d'un système d'imagerie en transmission proche infrarouge décrit sur la Figure II-18 (b). Ce banc ne constitue toutefois qu'une première étape de vérification dans la mesure où il est incapable de renseigner sur la présence de contraintes ou de défauts de dimensions inférieures à quelques micromètres (résolution du système). Il convient alors de faire appel à des techniques à plus haute résolution comme la microscopie électronique en transmission (MET).

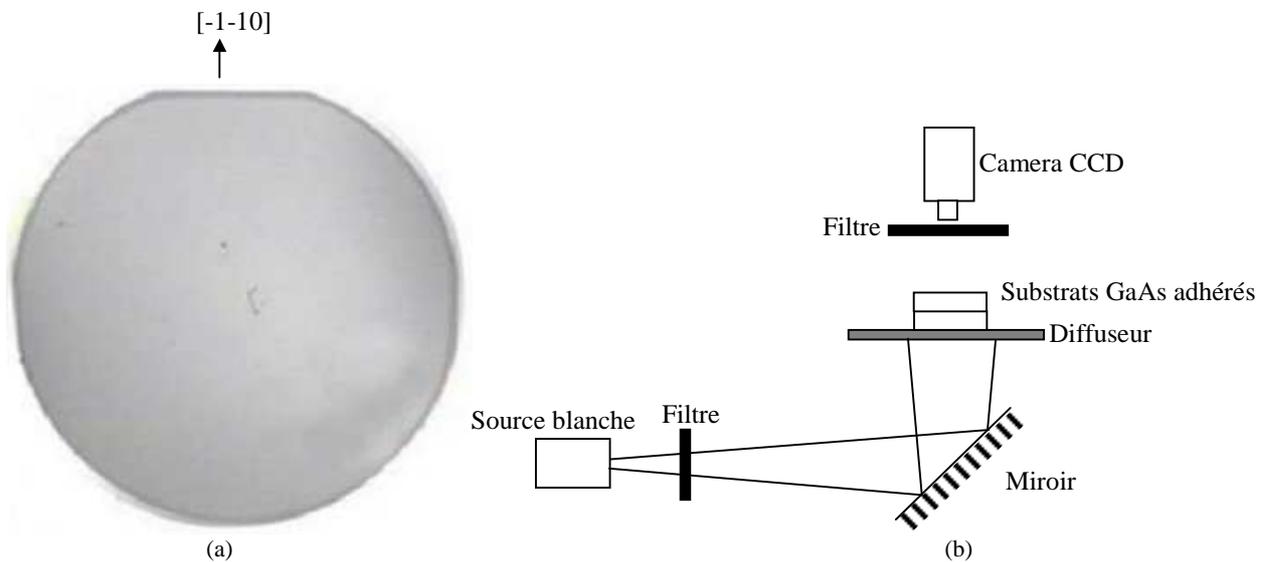


Figure II-18: (a) Image en transmission proche infrarouge d'un collage par adhésion moléculaire de substrats GaAs. L'homogénéité du collage est vérifiée sur la totalité des surfaces de diamètre deux pouces. Aucun défaut macroscopique n'apparaît sur l'image. (b) Schéma du système d'imagerie en transmission proche infrarouge. Les filtres coupent les longueurs d'onde inférieures à  $0,85 \mu\text{m}$ , tandis que la caméra CCD ne détecte plus les longueurs d'onde supérieures à  $1,1 \mu\text{m}$ .

La Figure II-19 regroupe des clichés MET d'un échantillon prélevé après adhésion de deux substrats GaAs. Les clichés permettent dans un premier temps de confirmer le caractère moléculaire de l'adhésion GaAs/GaAs : les oxydes natifs ne jouent pas le rôle de « colle ». Il apparaît néanmoins quelques nano-cavités centrées sur l'interface collée. La taille de ces cavités ne dépasse pas quelques nanomètres de hauteur. Leur propagation dans le contre-substrat est limitée : la couche GaAs (00-1) reportée conserve de ce fait sa qualité cristallographique initiale. La désorientation existant entre les deux substrats collés est

également déterminée à partir de la diffraction électronique. On mesure dans notre cas un angle de torsion de  $1,1^\circ$  autour de l'axe [001].

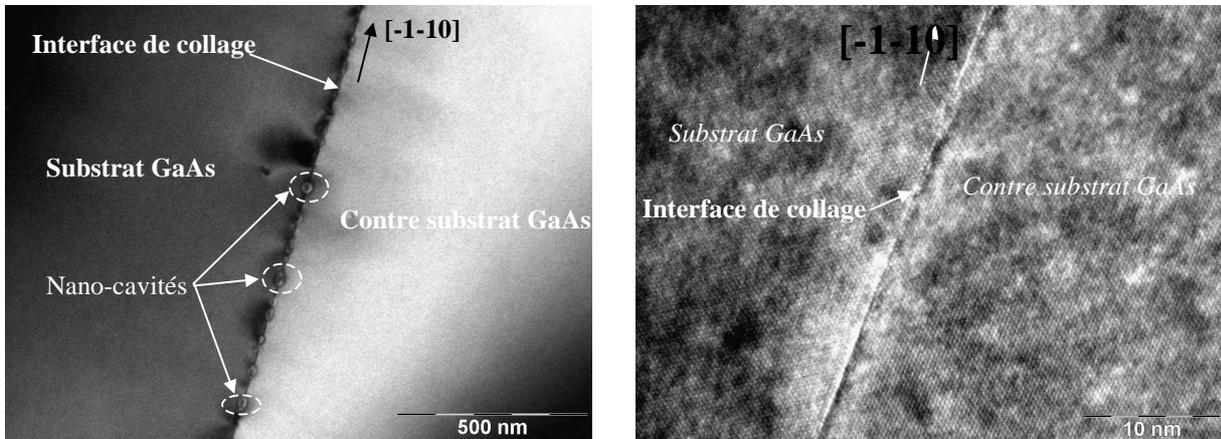


Figure II-19 : Clichés MET d'une coupe de l'échantillon présenté sur la Figure II-18. L'adhésion des substrats est de type moléculaire GaAs/GaAs. Il apparaît des nano-cavités centrées sur l'interface de collage.

La reproductibilité du procédé de fabrication a été vérifiée. De nombreux paramètres peuvent toutefois perturber la qualité de ces adhésions moléculaires comme le souligne la Figure II-20. Une attention toute particulière doit être portée quant à la qualité de surface des contre-substrats épitaxiés (Figure II-20 (a)) et à la planéité des cales en graphite utilisées dans le dispositif d'assemblage (Figure II-20 (b)).

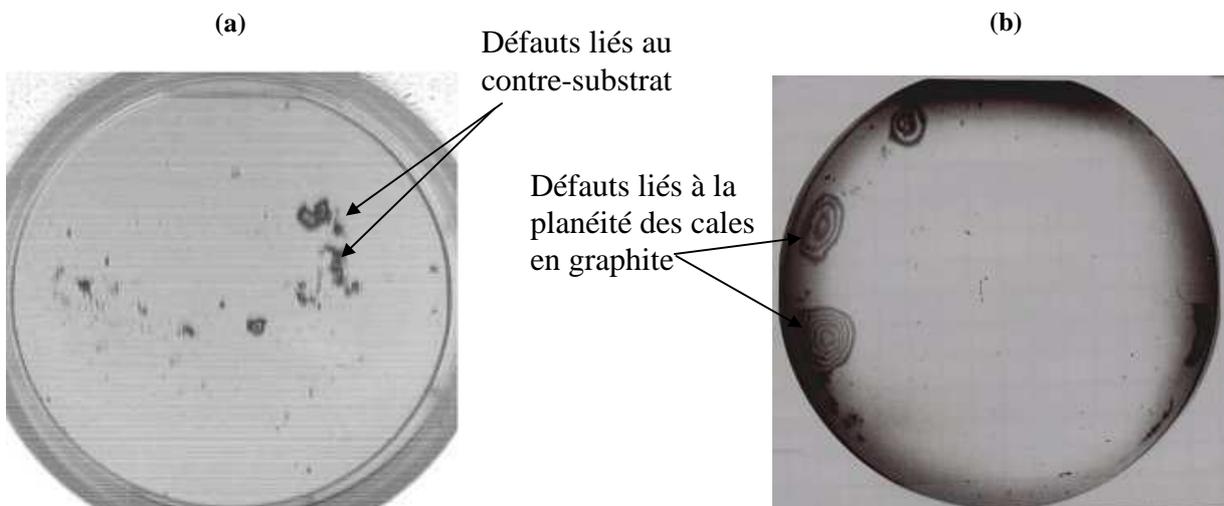


Figure II-20: Images en transmission infrarouge d'adhésions moléculaires réalisées à partir (a) de contre-substrats présentant initialement des défauts d'épitaxie, (b) de cales en graphite déformées par une vingtaine de montées en pression.

Cette première étude a permis de définir et de stabiliser le procédé de collage par adhésion moléculaire homogène et sans défauts sur des substrats GaAs de diamètre deux pouces. L'étape technologique d'inversion du coefficient non-linéaire du GaAs est donc validée.

## II.2.2 Les phases d'amincissement

Cette étape a pour objectif de révéler la couche GaAs (00-1) reportée en générant la plus faible densité de défauts. Il convient de déterminer les techniques les plus appropriées à l'amincissement des couches successives du contre-substrat. Nous allons voir qu'une modification structurelle de ces contre-substrats peut permettre d'optimiser la qualité de surface de la couche (00-1).

### II.2.2.1 Les premiers résultats

Une fois l'adhésion moléculaire réalisée, la face arrière du substrat vierge est collée sur un galet épais en verre de diamètre trois pouces. Il s'agit dans un premier temps de supprimer le substrat hôte sur lequel a été effectuée la croissance MOVPE. L'amincissement d'une telle épaisseur (350  $\mu\text{m}$ ) avec les méthodes classiques d'attaques chimiques prendrait beaucoup trop de temps. Nous proposons donc de supprimer la quasi-totalité du substrat par un polissage mécanique. Une solution abrasive à base de grains de diamant (diamètre 12  $\mu\text{m}$ ) permet d'éliminer environ 330  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de GaAs en une dizaine de minutes en conservant une très bonne planéité. Le reste de la couche (20  $\mu\text{m}$ ) peut ensuite être aminci par voie chimique.

Les solutions humides généralement utilisées pour le GaAs sont constituées de trois éléments que sont l'acide, l'oxydant et l'eau. Cette dernière joue le rôle de diluant et procure une très grande latitude dans la cinétique de gravure. Deux types de solution chimique sont utilisés dans notre cas pour amincir les 20  $\mu\text{m}$  restants du contre-substrat GaAs. Une première, à base d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , permet d'atteindre des vitesses de gravure de 8  $\mu\text{m}/\text{min}$  pour la composition suivante :  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1 : 8 : 1). L'étalonnage de cette vitesse est réalisé sur une surface de type (001). Le substrat à amincir est trempé dans la solution pendant deux minutes avant d'être rincé abondamment dans de l'eau désionisée puis séché à l'azote. La couche d'arrêt n'est pas encore atteinte. Cette vérification est visuelle : le GaAs est d'aspect plus mat que le GaInP. La deuxième solution utilisée, moins rapide, est une solution à base d'acide phosphorique. La composition  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (3 : 1 : 20) permet de limiter la

vitesse d'attaque à  $0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ . Le substrat est plongé dans la solution jusqu'à l'apparition de la couche d'arrêt. Une surgravure d'environ une minute garantit l'élimination totale du GaAs. Le processus de rinçage et de séchage est identique à celui effectué précédemment.

Le substrat est ensuite décollé de son support en verre par trempage dans des bains de trichloréthylène. Il est préférable de réaliser cette étape à ce moment précis du processus afin de préserver la couche utile GaAs (00-1) de toute pollution ou de toute trace de solvant. La dernière phase d'amincissement consiste à éliminer la couche d'arrêt GaInP. La solution utilisée est de l'acide chlorhydrique fumant (solution de chlorure d'hydrogène saturée à 33% dans l'eau). La vitesse d'attaque est étalonnée à  $0,6 \mu\text{m}/\text{min}$ . Le substrat y est trempé pendant une minute. La couche reportée GaAs (00-1) est alors révélée (Figure II-21).

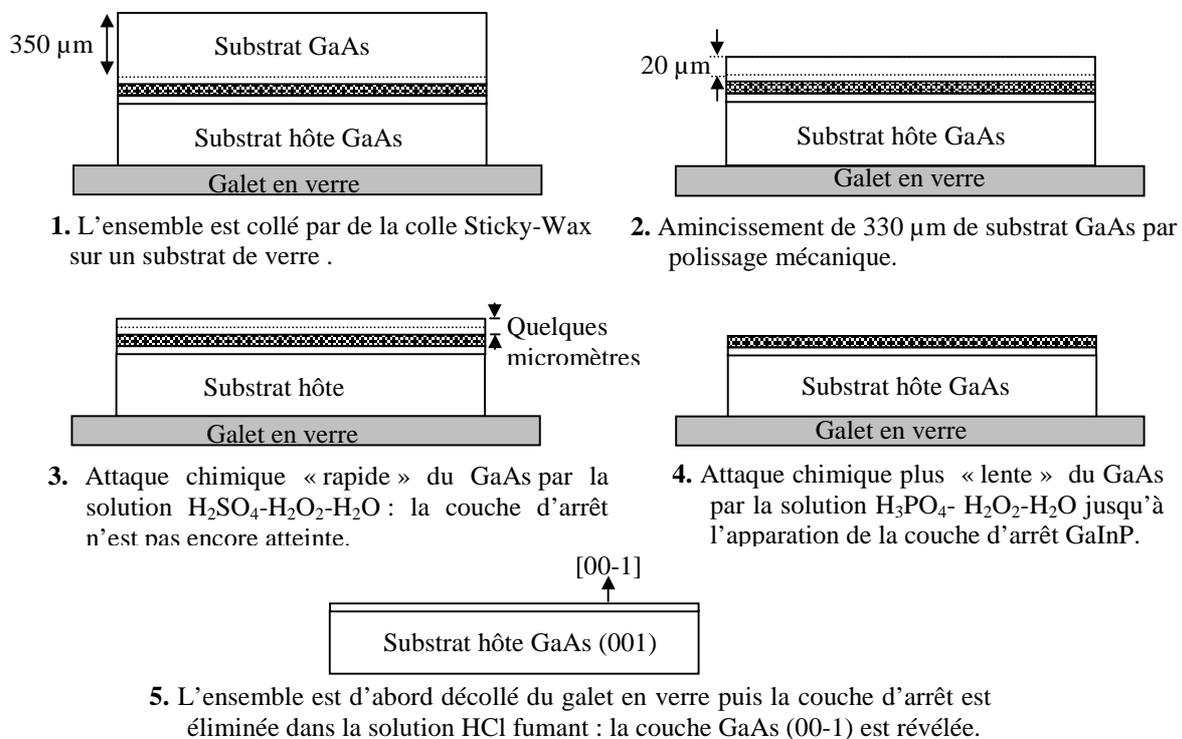


Figure II-21: Description des différentes étapes d'amincissement utiles à la révélation de la couche GaAs (00-1).

La Figure II-22 présente un résultat caractéristique de l'état de surface de la couche révélée GaAs (00-1) obtenue après les différentes phases d'amincissement. Les défauts de surface sont beaucoup trop importants pour pouvoir prétendre fabriquer des structures GaAs à QAP de qualité suffisante pour l'étape suivante de croissance épaisse. Nous proposons, à travers l'étude qui suit, d'optimiser cette qualité en s'orientant vers de nouvelles structures de contre-substrats.

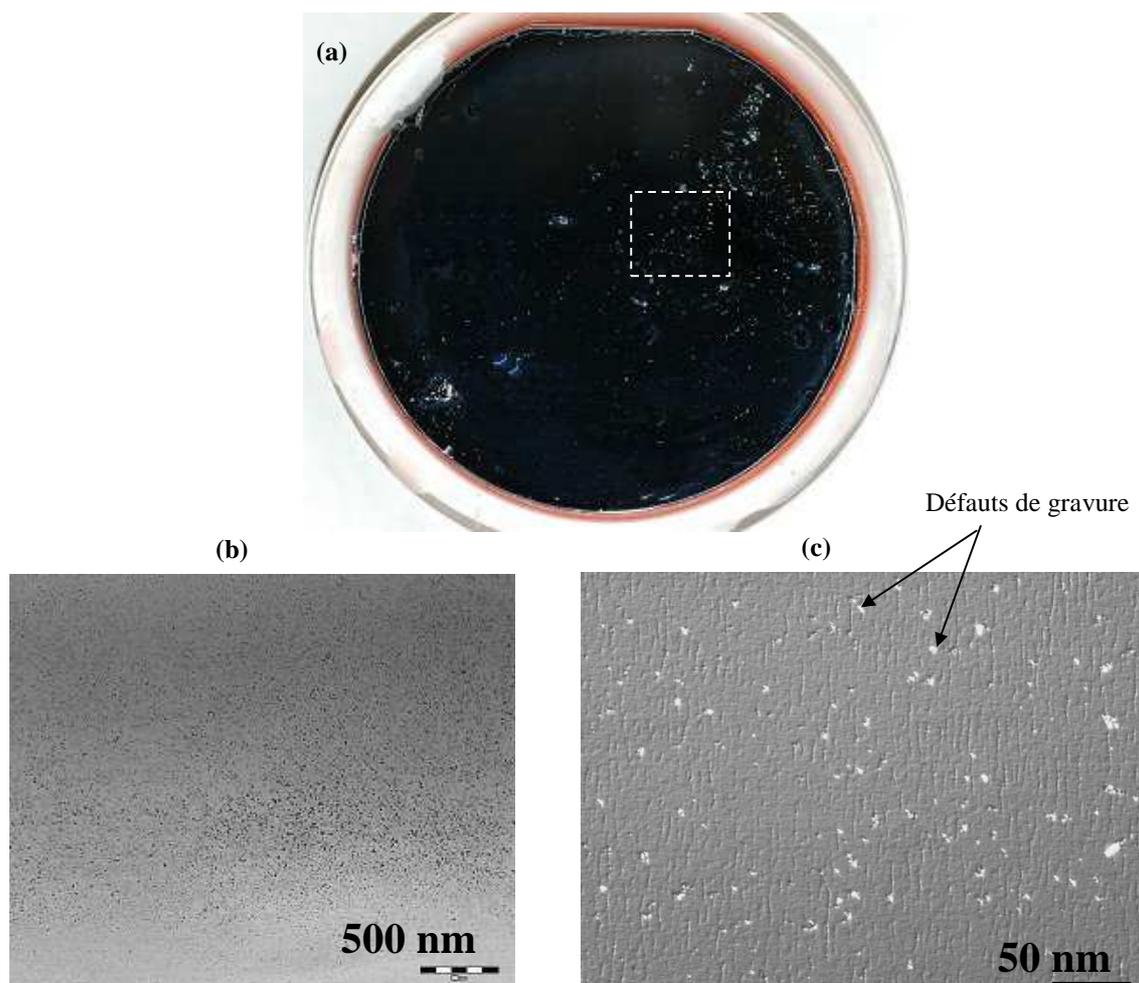


Figure II-22 : (a) Image (vue de dessus) de l'état de surface GaAs (00-1) obtenu après différentes phases d'amincissement. Une zone caractéristique de la surface est analysée au microscope optique (encadré blanc). (b) On observe sur la surface une quantité non négligeable de défauts (points noirs). (c) La plupart de ces défauts correspondent à des gravures.

### II.2.2.2 Des structures de contre-substrats à deux couches d'arrêt

#### Discussion

Des mesures de rugosité de surface réalisées sur le substrat de la Figure II-22 (a) montrent que la majorité des défauts (Figure II-22 (c)) sont des gravures profondes qui atteignent le substrat hôte GaAs. L'apparition de ces défauts peut s'expliquer de la manière suivante : un défaut cristallin constitue un site d'attaque privilégié pour la solution chimique utilisée (ceci est d'autant plus vrai que la vitesse de gravure est élevée). La solution d'attaque acide vient alors percer le GaInP et graver le GaAs (00-1) à l'endroit du défaut (Figure II-23).

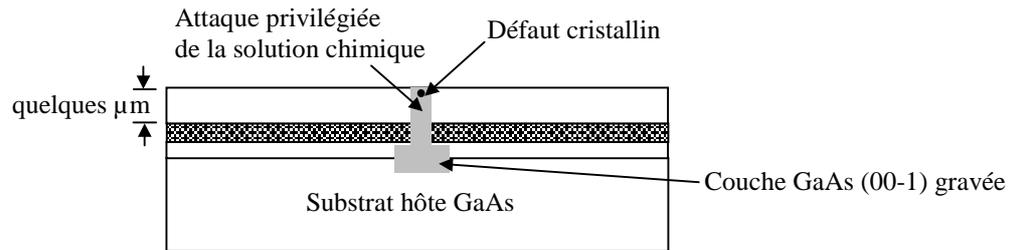


Figure II-23 : Hypothèse d'apparition de défauts de gravure dans la couche GaAs (00-1) reportée.

Comment limiter alors ces défauts de gravure ? Une première solution consisterait, par exemple, à diminuer au maximum le temps de gravure en amincissant le plus possible le substrat GaAs par polissage mécanique. La technique est relativement risquée compte tenu de la différence d'ordre de grandeur entre les épaisseurs des couches épitaxiées (centaine de nanomètres) et la tolérance minimale du polissage (dizaine de micromètres). Nous proposons plutôt de modifier la composition de nos contre-substrats en ajoutant une deuxième couche d'arrêt (Figure II-24). Le temps nécessaire à la gravure des 20  $\mu\text{m}$  du substrat GaAs n'est, cette fois-ci, pas suffisant pour percer deux couches d'arrêt GaInP (Figure II-25). Notons de surcroît que la probabilité de trouver deux défauts en regard dans les deux couches GaInP est quasi-nulle.

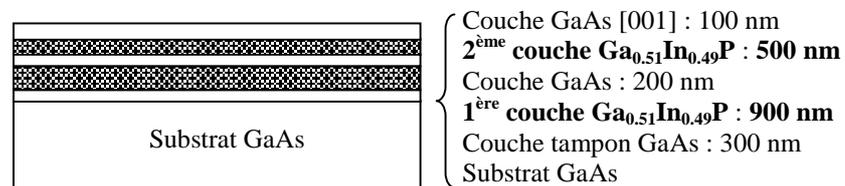


Figure II-24 : Composition d'un contre-substrat à deux couches d'arrêt.

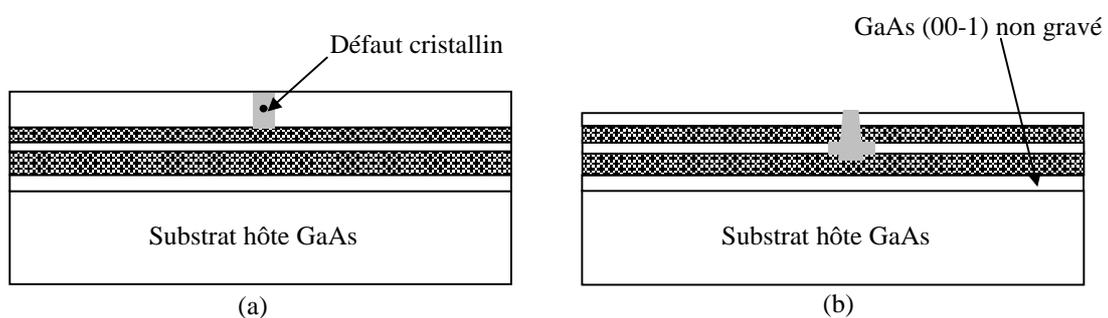


Figure II-25: Influence de la structure d'un contre-substrat à deux couches d'arrêt; (a) la solution chimique grave de façon privilégiée le défaut cristallin ; (b) le temps d'amincissement du substrat n'est plus suffisant pour que la solution de gravure puisse percer complètement la deuxième couche d'arrêt GaInP. La couche GaAs (00-1) ne peut pas être atteinte.

## Résultats

De nouveaux tests d'amincissement sont réalisés. Les contre-substrats à deux couches d'arrêt sont fabriqués dans le même bâti de croissance MOVPE que celui utilisé pour la réalisation de contre-substrats à simple couche d'arrêt. On vérifie ensuite que la modification de structure de ces contre-substrats ne change pas les paramètres définis dans l'étape d'adhésion moléculaire. Les résultats de collage sont en effet identiques à ceux obtenus sur la Figure II-18.

L'ensemble adhérent est collé sur un galet en verre pour subir la première étape de polissage mécanique. L'amincissement chimique des 20  $\mu\text{m}$  du substrat GaAs est effectué de la même manière que précédemment : le substrat est trempé successivement dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$  (1 : 8 : 1) puis dans l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$  (3 : 1 : 20) jusqu'à l'apparition de la première couche d'arrêt. L'acide chlorhydrique fumant vient ensuite graver cette couche. La configuration obtenue à ce moment de l'étape n'est plus du tout la même que dans le cas d'une stratégie à simple couche d'arrêt. La couche de GaAs intercalée entre les deux couches de GaInP est suffisamment fine (200 nm à comparer à 20  $\mu\text{m}$ ) pour considérer que la solution  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$  (3 : 1 : 20) n'a pas le temps de percer entièrement la deuxième couche de GaInP de 900 nm (Figure II-25). L'ensemble aminci est ensuite décollé de son galet en verre. La dernière couche d'arrêt est encore une fois éliminée par la solution d'acide chlorhydrique fumant. L'état de surface final de la couche GaAs (00-1) révélée est présenté sur la Figure II-26. La quantité de défauts est négligeable par rapport à celle obtenue sur la Figure II-22. La qualité de la couche est maintenant suffisante pour pouvoir continuer le processus de fabrication de substrats germes GaAs à QAP.

La dernière étape technologique consiste alors à définir et graver les réseaux d'orientations cristallographiques inversées, assurant ainsi la modulation périodique du coefficient non-linéaire.

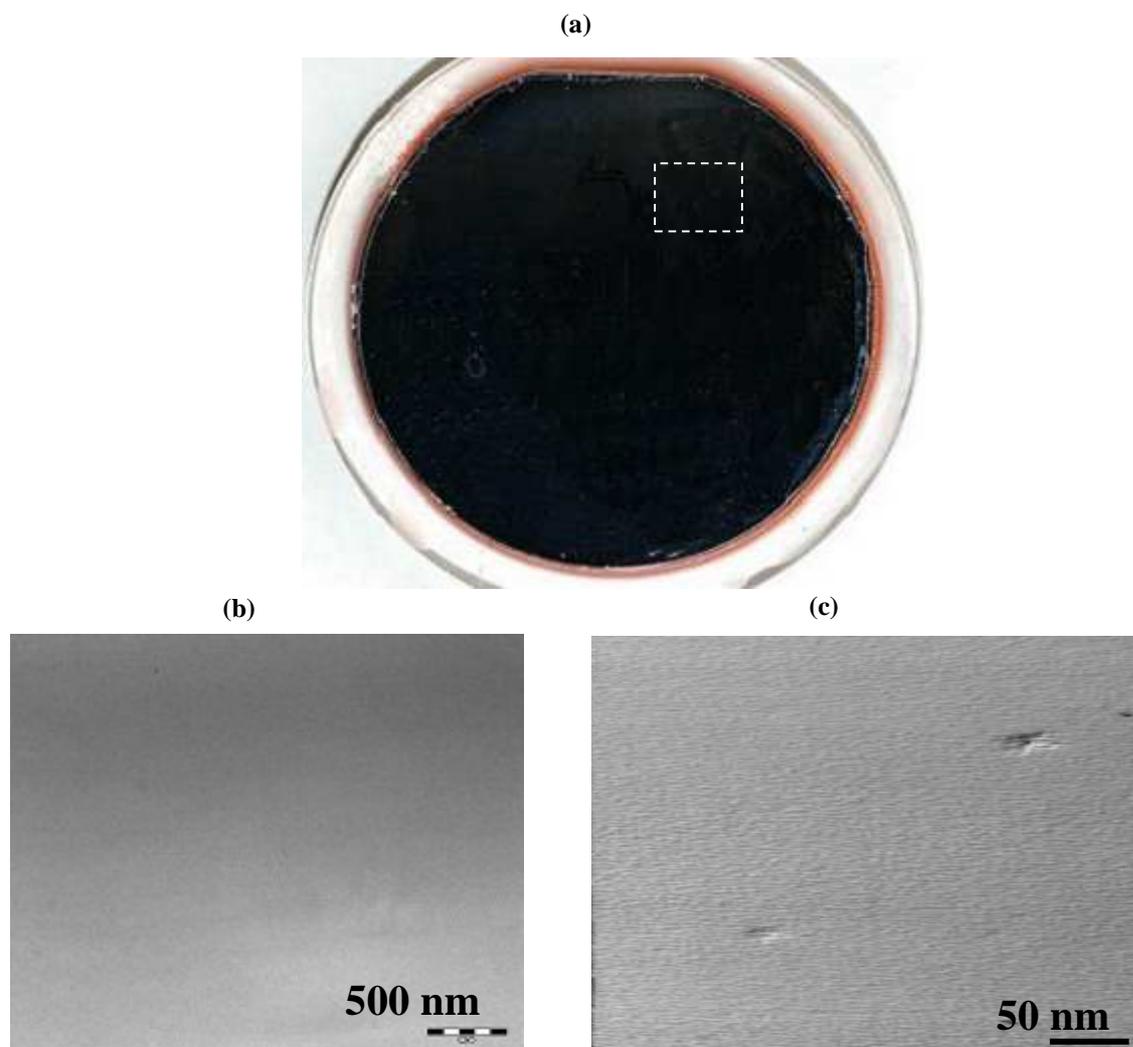


Figure II-26 : (a) Image (vue de dessus) de l'état de surface de la couche GaAs (00-1) obtenue après différentes phases d'amincissement du contre-substrat à deux couches d'arrêts. La surface encadrée (encadré blanc) est analysée par grossissements optiques. (b) et (c) : La couche présente une quantité de défauts très inférieure à celle obtenue sur la Figure II-22.

### II.2.3 Masquage et gravures des substrats germes « multi-périodes »

Cette dernière étape a un double objectif : elle permet dans un premier temps de définir les périodes et les directions cristallographiques des futures structures QAP-GaAs à partir d'un processus classique de photolithographie. Les techniques de gravure doivent ensuite être judicieusement choisies pour garantir la réalisation de n'importe quelle gamme de largeurs micrométrique de réseaux ( $L_C$ ).

### II.2.3.1 L'étape de photolithographie

Les techniques classiques de photolithographie sont aujourd'hui parfaitement maîtrisées. La description des différentes étapes du processus n'a que peu d'intérêt dans ce paragraphe. Les substrats germes ont été réalisés par photolithographie en définissant des réseaux perpendiculaires à la direction  $[-1-10]$  (Figure II-27). Les largeurs des réseaux et les dimensions des blocs les contenant seront définis par le dessin du masque. Il sera alors possible de disposer, sur un même substrat, de largeurs de réseaux de quelques centaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres, les longueurs et les largeurs des blocs n'étant limitées que par la taille du substrat.

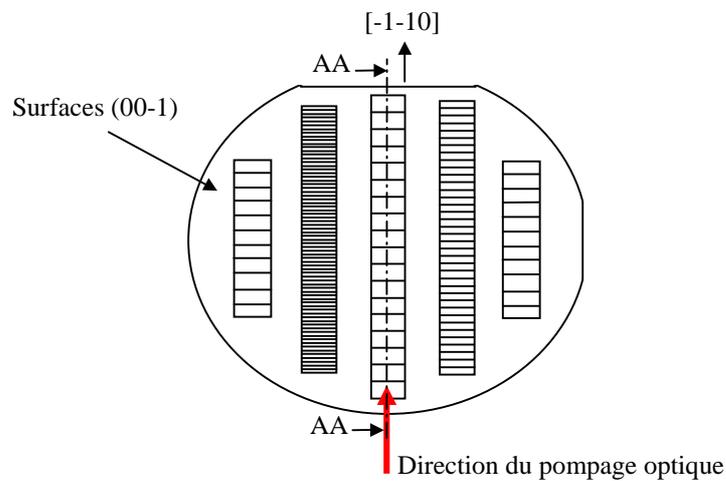


Figure II-27: Schéma en vue de dessus d'un substrat germe. La direction de propagation des réseaux est perpendiculaire au grand méplat  $[-1-10]$ .

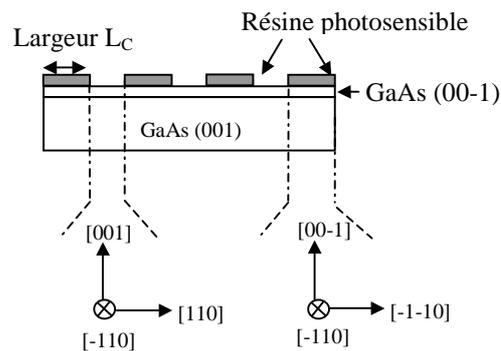


Figure II-28 : Vue en coupe AA du substrat germe précédent.

### II.2.3.2 La gravure des réseaux

#### Discussion

Cette phase finale consiste à graver les endroits non résinés du GaAs (00-1) pour atteindre la couche GaAs (001) (Figure II-29). Les techniques de gravure du GaAs sont là encore connues <sup>[83]-[87]</sup>. Les avantages et inconvénients des différentes méthodes ne seront pas analysés dans ce paragraphe. Nous ne présentons ici que les arguments qui nous ont amenés à choisir la technique de gravure sèche ICP (Inductively Coupled Plasma).

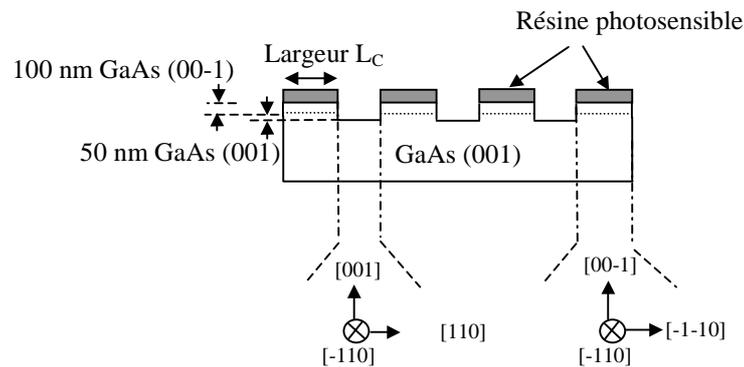


Figure II-29: Vue en coupe d'un substrat à orientations cristallographiques inversées après l'étape de gravure de réseaux orientés parallèlement à la direction [-110].

Les solutions chimiques propices à la gravure du GaAs sont nombreuses (HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH, ...) <sup>[87],[89]</sup>, la plupart d'entre elles étant anisotropes. Les profils des réseaux GaAs généralement obtenus avec ces types de solutions sont représentés sur la Figure II-30. On constate dans ce cas que la non-verticalité des flancs de gravure réduisent les largeurs des réseaux orientés [001] d'une valeur équivalente à  $2 \times L_1 = 2 \times \frac{A}{\tan 55^\circ}$  (A étant la profondeur de gravure). Cette valeur conduit par exemple à une perte de rapport cyclique de 1 % dans le cas d'une gravure de réseaux de largeur 21 μm. En fixant cette profondeur à 150 nm (Figure II-24), il vient  $2 \times L_1 = 210$  nm. Cette perte de rapport cyclique ne pourra alors qu'augmenter pour des réseaux encore plus étroits. Il convient alors de trouver une autre technique de gravure plus « universelle » pour la fabrication des substrats GaAs à QAP. Nous proposons d'utiliser la technique de gravure sèche par ICP <sup>[90]</sup>.

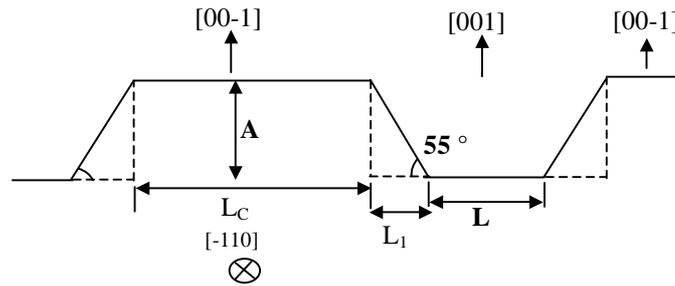


Figure II-30 : Profils obtenus après la gravure de réseaux GaAs de direction parallèle à  $[-110]$  et  $[-1-10]$  par des solutions humides minimisant les effets d'isotropie. Les gravures révèlent typiquement des plans inclinés de type (111).

La technique ICP fait partie des techniques de gravure par plasma à « haute densité » (HPD : High Plasma Density) dont le principe est de transférer l'énergie au plasma de manière inductive. Les autres techniques couramment utilisées comme la RIE (Reactive Ion Etching) ou IBE (Ion Beam Etching) <sup>[91]</sup> transfèrent quant à elles l'énergie au plasma de manière capacitive. Le mécanisme de transfert inductif offre alors des degrés de liberté supplémentaires en permettant notamment de contrôler séparément l'énergie et la densité de flux des ions sur l'échantillon à graver. Soulignons que ce transfert peut également être réalisé au travers de rayonnement micro-onde (ECR : Electron Cyclotron Resonance) ou radio-fréquence (réacteur Hélicon).

## Résultats

La technique ICP procure certains avantages par rapport aux techniques de gravure humide : le contrôle de l'énergie des ions incidents issus du plasma et du flux des ions chimiquement actifs permet de définir des flancs de gravure verticaux, et ce indépendamment de la profondeur de gravure, de la largeur des réseaux GaAs et de leur orientation. Le rapport cyclique de 50 % pourra ainsi être conservé sur n'importe quel type de période de retournement. La technique assure également l'homogénéité sur des substrats de diamètre deux pouces. Enfin, les densités d'ions faiblement énergétiques mises en jeu permettent de minimiser les dommages sur les surfaces gravées. On rappelle que cette condition est indispensable à l'étape d'épaissement. Cette technique de gravure satisfait ainsi à tous les critères établis en début de paragraphe. L'étape technologique se déroule de la façon suivante : une couche de 500 nm de Silice  $\text{SiO}_2$  est déposée par la méthode PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) sur la couche GaAs reportée (00-1).

Après photolithographie, la silice est gravée par RIE sous un flux de tétrafluorométhane  $\text{CF}_4$ , parfaitement sélectif sur le GaAs. La résine photosensible est ensuite éliminée par des bains d'acétone et d'isopropanol. Le substrat pré-défini est alors introduit dans le bâti de gravure ICP. Un interféromètre permet de visualiser in situ l'épaisseur gravée. La vitesse de gravure est établie à 2,5 nm/s : une minute suffit pour atteindre le GaAs (001). La hauteur de la marche entre les deux orientations de GaAs est alors de 150 nm. La Figure II-31 présente le résultat caractéristique de la gravure pour des largeurs de réseaux de 1  $\mu\text{m}$ , orientés parallèlement à la direction  $[-110]$ . On vérifie ainsi que le processus mis en œuvre conduit à des gravures à flancs verticaux (Figure II-31 (b)), conservant alors le rapport cyclique de 50 % (Figure II-31 (a)). On remarque également que les flancs GaAs (00-1) et les fonds de gravure du GaAs (001) présentent tous les deux de très faibles rugosités. Des résultats similaires sont obtenus sur des réseaux de plus grande largeur. L'homogénéité de gravure est à chaque fois vérifiée par un analyseur de profil (STEP TENCOR) à différents endroits des substrats.

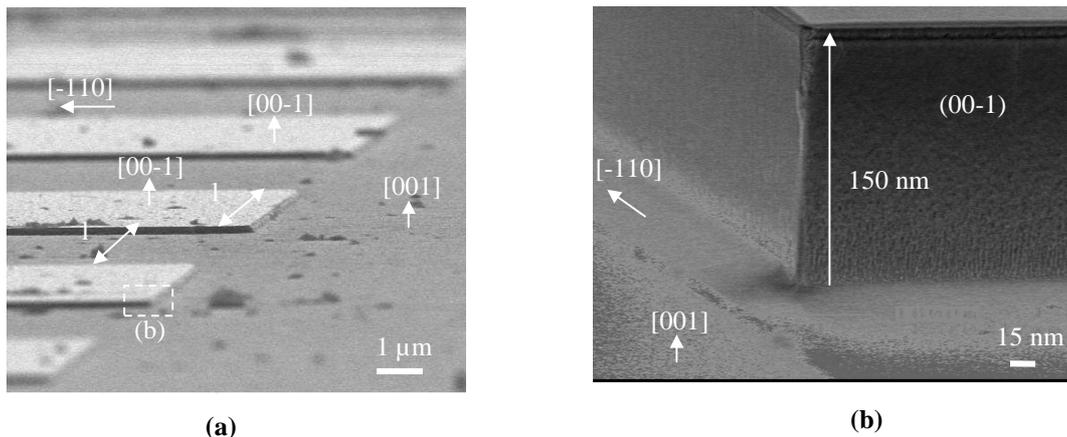


Figure II-31: Images (microscope à balayage électronique) (a) après gravure par ICP de réseaux GaAs de 1  $\mu\text{m}$  de largeur (1  $\mu\text{m}$ ). La direction des réseaux est parallèle à  $[-110]$ . La hauteur de la marche entre les orientations GaAs (001) et (00-1) est de 150 nm. Les particules (noires) à la surface de l'échantillon sont des polluants organiques qui seront éliminés lors de la phase de nettoyage du substrat avant l'étape d'épaissement. (b) Grossissement du profil de réseau obtenu. Le flanc de gravure est parfaitement vertical ; les surfaces gravées possèdent une très faible rugosité.

Ce paragraphe clôt la présentation des différentes étapes technologiques mises en œuvre pour la fabrication de substrats germes GaAs à QAP « multi-périodes » de diamètre deux pouces. La qualité des couches GaAs (00-1) reportées sur des substrats hôtes, associée à la technique ICP de gravure de réseaux, a permis de fabriquer les types de substrats germes présentés sur la Figure II-32. N'importe quelle gamme micrométrique de périodes de retournement du

coefficient non-linéaire peut ainsi être définie. Les dimensions des blocs de réseaux ainsi que leur arrangement ne sont alors limités que par les dessins des masques de photolithographie.

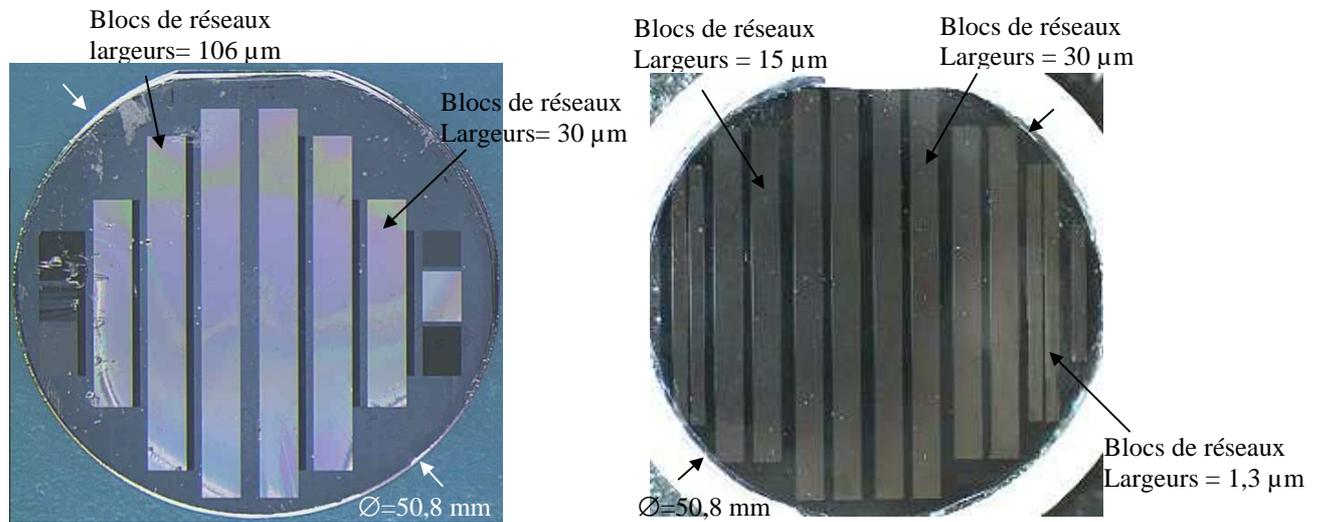


Figure II-32 : Photos (vue de dessus) de substrat germes GaAs à QAP « multi-périodes » de diamètre deux pouces. Comme le montrent les deux exemples, les dimensions des blocs et des réseaux les constituant sont uniquement déterminés par le masque de photolithographie. Les différentes étapes technologiques développées dans ce chapitre sont suffisamment « universelles » pour définir n'importe quelle gamme micrométrique de période de retournement.

## **Conclusion**

Ce deuxième chapitre a présenté les différents développements de procédés technologiques mis en œuvre pour la fabrication de substrats germe GaAs « multi-périodes ». Notre stratégie d'inversion de coefficient non-linéaire du GaAs par adhésion moléculaire nous a amenés à réaliser des collages homogènes de substrats GaAs de diamètre deux pouces. La qualité et la reproductibilité de ces adhésions ont été obtenues par le contrôle précis des paramètres expérimentaux de température et de pression du procédé de collage. Nous avons ensuite optimisé les différentes techniques d'amincissement du contre-substrat afin d'obtenir une qualité de couche reportée GaAs (00-1) la plus optimale possible avant l'étape de croissance épaisse. Nous avons pour ce faire fabriqué un nouveau type de contre-substrat à deux couches d'arrêt. La mise au point de la gravure sèche des réseaux par la technique ICP nous a permis de fabriquer des substrats germes GaAs à QAP définis pour n'importe quelle gamme micrométrique de période de retournement du coefficient non-linéaire. Le chapitre suivant présente l'étude de la croissance épaisse HVPE de substrats germes GaAs à QAP.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [63] M.J. Angell, R.M. Emerson, J.L. Hoyt, J.F. Gibbons, L.A. Eyres, M.L. Bortz and M.M. Fejer, *Appl. Phys. Lett.* 64, 3107 (1993).
- [64] S.J.B. Yoo, R. Bhat, C. Caneau and M.A. Koza, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3410 (1995).
- [65] L. Eyres, « All-epitaxially orientation-patterned semiconductors for nonlinear optical frequency conversion », PhD thesis, Stanford University (2001).
- [66] L. Becouarn, « Conversion de rayonnement optique par effet non linéaire en quai-accord de phase », Thèse de physique, Université de Sophia-Antipolis (2000).
- [67] S. Strite, D. Biswas, N.S. Kumar, M. Fradkin and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* 56, 244 (1990).
- [68] H. Kroemer, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 91, 21 (1987).
- [69] S. Koh, T. Kondo, M. Ebihara, T. Ishiwada, H. Sawada, H. Ichinose, I. Shoji and R. Ito, *Japanese J. Appl. Phys.* 38, 508 (1999).
- [70] R. Fisher, N.C. Chand, W.F. Kopp, H. Morkoc, L.P. Erickson, and R. Youngman, *Appl. Phys. Lett.* 47, 397 (1985).
- [71] S.M. Ting, E.A. Fitzgerald, R.M. Sieg, and S.A. Ringel, *J. Electron. Mater.* 27, 451 (1998).
- [72] Z.L. Ziau and D.E. Mull, *Appl. Phys. Lett.* 56, 737 (1990).
- [73] J. Visser, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 3, 331 (1972).
- [74] J.N. Israelachvili and D. Thabor, « *Progress in Surface and Membrane Science* », Academic Press (1973).
- [75] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev and Y.I. Rabinovitch, *Adv. Colloid Interface Sci.* 28, 197 (1988).
- [76] G.A.C.M. Spierings, *Proc. of the First International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding*, Vol. 92.7, 18 (1991)
- [77] D.C. Look, P.W. Yu and W.M. Theis, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1083 (1986).
- [78] R. Braunstein, and L. Magid, *Phys. Rev.* 111, 480 (1958).
- [79] A. Katz, « *Indium Phosphide & Related Materials : Processing, technology & devices* », Artech House (1995).
- [80] M. Tong, D.G. Ballegeer, A. Ketterson, E.J. Roan, K.Y. Cheng, and I. Adesida, *J. Electron. Mater.* 21, 9 (1992).
- [81] H.G. Lee, M.S. Tse, K. Radhakrishnan, K. Prasad, J. Weng, S.F. Yoon, X. Zhou, H.S. Tan, S.K. Ting and Y.C. Leong, *Mater. Sci. Eng. B* 35, 230 (1995).
- [82] E.J. Petit, F. Houzay and J.M. Moison, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 2172 (1992).
- [83] B. Tuck, *J. Mater. Sci.* 10, 310 (1975).
- [84] D. J. Stirland and B.W. Straughan, *Thin Solid Film* 31, 139 (1976).
- [85] W. Kern, *RCA Review* 39, 278 (1978).
- [86] W. Kern and C.A. Deckert, « *Thin Film Processes* », Academic Press (1978)
- [87] R.E. William, « *Modern GaAs processing techniques* », Artech House (1990)
- [88] S. Ida and K. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 118, 768 (1971).
- [89] D.W. Shaw, *J. Electrochem. Soc.* 128, 874 (1981).
- [90] J.W. Lee, M.H. Jeon, M. Devre, K.D. Mackenzie, D. Johnson, J.N. Sasserath, S.J. Pearton, F. Ren, R.J. Shul, *Solid-State Electron.* 45, 1683 (2001).
- [91] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, « *Principles of plasma discharges and materials processing* », John Wiley & Sons (1994).

### III. Réalisation de structures périodiques épaisses GaAs par croissance HVPE

#### Introduction

La seule fabrication de substrats germes ne suffit pas à réaliser des structures GaAs à QAP intégrables dans des cavités d'Oscillateurs Paramétriques Optiques. Ils sont en effet inadaptés aux dimensions des faisceaux optiques couramment utilisés pour le pompage de matériaux non-linéaires (Figure III-1 (a)). On rappelle que les simulations d'OPO-GaAs proposées au chapitre I ont permis de dimensionner les épaisseurs minimales des structures à  $500 \mu\text{m}$ .

Une question se pose alors tout naturellement : comment épaissir les substrats-germes GaAs-QAP en conservant à la fois l'inversion périodique (orientations cristallographiques) et la verticalité (rapport cyclique) des bandes de GaAs (Figure III-1 (b)) ? Ce troisième chapitre décrit les solutions mises en œuvre pour lever ce verrou technologique.

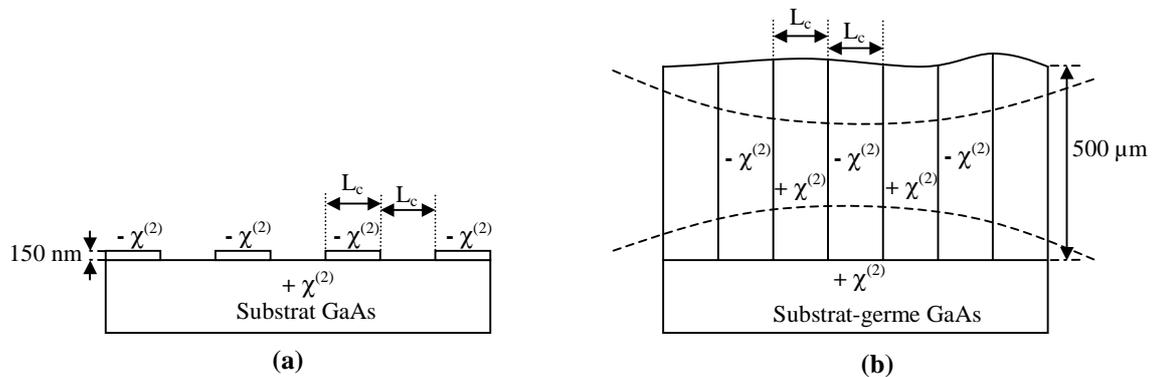


Figure III-1: Principe de croissance épaisse de substrat germe QAP-GaAs. Le rapport cyclique et l'inversion périodique des bandes de GaAs d'orientations cristallographiques alternées doivent être conservés sur une épaisseur typique de  $500 \mu\text{m}$ .

## ***Les solutions d'épaissement de substrats germes QAP-GaAs : évaluation des différentes techniques de croissance et état de l'art***

Les procédés d'épitaxie par jets moléculaires MBE (Molecular Beam Epitaxy) <sup>[92]</sup> et en phase vapeur sous organométalliques MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy) <sup>[93]</sup> sont aujourd'hui les techniques les plus utilisées pour la croissance de matériaux III-V. Leurs vitesses de croissance (inférieure à 2  $\mu\text{m/h}$  pour la MBE, 5  $\mu\text{m/h}$  pour la MOVPE) sont parfaitement adaptées à l'élaboration des hétérostructures à basse dimensionalité de la micro- et de l'optoélectronique. Ces vitesses ne sont pas compatibles avec l'épaissement de germes dans la mesure où il faudrait des temps de croissance supérieurs à quelques centaines d'heures. Il est donc indispensable de s'orienter vers des techniques de croissance à plus forte vitesse : c'est le cas des techniques épitaxiales en phase liquide (LPE : Liquid Phase Epitaxy), en phase vapeur à courte distance (CSVTE : Close Space Vapour Transport) et en phase vapeur sous chlorures (Cl-VPE : Chloride Vapour Phase Epitaxy) ou hydrides (HVPE : Hydride Vapour Phase Epitaxy). Ne perdons pas de vue que la vitesse de dépôt n'est pas le seul critère déterminant pour l'épaissement des germes. La technique de croissance choisie devra aussi garantir la conservation des orientations cristallographiques des substrats germes sur les 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur visée.

### **La croissance de GaAs en phase liquide (LPE)**

L'épitaxie en phase liquide est la technique de croissance la plus simple dans son principe <sup>[94]</sup>. Le substrat à épitaxier est mis en contact avec un bain liquide de GaAs, à une température  $T$  légèrement inférieure à celle de l'équilibre liquide-solide, c'est-à-dire de la température de liquidus  $T_e$  du composé constituant le bain (Figure III-2). La vitesse de croissance du solide est typiquement de l'ordre du micromètre par minute ( $\approx 60 \mu\text{m/h}$ ). Plusieurs éléments nous incitent à ne pas considérer cette technique comme une solution viable pour l'épaissement de germes. Il est tout d'abord reconnu que la planéité et l'homogénéité des couches obtenues par cette méthode ne sont pas optimales sur des échantillons de petite taille : ceci est encore plus vrai sur des substrats-germes de diamètre deux pouces. De plus, et de façon encore plus limitative, le seul paramètre de contrôle est la température  $\Delta T = T_e - T$ . Il n'est pas suffisamment précis pour garantir la conservation des orientations cristallographiques des substrats germes sur des épaisseurs de 500  $\mu\text{m}$ .

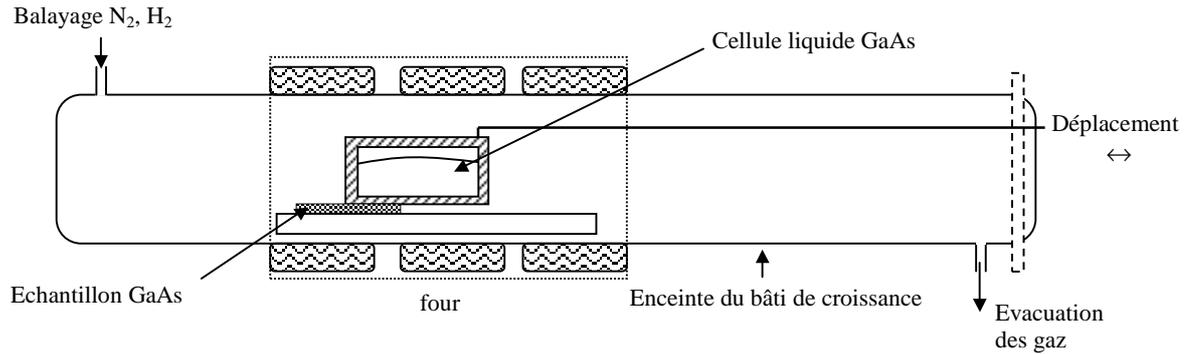


Figure III-2 : Schéma de principe d'un système horizontal pour l'épitaxie de GaAs en phase liquide. Dans le cas présenté, le bain se déplace sur l'échantillon.

### La croissance de GaAs en phase vapeur à courte distance (CSVT)

La technique de croissance CSVT est une technique en phase vapeur sous pression atmosphérique <sup>[95]</sup>. De façon générale, le gaz utile à la croissance est produit par la décomposition d'un réactif sur une source. Les produits gazeux de la réaction sont alors transportés dans un gradient de température et se recomposent à la surface du substrat à épitaxier (Figure III-3). Dans le cas de la croissance de GaAs, le réactif est de l'eau et le gaz porteur de l'hydrogène purifié. La source est une cellule contenant du GaAs liquide. Les paramètres qui régissent la croissance sont au nombre de trois et peuvent être variés indépendamment : température de source  $T$ , température du substrat  $\theta$  ( $\theta < T$ ), et pression partielle  $p$  de l'eau. La vitesse de croissance obtenue est de l'ordre du micromètre par minute. Compte tenu du nombre plus conséquent de paramètres de croissance ajustables, l'épaississement des substrats-germes QAP par CSVT paraît être une solution tout à fait envisageable. Des essais sur des morceaux prélevés de germes QAP-GaAs <sup>[96]</sup> ont cependant montré que la technique ne permettait pas de conserver l'alternance des orientations cristallographiques du substrat, quelles que soient les configurations de paramètres de croissance envisagées ; les bandes de GaAs périodiquement retournées fusionnent au bout de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure III-4). Notons également que la technique de croissance CSVT ne permet pas d'épitaxier un matériau GaAs d'une qualité cristallographique satisfaisante pour les puissances de pompage optique envisagées. Les concentrations de dopants mesurées sont suffisamment importantes (de l'ordre de  $10^{17}$  par centimètre cube <sup>[95]</sup>) pour pouvoir créer une absorption non négligeable dans le matériau et dégrader ainsi sa tenue au flux.

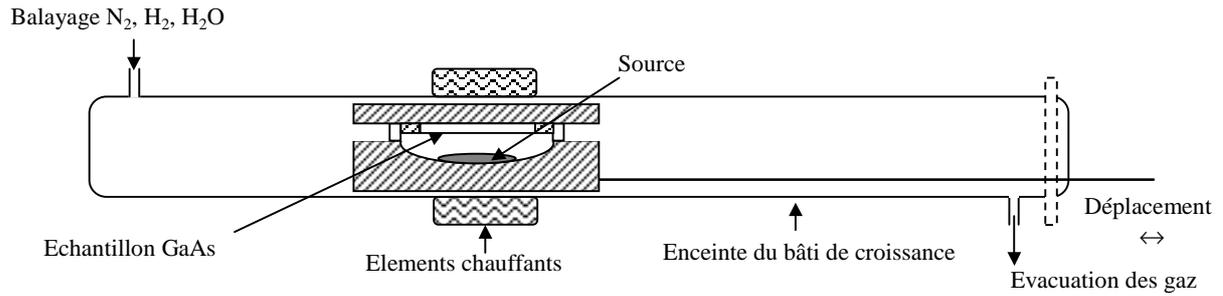


Figure III-3: Schéma de principe de la CSVT. La source de GaAs à température élevée réagit avec la vapeur d'eau et vient se recomposer sur le substrat.

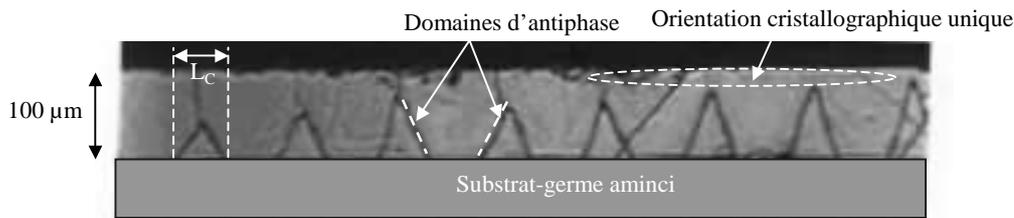
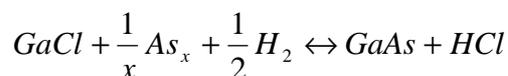


Figure III-4: Vue en coupe d'un échantillon QAP-GaAs épaissi par la technique de croissance CSVT. Le support du germe a été entièrement aminci (bas de l'image). Les lignes noires sont les domaines d'antiphase. Leur terminaison en pointe correspond à la perte de l'une des orientations cristallographiques ; le matériau épitaxié au-delà n'est alors plus périodiquement retourné.

D'après ces premiers tests d'épaississement, on peut d'ores et déjà affirmer que la conservation des orientations cristallographiques des germes ne pourra être assurée que par le contrôle strict des vitesses de croissance de chaque bande de GaAs orientée. Cela suppose, d'un point de vue expérimental, de disposer d'un procédé d'épitaxie essentiellement gouverné par l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal, contrôlable par suite par un ajustement des paramètres de croissance. Il paraît alors intéressant de s'orienter vers des techniques de croissance comme la Cl-VPE ou la HVPE, plus propices à ce type de contrôle.

### L'épitaxie de GaAs en phase vapeur sous chlorures (Cl-VPE) et sous hydrures (HVPE)

Le principe de l'épitaxie en phase vapeur Cl-VPE et HVPE diffère des techniques précédemment citées. La croissance de GaAs est réalisée à partir de molécules gazeuses d'éléments III et V (aussi appelées précurseurs), dans un environnement thermiquement contrôlé et au voisinage de l'équilibre thermodynamique de la réaction de dépôt. Dans le cas du GaAs, la réaction au-dessus du substrat s'écrit :



le transport des gaz étant assuré par de l'hydrogène purifié H<sub>2</sub>.

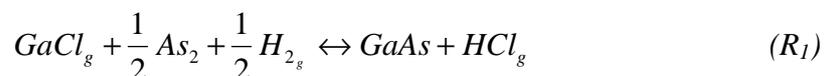
La vitesse de croissance des deux techniques peut varier de quelques micromètres par heure à plus de 50  $\mu\text{m/h}$ . La qualité cristallographique des matériaux épitaxiés est nettement améliorée par rapport à celle obtenue par les techniques LPE ou CSVT. Des niveaux résiduels (concentration de porteurs) inférieurs à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  sont mesurés dans des couches épitaxiées de GaAs non intentionnellement dopées [97].

La Cl-VPE et la HVPE diffèrent toutefois l'une de l'autre par les précurseurs gazeux utilisés. La technique Cl-VPE crée simultanément les éléments III (GaCl) et V ( $\text{As}_2$ ) par le balayage d'un flux de trichlorure d'arsenic  $\text{AsCl}_3$  à la surface d'une source métallique liquide de gallium Ga : le contrôle indépendant des flux III et V n'est alors pas possible. A l'inverse, la technique HVPE dissocie l'apport de précurseurs en utilisant deux gaz distincts : le précurseur III (GaCl) est produit par le balayage d'un flux de chlorure d'hydrogène HCl à la surface d'une source de gallium liquide ; les précurseurs V ( $\text{As}_2/\text{As}_4$ ) proviennent d'une décomposition thermique du gaz arsine  $\text{AsH}_3$ . Dans ce cas là, le rapport V/III est contrôlé par le débit des gaz HCl/Ga et  $\text{AsH}_3$ , ce qui permet d'avoir accès à un paramètre supplémentaire de contrôle par rapport à la Cl-VPE. Les premiers essais d'épaississement réalisés par la Cl-VPE n'ont pas permis de démontrer la conservation des orientations cristallographiques des germes sur des épaisseurs de plus de 100  $\mu\text{m}$  [98]. Le nombre de tests n'a pas été suffisant pour pouvoir définitivement conclure à l'intérêt ou non du procédé. Toutefois, nous pouvons affirmer que le manque de contrôle du rapport V/III, et par conséquent de l'anisotropie des vitesses de croissance des bandes orientées, est un facteur limitant pour l'épaississement. Nous privilégions de ce fait la solution d'épaississement de substrats-germes GaAs à QAP par HVPE. Nous commençons par détailler les caractéristiques principales de la technique HVPE.

### **III.1 La technique de croissance HVPE**

#### **III.1.1 Principe de croissance du matériau GaAs**

Comme nous l'avons précédemment indiqué, les espèces gazeuses mises en jeu sont des molécules chlorées GaCl et des molécules  $\text{AsH}_3$  décomposées thermiquement. La réaction de dépôt de GaAs a donc lieu à partir de ces deux précurseurs III-V selon l'équation :



*L'indice g signifie que la molécule est sous forme gazeuse*

### Génération des précurseurs III

Les molécules GaCl sont synthétisées à l'intérieur du réacteur de croissance par passage d'un flux de gaz HCl sur un bain liquide de gallium ultra-pur (Figure III-5) : la réaction est réalisée à haute température (typiquement 800 °C). Le transport des molécules GaCl formées en sortie de source gallium doit également s'effectuer à haute température afin d'assurer leur stabilité jusqu'au substrat GaAs placé en aval.

### Génération des précurseurs V

Lorsque le gaz arsine pénètre dans l'enceinte du réacteur à « murs chauds », les molécules AsH<sub>3</sub> se décomposent en molécules As<sub>2</sub>/As<sub>4</sub><sup>[99]</sup> (ce phénomène de décomposition thermique est souvent nommé « cracking »). Aux températures de procédé usuelles, les deux espèces peuvent être considérées, en première approximation, à l'équilibre.

### Description de l'enceinte du réacteur de croissance

Le réacteur HVPE est chauffé selon un profil thermique généralement décliné en trois zones (de gauche à droite sur la Figure III-5) :

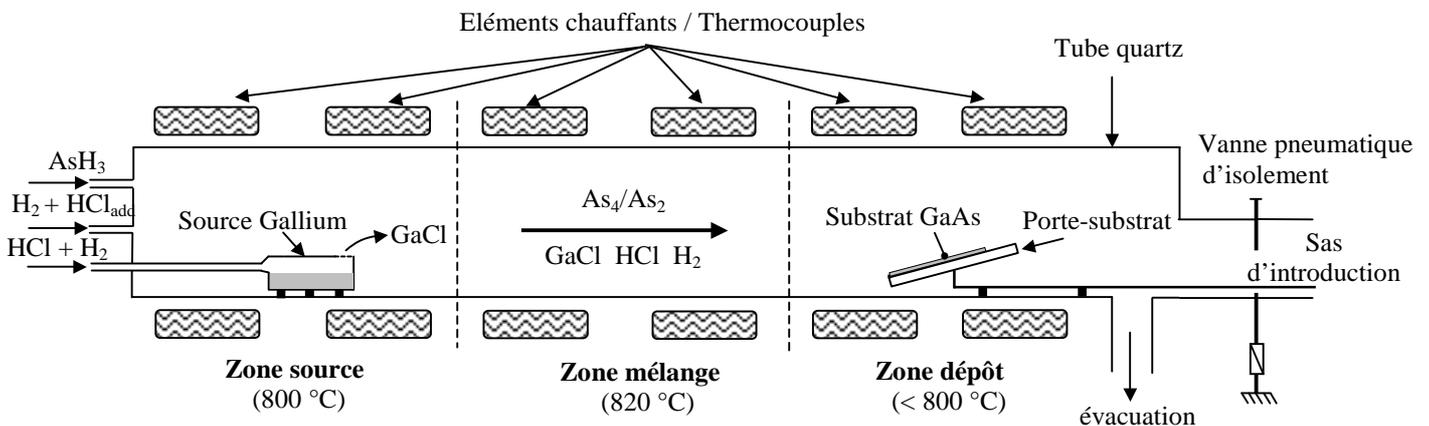


Figure III-5: Schéma de principe d'un réacteur HVPE. Le substrat à épitaxier est inséré dans la zone de dépôt par un sas d'introduction, isolé par une vanne à tiroir pneumatique.

- la zone de production des précurseurs III chlorés (GaCl) dont la température permet entre autre de contrôler le rendement de production des molécules GaCl<sup>[100]</sup> (zone source).

- une zone d'homogénéisation des gaz à plus haute température (zone de mélange).
- une zone portée à la température de croissance choisie (zone de dépôt).

D'un point de vue thermodynamique, la réaction de dépôt de GaAs par HVPE est exothermique et a lieu dans les zones les plus froides du réacteur. La décroissance du profil thermique entre la zone mélange et la zone dépôt permet alors de privilégier la température « la plus froide » du réacteur au plus proche du substrat GaAs. Le « point chaud » en zone centrale permet également de limiter le phénomène de dépôt parasite de GaAs sur les parois de quartz en amont du substrat.

#### *Aspect thermodynamique de la croissance*

Une des caractéristiques majeures de la croissance par HVPE est le fait qu'elle s'opère au voisinage de l'équilibre thermodynamique. On définit alors un degré d'avancement de la réaction de dépôt ( $R_1$ ) par un paramètre dit de sursaturation de la phase vapeur,  $\gamma$ . Ce dernier rend compte de l'influence des pressions partielles des quatre éléments participant à la croissance :

$$\gamma = \frac{[GaCl][As_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[HCl]K_{eq}(T)} - 1 \quad (R_2)$$

avec  $[i]$  la pression partielle de la molécule gazeuse  $i$  et  $K_{eq}(T)$  la constante d'équilibre de la réaction de dépôt ( $R_1$ ) à la température  $T$ . De manière concrète, le paramètre  $\gamma$  peut être modifié en faisant varier les pressions partielles de GaCl et As<sub>2</sub> mais également en modifiant la pression partielle d'HCl de la réaction par le biais d'un flux HCl dit additionnel HCl<sub>add</sub> (Figure III-5).

Les méthodes de calcul des pressions partielles et des constantes d'équilibre sont détaillées dans la littérature <sup>[101] [102]</sup>. Précisons quelques points importants sur la formation des précurseurs de types III et V :

- Le rendement de formation du chlorure de gallium GaCl dépend principalement de l'importance des surfaces de contact liquide-gaz et du

temps de séjour des molécules HCl au-dessus du gallium liquide. Autrement dit, la quantité de précurseurs III générés est liée à la vitesse de passage du mélange H<sub>2</sub>/HCl sur la source gallium.

- La pression partielle de la molécule gazeuse As<sub>2</sub> dépend quant à elle de la décomposition thermique de l'arsine AsH<sub>3</sub>. Aux températures usuelles de croissance (> 600°C), l'étude thermodynamique prévoit une décomposition thermique quasi-complète de l'arsine selon les réactions :  $AsH_3 \leftrightarrow \frac{1}{2}As_2 + \frac{3}{2}H_2$  et  $\frac{1}{2}As_2 \leftrightarrow \frac{1}{4}As_4$ . Le diamètre et la longueur du tube dans lequel circulent à la fois le gaz et son flux de dilution H<sub>2</sub> sont les paramètres indispensables à la modélisation du « cracking » de l'arsine <sup>[101]</sup>.

La thermodynamique permet donc à la fois d'identifier les espèces chimiques en présence et de déterminer le sens d'évolution de la réaction. D'un point de vue microscopique, la croissance du GaAs est gouvernée par les cinétiques des processus d'adsorption, de désorption des espèces gazeuses, de décomposition des ad-molécules<sup>6</sup> à la surface du substrat et de diffusion jusqu'aux sites cristallins (Figure III-6).

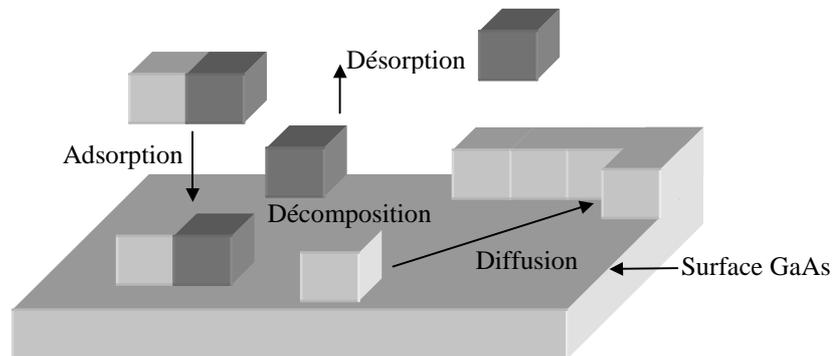


Figure III-6 : Description microscopique des différents processus mis en jeu lors de la croissance de GaAs par HVPE.

Les mécanismes de ces différents processus ont été pour la première fois interprétés au début des années 1980 par Cadoret et al. <sup>[103] [104]</sup>. Le modèle repose sur un mécanisme dit « H<sub>2</sub> » et s'applique aussi bien sur une face exacte que désorientée. Ce mécanisme consiste à dire que, sous gaz vecteur d'hydrogène, la croissance GaAs s'effectue par dé-chloruration, assistée par

<sup>6</sup> Une molécule est qualifiée d'ad-molécule lorsque celle-ci est adsorbée à la surface d'un substrat.

les molécules  $H_2$ , de molécules adsorbées  $AsGaCl$  sous forme  $HCl$ . Considérons un plan  $GaAs$  de référence (001), constitué d'atomes de gallium (Figure III-7) : ces derniers sont recouverts par des atomes d'arsenic sur lesquels des molécules  $GaCl$  vont s'adsorber, formant ainsi une couche stable de complexes  $AsGaCl$  chimisorbés.

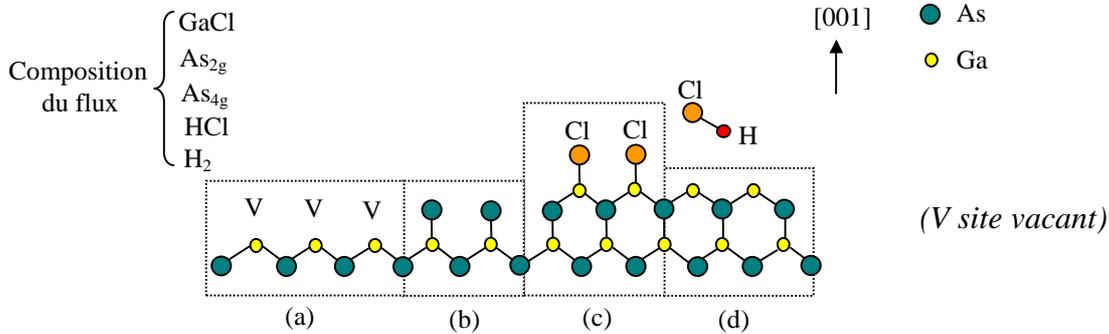
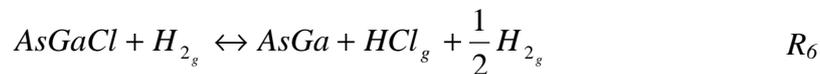


Figure III-7 : Représentation schématique du mécanisme de dé-chloruration par  $H_2$  des molécules  $AsGaCl$  adsorbées sur une surface  $GaAs$  (001) ; (a) sites vacants, (b) sites  $As$ , (c) ad-espèces  $AsGaCl$ , (d) sites  $Ga$ .

Le processus global de la croissance peut ainsi être décomposé en réactions élémentaires successives :



( $V$ : site vacant)

Pour des conditions de basse température de croissance ou de pression partielle de  $GaCl$  élevée, les variations des vitesses de croissance montrent des discontinuités, significatives de l'existence d'un mécanisme de désorption du chlore autre que par  $H_2$  [105]. En reprenant la Figure III-7, ce mécanisme se décrit par l'adsorption de  $GaCl$  en deuxième couche (Figure III-8) suivie de la désorption de  $GaCl_3$  sous forme gazeuse. Compte tenu du profil de température choisi et des densités de flux mises en jeu, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que la croissance de notre matériau  $GaAs$  s'effectuera à partir du mécanisme  $H_2$ .

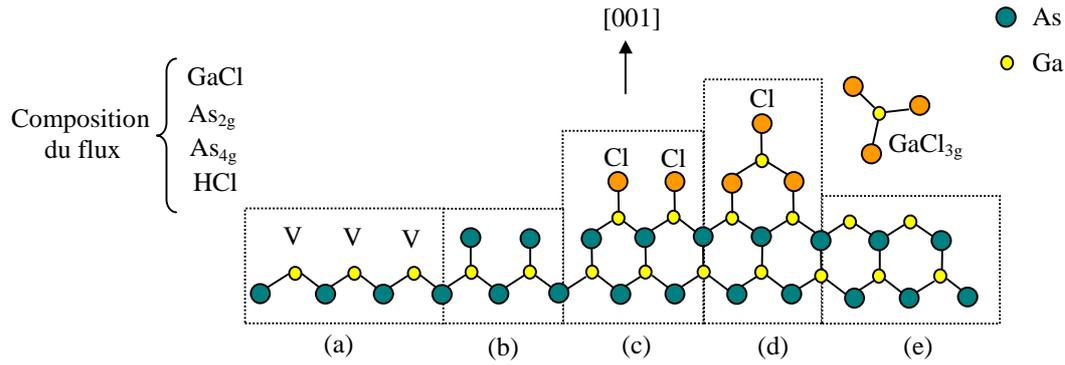


Figure III-8 : Représentation schématique du mécanisme de croissance GaAs par désorption de GaCl<sub>3</sub> (d).

### III.1.2 Une technique de croissance rapide ...

Pour mieux appréhender les atouts de la technique HVPE, revenons un court instant sur des considérations générales de thermodynamique.

Comprenons bien que les processus de dépôt d'Arséniure de Gallium de type  $GaCl_g + \frac{1}{2}As_{2_g} + \frac{1}{2}H_{2_g} \leftrightarrow GaAs + HCl_g$  peuvent aussi bien s'opérer dans des conditions de non-équilibre thermodynamique : c'est par exemple le cas de la technique MOVPE. La croissance est alors essentiellement limitée par le transport de masse en phase vapeur et par les cinétiques très lentes de décomposition des précurseurs V et organo-métalliques en surface. C'est la raison pour laquelle la vitesse de croissance par cette technique est limitée à quelques micromètres par heure.

A l'inverse, et comme nous l'avons déjà mentionné, la croissance HVPE s'opère au voisinage de l'équilibre thermodynamique : cette condition est assurée par la volatilité de la molécule chlorée aux températures usuelles de croissance, de telle sorte que les réactions impliquant la molécule GaCl soient réversibles. Autrement dit, la fréquence de déchloruration est élevée, soit la cinétique de décomposition des ad-espèces chlorées est rapide et de ce fait considérée comme non limitative du processus de croissance. Cette dernière ne dépend plus alors principalement que de la quantité de matière première introduite Ga ou As. Les vitesses de croissance peuvent ainsi varier de quelques micromètres à plus d'une centaine de micromètres par heure. Cette première caractéristique constitue l'un des atouts majeurs pour

l'épaississement des substrats germes. Quid du critère de conservation des orientations cristallographiques ?

### ... à morphologie contrôlée

Les expériences de croissance de GaAs par HVPE <sup>[103][104][106]</sup> montrent que la vitesse de croissance du cristal varie fortement en fonction de la température. Cette caractéristique est significative d'une croissance gouvernée par les cinétiques des processus de surface que sont l'adsorption, la désorption, la décomposition et la diffusion des ad-espèces (Figure III-6). Ces cinétiques varient en fonction de l'orientation cristallographique de la face concernée. Par suite la forme du cristal, i.e. sa morphologie, dépend de l'anisotropie des vitesses de croissance selon l'orientation des faces exposées. Le contrôle de cette anisotropie est assuré par l'ajustement des paramètres de température (profil thermique de l'enceinte) et de composition de la phase vapeur (débits des gaz HCl sur la source gallium, HCl<sub>add</sub>, AsH<sub>3</sub>). L'étude précise de ces paramètres de croissance permettra d'anticiper des scénarii d'épaississement sur les substrats germes.

Un premier test réalisé par la technique HVPE montrent que deux morphologies de croissance apparaissent distinctement sur le profil de surface d'un échantillon GaAs à QAP (Figure III-9) : alors que les bandes orientées [00-1] sont limitées par des plans inclinés (morphologie de type « pyramidale »), les bandes [001] présentent quant à elles une morphologie de type « parallélépipédique ».

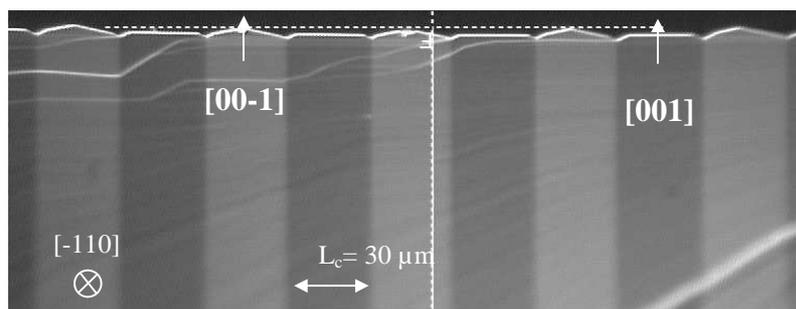


Figure III-9 : Vue en coupe de l'état de surface d'un échantillon GaAs à QAP (10 x 10 mm) épaissi par la technique de croissance HVPE. Les réseaux périodiquement retournés sont parallèles à la direction [-110]. Les morphologies des bandes orientées [001]/[00-1] diffèrent l'une de l'autre et présentent des formes « parallélépipédique » et « pyramidale ».

L'étape d'épaississement ne semble donc pas se résumer simplement à une croissance « de piliers » de réseaux GaAs adjacents mais s'apparente plutôt à un conflit morphologique de bandes. Il paraît assez évident que les paramètres de croissance de la technique HVPE vont

jouer un rôle primordial dans la gestion de ces conflits et par conséquent dans la réussite des épaissements. L'objectif des paragraphes suivants est donc de déterminer les configurations optimales de ces paramètres.

L'étude se divise en deux phases : une première étape d'épitaxie sélective sur mésas <sup>7</sup> GaAs isolés permettra d'étudier les évolutions des morphologies selon différentes valeurs de paramètres de croissance. Les informations recueillies constitueront la base d'un modèle s'appuyant sur les constructions de Wulff dynamiques. Ce dernier permettra d'interpréter les différents scénarii de conflits morphologiques. Il suffira ensuite de définir les paramètres de croissance HVPE favorisant le/les conflits les plus appropriés aux critères d'épaissement des substrats-germes (2<sup>ème</sup> étape). L'argumentation proposée sera étayée par de nombreux résultats expérimentaux.

### **III.1.3 Etude de l'épitaxie sélective de mésas GaAs sur substrat (001)**

Cette première étape consiste à étudier indépendamment les morphologies des réseaux GaAs définis sur les substrats germes selon les paramètres de croissance HVPE, température de croissance et composition de la phase vapeur. Cette étude sur mésas isolés est facilitée par le caractère sélectif intrinsèque de la technique HVPE.

#### **III.1.3.1 La sélectivité de la croissance HVPE : définition et intérêt dans l'étude**

Une technique épitaxiale est dite sélective lorsque la croissance du matériau est annihilée sur une couche diélectrique de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$  : l'adsorption des précurseurs de croissance y est alors négligeable, voire nulle. De nombreux travaux sur le sujet <sup>[107][108]</sup> ont montré que le critère de sélectivité reposait sur le contrôle précis des paramètres de croissance (température de croissance, pressions partielles et temps de séjour des précurseurs de croissance sur les surfaces) et était plus facilement et plus efficacement obtenu pour des croissances s'opérant en condition de proche équilibre thermodynamique : la croissance de GaAs par HVPE fait ainsi partie des techniques épitaxiales dites sélectives. La technique met effectivement en œuvre des pressions partielles proches de celles correspondant à l'équilibre des réactions de dépôt. La faible sursaturation de la phase vapeur est alors suffisante pour

---

<sup>7</sup> On désigne par méssa une bande étroite de GaAs, d'orientation arbitraire.

assurer la croissance de GaAs sur GaAs mais n'est pas assez élevée pour entraîner un dépôt parasite sur des surfaces diélectriques. Des travaux montrent de surcroît que la sélectivité de la technique est en réalité vérifiée quelles que soient les conditions de température de croissance et de composition de la phase vapeur <sup>[102]</sup>. Mais quel est donc l'intérêt du critère sélectif pour l'étude morphologique envisagée ?

Dans le cas d'une croissance de GaAs sur un substrat partiellement masqué par une couche de diélectrique, l'absence de nucléation à la surface de ce dernier va rendre les vitesses de croissance des bandes GaAs totalement indépendantes des géométries et des orientations des zones masquées (Figure III-10). La forme du cristal (ou morphologie) ne dépendra plus que des conditions de croissance et des orientations des zones ouvertes. Il paraît intéressant de réaliser des substrats partiellement masqués sur lesquels seront reproduits des orientations de réseaux GaAs identiques à celles définies sur les substrats-germes.

▬ : fine couche de nitrure de Silicium

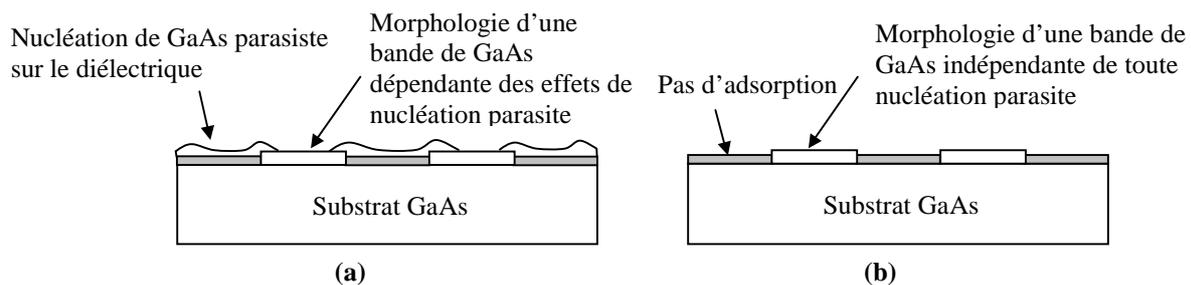


Figure III-10 : Schéma d'une croissance de GaAs sur un substrat partiellement masqué par un diélectrique de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$  : (a) en condition de non équilibre thermodynamique (type MOVPE), (b) en condition de proche équilibre thermodynamique (croissance par HVPE).

### III.1.3.2 Mise en œuvre de l'étude morphologique et fabrication de «substrats sélectifs »

L'étude morphologique est réalisée sur des substrats GaAs (001) de diamètre deux pouces, désorientés de 4° selon la direction [1-10]. Ces derniers sont préalablement recouverts d'une fine couche de diélectrique de type  $\text{SiO}_2$  ou nitrure de Silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , d'épaisseur 50 nm, déposée par la technique PECVD.

Les orientations de réseaux définies sur les substrats germes sont reproduites en définissant des réseaux GaAs (001) dans les directions orthogonales [-1-10] et [-110]. On montre en effet que leurs structures atomiques (Figure III-11) coïncident parfaitement avec celles fixées sur des substrats germes (Figure III-12).

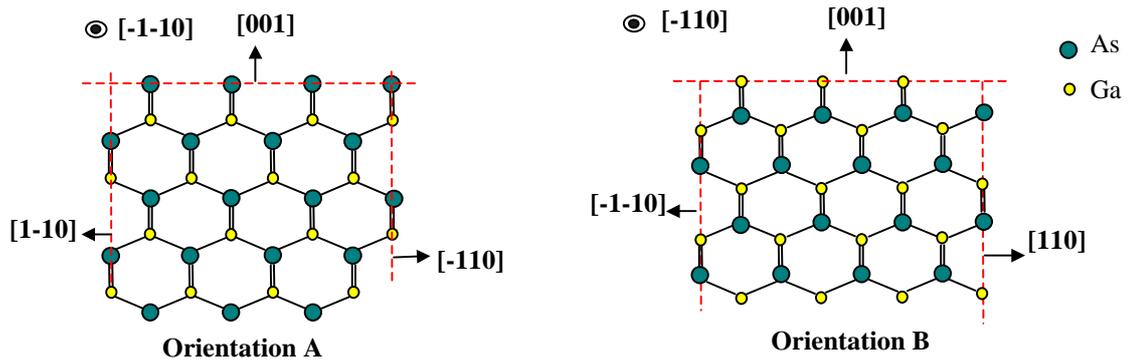


Figure III-11: Structures atomiques de bandes de GaAs (001) parallèles aux directions (a)  $[-1-10]$  (orientation A) et (b)  $[-110]$  (orientation B).

### Configuration de substrat-germe

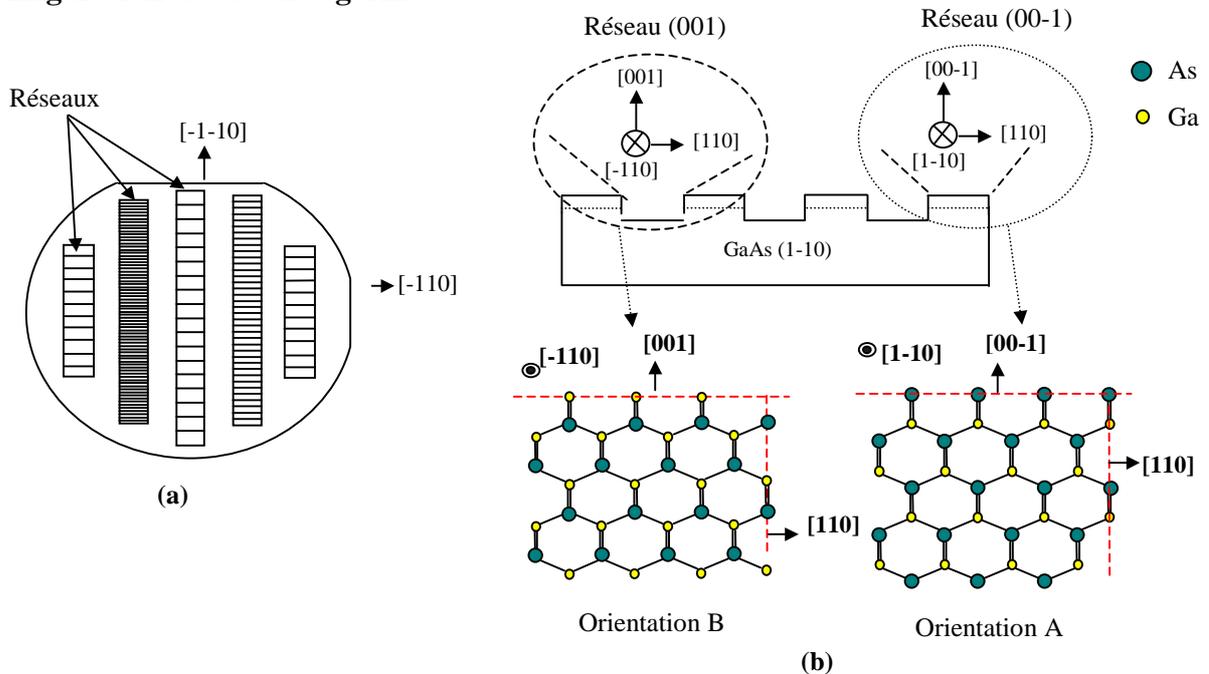


Figure III-12 : (a) Vue de dessus d'un substrat germe ; les mesas sont parallèles à la direction  $[-110]$ . (b) Vue en coupe transverse du substrat-germe et détermination des structures atomiques des bandes (001) et (00-1). A l'image de la 1<sup>ère</sup> configuration, la structure atomique des réseaux (00-1) est identique à celle d'un réseau GaAs (001) parallèle à la direction  $[-1-10]$ .

Les orientations et les largeurs des réseaux sont définies par des procédés classiques de photolithographie et de gravure sèche RIE (Reactive Ion Etching). On s'assure, au préalable, que les ouvertures sont suffisamment éloignées pour éviter toute coalescence latérale entre les mésas pendant la croissance. Le dessin du masque fixe les largeurs de réseau à 30  $\mu\text{m}$ . Le substrat ainsi obtenu, que l'on nomme « substrat sélectif », est représenté sur la Figure III-13.

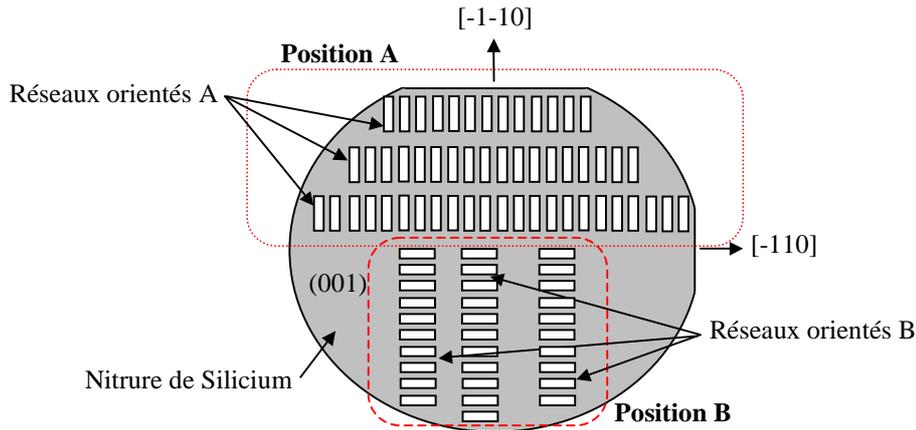


Figure III-13: Vue de dessus d'un substrat dit « sélectif ». Le positionnement du masque permet de définir des réseaux GaAs parallèles aux directions  $[-1-10]$  (orientation A) et  $[-110]$  (orientation B).

### III.1.3.3 Les morphologies de croissance des réseaux GaAs

Revenons sur des considérations générales de cristallographie. Nous avons déjà mentionné que la morphologie finale d'un cristal dépendait des vitesses de croissance de ses plans cristallins. Les constructions géométriques de Wulff, dont nous détaillerons ultérieurement le principe, précisent que ce sont les plans de plus faible vitesse de croissance qui limitent le volume du cristal. Des études, principalement basées sur des croissances de substrats hémisphériques, ont permis d'identifier les plans lents suivants :

- $(001)$  (le plan  $(00-1)$  étant strictement identique),
- $(-1-10)$  et  $(110)$  ou  $(1-10)$  et  $(-110)$  que nous désignerons par  $\{110\}$  pour simplifier l'écriture,
- $(-1-11)$  et  $(111)$  ou  $(1-1-1)$  et  $(-11-1)$  que nous désignerons par  $\{111\}_A$  (plans terminés par des atomes de gallium),
- $(-1-1-1)$  et  $(11-1)$  ou  $(1-11)$  et  $(-111)$  que nous désignerons par  $\{111\}_B$  (plans terminés par des atomes d'arsenic).

Compte tenu des orientations définies sur les substrats sélectifs, ces mêmes plans apparaissent sur les réseaux GaAs selon les configurations décrites dans la Figure III-14. Alors que les plans  $\{110\}$  et  $(001)$  délimitent les frontières verticales et horizontales des réseaux, les plans  $\{111\}_A$  et  $\{111\}_B$  sont des plans inclinés à  $55^\circ$  par rapport au plan  $(001)$ . Les premiers apparaîtront sur le haut des mesas orientés  $[-110]$  (Figure III-14 (b)) et dans le bas de ceux

orientés  $[-1-10]$  (Figure III-14 (a)). Les plans  $\{111\}_B$  se développeront à l'inverse, dans le bas des mésas  $[-110]$  et sur le haut de ceux orientés  $[-1-10]$ .

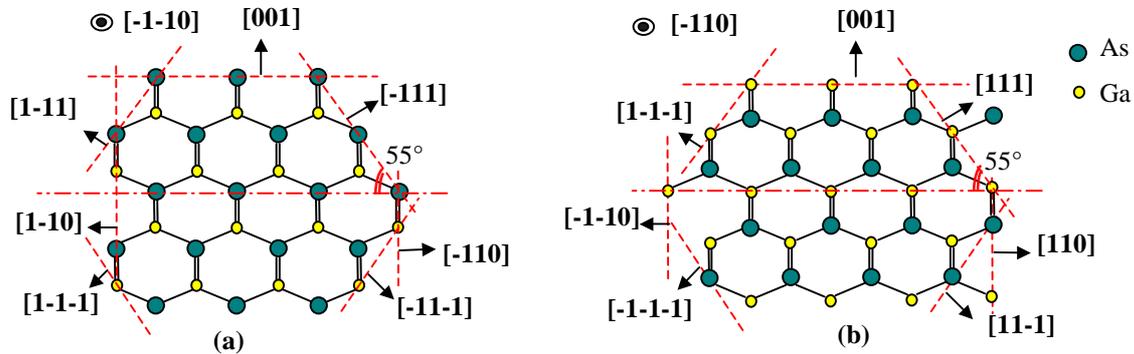


Figure III-14: Représentation atomique de plans apparaissant sur les coupes transverses d'une structure GaAs parallèles à (a)  $[-1-10]$  ou (b)  $[-110]$ .

D'après les hypothèses développées en début de paragraphe, la prédominance de l'un de ces plans sur la morphologie des réseaux ne dépendra que de leur vitesse de croissance, et par conséquent du paramétrage précis des conditions de dépôt HVPE. Notre étude morphologique consiste donc à déterminer l'influence des variations du coefficient de sursaturation  $\gamma$  et du rapport de pressions partielles des précurseurs (rapport V/III) sur l'évolution des vitesses de croissance des plans  $(001)$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}_A$  et  $\{111\}_B$ . Nous utilisons pour la suite les constructions de Wulff dynamiques pour retrouver ou anticiper les morphologies finales des mésas.

G. Wulff a décrit une construction géométrique qui consiste à déterminer la forme d'équilibre d'un cristal à partir de l'enveloppe formée par les normales aux vecteurs représentant l'énergie spécifique de surface. Notons toutefois que la forme d'un cristal n'est pas, en général, la forme d'équilibre car elle dépend notamment de l'adsorption des précurseurs complexes sur les surfaces. Une autre approche consiste donc à remplacer les vecteurs d'énergie de surface par les vecteurs de vitesse de croissance. Une telle construction est appelée construction de Wulff dynamique : la Figure III-15 en est une illustration. Les constructions géométriques sont réalisées sur des mésas GaAs parallèles aux directions  $[-1-10]$  et  $[-110]$ , pour deux hiérarchies de vitesse de croissance définies arbitrairement. Ces quelques exemples sont suffisamment significatifs pour démontrer l'intérêt des constructions de Wulff dans notre étude. En plus de prévoir l'évolution des morphologies de n'importe quel type de mésas, et de pouvoir anticiper, par conséquent, les conflits morphologiques des réseaux développés sur les substrats-germes, cet outil va également servir de méthode de

détermination de vitesses de croissance. Nous proposons pour ce faire de mesurer les extensions des différents plans cristallins apparaissant sur les morphologies des réseaux des substrats sélectifs. L'analyse de ces morphologies découle de l'observation par microscope optique de coupes transverses de ces réseaux. Un substrat sélectif est utilisé pour chaque variation de paramètre HVPE. Le temps de croissance de chaque substrat est fixé à une heure.

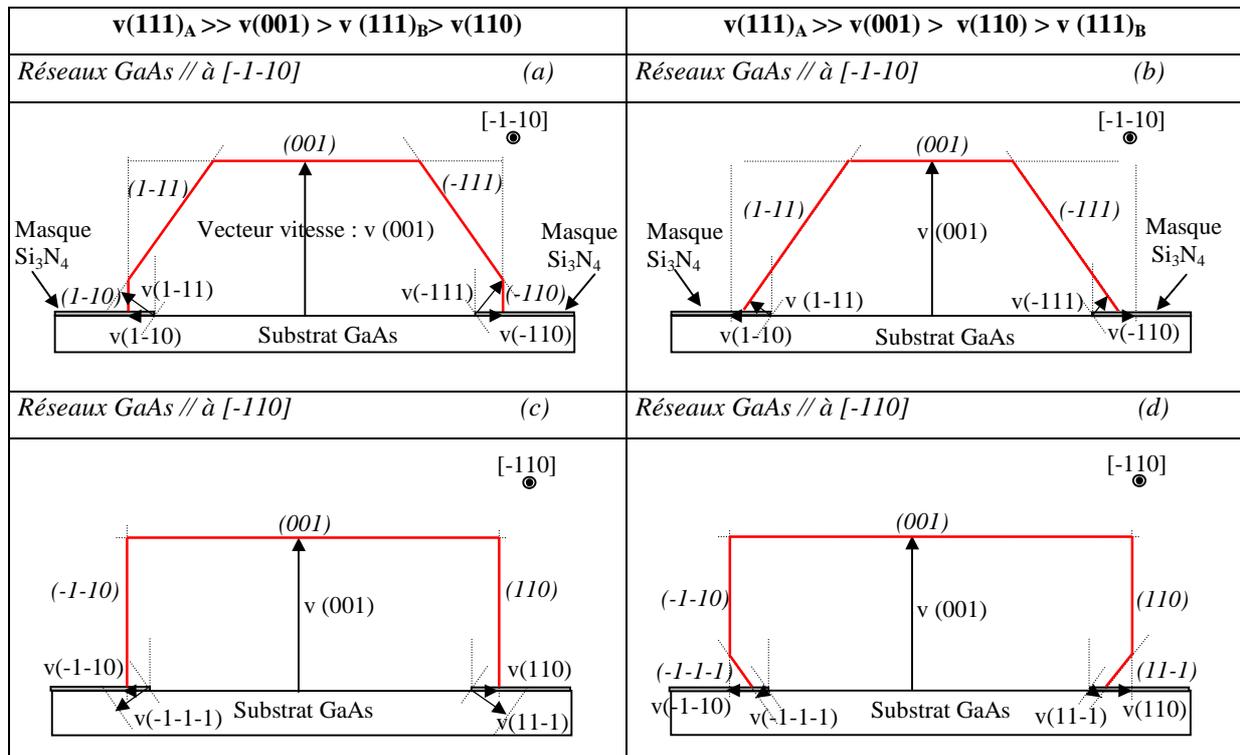


Figure III-15: Exemples de constructions de Wulff dynamiques effectuées sur les différentes orientations des mésas GaAs des substrats sélectifs. Les flèches représentent les vecteurs vitesse correspondant aux plans tracés en pointillés. On rappelle que les hiérarchies de ces vitesses sont choisies arbitrairement. Les traits pleins, de couleur rouge, correspondent aux faces cristallographiques limitant le cristal. La forme de ce dernier est obtenue à partir de l'aire minimum définie par les vecteurs vitesse. Les plans de plus forte vitesse de croissance, définis dans nos cas par les plans gallium  $\{111\}_A$ , n'ont aucune influence sur les morphologies. Ce sont à l'inverse les plans de plus faible vitesse qui limitent la morphologie finale des mésas. Prenons en effet l'exemple des plans arsenic  $\{111\}_B$  de la figure (b) : ces derniers annihilent l'extension des plans verticaux (110). La morphologie du méso est de ce fait contrainte à une forme purement « pyramidale ». Le cas est similaire sur la figure (d). Pour les mésas parallèles à  $[-110]$  (d), les plans arsenic  $\{111\}_B$  se développent à la base d'une morphologie « poutre ».

### Evolution des morphologies de croissance des mésas GaAs en fonction du rapport des pressions partielles V/III

La Figure III-16 regroupe les clichés des morphologies de mésas GaAs obtenus pour des rapports de pressions partielles des précurseurs III et V compris entre 1,3 et 3,9. Ce rapport est contrôlé expérimentalement par les entrées du flux HCl sur la source Gallium (imposant la

pression partielle GaCl) et du flux  $\text{AsH}_3$  (imposant la pression partielle d' $\text{As}_2$ ). L'étude morphologique est réalisée à température de croissance et coefficient de sursaturation  $\gamma$  invariants. Le profil thermique du bâti HVPE fixe la température de croissance à  $760^\circ\text{C}$ . Remarquons la gamme étroite du rapport V/III ( $1 < \text{V/III} < 4$ ). La mise en œuvre de rapports supérieurs à 4, par le biais de l'augmentation de la pression partielle de  $[\text{GaCl}]$ , s'accompagne d'un dépôt parasite de GaAs sur les parois du bâti en amont du substrat. Ce phénomène parasite entraîne une fluctuation de la composition de la phase vapeur par la consommation d'atomes Ga et As : le contrôle du rapport V/III n'est alors plus assuré sur le temps d'une croissance. Les différentes expériences nous montrent ainsi que l'étude morphologique n'a de sens que pour des rapports V/III inférieurs à 4.

| Paramètres de croissance                | Réseau GaAs parallèle à la direction [-1-10] | Réseau GaAs parallèle à la direction [-110] |
|---|--|---|
| T=760°C<br>$\gamma= 2,4$<br>V/III= 1,3  |  |   |
| T= 760°C<br>$\gamma= 2,4$<br>V/III= 2,8 |  |   |
| T= 760°C<br>$\gamma= 2,4$<br>V/III= 3,9 |  |   |

Figure III-16: Tableau récapitulatif regroupant les clichés microscopes des morphologies de mésas GaAs orientés [-1-10] et [-110] pour différentes valeurs du rapport V/III (la température et le coefficient de sursaturation sont fixés).

Quel que soit le paramètre  $V/III$ , les mésas GaAs parallèles à la direction  $[-1-10]$  conservent un aspect « pyramidal » limité par les plans arsenic  $(-111)$  et  $(1-11)$ . Les mésas parallèles à la direction  $[-110]$  possèdent quant à eux des morphologies de type « parallélépipédique », limitées par les plans  $(110)$  et  $(001)$  dans le cas de rapports  $V/III$  inférieurs ou égaux à 2,8. Des plans arsenic  $(11-1)$  et  $(-1-1-1)$  apparaissent à la base de ces poutres pour des rapports plus élevés ( $V/III=3,9$ ).

Les vitesses de croissance des plans précédemment cités sont mesurées sur les clichés de croissance sélective de la Figure III-16. Les données sont regroupées dans la Figure III-17. La vitesse du plan  $(001)$  atteint  $40 \mu\text{m/h}$  pour des rapports  $V/III$  inférieurs à 2,8 et peut dépasser  $50 \mu\text{m/h}$  lorsque ce même rapport augmente. Les plans de type  $\{110\}$  et  $\{111\}_B$  possèdent quant à eux des vitesses ne dépassant pas  $10 \mu\text{m/h}$ . On comprend alors d'après le principe des constructions de Wulff que ces plans influencent les morphologies des mésas. Pour des rapports  $V/III$  inférieurs à 3, la vitesse de croissance des plans arsenic  $\{111\}_B$  est supérieure à celle des plans verticaux  $\{110\}$ . La hiérarchie s'inverse au-delà.

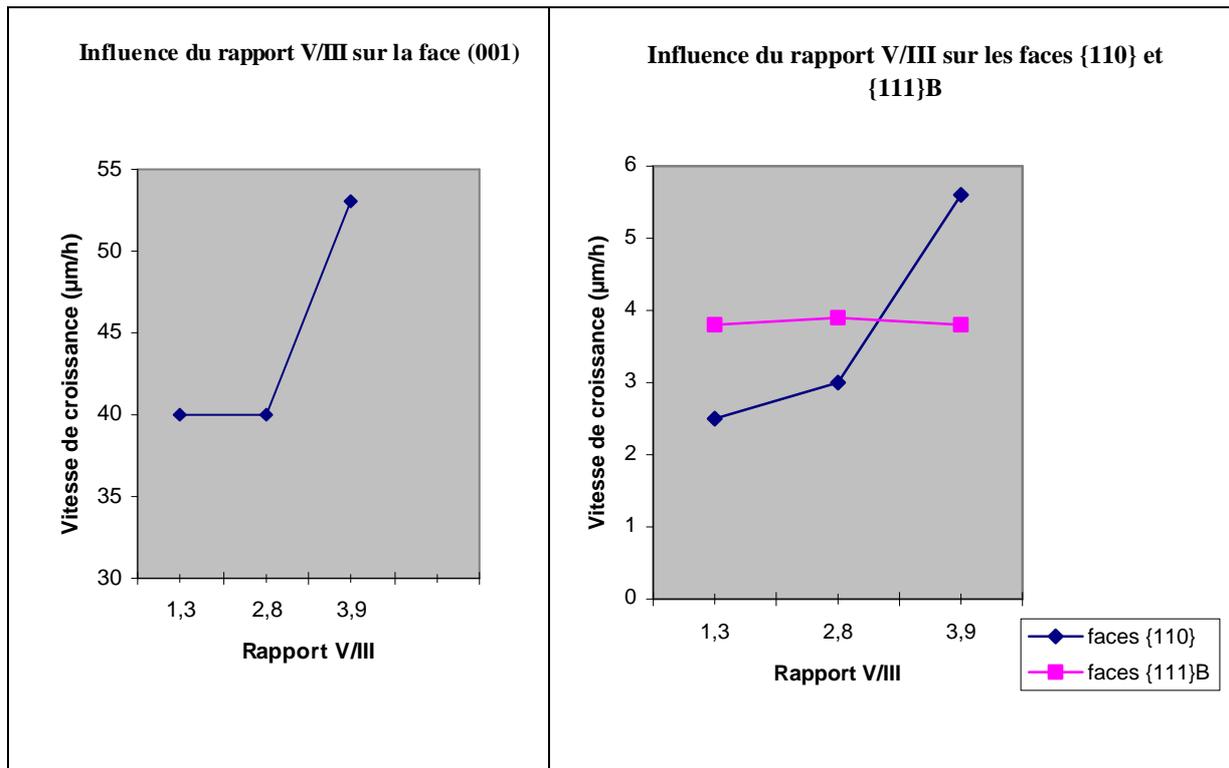


Figure III-17: Evolution des vitesses de croissance des plans  $(001)$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}_B$  en fonction du rapport des pressions partielles des éléments III et V (la température de croissance est fixée à  $760 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

*Les morphologies des réseaux orientés [-1-10]*

Les faibles vitesses de croissance des plans  $\{111\}_B$  bloquent l'extension des faces rapides (001). Le rapport V/III influence nettement la vitesse d'extension des plans verticaux (110). On remarque que plus l'apport de matière première est grand (V/III élevé), plus leur vitesse augmente. Les constructions géométriques de Wulff (Figure III-17) nous démontrent que l'apparition de ces plans verticaux sur des morphologies de type « pyramide » ne peut être constatée que dans la condition où  $v(111)_B > v(110) * \sin(55^\circ)$ .

*Les morphologies des réseaux orientés [-110]*

L'extension des plans (001) n'est limitée par aucun plan de plus faible vitesse de croissance. La hauteur des « parallélépipèdes » suit alors la variation des vitesses des plans (001) ; elle est donc d'autant plus grande que le rapport V/III augmente. L'analyse est similaire pour l'extension des plans verticaux  $\{110\}$ . Des plans arsenic  $\{111\}_B$  apparaissent toutefois à la base de ces morphologies pour un rapport V/III élevé. On montre par les constructions géométriques de Wulff que le développement de ces plans ne peut avoir lieu que dans le cas où  $v(111)_B < \sin(55^\circ) * v(110)$ . Cette condition est précisément vérifiée pour un rapport V/III= 3,9 (Figure III-17).

La suite de l'étude porte sur l'évolution des morphologies de mésas pour des variations du paramètre de sursaturation  $\gamma$ .

**Evolution des morphologies de croissance des mésas GaAs en fonction du paramètre de sursaturation  $\gamma$** 

La Figure III-18 regroupe les clichés des morphologies de mésas GaAs obtenus pour un coefficient de sursaturation compris entre 1,3 et 3,5. Le rapport V/III est constant et fixé à 2,8. Les variations de  $\gamma$  peuvent être assurées par la variation du flux de gaz HCl dans la phase vapeur ( $[HCl]_{add}$ ) et/ou par la variation de la température de croissance (modifiant la constante d'équilibre  $K_{eq}(T)$  de la réaction de dépôt ( $R_2$ )). On rappelle que la mise en œuvre de coefficients de sursaturation élevés s'accompagne d'un dépôt parasite en amont du substrat. La sursaturation est inversement proportionnelle à la pression partielle  $[HCl]_{add}$  : une faible variation de pression suffit à atteindre des valeurs de  $\gamma$  bien supérieures à la limite de

nucléation parasite. Nous ne jouerons donc pas sur ce paramètre pour faire varier  $\gamma$ . Nous préférons mener l'étude morphologique selon des variations de température de croissance. Entre 730°C et 780°C, la sursaturation varie entre 3,5 et 1,3 ce qui correspond à des conditions de dépôt sans nucléation parasite.

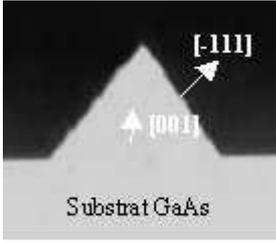
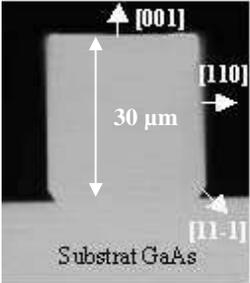
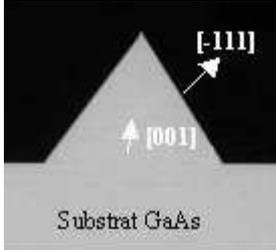
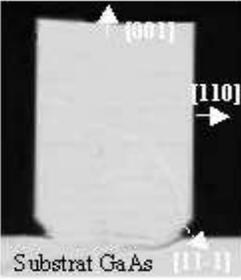
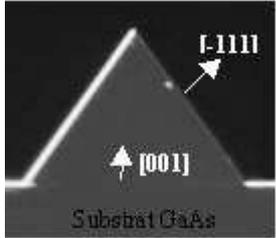
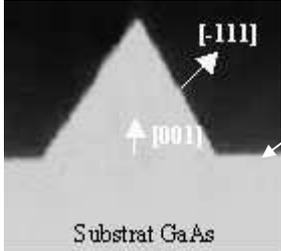
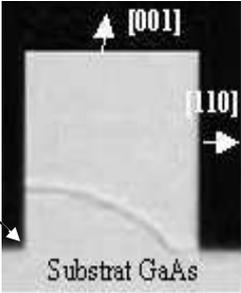
| Paramètres de croissance             | Réseau GaAs parallèle à la direction [-1-10]  | Réseau GaAs parallèle à la direction [-110]  |
|--------------------------------------|---|--|
| T=780°C<br>V/III=2,8<br>$\gamma=1,3$ |    |    |
| T=760°C<br>V/III=2,8<br>$\gamma=2$   |   |   |
| T=750°C<br>V/III=2,8<br>$\gamma=2,4$ |  |  |
| T=730°C<br>V/III=2,8<br>$\gamma=3,5$ |  |  |

Figure III-18: Tableau récapitulatif regroupant les morphologies de mésas GaAs orientés [-1-10] et [-110] pour différentes valeurs de température (le rapport V/III étant fixé à 2,8).

Les morphologies et les vitesses de croissance des plans diffèrent très peu de celles obtenues précédemment. Les formes « pyramidales », limitées par les plans arsenic (-111) et (1-11),

caractérisent les mésas orientés [-1-10]. Les morphologies de type « parallélépipédique » apparaissent sur les mésas orientés [-110]. L'augmentation de la température, correspondant à une diminution du coefficient de sursaturation, fait apparaître à la base des mésas, les plans arsenic (11-1) et (-1-1-1). Les vitesses de croissances des plans sont regroupées dans la Figure III-19. Remarquons d'abord l'aspect « courbe en cloche » de la vitesse de croissance du plan (001) en fonction de la température de croissance  $T$  ( $730^{\circ}\text{C} < T < 780^{\circ}\text{C}$ ). Le phénomène, observé dans de nombreuses études peut se comprendre par une approche cinétique des processus de surface (adsorption/désorption, décomposition, diffusion) sur le plan (001)<sup>[109],[110]</sup>. A basse température, la déchloruration des ad-espèces AsGaCl est lente (Figure III-8). Il existe alors à la surface un fort taux de recouvrement AsGaCl qui bloque la croissance. Lorsque la température augmente, la dé-chloruration des complexes AsGaCl et la désorption en HCl sont plus favorablement activées, ce qui conduit à une augmentation progressive de la vitesse de croissance jusqu'à atteindre une valeur maximale ( $T_m = 760^{\circ}\text{C}$ ) qui ne dépend plus alors que de la pression partielle de GaCl introduite (Figure III-19). Pour des températures supérieures à  $T_m$ , l'adsorption des précurseurs est limitée. La désorption de GaCl prévaut et freine la croissance du plan.

La vitesse de croissance du plan (001) reste supérieure à  $30 \mu\text{m/h}$  dans toute la gamme de variation de  $\gamma$ . Les vitesses de croissance des plans {110} et {111}<sub>B</sub> sont quant à elles inférieures d'un ordre de grandeur par rapport à (001), ce qui explique leur influence sur les morphologies des mésas. On remarque ensuite que leur comportement face aux variations du coefficient de sursaturation est à l'opposé de celui obtenu pour des variations du rapport V/III. C'est cette fois-ci la vitesse des plans {110} qui reste constante ( $3 \mu\text{m/h}$ ) ; la vitesse des plans arsenic {111}<sub>B</sub> croît avec l'augmentation du paramètre de sursaturation. Pour des valeurs de sursaturation inférieures à 2,1, la vitesse de croissance des plans verticaux {110} est supérieure à celle des plans {111}<sub>B</sub>. L'ordre s'inverse au-delà.

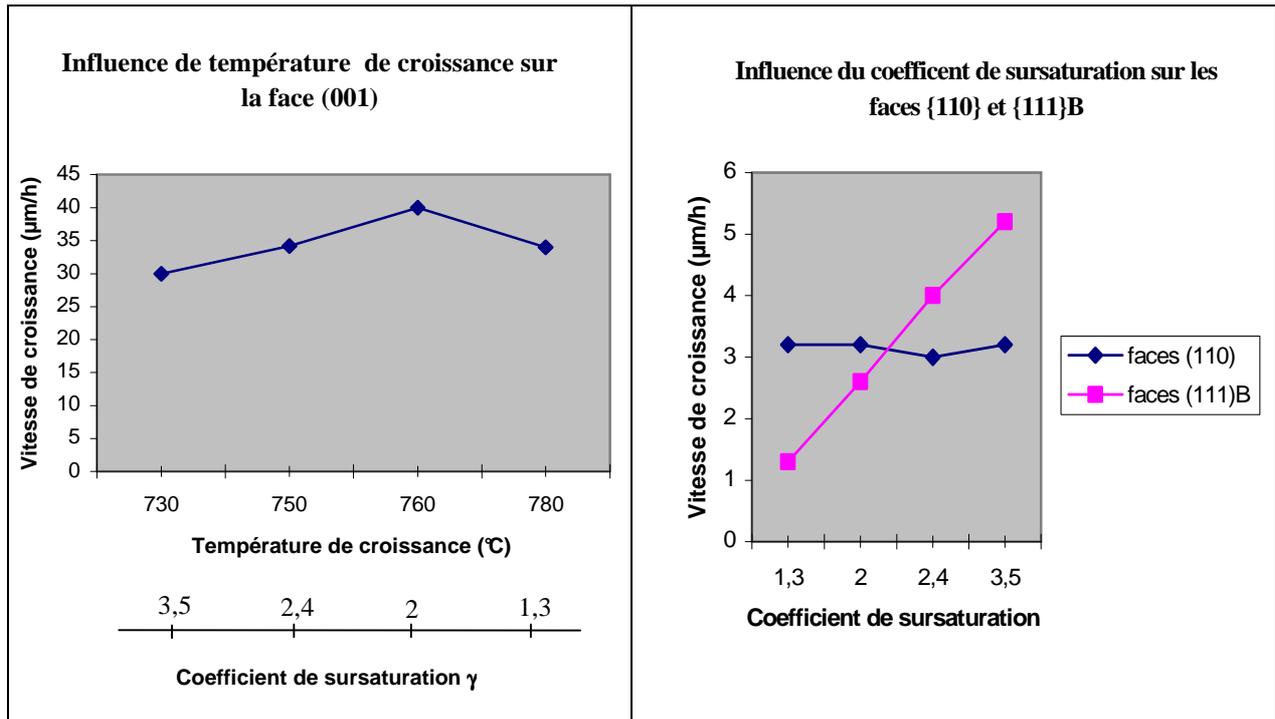


Figure III-19: Evolution des vitesses de croissance des plans (001), {110} et {111}<sub>B</sub> en fonction du coefficient de sursaturation  $\gamma$  (pour un rapport V/III fixé à 2,8).

La détermination des hiérarchies de vitesses des plans, associée aux constructions de Wulff dynamiques, permet d'interpréter les différentes évolutions des morphologies des mésas GaAs des substrats sélectifs (Figure III-18).

#### *Les morphologies des mésas parallèles à [-1-10]*

Dans la gamme de sursaturation étudiée, les mésas GaAs conservent une morphologie de type « pyramidale ». L'évolution des morphologies est à la fois définie par la vitesse d'extension des plans arsenic (-111) et du plan (001). L'augmentation du coefficient de sursaturation conduit au développement plus important des plans arsenic : la hauteur des morphologies de type « pyramide » augmentent.

#### *Les morphologies des mésas parallèles à [-110]*

L'extension du plan (001) n'est limitée par aucun plan de plus faible vitesse de croissance. L'évolution des morphologies « parallélépipédiques » suit alors la même variation « en cloche » que la vitesse du plan : le maximum est atteint pour une valeur de coefficient de sursaturation égale à 2,4. Les plans arsenic (11-1) et (-1-1-1) apparaissent à la base des

morphologies pour des valeurs de  $\gamma$  assurant la condition  $v(111)_B < \sin(55^\circ) \times v(110)$  (cas où  $\gamma=1,3$  et  $\gamma=2$ ). On vérifie enfin que la largeur des parallélépipèdes, définie par l'extension des plans  $\{110\}$ , est relativement indépendante des variations de  $\gamma$ .

Les différents résultats obtenus amènent à faire quelques remarques complémentaires :

- On constate dans un premier temps que les faces cristallographiques  $\{111\}_A$  (terminées par des atomes de Gallium) n'apparaissent sur aucune des morphologies obtenues. Des travaux antérieurs, menés sur ce type de face dans des conditions expérimentales similaires à notre étude <sup>[111]</sup>, mesurent des vitesses de croissance des plans  $(111)_A$  supérieures à 50  $\mu\text{m/h}$ . Les plans se développant très rapidement disparaissent naturellement des morphologies finales des mésas. Prenons l'exemple des mésas GaAs orientés parallèlement à la direction  $[-110]$  : les plans  $\{111\}_A$  ne peuvent limiter l'extension du plan (001) que si leur vitesse vérifie la condition  $v(111)_A < \sin(35^\circ) \times v(001)$ , ce qui est impossible.
- Les faces  $\{110\}$  et  $\{111\}_B$  obtenues dans l'étude adoptent un comportement strictement opposé en fonction des variations du rapport V/III et du coefficient de sursaturation. La vitesse de croissance des plans  $\{111\}_B$  est relativement insensible à l'augmentation de la pression partielle de GaCl (Figure III-17), ce qui laisse à supposer l'existence d'un phénomène de blocage de la surface par des complexes AsGaCl, lié à une cinétique lente de dé-chloruration. Laporte et al. expliquent ce phénomène par des considérations d'encombrement géométrique des complexes sur la surface arsenic <sup>[112]</sup>. A l'inverse, la face (110) semble avoir une fréquence de dé-chloruration plus rapide que la face arsenic, ce qui explique sa faible dépendance aux variations de  $\gamma$  (Figure III-19). Son comportement, plus nettement sensible à la quantité de matière introduite, est en accord avec l'hypothèse que la croissance de la face (110) est principalement gouvernée par les cinétiques d'adsorption et de désorption des espèces Ga et As <sup>[111]</sup>.

Cette étude morphologique nous a permis à la fois d'identifier les faces susceptibles d'apparaître sur des bandes de GaAs orientées  $[-1-10]$  et  $[-110]$  et de déterminer les vitesses de croissance et les comportements de ces faces.

### III.2 La croissance épaisse de substrats germes par HVPE

On rappelle que l'objectif consiste à épaissir des substrats germes sur au moins 500  $\mu\text{m}$  en conservant à la fois les orientations cristallographiques et le rapport cyclique initial des réseaux définis à leur surface. Cette étape technologique sera d'autant plus attractive qu'elle pourra être réalisée sur tout type de germe et en un minimum de temps.

L'étude morphologique précédente laisse toutefois supposer que l'épaississement de substrat germe ne peut se résumer simplement à la croissance adjacente de réseaux GaAs à morphologie « parallélépipédique » mais plutôt à une croissance de type « parallélépipédique »-« pyramidale » (Figure III-20). Un conflit morphologique apparaît.

La suite de ce chapitre a donc pour but de déterminer les configurations de paramètres de croissance HVPE propices à la gestion optimale de ce conflit. La recherche de ces « points de fonctionnement » s'appuiera sur des modélisations basées sur le principe des constructions de Wulff. Validées par des résultats expérimentaux, ces modélisations permettront entre autres de répondre aux questions suivantes : existe-t-il plusieurs points de fonctionnement garantissant les épaississements ? Permettront-ils la conservation d'orientation de tout type de pas de réseaux ( $L_C$ ) ? Conduiront-ils enfin à des temps d'épaississement raisonnables ?

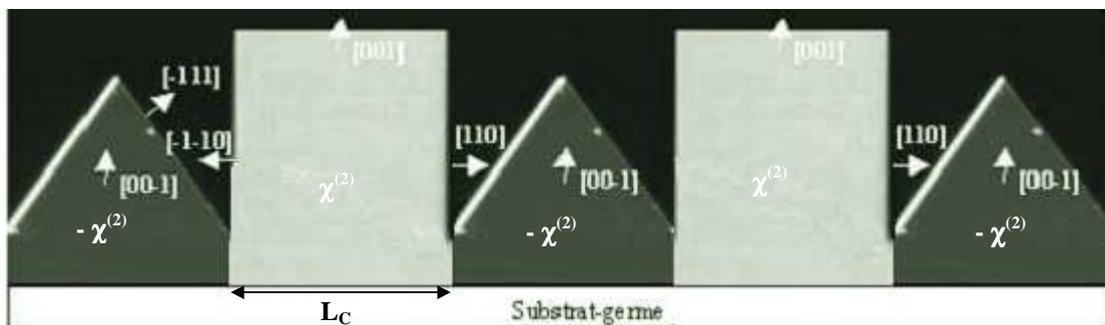


Figure III-20: Représentation du conflit morphologique inhérent à l'épaississement d'un substrat germe. Le montage est réalisé à partir des clichés des morphologies obtenues dans l'étude du paragraphe III.1.3.3. Les morphologies « parallélépipédique » et « pyramidale » correspondent respectivement aux orientations des réseaux (001) et (00-1) des substrats germes.

#### III.2.1 La gestion du conflit morphologique

##### III.2.1.1 Simulations de la croissance épaisse par constructions de Wulff : principe

On rappelle d'abord que les morphologies de croissance des réseaux (001) et (00-1) sont régies par les familles de plans cristallins de faible indice (001), {110} et {111}<sub>B</sub>.

L'évolution du conflit morphologique au cours de l'épaississement est alors dépendante des hiérarchies des vitesses de croissance de ces plans, que l'on peut contrôler par des variations du rapport de pressions partielles  $V/III$  et du coefficient de sursaturation  $\gamma$ . La réussite des épaississements se résume donc à déterminer une ou plusieurs configurations de paramètres ( $V/III$ ,  $\gamma$ ) assurant la conservation des orientations et des largeurs initiales des réseaux du substrat germe. Notons que les combinaisons possibles associées à ces deux paramètres sont trop nombreuses pour être toutes testées expérimentalement. Nous choisissons alors de développer un outil permettant de modéliser l'évolution du conflit morphologique pour n'importe quel type de paramétrage HVPE ( $V/III$ ,  $\gamma$ ). Cette modélisation est basée sur les constructions géométriques de Wulff. Elle consiste à résoudre les compétitions naissantes entre les extensions des différents plans cristallins des réseaux (001) et (00-1) durant toute la durée de croissance. La prédominance de l'une ou l'autre de ces extensions est choisie d'après le principe de Wulff : la forme finale du cristal sera, à chaque étape de construction, obtenue à partir de l'aire minimum définie par les vecteurs vitesse mis en jeu.

### III.2.1.2 Les premiers scénarii de croissance épaisse

La modélisation est appliquée à la gamme de paramètres HVPE définie dans le paragraphe III.1.3. Nous limitons toutefois l'étude à des hiérarchies de vitesses de croissance vérifiant  $v(111)_B \geq \sin(55^\circ) \times v(110)$ . Cette condition permet de s'affranchir de tout développement de plans arsenic  $\{111\}_B$  à la base des morphologies « parallélépipédiques » des réseaux (001) (Figure III-17 et Figure III-18). Elle restreint de ce fait la gamme d'utilisation de paramètres HVPE à des rapports de précurseurs  $V/III$  inférieurs à 3,9 (Figure III-17) et à des coefficients de sursaturation  $\gamma$  supérieurs à 2 et inférieurs à 3,5 (Figure III-19).

Le principe de modélisation d'épaississement est représenté sur la Figure III-21 pour un temps de croissance  $t$ . Les valeurs données aux vecteurs vitesse sont dans un premier temps arbitraires. La croissance débute par les développements des réseaux (001) et (00-1). Les frontières délimitant les réseaux alternés, i.e. parois de domaines d'antiphase, se propagent alors verticalement suivant le segment [AB] par les plans  $v(110)$  et  $v(-1-10)$ . Cette propagation s'arrête à l'apparition des plans arsenic  $(-1-1-1)$  et  $(11-1)$  des réseaux (00-1) (point B). La suite de la croissance se déroule différemment selon les extensions relatives des plans  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}_B$ .

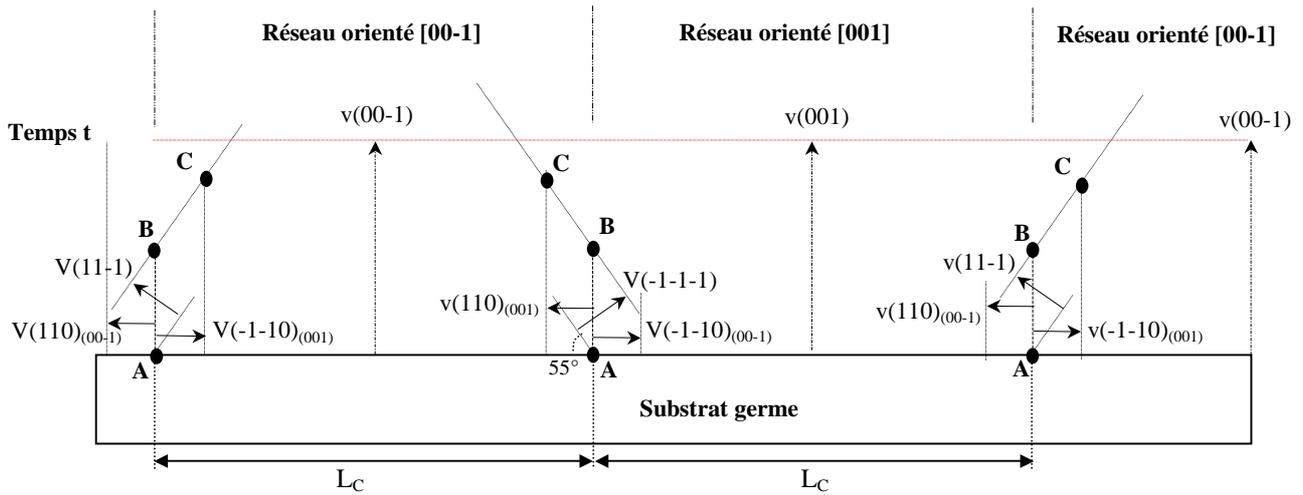


Figure III-21 : Principe de modélisation de la croissance épaisse de substrat germe par HVPE. Les vecteurs  $v(xyz)$  représentent les extensions des plans  $(xyz)$  ; la norme des vecteurs est égale à la vitesse du plan correspondant. L'indice associé au vecteur renseigne de l'origine de ce dernier : le vecteur  $v(110)_{(001)}$  définit par exemple l'extension du plan  $(110)$  provenant du réseau orienté  $(001)$ .

$$\mathbf{1^{er} \text{ scénario}} : v(001) > \frac{1}{\sin(35^\circ)} \times [v(111)_B + v(110)_{(001)}]$$

Cette hiérarchie correspond au cas où les vitesses des plans horizontaux  $v(001)$  et  $v(00-1)$  sont suffisamment grandes pour se développer au-delà du point d'intersection créé par les plans latéraux  $\{110\}$  des réseaux  $(001)$  et des plans arsenic  $\{111\}_B$  provenant de l'orientation  $(00-1)$  (point C sur la Figure III-21). Le début de croissance d'un substrat-germe pour une telle condition est modélisé sur la Figure III-22.

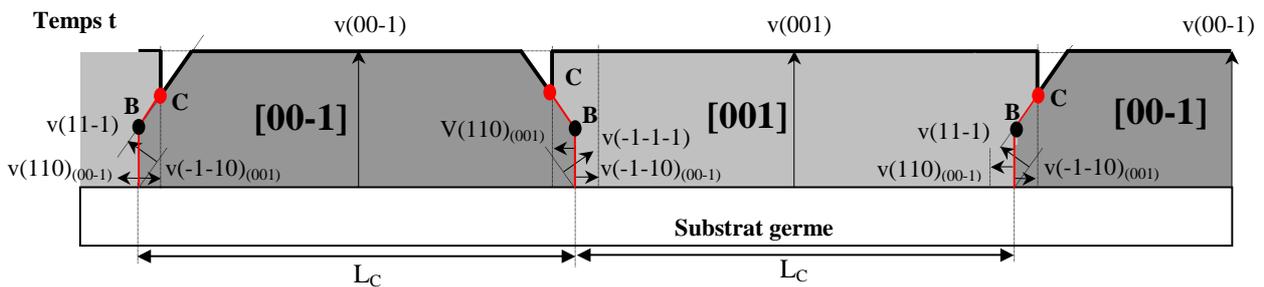


Figure III-22 : Modélisation de début d'épaississement d'un substrat germe dans des conditions de croissance où la vitesse des plans horizontaux  $(001)$  et  $(00-1)$  est 1,74 fois supérieure à la somme des vitesses respectives des plans arsenic des réseaux  $[00-1]$  et des plans latéraux des réseaux  $[001]$ . Les domaines d'antiphase (traits rouges) se propagent verticalement jusqu'à l'apparition de plans arsenic (point B). L'épaississement présente à chaque instant de croissance un « trou de matière » entre les réseaux.

La suite du scénario d'épaississement (Figure III-23) s'obtient en réitérant les constructions géométriques pour des temps de croissance égaux à  $t + nt$  ( $n$  étant un entier).

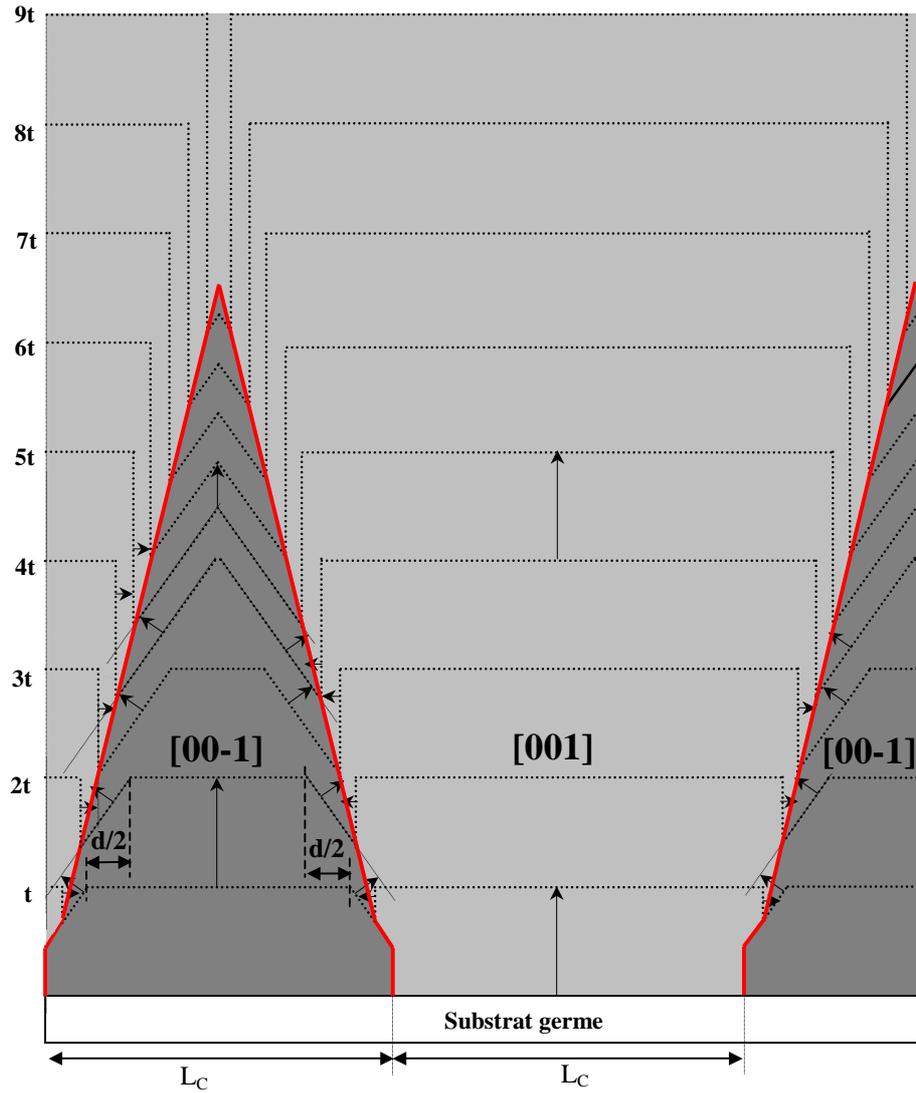


Figure III-23 : Modélisation de l'épaississement d'un substrat germe pour des conditions de croissance vérifiant le cas  $v(001) > \frac{1}{\sin(35^\circ)} \times [v(111)_B + v(110)_{(001)}]$ . Le maintien de l'orientation (00-1) n'est garanti que pour un nombre limité d'itérations  $t$ . L'orientation disparaît à l'instant  $7t$ . La propagation des parois de domaines d'antiphase (traits pleins rouges) montre également que le rapport cyclique initial du substrat germe ne peut pas être conservé.

La conservation des orientations (00-1) n'est vérifiée que sur quelques itérations ( $7t$  dans le cas présent). Les largeurs des plans (00-1) diminuent, à chaque itération  $t$ , d'une valeur

$$d = 2 * \tan(35^\circ) \times \left[ v(001) - \frac{v(111)_B}{\cos(55^\circ)} \right] \text{ jusqu'à disparaître complètement : la forme}$$

« trapézoïdale » des réseaux orientés (00-1) (définie en traits pointillés) devient très rapidement de type « pyramidale ». Leur extension n'est plus régie que par la vitesse des plans

arsenic  $\{111\}_B$ . L'orientation (00-1) ne s'élevant plus que de  $\frac{v(111)_B}{\cos(55^\circ)}$ , il apparaît une disparité d'extension verticale entre les orientations (001) et (00-1). Cette disparité crée une hauteur de marche suffisante pour accentuer l'extension des plans latéraux  $(110)_{(001)}$  sur (00-1). Les parois de domaines d'antiphase suivent cette progression. Leur disparition correspond à celle de l'orientation (00-1) : l'épaississement du substrat germe est, au-delà, à orientation unique (001).

Donnons quelques ordres de grandeur à ce scénario en utilisant les vitesses de croissance expérimentales mesurées au paragraphe III.1.3.3. Compte tenu des configurations de masques de photolithographie utilisées, la croissance HVPE sur les substrats germes est effective sur l'intégralité des surfaces à l'inverse des substrats sélectifs où seules les parties non masquées par le nitrure de silicium l'étaient. A quantité de matière première égale, les vitesses de croissance des plans (001) sont alors plus faibles sur les substrats germes que celles mesurées sur les substrats sélectifs. Nos mesures fixent le rapport de vitesses à 0,6.

En posant les rapports de vitesses de croissance suivants :  $v(001)/v(110) = v(001)/v(111)_B = 7$ , la modélisation de la Figure III-23 montre que la conservation des orientations alternées sur une largeur de  $30 \mu\text{m}$  ( $L_C = 30 \mu\text{m}$ ) ne peut être garantie au-delà de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette valeur est dix fois plus petite que celle visée. Comment alors l'augmenter ?

Une première approche consiste à optimiser la verticalité des parois de domaines d'antiphase en minimisant l'extension latérale des réseaux (001) sur (00-1). Il convient, pour ce faire, de diminuer les vitesses des plans (110) en travaillant avec des rapports V/III les plus faibles possibles. Avec les plus petites valeurs de coefficients V/III de la Figure III-17 ( $v(001)/v(110)=10$ ,  $v(001)/v(111)_B=6,2$  et  $v(111)_B/v(110)=1,6$ ), on montre que l'orientation (00-1) peut être conservée jusqu'à  $80 \mu\text{m}$  d'épaisseur. La diminution du rapport V/III n'a aucun effet sur la valeur des vitesses des plans (001) (Figure III-17), ce qui signifie que la différence de marche entre les deux orientations (001) et (00-1) apparaît au même instant  $t$  que pour des conditions de plus fort rapport V/III. Une deuxième approche d'optimisation d'épaisseur consiste à repousser au plus tard dans l'épaississement cette apparition de différence de marche. Il s'agit de réduire la valeur  $d$  ( $d = 2 * \tan(35^\circ) \times \left[ v(001) - \frac{v(111)_B}{\cos(55^\circ)} \right]$ ) en augmentant l'extension des plans arsenic  $\{111\}_B$ . Le travail nous amène alors à considérer un 2<sup>ème</sup> scénario de croissance épaisse.

**2<sup>ème</sup> scénario:**  $v(111)_B \geq \sin(35^\circ) \times v(001)$ ,  $\forall v(110)_{(001)}$

On montre que la condition  $v(111)_B \geq \sin(35^\circ) \times v(001)$  suppose un développement des plans arsenic  $\{111\}_B$  des réseaux (00-1) suffisant pour ne pas freiner l'extension des plans (001) et (00-1). Cette hiérarchie de croissance permet ainsi de s'affranchir totalement du segment [BC] (Figure III-24). Le phénomène de compensation mutuelle des plans latéraux (110) et (-1-10) observé sur la Figure III-21 est alors vérifié pour n'importe quelle durée de croissance  $t + nt$ , comme le souligne la Figure III-25. Les parois de domaines d'antiphase se propagent verticalement. Le rapport cyclique reste donc constant sur l'intégralité de l'épaisseur, et ce quelles que soient les vitesses d'extension latérale  $v(110)$  et  $v(-1-10)$ . Ce deuxième scénario est théoriquement le plus optimal pour répondre aux critères d'épaississement. Il permet notamment d'envisager la conservation des orientations cristallographiques des substrats germes sur n'importe quelle gamme de largeurs de réseaux  $L_C$ , pour des épaisseurs théoriquement illimitées.

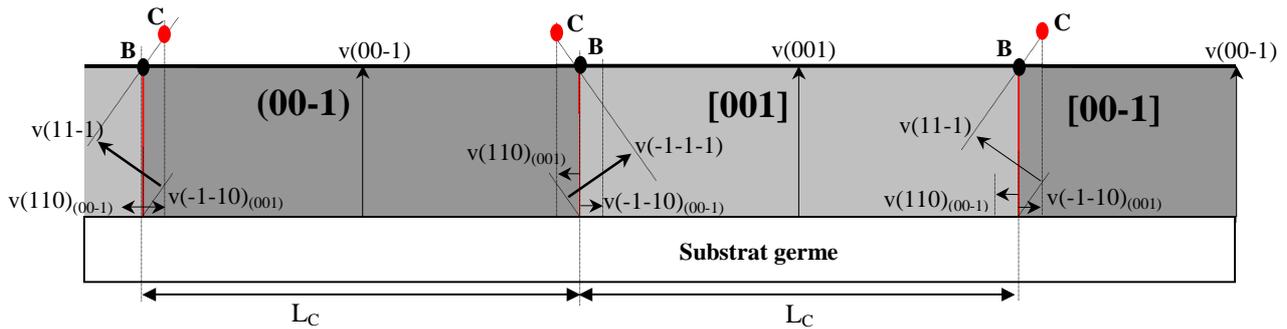


Figure III-24 : Modélisation de début d'épaississement d'un substrat germe pour des hiérarchies de vitesses de croissance vérifiant la condition  $v(111)_B \geq \sin 35^\circ * v(001)$ . Les extensions des plans (-1-1-1) et (11-1) sont suffisamment grandes pour bloquer toute extension latérale des réseaux (001) sur (00-1). Le phénomène de compensation mutuelle des plans (110) et (-1-10), observé sur les précédents scénarii, est dans ce cas vérifié sur l'intégralité du temps de croissance  $t$ . Les parois de domaines d'antiphase (traits rouges) se propagent alors verticalement.

Il paraît alors judicieux de réaliser les premiers tests d'épaississement à partir de paramètres de croissance vérifiant ce deuxième scénario. Il convient alors de minimiser la disparité entre les vitesses de croissance  $(111)_B$  et (001). La température de dépôt et le rapport V/III sont de ce fait fixés à 730 °C et 2,8 : la vitesse des plans (001) est alors estimée à 18  $\mu\text{m/h}$  (Figure III-19:  $30 * 0,6$ ). Le scénario n'est vérifié, dans ces conditions, que pour des vitesses de plans arsenic  $v(111)_B$  supérieures à 10,3  $\mu\text{m/h}$ , ce qui correspond à des coefficients de sursaturation  $\gamma$  supérieurs à 9,8 après extrapolation des courbes de la Figure III-19. Un faible flux de chlorure d'hydrogène additionnel permet d'obtenir un tel coefficient. L'étude

morphologique nous a permis toutefois de remarquer qu'une diminution de la pression partielle  $[HCl]_{add}$  s'accompagnait d'une augmentation significative du dépôt parasite de GaAs en amont du substrat. Pour pallier ce problème et s'assurer de la stabilité des conditions de croissance, un nettoyage de bâti est effectué après deux heures de croissance consécutives. Ce nettoyage impose l'arrêt de la croissance et l'isolement du substrat dans le sas d'introduction (Figure III-5). Le réacteur est alors balayé par un flux unique de décapage HCl (typiquement  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) à une température supérieure à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

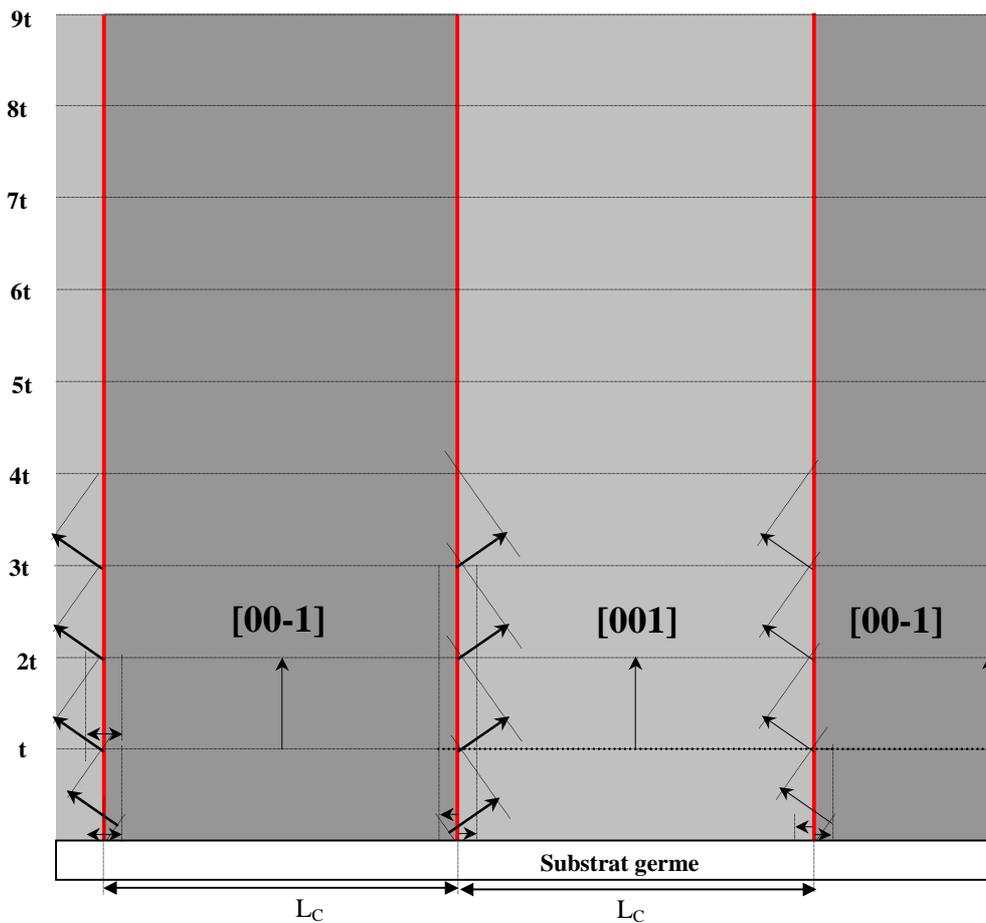


Figure III-25 : Modélisation de la croissance épaisse d'un substrat germe pour des conditions vérifiant la hiérarchie  $v(111)_B \geq \sin 35^\circ * v(001)$ . Le maintien des orientations (001) et (00-1), ainsi que du rapport cyclique (largeur des réseaux), est garanti sur l'intégralité de l'épaississement.

### Validation expérimentale

Les premiers résultats d'épaissement sont réalisés sur des substrats germes GaAs à QAP de diamètre deux pouces, multi-périodes. Les réseaux sont respectivement de largeur 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  et 106  $\mu\text{m}$  et sont orientés parallèlement à [1-10] (Figure III-12). Les résultats d'épaissement sont observés sur des tranches d'échantillons (10 mm\* 5 mm) successivement découpés perpendiculairement à la direction des réseaux, polis, puis révélés dans une solution chimique ( $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ ). Cette dernière est une solution d'attaque anisotrope <sup>[113][114]</sup>. Les vitesses de gravure des deux orientations cristallographiques sont différentes. Le contraste ainsi créé est visible au microscope optique.

La Figure III-26 regroupe les premiers résultats pour une durée d'épaissement de 20 heures ( $T=730^\circ\text{C}$ ,  $V/\text{III}=2,8$ ,  $\gamma=9,8$ ) et pour les trois largeurs de réseaux définis sur le germe.

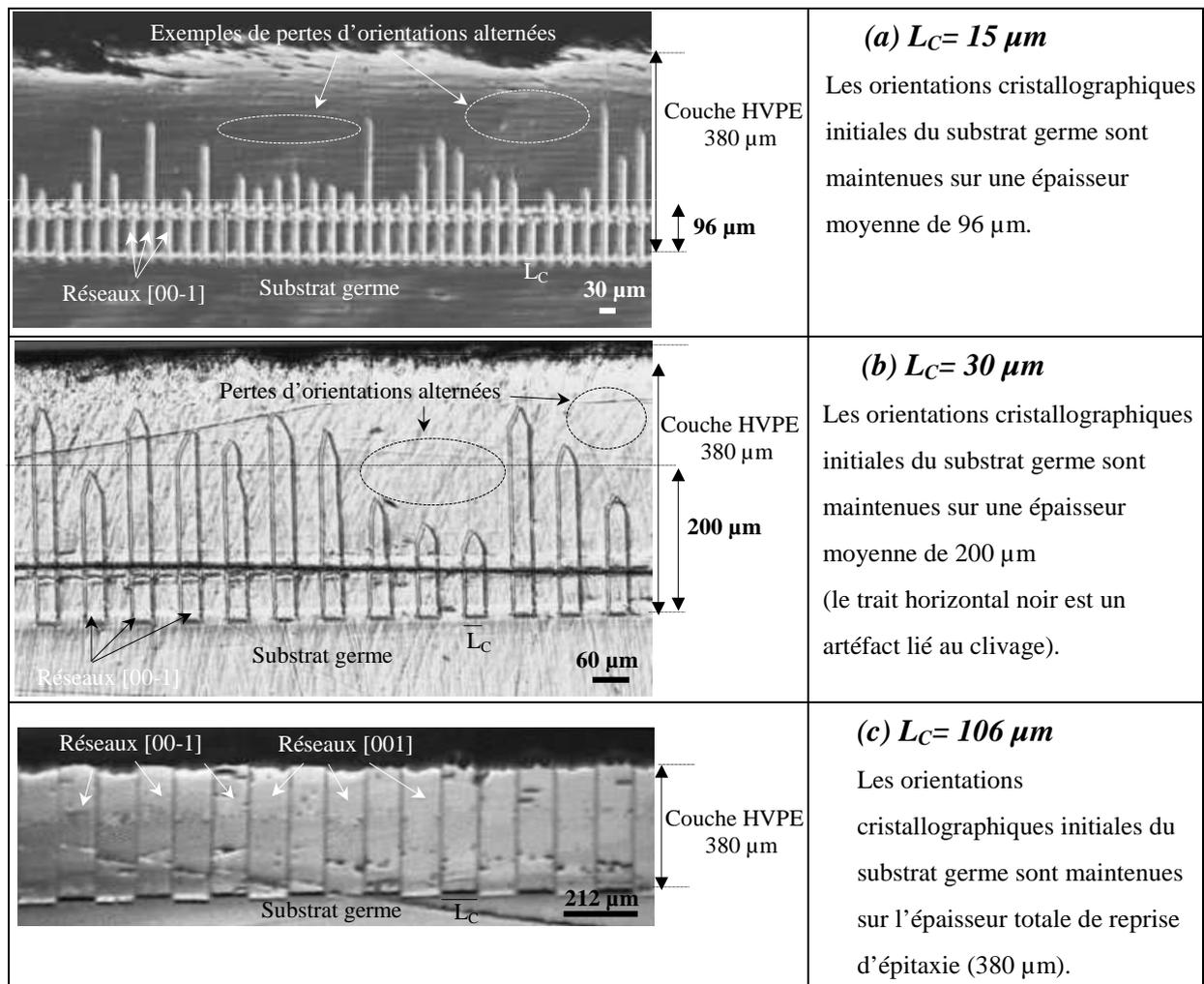


Figure III-26: Images (microscope optique) de tranches d'échantillons révélées chimiquement après la croissance épaisse par HVPE d'un substrat germe GaAs à QAP. Les conditions de croissance sont les suivantes : température: 730  $^\circ\text{C}$  ; durée de croissance : 20 h ;  $\gamma=9,8$  ;  $V/\text{III}=2,8$ .

L'épaisseur totale de la couche épitaxiée est de 380  $\mu\text{m}$ , correspondant à des vitesses de croissance de plans (001) et (00-1) de l'ordre de 19  $\mu\text{m/h}$ . Cette valeur corrobore notre prédiction, basée sur 18  $\mu\text{m/h}$ . Quid des épaisseurs de conservation des orientations cristallographiques ? Les trois échantillons (a), (b) et (c) révèlent des variations significatives d'épaisseur. Les orientations sont en effet conservées sur la totalité de la couche épitaxiée pour des réseaux de largeur 106  $\mu\text{m}$  (échantillon (c)), mais ne peuvent dépasser 200  $\mu\text{m}$  sur des réseaux de 30  $\mu\text{m}$  (échantillon (b)) ou même 96  $\mu\text{m}$  pour des réseaux deux fois plus étroits (échantillon (a)). L'analyse des conflits morphologiques des échantillons (a) et (b) montre que les orientations (00-1) évoluent en morphologie « pyramidale » pour disparaître au détriment des orientations (001). Ce scénario semble être similaire à celui développé dans la modélisation de la Figure III-23. Il convient de vérifier cette hypothèse en déterminant les vitesses de croissance des plans arsenic  $\{111\}_B$ . On rappelle pour cela que l'apparition de morphologies de type pyramidale sur les orientations (00-1) n'est possible que lorsque la largeur des plans (001) devient nulle (Figure III-23). Prenons le cas de l'échantillon (b) : les morphologies de type pyramidale apparaissent au-delà de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Compte tenu des vitesses de croissance des plans (001), cette épaisseur est obtenue après dix heures de croissance (200  $\mu\text{m} / 19 \mu\text{m/h} \approx 10,5 \text{ h}$ ). Les largeurs des plans (001) sont réduites, pour chaque heure de croissance, de la valeur  $d=L_c/10,5=2,8$ . En posant  $d = 2 \times \tan(35^\circ) \times \left[ v(001) - \frac{v(111)_B}{\cos(55^\circ)} \right]$ , on en déduit alors une vitesse  $v(111)_B \approx 9,7 \mu\text{m/h}$ . En réintégrant  $d=2,8 \mu\text{m}$  dans le cas de l'échantillon (a), les largeurs des orientations (00-1) (15  $\mu\text{m}$ ) sont perdues au-delà de la cinquième heure de croissance ( $15/2,8 \approx 5,2$ ), correspondant alors à une épaisseur de  $19 \times 5,2 = 100 \mu\text{m}$ . Cette épaisseur est précisément celle mesurée sur les clichés de la Figure III-26. Les conflits morphologiques des échantillons (a), (b) et (c) ne correspondent donc pas au scénario prédit (2<sup>ème</sup>) mais bien à celui développé sur la Figure III-23. On remarque qu'une faible différence de vitesse des plans arsenic ( $\Delta v = v(111)_B \text{ théorique} - v(111)_B \text{ expérimental} = 19 \times \sin(35^\circ) - 9,7 = 1,1 \mu\text{m/h}$ ) suffit à modifier le scénario théorique. Nous supposons qu'il se forme, malgré les décapages du réacteur HVPE, un faible dépôt parasite de GaAs en amont du substrat. Ce dépôt entraîne une diminution de la sursaturation de la phase vapeur par consommation de matière première et libération de molécules HCl. La présence de ce dépôt parasite est confirmée par le comportement instable des croissances des orientations (00-1) (échantillons (a) et (b) de la Figure III-26). On constate en effet que les morphologies pyramidales d'un même échantillon n'apparaissent pas

toutes au même moment. Cette instabilité de croissance est là encore caractéristique d'une déplétion non contrôlée de la sursaturation de la phase vapeur liée à la présence du dépôt parasite.

### Discussion

Ces premiers paramètres de croissance expérimentaux ne répondent donc pas aux exigences d'épaississement définies en début d'étude pour des largeurs de réseaux inférieures à 75  $\mu\text{m}$ . Or, ce sont les applications optiques liées aux réseaux de largeur inférieure à 75  $\mu\text{m}$  qui ont un intérêt pour les objectifs d'OPO. Il convient donc de déterminer de nouvelles configurations de paramètres.

Un premier axe de recherche consisterait à vérifier les conditions du 2<sup>ème</sup> scénario ( $\Delta v=0$ ) en augmentant les vitesses des plans arsenic des réseaux orientés (00-1) (Figure III-25). Il s'agit pour ce faire de supprimer le dépôt parasite. Une première solution serait d'intercaler plus fréquemment des phases de nettoyage lors de la croissance. Les durées totales du procédé d'épaississement deviendraient alors trop longues. Une deuxième possibilité serait de changer la géométrie de l'enceinte du bâti HVPE. En effet, une circulation isolée des flux des précurseurs III (GaCl) et V ( $\text{As}_2/\text{As}_4$ ) jusqu'au plus proche du substrat germe minimiserait le dépôt parasite. La mise en place de cette nouvelle configuration d'enceinte nécessiterait des étapes de ré-étalonnages de bâti beaucoup trop longues pour être menées dans cette étude. Nous proposons donc de conserver notre enceinte et de minimiser le dépôt parasite en élevant à la fois la température T de croissance (la zone au niveau du substrat est alors plus chaude) et en travaillant à plus faible condition de sursaturation  $\gamma$ . Cette dernière est obtenue

par l'augmentation du flux d'HCl additionnel  $[\text{HCl}]_{\text{add}}$  ( $\gamma = \frac{[\text{GaCl}][\text{As}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{HCl}]_{\text{add}} K_{\text{eq}}(T)} - 1$ ). Ces

conditions expérimentales entraînent par conséquent de nouvelles vitesses de croissance des plans cristallins (Figure III-19).

#### III.2.1.3 Un nouveau scénario d'épaississement

Commençons par fixer les nouvelles conditions expérimentales : la température de croissance T est établie à 760 °C ; le coefficient de sursaturation est volontairement limité à

une gamme de valeurs comprises entre 2 et 3. La limite inférieure évite l'apparition des flancs arsenic à la base des réseaux [001] (Figure III-18). La borne supérieure correspond à une valeur de  $\gamma$  garantissant l'absence de dépôt parasite pour des durées d'épaississement supérieures à 4 heures. Ces différentes conditions figent par conséquent la vitesse des plans (001) à une valeur minimum de  $40 \mu\text{m/h} \cdot 0,6 = 24 \mu\text{m/h}$  et à des vitesses de plans arsenic comprises entre  $2,5 \mu\text{m/h}$  et  $5 \mu\text{m/h}$  selon le coefficient  $\gamma$  (Figure III-19). Ces fortes disparités de vitesses conduisent à des valeurs de paramètre  $d$  ( $d = 2 \times \tan(35^\circ) \times \left[ v(001) - \frac{v(111)_B}{\sin(35^\circ)} \right]$ ) très largement supérieures à celles obtenues lors des premiers essais d'épaississement. Il convient de minimiser la valeur de ce paramètre pour pouvoir obtenir des épaisseurs de conservation au moins aussi élevées que celles atteintes sur la Figure III-26. Une solution est d'abaisser au maximum l'extension des plans (001) en travaillant avec des rapports V/III les plus faibles possibles. Nous égalons ce rapport à la plus petite valeur définie lors de l'étude morphologique  $V/III=1,3$  (Figure III-17). Cette première action n'a toutefois pas assez d'influence sur la vitesse des plans (001) pour diminuer significativement la valeur de  $d$ . Il est donc également indispensable d'augmenter les vitesses des plans arsenic  $v(111)_B$ . Nous avons déjà montré qu'une telle condition ne pouvait être vérifiée qu'en travaillant à fort coefficient de sursaturation : nous choisissons, dans ce cas, la valeur supérieure de la gamme de  $\gamma$  définie en début de paragraphe ( $\gamma=3$ ). Les nouveaux essais d'épaississement vont donc être réalisés à partir des paramètres de croissance suivants : température de croissance =  $760^\circ\text{C}$ ,  $V/III=1,3$  et  $\gamma= 3$ . Nous proposons, avant toute chose, de vérifier l'influence de ces conditions sur les vitesses de croissance des plans cristallins concernés.

### Apparition de nouveaux plans cristallins

Une croissance d'une heure sur un substrat « sélectif » (Figure III-13) est alors réalisée. Les résultats des morphologies de croissance de réseaux GaAs orientés (00-1) (Figure III-27, photo de gauche) confirme la valeur théorique des vitesses des plans arsenic  $v(-111)$  ( $\approx 5 \mu\text{m/h}$ ). On observe la présence d'une nouvelle face cristallographique sur les morphologies des réseaux orientés (001) (Figure III-27, photo de droite) ; l'inclinaison de  $25^\circ$  par rapport au plan horizontal permet d'identifier l'orientation de cette face comme étant de type (113) (Figure III-28). Sa vitesse de croissance mesurée est de l'ordre de  $20 \mu\text{m/h}$ , donc plus petite que celle des plans (001). Cet écart de vitesse explique précisément la disparition

de plans horizontaux sur les morphologies des réseaux orientés (001) dans la mesure où, comme nous l'avons déjà montré par les constructions géométriques, la morphologie finale d'un cristal est limitée par les plans cristallins de plus faible vitesse. Même si cette étude n'a pas pour objectif d'analyser les raisons de l'apparition de ces nouveaux plans (113), il est néanmoins nécessaire de s'assurer de sa reproductibilité en réitérant la croissance sur un nouveau substrat sélectif. Les morphologies obtenues sont à nouveau les mêmes que précédemment.

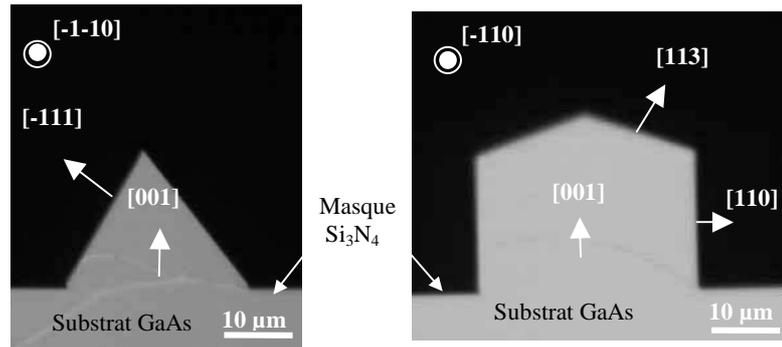


Figure III-27: Clichés des morphologies de mésas GaAs équivalents aux orientations (00-1) (photo de gauche) et (001) (photo de droite) des substrats germes, et obtenus après la croissance HVPE d'une heure sur un substrat sélectif. Les paramètres de croissance sont les suivants :  $T=760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V/III=1,3$  et  $\gamma= 3$ . La dissymétrie des plans (-111) est liée à la désorientation de  $4^{\circ}$  du substrat sélectif selon la direction [110].

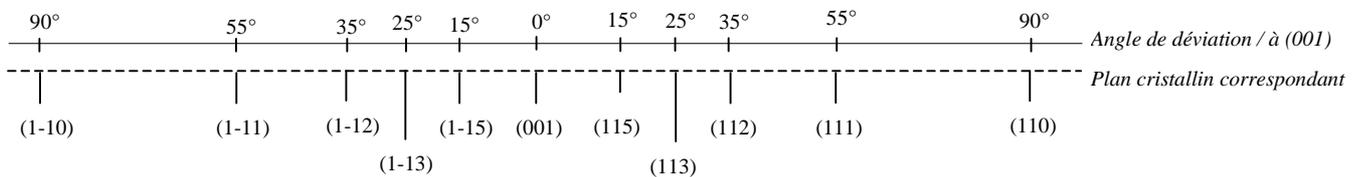


Figure III-28 : Identification des différents plans apparaissant dans un cristal GaAs et détermination de leur angle de déviation rapporté au plan de référence (001).

L'apparition des plans (113) a également été observé par Loyau et al. en 1975 <sup>[115]</sup>, qui a déterminé les variations des vitesses de croissance des différents plans d'un cristal GaAs hémisphérique dans des conditions tout à fait similaires aux nôtres. Ces mesures, regroupées sur la Figure III-29, montrent ainsi une diminution significative des vitesses des plans (113) pour une élévation du coefficient de sursaturation  $\gamma$ .

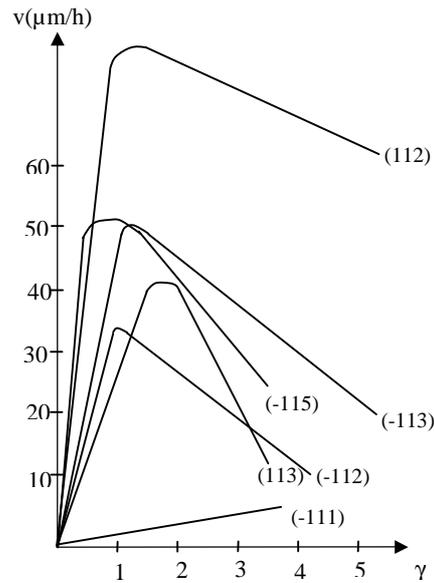


Figure III-29 : Variation des vitesses de croissance des plans cristallins de GaAs pour différentes valeurs du coefficient de sursaturation. Les mesures des vitesses sont réalisées sur un cristal GaAs hémisphérique <sup>[115]</sup>.

Ces vitesses sont inférieures à  $24 \mu\text{m/h}$  (valeur correspondant à la vitesse des plans (001)) pour des valeurs de  $\gamma$  supérieures à 3 ; elles atteignent  $20,6 \mu\text{m/h}$  pour  $\gamma=3$ . Cet ordre de grandeur est le même que celui déterminé par notre étude morphologique. Les différents résultats conduisent donc à un nouveau scénario d'épaississement de substrats germes que nous modélisons sur la Figure III-30. Le développement simultané des plans inclinés (-111) et (113) réduit à la fois la différence de marche des deux orientations (001) et (00-1) (Figure III-23) et élimine de surcroît toute possibilité d'extension des plans latéraux {110}. Les largeurs initiales des réseaux (00-1) diminuent alors, pour chaque étape de croissance (traits fins en pointillés), d'une nouvelle valeur  $d$ .

En posant le système suivant :

$$\begin{cases} x + y = \frac{v(113)}{\sin(65^\circ)} - \frac{v(111)_B}{\sin(35^\circ)} = A \\ \sin(25^\circ) = \frac{2 \times y}{d} \\ \tan(35^\circ) = \frac{2 \times d}{x} \end{cases},$$

il vient :

$$d = 2 \times A \times \tan(35^\circ) \times \left[ 1 - \frac{\sin(25^\circ) \times \tan(35^\circ)}{1 + \sin(25^\circ) \times \tan(35^\circ)} \right].$$

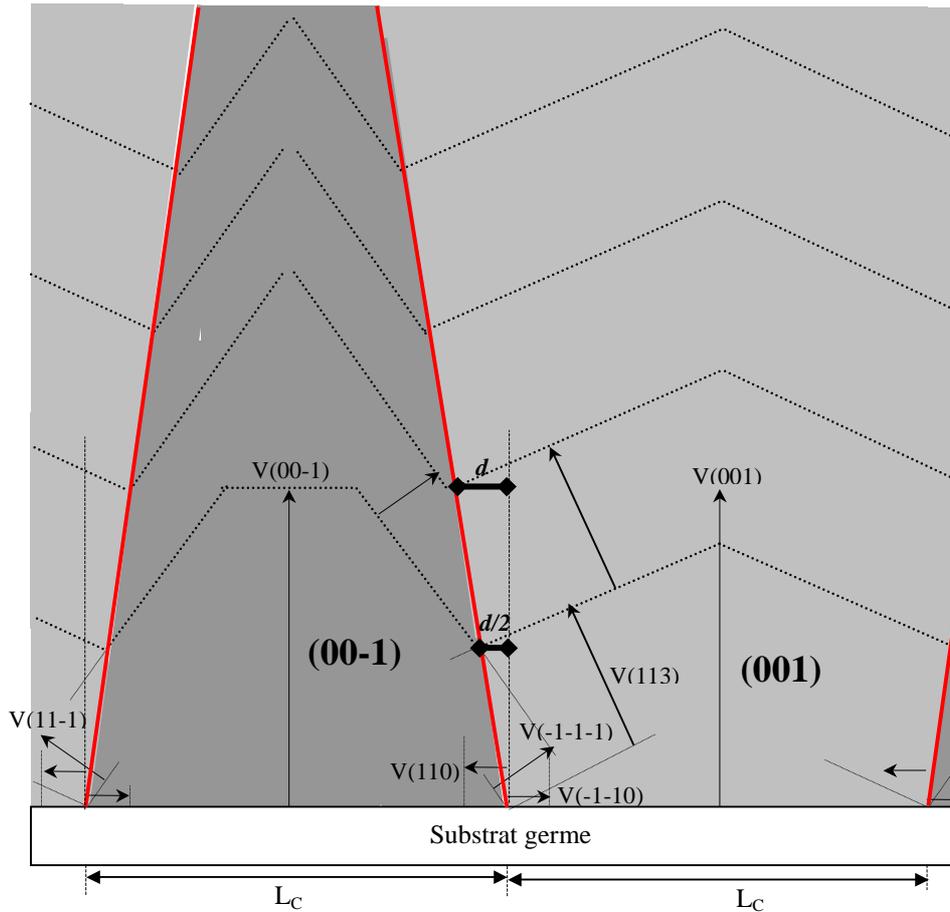


Figure III-30 : Modélisation d'une croissance épaisse d'un substrat germe pour les conditions de croissance  $T=760^{\circ}\text{C}$ ,  $V/\text{III}=1,3$ ,  $\gamma=3$ . Le développement simultané des plans arsenic de type (11-1) et des plans (113) restreint l'extension latérale des plans (110) (Figure III-23). La largeur des réseaux orientés (00-1) est toutefois, diminuée d'une nouvelle valeur  $d$  à chaque étape. La propagation non verticale des parois de domaines d'antiphase (traits rouges) conduit à la perte de l'orientation (00-1).

On remarque à travers le calcul précédent qu'il existe là encore un scénario optimal, identique à celui de la Figure III-25, pour lequel les épaisseurs de conservation des orientations sont théoriquement illimitées et indépendantes des largeurs des réseaux. Ce cas idéal est vérifié pour une valeur de  $d=A=0$ , c'est-à-dire pour des paramètres de croissance vérifiant la condition :  $v(111)_B = \frac{\sin(35^{\circ})}{\sin(65^{\circ})} \times v(113) \approx 0,63 \times v(113)$ . Tenter toutefois de s'approcher de

cette condition en augmentant les vitesses des plans arsenic par l'élévation du coefficient de sursaturation  $\gamma$  mènerait aux mêmes conséquences que nos premiers essais d'épaississement (Figure III-26). Soulignons également que le comportement des plans (113) face à cette augmentation est inconnu. Il n'est pas du tout certain, en l'occurrence, que sa vitesse de croissance continue à diminuer. Le scénario optimal ne pourra pas être atteint pour notre configuration de paramètres de croissance (Figure III-29). Donnons alors quelques ordres de

grandeur à la Figure III-30 : en posant  $v(113)=20 \mu\text{m/h}$  et  $v(111)_B=5 \mu\text{m/h}$ , il vient  $A=13,3$  et  $d=14,3$ . On rappelle que les précédents paramètres de croissance fixaient cette même valeur à 2,8 (Figure III-26).

### Discussion

Nous proposons de vérifier expérimentalement ce scénario en réalisant l'épaississement d'un substrat germe à partir de couches alternées de GaAs non dopées et de GaAs dopées silicium Si, ces dernières étant des marqueurs de croissance. La révélation chimique de ces marqueurs permet ainsi d'observer les évolutions des plans cristallins des réseaux orientés (001) et (00-1). On rappelle les paramètres de croissance :  $T=760^\circ\text{C}$ ,  $V/III=1,3$  et  $\gamma=3$ . Le substrat germe est le même que celui utilisé pour les premiers essais. L'épaississement est réalisé en six cycles, constitués pour chacun d'entre eux de 1h30 de croissance non dopée, 5 minutes de croissance dopée, 5 minutes de croissance non dopée, 5 minutes de croissance dopée, 1h30 de croissance non dopée. Le dopant silicium est introduit dans l'enceinte du réacteur sous forme de silane  $\text{SiH}_4$  dilué dans  $\text{H}_2$ . Les marqueurs de croissance seront d'autant plus révélés par la solution chimique, et par conséquent plus visibles au microscope optique, que la concentration de Si est importante dans les couches. Nous fixons cette concentration à  $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La solution chimique de révélation utilisée est à base de ferrocyanure de potassium ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). Les clichés d'épaississement sont présentés sur la Figure III-31. Cette croissance un peu particulière permet de confirmer, dans un premier temps, la présence des plans inclinés (113) sur les morphologies des réseaux (001). Leur vitesse de croissance est déterminée en mesurant la distance séparant deux cycles de croissance. La valeur trouvée ( $22 \mu\text{m/h}$ ) confirme les données des Figure III-27 et Figure III-29. On remarque à l'inverse que les plans apparaissant sur les morphologies des réseaux orientés (00-1) ne correspondent pas du tout aux plans arsenic  $(111)_B$  établis par notre étude morphologique. Les nouvelles faces cristallographiques sont orientées de  $35^\circ$  par rapport à un plan horizontal et évoluent avec des vitesses de croissance de l'ordre de  $20 \mu\text{m/h}$ . Leur présence sur le premier marqueur démontre que ces faces s'établissent lors de la première heure et demie de croissance ; elles restent ensuite stables sur toute la durée de l'épaississement.

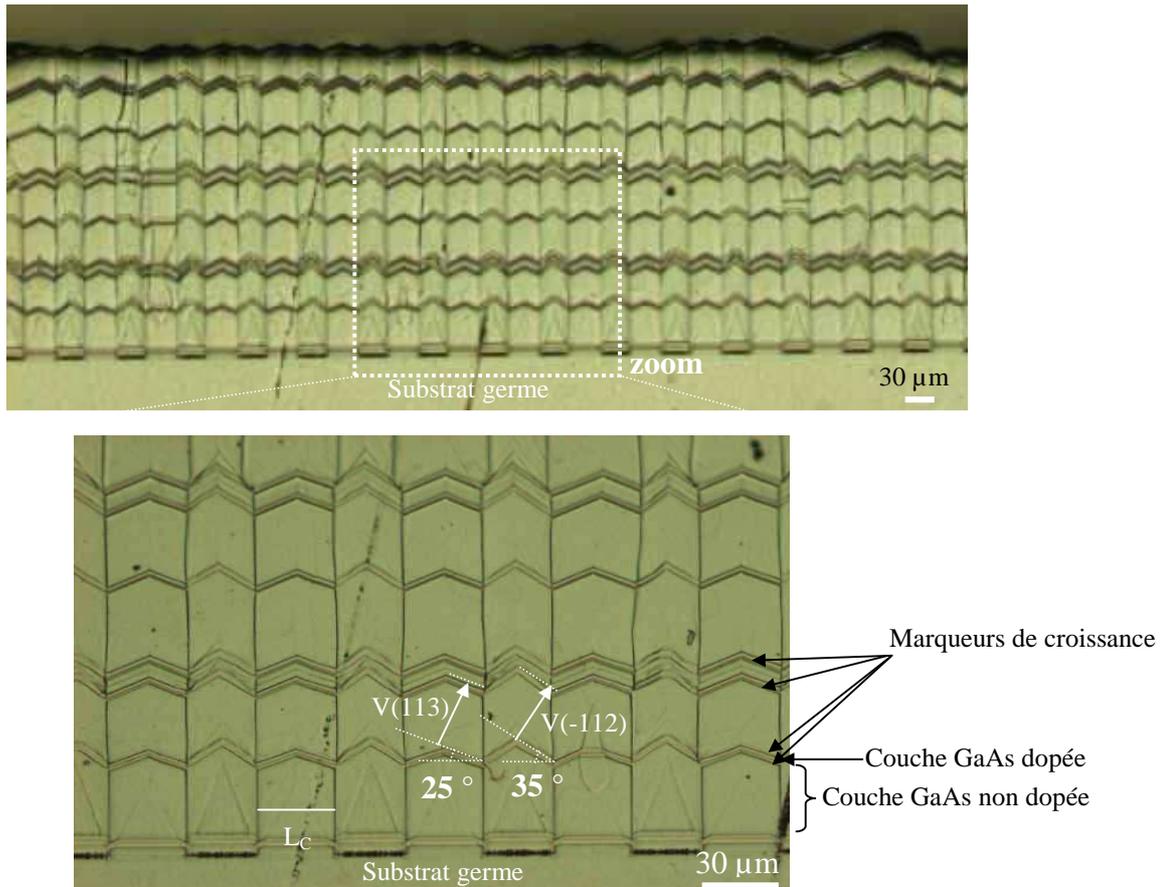


Figure III-31: Images (microscope optique) d'une tranche d'échantillon révélée et provenant de l'épaississement d'un substrat germe. Les marqueurs de croissance caractérisent les différents plans cristallins des réseaux orientés (001) et (00-1).

Ces faces correspondent aux plans  $\{1-12\}$  (Figure III-28). Les courbes expérimentales de la Figure III-29 confirment cette identification : la vitesse de croissance des plans (1-12) obtenue pour la condition  $\gamma = 3$  ( $20 \mu\text{m/h}$ ) est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur la Figure III-31. L'apparition de ces plans n'est pas encore totalement expliquée. Les résultats morphologiques obtenus précédemment (Figure III-27) conduisent toutefois à penser que les parois de domaines d'antiphase jouent un rôle primordial dans l'apparition de ces plans. On rappelle en effet que les morphologies de mésas (00-1) isolés n'ont révélé aucun plan cristallin de type  $\{112\}$ . Nous suggérons alors que les domaines d'antiphase favorisent, dès le début de croissance, la migration d'ad-molécules entre les plans (113) des réseaux (001) et (111)<sub>B</sub> de [00-1] (Figure III-32). Ce phénomène d'inter-diffusion ne se concentre toutefois qu'à la base des réseaux orientés, et ne modifie donc que localement les vitesses de croissance. Les plans initiaux (111)<sub>B</sub> changent par conséquent d'inclinaison pour se stabiliser sur les plans de type (-112).

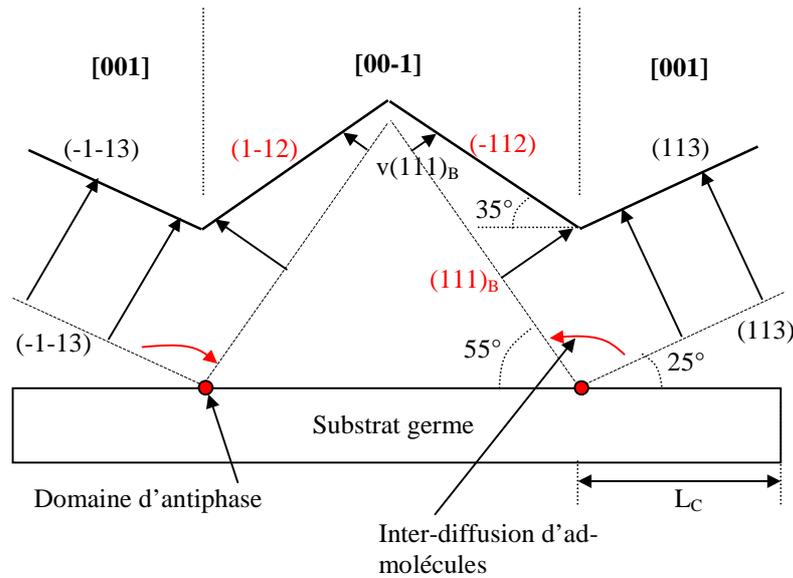


Figure III-32 : Interprétation de l'apparition des plans (-112) et (1-12) sur les réseaux orientés [00-1]. Les domaines d'antiphase (points rouge) favorisent, dès le début de croissance, la migration d'ad-molécules (flèches rouges) entre les plans de type (113) et (111)<sub>B</sub>. L'inclinaison des plans arsenic est par conséquent modifiée par la disparité de vitesses de croissance existant entre le sommet et la base du plan. Le cristal se stabilise finalement sur les plans (-112) et (1-12).

On se propose de redéfinir une modélisation d'épaississement qui prend en compte ces nouveaux résultats. Les vitesses de croissance des différents plans sont les suivants :  $v(113)=22 \mu\text{m/h}$  et  $v(-112)=19,8 \mu\text{m/h}$ . Ces données sont alors réintégrées dans le calcul de la valeur de  $d$  (Figure III-30). Compte tenu de l'inclinaison des plans (-112), le paramètre  $A$  vaut : 
$$\frac{v(113)}{\sin(65^\circ)} - \frac{v(-112)}{\sin(55^\circ)} = A$$
. L'application numérique nous donne  $A=0$ , soit  $d=0$ . Ce

résultat correspond donc au scénario d'épaississement optimum qui conduit à la propagation verticale des parois de domaines d'antiphase, et par conséquent à la conservation des orientations cristallographiques du substrat-germe, sur des épaisseurs d'épaississement théoriquement illimitées et pour n'importe quelle largeur de réseau (Figure III-33).

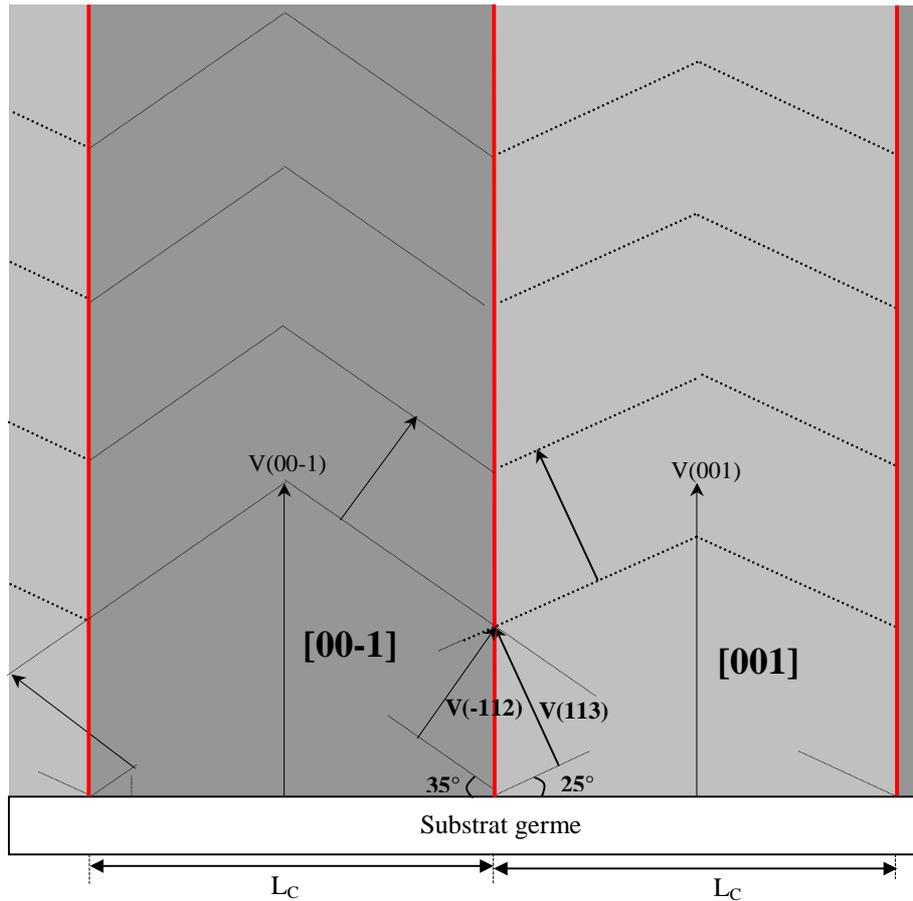


Figure III-33 : Simulation d'épaississement d'un substrat germe à partir des plans (-112) et (113). Les paramètres de croissance conduisent à des vitesses de plans vérifiant la condition  $\frac{v(113)}{\sin(65^\circ)} = \frac{v(-112)}{\sin(55^\circ)}$ . Aucune des deux

orientations (001) ou (00-1) ne peut s'étendre sur l'autre. Les parois de domaines d'antiphase (traits rouges) se propagent alors verticalement ; les orientations cristallographiques du substrat germe sont maintenues sur des épaisseurs théoriquement illimitées.

### Validation expérimentale

On rappelle les conditions expérimentales :  $T=760^\circ\text{C}$ ,  $V/III=1,3$  et  $\gamma=3$ . On rappelle que la direction des réseaux est parallèle à  $[1-10]$  (Figure III-12). La durée de l'épaississement est fixée à 20 heures (Figure III-34 (b)). Une phase de nettoyage de bâti est intercalée toutes les quatre heures de croissance. Le Tableau III-1 regroupe des clichés de l'épaississement. Les observations sont volontairement restreintes aux échantillons possédant les deux plus étroites largeurs de réseaux du substrat :  $L_C=15\ \mu\text{m}$  et  $L_C=30\ \mu\text{m}$ . L'épaisseur totale de la couche HVPE est de  $440\ \mu\text{m}$  ; la vitesse d'épaississement correspondante est de  $420/20=22\ \mu\text{m/h}$ . Cette valeur coïncide avec la vitesse des plans (113) des réseaux (001). Le scénario d'épaississement est identique à celui modélisé sur la Figure III-33 : la propagation verticale des parois de domaines d'antiphase sur la totalité de l'épaisseur épitaxiée conduit à la

conservation des orientations cristallographiques initiales du substrat germe. Les révélations montrent que la verticalité est parfaite, ce qui prouve la stabilité des conditions de croissance sur toute la durée de l'épaississement.

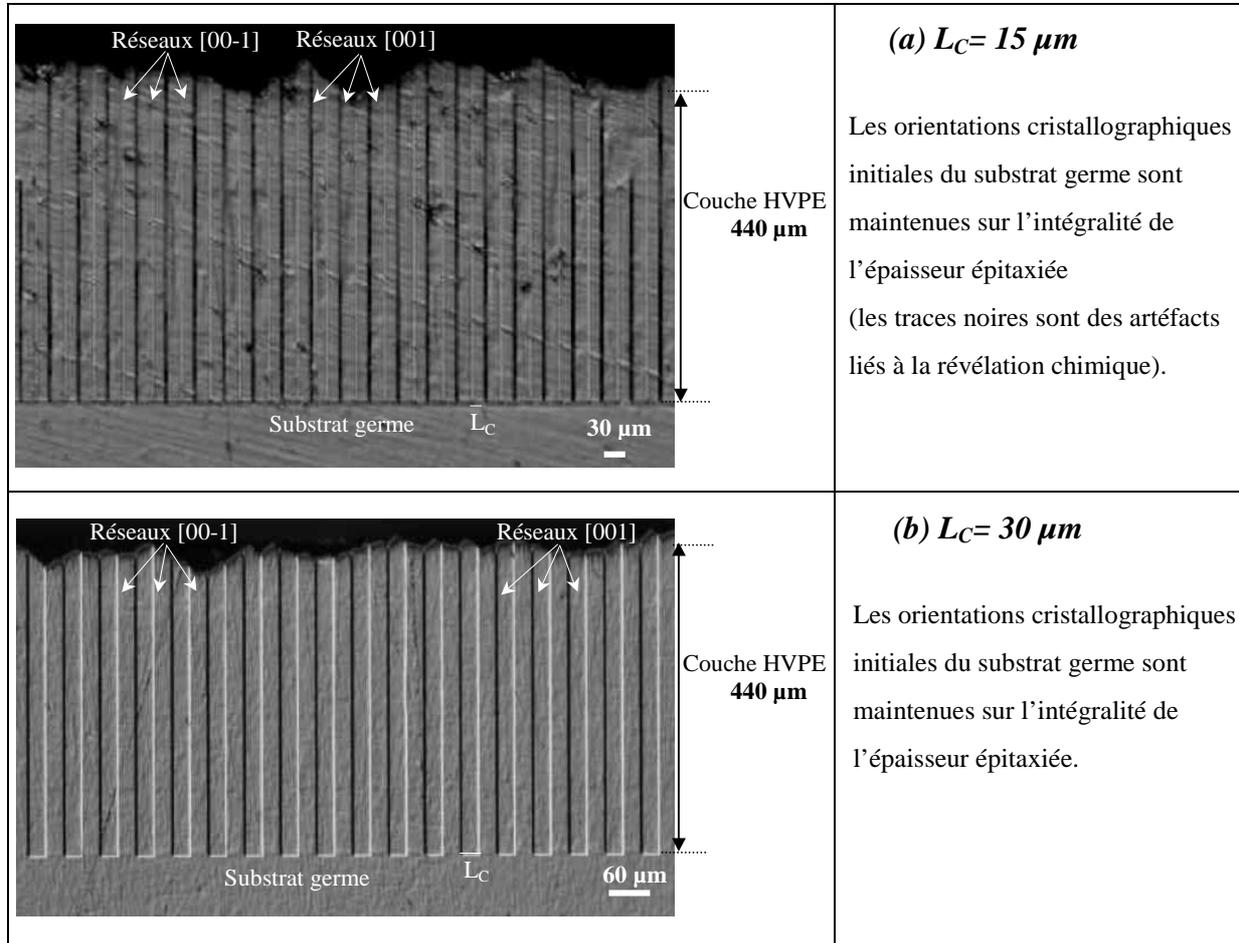


Tableau III-1: Images (microscope optique) de tranches d'échantillons révélées chimiquement et provenant d'un substrat-germe épaissi par HVPE. Les conditions de croissance sont les suivantes : température: 760 °C ; durée de croissance : 20 h ;  $\gamma=3$  ;  $V/III=1,3$ . La forte rugosité de surface des échantillons n'est pas liée à l'épaississement. Elle provient de l'étape de sciage. L'effort exercé par la scie vient en effet arracher de la matière. Les terminaisons des différentes morphologies de réseaux ne sont donc pas significatives et ne peuvent être interprétées physiquement.

La suite du chapitre présente différents résultats expérimentaux de croissance. Nous avons travaillé sur l'homogénéité de croissance sur des substrats de diamètre deux pouces afin de pouvoir réaliser des structures GaAs à QAP épaisses de plusieurs centimètres de long.

### III.2.2 Croissances épaisses expérimentales

#### Homogénéité de croissance

La première série d'épaississement est effectuée sur des substrats germes définis par des largeurs de réseaux  $L_C=31,9 \mu\text{m}$  (Figure III-34). Les paramètres HVPE sont ceux déterminés précédemment. Les durées de croissance sont établies à 20 heures. Les épaisseurs de conservation des orientations et l'homogénéité de croissance sont vérifiées par des prélèvements d'échantillons à différents endroits de la plaque (coupes AA, BB, CC).

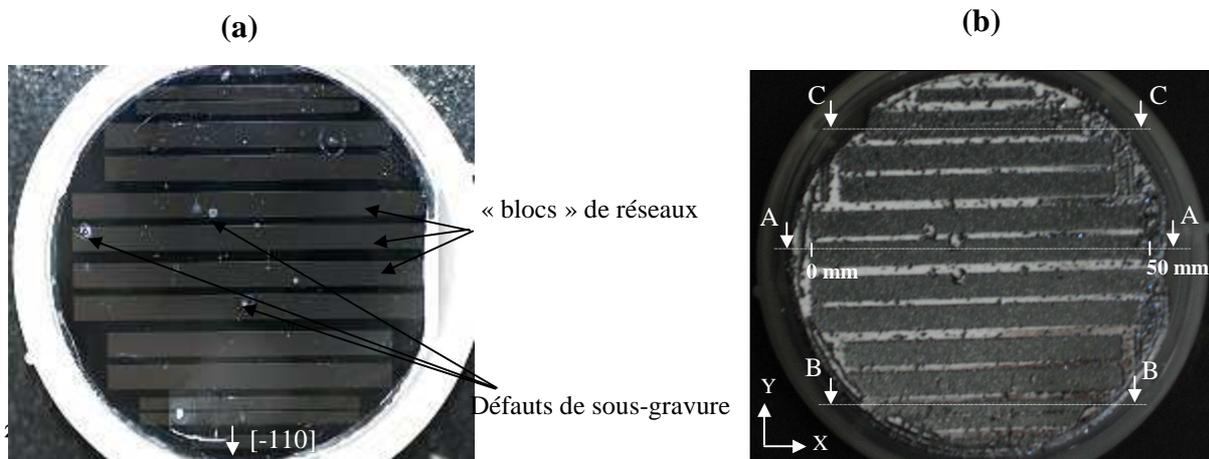


Figure III-34 : (a) Vue de dessus d'un substrat-germe de diamètre deux pouces, défini par des réseaux de largeur  $31,9 \mu\text{m}$ . Ces derniers sont regroupés dans des « blocs » de différentes longueurs. Les points blancs présents à la surface du substrat-germe sont des défauts de sous-gravure dans la couche reportée (00-1) (chapitre II). (b) Vue de dessus du même substrat-germe après 20 heures de croissance HVPE. Les « blocs » de réseaux se distinguent du reste du substrat par une légère rugosité de surface.

La Figure III-35 est un panorama de la vue en tranche de la coupe AA sur 50 mm de long. La révélation chimique permet de mesurer une épaisseur de conservation de  $440 \mu\text{m}$ , homogène sur l'intégralité de l'échantillon. Il apparaît toutefois des zones pour lesquelles les orientations cristallographiques ne sont pas maintenues sur la totalité de l'épaisseur épitaxiée. Le cumul de ces zones représentent approximativement 3 % de la longueur totale de l'échantillon. La Figure III-36 (b) est un exemple type de ces zones. Remarquons tout d'abord que les pertes d'orientation se limitent à quelques périodes de retournement (4 dans notre cas) : la propagation de ces zones selon l'axe X est bloquée par les extensions latérales des domaines l'encadrant. Leur distance de propagation selon l'axe Y est plus délicate à déterminer. Une solution consisterait à réaliser des coupes successives de l'échantillon selon ce même axe afin de reconstruire une image formée à partir des clichés des tranches de chaque coupe.

Cette méthode de caractérisation est toutefois destructive et n'a donc pas, pour l'instant, été mise en œuvre.

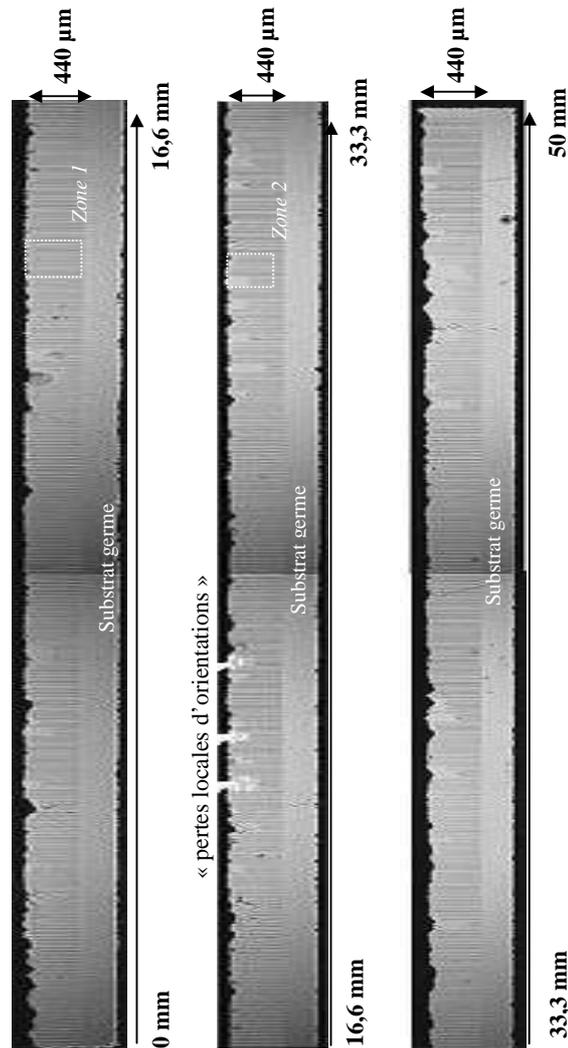


Figure III-35: Vue en tranche sur 50 mm de long de la coupe AA (Figure III-34). L'épaisseur de conservation est de 440  $\mu\text{m}$  et est homogène sur l'intégralité de l'échantillon. Les zones de « pertes d'orientation » (cercles pointillés) sont à orientation unique (001) et représentent 3 % de la longueur totale.

Les raisons exactes de ces pertes d'orientation restent encore à déterminer. On pourrait penser que des pollutions présentes à la surface des substrats germes annihilent la conservation des orientations dès le début de la croissance. Or le phénomène d'annihilation n'apparaît qu'après plusieurs heures de croissance : la qualité des substrats germes ne peut donc être incriminée. On pense alors à des instabilités de croissance localisées : les pertes d'orientations seraient dues à des variations locales des cinétiques d'adsorption et de diffusion lors de l'épaississement (Figure III-6).

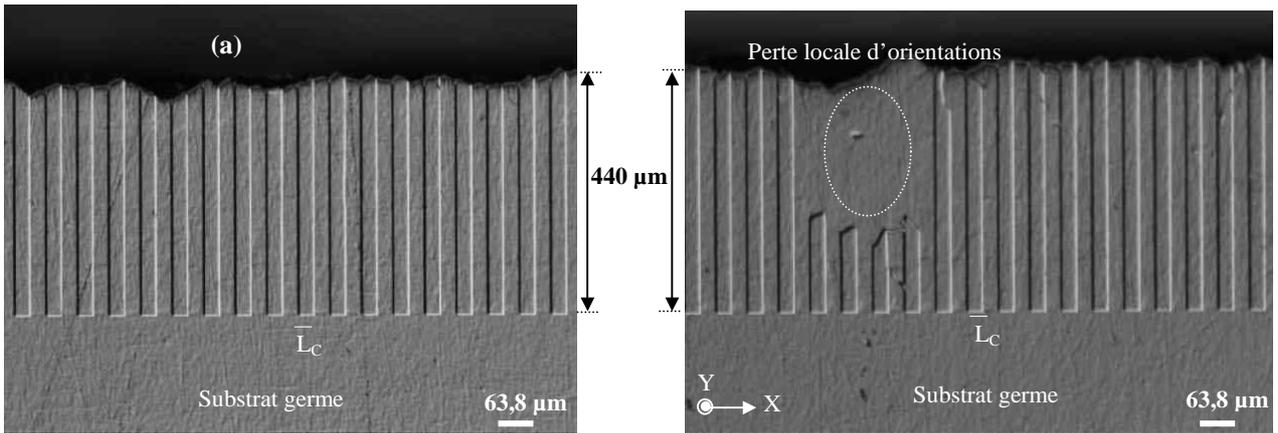


Figure III-36 : Grossissement des zone 1 (a) et 2 (b) de la Figure III-34 (b). Les zones de perte d'orientation se restreignent à quelques périodes de retournement.

Deux autres échantillons de 10,5 mm de long sont prélevés du substrat. Les Figure III-37 et Figure III-38 sont respectivement les vues en tranche des coupes BB et CC (Figure III-34). La différence d'épaisseur de conservation mesurée sur les deux coupes (85 μm) s'explique par la configuration du porte-échantillon utilisé dans le bâti de croissance. Les dimensions de ce dernier ne permettent pas en effet de disposer d'un support d'échantillon horizontal et rotatif. La non-rotation du substrat suffit à créer un phénomène de déplétion des flux de croissance entre les parties situées dans le bas (coupe BB) et le haut (coupe CC) du substrat. Même si ce phénomène ne modifie pas le scénario d'épaississement, il peut toutefois être l'une des causes de l'augmentation des zones de pertes d'orientation. On remarque en effet que ces zones sont plus importantes sur les réseaux situés dans le haut du substrat (Figure III-38). Cette hypothèse ne pourra être cependant confirmée qu'en effectuant des croissances épaisses sur un porte-substrat horizontal et rotatif, censé améliorer la distribution des flux à la surface des substrats.

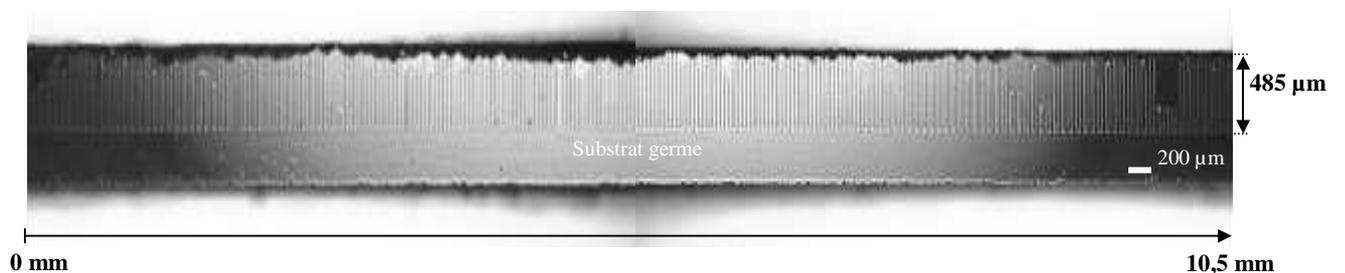


Figure III-37 : Vue en tranche sur 10,5 mm de long de la coupe BB. L'épaisseur de conservation est de 485 μm, homogène sur tout l'échantillon. Le phénomène de pertes d'orientations est à l'identique de celui présent sur la Figure III-35. Les zones à orientation unique (001) représentent 1 % de la longueur totale de l'échantillon.

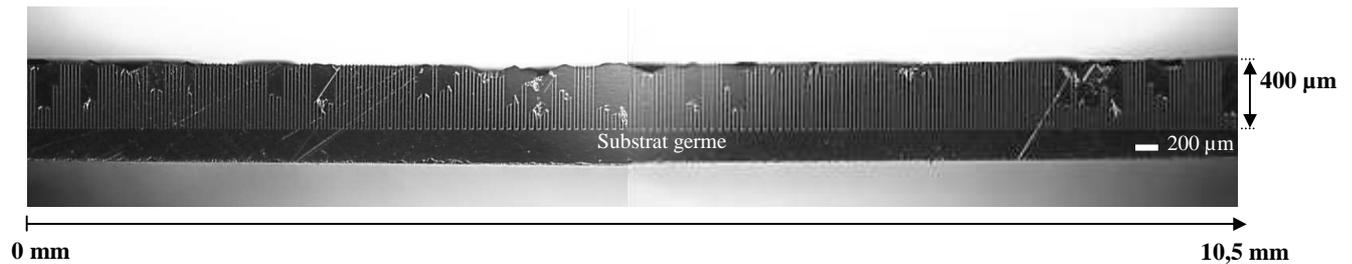


Figure III-38: Vue en tranche sur 10,5 mm de long de la coupe CC. L'épaisseur de conservation est de 400 µm, homogène sur tout l'échantillon. Les zones de pertes d'orientations représentent 3 % de la longueur totale de l'échantillon.

Ces premières caractérisations d'épaississement démontrent la faisabilité de la fabrication des structures épaisses GaAs à QAP de longueur uniquement limitée par le diamètre du substrat germe épais. Il suffira au préalable de définir les longueurs souhaitées sur le masque de photolithographie. Des croissances équivalentes ont été obtenues sur des substrats germes définis par des largeurs de réseaux de plus petite dimension (19,3 µm). Quid de la compatibilité des paramètres de croissance sur de plus petites largeurs de réseaux ?

### Compatibilité des paramètres de croissance

Nous montrons que les paramètres de croissance déterminés dans cette étude sont suffisamment flexibles pour concevoir des épaisissements sur des largeurs de réseaux de l'ordre du micromètre <sup>[116]</sup>. La Figure III-39 en est un exemple : une épaisseur de conservation d'orientation de 13 µm est obtenue sur des réseaux de 1,3 µm de large. Les dimensions de ces échantillons ont permis, pour cet exemple précis, de réaliser des structures guidées GaAs à QAP pour des applications liées au domaine des télécommunications <sup>[117]</sup>.

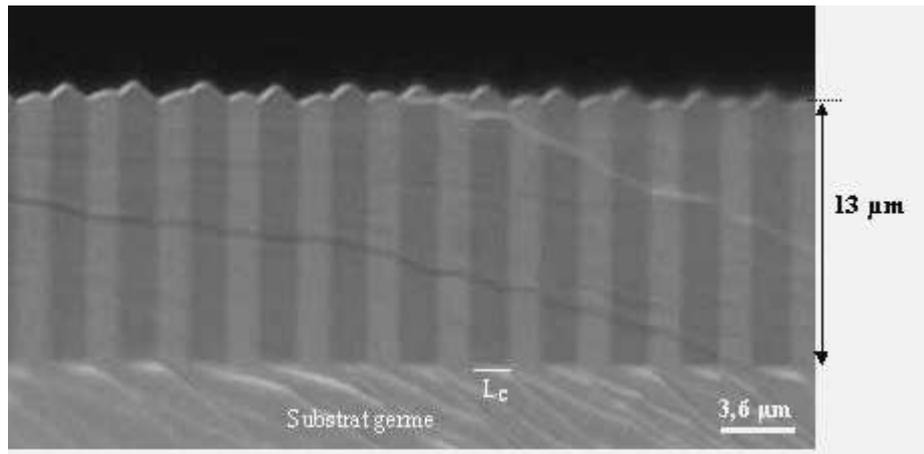


Figure III-39 : Images (microscope optique) d'une tranche d'échantillon révélée chimiquement et provenant d'un substrat germe épaissi par HVPE. Les conditions de croissance sont les mêmes que celles utilisées précédemment. La durée de croissance est de 30 minutes. Les largeurs des réseaux du substrat germe sont de 1,3 μm. Les deux marques horizontales traversant la couche HVPE sont des traits de clivage.

## **Conclusion**

Nous avons pu démontrer dans ce chapitre la faisabilité de l'épaississement de substrats germes GaAs à QAP.

Une comparaison des différentes méthodes de croissance épitaxiale de GaAs a d'abord permis d'identifier la technique HVPE comme la plus adaptée pour les épaississements de substrats germes : les fortes vitesses de croissance disponibles ( $\approx 50 \mu\text{m/h}$ ), la qualité cristallographique du matériau épitaxié et le contrôle des morphologies du cristal par l'ajustement des paramètres de croissance sont les atouts majeurs du procédé HVPE.

L'objectif du chapitre a donc été de décrire la détermination des paramètres de croissance HVPE préservant les orientations initiales des substrats germes sur des épaisseurs typiques de  $500 \mu\text{m}$ . Une étude préliminaire a permis d'identifier les paramètres expérimentaux influant sur les morphologies de croissance du GaAs. Les résultats ont pu alors montrer que l'épaississement de substrats germes pouvait se résumer à un conflit morphologique. Par la suite, la gestion de ce conflit a été optimisée en développant des modélisations de scénarii d'épaississement selon les variations des paramètres expérimentaux HVPE. Des épaississements sur plus de  $440 \mu\text{m}$  de substrats germes de diamètre deux pouces, définis par des périodes de retournement de plus de  $30 \mu\text{m}$  ont donc été réalisés avec succès. Nous avons également montré que ces conditions expérimentales permettaient la conservation de périodes de retournement de  $1,3 \mu\text{m}$  sur  $13 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le contrôle de l'homogénéité de croissance sur substrats de diamètre deux pouces a permis de fabriquer des structures GaAs à QAP de plusieurs centimètres de long.

## **Perspectives**

La question est maintenant d'évaluer la faisabilité de la croissance épaisse de substrats germes sur des épaisseurs de l'ordre du millimètre, et ce en des temps de procédés totaux viables. Cela suppose de travailler à une vitesse de croissance des faces  $\{001\}$  voisine de  $50 \mu\text{m/h}$ . Il s'agira alors de déterminer des paramètres expérimentaux HVPE de température et de composition de la phase vapeur qui permettent d'augmenter la vitesse de croissance des faces  $\{001\}$ , tout en contrôlant les conflits morphologiques et en conservant les rapports cycliques initiaux des substrats germes. L'étude pourra être menée de manière théorique en effectuant des simulations de croissances épaisses à partir des modèles développés dans ce manuscrit. D'un point de vue expérimental, on procèdera à des épitaxies

sélectives de mésas GaAs en condition de plus forte sursaturation de phase vapeur. On déterminera l'anisotropie des vitesses de croissance à fort rapport V/III et/ou très faible pression partielle d'HCl additionnel. Il sera certainement nécessaire de modifier la géométrie de distribution des flux III et V dans l'enceinte de réaction afin de limiter les dépôts parasites. Une solution est d'apporter le flux V en douche au dessus du substrat, pour un mélange des éléments III et V au plus près de la zone de dépôt.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [<sup>92</sup>] M.A. Herman and H.Sitter, « Molecular Beam Epitaxy : Fundamentals and Current Status », Springer-Verlay (1988).
- [<sup>93</sup>] G.B. Stringfellow, « Organometallic Vapour-Phase Epitaxy : Theory and Practice », Academic Press (1989).
- [<sup>94</sup>] N. Chand, A.V. Syrbu and P.A. Houston, *J. Crystal Growth* 61, 53 (1983).
- [<sup>95</sup>] F. Chavez, J. Mimila-Aroyo, F. Bailly and J.C. Bourgoin, *J. Appl. Phys.* 54, 6646 (1983).
- [<sup>96</sup>] L.Becouarn, « Conversion de rayonnement optique par effet non-linéaire en quasi-accord de phase », Thèse de physique, Université de Sophia-Antipolis (2000).
- [<sup>97</sup>] J.M. Durand, *Philips J. Res.* 34, 177 (1979).
- [<sup>98</sup>] L. Eyres, « All-epitaxially orientation-patterned semiconductors for nonlinear optical frequency conversion », PhD thesis, Stanford University (2001).
- [<sup>99</sup>] D. Baars, B.Y. Maa and P.D. Dapkus, *J. Crystal Growth* 77, 188 (1986).
- [<sup>100</sup>] D.W. Shaw, *J. Electrochem. Soc.* 115, 405 (1968).
- [<sup>101</sup>] N. Piffault, « Hétéroépitaxie de structures contraintes  $Ga_xIn_{1-x}As/InP$  et de couches  $InP$  à faible taux de défauts sur  $Si$  par la méthode aux hydrures », Thèse de physique du solide, Université de Clermond-Ferrand (1994).
- [<sup>102</sup>] J. Napierala, « Epitaxie sélective de  $GaAs/GaAs$  et dépôts de couches  $GaAs$  à faible taux de défauts sur  $Si$  par épitaxie sélective confinée en phase vapeur par la méthode aux hydrures. Modélisation cinétique de la croissance de  $GaAs$  », Thèse de physique du solide, Université de Clermond-Ferrand (1999).
- [<sup>103</sup>] J.B. Theeten, L. Hollan and R. Cadoret, « *Crystal Growth and Materials* », North-Holland (1977).
- [<sup>104</sup>] R. Cadoret, « *Current topics in Materials Science* », vol.5, North-Holland (1980).
- [<sup>105</sup>] J.L. Gentner, C. Bernard and R. Cadoret, *J. Crystal Growth* 56, 332 (1982).
- [<sup>106</sup>] D.W. Shaw, *J. Electrochem.Soc.* 117, 683 (1970).
- [<sup>107</sup>] R.F. Davis, O.H. Nam and T.S. Zheleva, *Mat. Res. Soc. Symp.*, Boston (1998).
- [<sup>108</sup>] G. Nataf, B. Beaumont and A. Bouillé, *J. Crystal Growth* 192, 73 (1998).
- [<sup>109</sup>] R. Cadoret and E. Gil, *J. de Physique I*, 889 (1997).
- [<sup>110</sup>] E.Gil, J. Napierala, A.Pimpinelli and R. Cadoret, *J. Crystal Growth* 258, 14 (2003).
- [<sup>111</sup>] E.Gil, *J. Crystal Growth* 222, 482 (2001).
- [<sup>112</sup>] J.L. Laporte, M.Cadoret and R.Cadoret, *J.Crystal Growth* 50, 663 (1980).
- [<sup>113</sup>] J.J. LePore, *J. Appl. Phys.* 51, 6441 (1981).
- [<sup>114</sup>] R.A. Logan and F.K. Reinhart, *J.Appl. Phys.* 44, 4172 (1973).
- [<sup>115</sup>] J.B Loyau, M.Oberlin and A.Oberlin, *J.Crystal Growth* 29, 176 (1975).
- [<sup>116</sup>] D. Faye, E. Lallier, A. Grisard, B. Gérard and E. Gil, , Symposium Z6.6, MRS Fall Meeting, Boston (2003).
- [<sup>117</sup>] D. Faye, E. Lallier, A. Grisard, B. Gérard et E. Gil, , Journées Nationales de l'Optique Guidée JNOG, Paris (2004).

## IV. Caractérisations optiques et réalisation d'un OPO-GaAs

### *Introduction*

L'objectif de ce chapitre est de décrire la réalisation d'une source infrarouge OPO pour l'émission en bande II [ $3\ \mu\text{m}$  -  $5\ \mu\text{m}$ ] à partir des structures GaAs à QAP fabriquées par croissance épaisse HVPE. Les pertes à la propagation ont été mesurées pour plusieurs configurations de structures et à différentes longueurs d'onde. Des mesures de seuil de dommage ont également été effectuées dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour l'OPO (caractéristiques de la source laser de pompe, longueur de la structure, dimensions des faisceaux de pompe). Il nous a enfin paru intéressant d'estimer le coefficient non-linéaire effectif des structures au travers d'une expérience de génération d'ondes par différence de fréquences. Le fin du chapitre est dédiée à la réalisation et la caractérisation d'OPO-GaAs.

### *IV.1 Caractérisations des pertes optiques*

#### **IV.1.1 Description des méthodes de caractérisation**

##### **Mesure du dopage résiduel des structures par effet Hall**

Des études menées sur les propriétés intrinsèques du GaAs <sup>[118][119]</sup> montrent que les pertes optiques du matériau sont dominées par des mécanismes d'absorption différents selon la gamme de longueurs d'onde considérée. Ces travaux démontrent en l'occurrence que la présence de porteurs libres dans le matériau est une des causes majeures d'absorption au-delà de  $4\ \mu\text{m}$ . Nous proposons de ce fait de quantifier cette densité de porteurs pour chaque structure réalisée à l'aide d'une mesure du dopage résiduel par effet Hall. Le principe de la mesure est décrit en annexe 1. Les facteurs propices à l'augmentation de la concentration de dopants lors d'une croissance HVPE sont les suivants : présence d'impuretés dans la source

de gallium, impuretés dans les gaz utilisés et leur circuit de distribution ou bien même dégazage des parois en quartz de l'enceinte du four. La mesure du dopage résiduel par effet Hall est un moyen de contrôler la pureté du bâti HVPE.

### Banc optique de mesures de pertes

Les pertes à la propagation des structures sont déterminées à partir du montage décrit sur la Figure IV-1. Le principe de caractérisation est relativement simple : il consiste à balayer l'épaisseur de la couche HVPE épitaxiée avec un faisceau sonde provenant d'un laser continu. Les pertes optiques des structures sont alors déduites des valeurs de transmission mesurées par un détecteur pyroélectrique. Deux longueurs d'onde de caractérisation sont disponibles dans le montage. Une diode laser fibrée de 10 mW de puissance permet de déterminer les pertes du matériau à 1,55  $\mu\text{m}$ . La deuxième longueur d'onde de caractérisation est de 2,09  $\mu\text{m}$ . Le laser utilisé est un laser Tm, Ho :YAG.

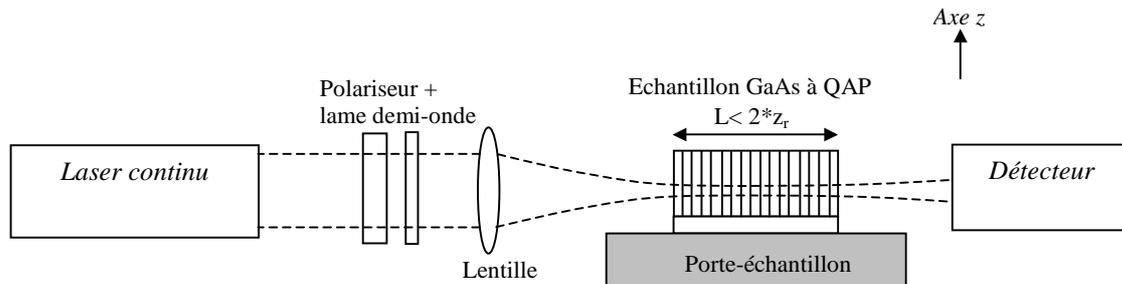


Figure IV-1 : Principe du dispositif expérimental. L'ensemble polariseur + lame demi-onde traités anti-reflets à la longueur d'étude permet d'ajuster la puissance disponible à l'entrée de l'échantillon pour une puissance nominale du laser. Le faisceau sonde la couche HVPE épitaxiée selon l'axe z par translation verticale du porte-échantillon.

Quelques précautions sont toutefois à prendre lors de la mise en place de ce dispositif expérimental :

- Dans le but de sonder un maximum d'épaisseur de couche HVPE épitaxiée, la taille du faisceau (de rayon  $w_{sonde}$ ) doit être la plus petite possible dans la limite du critère de Rayleigh. Ainsi, pour une structure de longueur L, à une longueur d'onde  $\lambda_{sonde}$ , la taille minimale du faisceau est définie par :

$$w_{sonde} = \sqrt{\frac{\lambda_{sonde} * L}{n(\lambda_{sonde}) * \pi}}$$

avec  $n(\lambda_{sonde})$  l'indice optique du GaAs à la longueur d'onde de sonde.

- Afin d'éviter le phénomène de Fabry-Pérot dans le matériau (réflexions multiples internes), les faces d'entrées des structures sont inclinées d'un angle  $\theta_i$  par rapport à la direction du faisceau sonde (Figure IV-2). La rotation du porte-échantillon selon l'axe z permet cette inclinaison (Figure IV-1). L'angle  $\theta_i$  doit être suffisamment élevé pour dissocier, au niveau du détecteur, le faisceau transmis après un seul passage de ceux ayant subi plusieurs aller-retours.

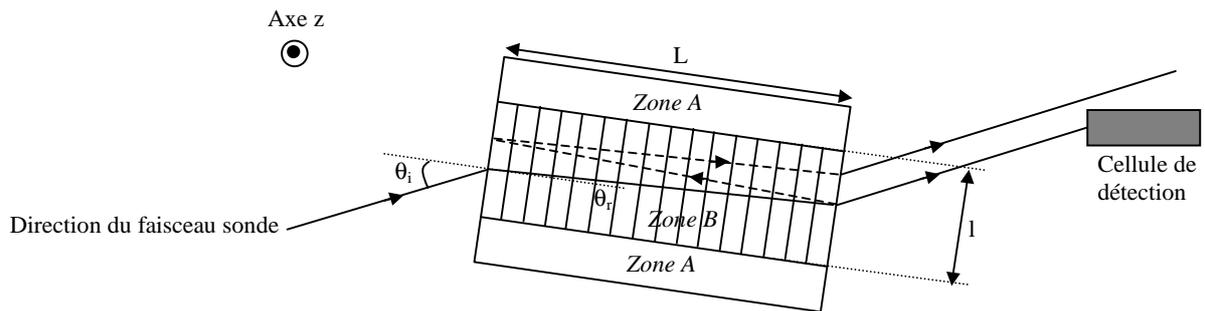


Figure IV-2 : Vue de dessus d'une structure épaisse GaAs à QAP, de longueur L. A l'inverse de la zone B, les zones A correspondent à un matériau GaAs épaissi mais sans retournement de coefficient non-linéaire. L'échantillon est incliné d'un angle  $\theta_i$  par rapport à la direction de propagation du faisceau sonde afin d'éviter les réflexions internes multiples. La valeur maximale de l'angle est toutefois limitée par la largeur l de la zone B.

La relation reliant les pertes optiques linéiques  $\alpha$  de la structure avec la puissance transmise mesurée ( $P_{sortie}$ ) s'écrit :

$$P_{sortie} = P_{entrée} * e^{-\alpha * L} * T_{face d'entrée} * T_{face sortie}$$

avec  $P_{entrée}$  la puissance disponible à l'entrée de l'échantillon, L la longueur et  $T_i$  correspondant au coefficient de transmission de la face  $i$  de l'échantillon.

Compte tenu à la fois de l'angle d'inclinaison  $\theta_i$  des échantillons par rapport à la direction de propagation du faisceau sonde et de la polarisation des lasers utilisés (parallèle à l'axe z, c'est-à-dire perpendiculaire au plan d'incidence), les relations de Fresnel permettent d'écrire:

$$T_i = 1 - \left| \frac{\sin(\theta_i - \theta_r)}{\sin(\theta_i + \theta_r)} \right|^2,$$

avec  $\sin(\theta_i) = n(\lambda_{sonde}) * \sin(\theta_r)$

Il vient alors :

$$\alpha = \frac{1}{L} * \ln\left(\frac{P_{sortie}}{P_{entrée} * \left(1 - \left|\frac{\sin(\theta_i - \theta_r)}{\sin(\theta_i + \theta_r)}\right|^2\right)^2}\right)$$

Notons d'après cette dernière relation que l'erreur de mesure faite sur les pertes est d'autant plus réduite qu'il est à la fois possible de minimiser les variations de puissance de la sonde ( $P_{entrée}$ ) et d'évaluer avec le plus de précision possible l'angle d'inclinaison de l'échantillon ( $\theta_i$ ).

### Préparation des structures

A l'issue de la croissance épaisse, plusieurs étapes technologiques sont nécessaires à la préparation des structures en vue de leur intégration dans des cavités optiques. Une première étape de découpe du substrat germe épais permet de définir les dimensions de chaque structure en sélectionnant la ou les gammes de périodes de retournement appropriées à l'application visées. Les faces (110) des échantillons (constituant les faces d'entrée et de sortie des ondes) subissent ensuite deux étapes successives de polissage. Un premier « doucissage » vise à obtenir le meilleur parallélisme possibles entre les deux faces. Cette étape correspond en fait à une abrasion de la surface à l'aide de grains d'alumine de diamètre élevé (20  $\mu\text{m}$ ). La méthode de polissage utilisée garantit un faux parallélisme inférieur à 0,5°. La deuxième étape consiste à obtenir une qualité de surface « optique ». Des rugosités de surface inférieures à 1 nm et des planéités meilleures que  $\lambda/2$  ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) sont typiquement obtenues par polissages successifs de la surface à partir de grains de diamant de plus en plus petits (2  $\mu\text{m}$  à 0,25  $\mu\text{m}$ ).

#### IV.1.2 Résultats et discussion

Les pertes optiques de structures de 20 mm de long sont caractérisées aux longueurs d'onde 1,55  $\mu\text{m}$  et 2,09  $\mu\text{m}$ . Les valeurs que nous reportons dans ce paragraphe ont été vérifiées dans plusieurs structures. Ces dernières sont prélevées à différents endroits du substrat germe épais.

Le Tableau IV-1 regroupe les résultats obtenus pour une structure définie par des périodes de modulation du coefficient non-linéaire ( $2*L_C$ ) de  $63,8 \mu\text{m}$ . Les résultats du Tableau IV-2 correspondent quant à eux aux pertes dans une structure définie par des périodes de  $38,6 \mu\text{m}$ . Le dopage résiduel des deux échantillons est identique ( $n_0 = 6,1*10^{14} \text{cm}^{-3}$ ).

| Longueur d'onde<br>( $\mu\text{m}$ ) | Pertes optiques<br>dans une zone à QAP<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Pertes optiques dans le<br>matériau GaAs sans QAP<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|--|---|
| 1,55                                 | 0,03 ( $\pm 0,01$ )  | 0,01 ( $\pm 0,01$ )   |
| 2,09                                 | 0,025 ( $\pm 0,01$ )   | 0,01 ( $\pm 0,01$ )   |

Tableau IV-1 : Pertes optiques d'une structure de 20 mm de long ( $2*L_C = 63,8 \mu\text{m}$ ). 626 domaines d'antiphase sont contenus dans la structure. Une zone à QAP correspond à la zone B de la Figure IV-2, une zone sans QAP à des zones de type A.

| Longueur d'onde<br>( $\mu\text{m}$ ) | Pertes optiques<br>dans une zone à QAP<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Pertes optiques dans le<br>matériau GaAs sans QAP<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|--|---|
| 1,55                                 | 0,05 ( $\pm 0,01$ )  | 0,01 ( $\pm 0,01$ )   |
| 2,09                                 | 0,04 ( $\pm 0,01$ )  | 0,01 ( $\pm 0,01$ )   |

Tableau IV-2 : Pertes optiques d'une structure de 20 mm de long ( $2*L_C = 38,6 \mu\text{m}$ ). 1036 domaines d'antiphase sont contenus dans cette structure.

Remarquons d'abord que les pertes optiques mesurées dans les structures (avec ou sans QAP) sont dix fois plus petites que celles typiquement obtenues dans des substrats commerciaux GaAs semi-isolants fabriqués par la méthode VGF (Vertical Gradient Freeze <sup>[120]</sup>).

La précision des mesures ( $\pm 0,01 \text{cm}^{-1}$ ), inhérente à la technique de caractérisation mise en œuvre (Figure IV-1), ne permet malheureusement pas de conclure à la fois quant à l'influence des longueurs d'onde de sonde et du nombre de domaines d'antiphase sur les pertes des structures.

Quid du dopage résiduel ? Une série de mesures a été réalisée dans une structure de  $63,8 \mu\text{m}$  de période fabriquée lors d'une campagne de croissance HVPE au dopage deux fois plus élevé que précédemment ( $n_0 = 1,2*10^{15} \text{cm}^{-3}$ ). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-3.

| Longueur d'onde<br>( $\mu\text{m}$ ) | Pertes optiques<br>dans une zone à QAP<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Pertes optiques dans le<br>matériau GaAs sans QAP<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|--|---|
| 1,55                                 | 0,20 ( $\pm 0,01$ )  | 0,03 ( $\pm 0,01$ )   |
| 2,09                                 | 0,15 ( $\pm 0,01$ )  | 0,03 ( $\pm 0,01$ )   |

Tableau IV-3 : Pertes optiques d'une structure épaisse GaAs à QAP de 20 mm de long ( $2*L_C = 63,8 \mu\text{m}$ ). Le résiduel de l'échantillon est de  $n_0 = 1,2 * 10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

Les pertes optiques obtenues dans les zones à QAP sont dix fois plus élevées que celles mesurées dans les Tableau IV-1 et Tableau IV-2. Le facteur est de 3 dans des zones de GaAs non périodiques, ce qui laisse à penser que la présence de domaines d'antiphase dans le GaAs perturbe les mécanismes d'incorporation de dopants. Cette hypothèse devra être confirmée par l'analyse microscopique des structures. Les méthodes couramment utilisées (MET, cathodoluminescence <sup>[121]</sup>, ...) pourront alors nous permettre de déterminer les mécanismes d'incorporation des défauts pendant la croissance HVPE, à la fois dans les bandes GaAs orientées (001) et (00-1) et au niveau des domaines d'antiphase. Ces différentes études constitueront des éléments de réponse pour déterminer la nature exacte des pertes (absorption et/ou diffusion).

Compte tenu des longueurs d'onde visées pour l'OPO-GaAs [ $3 \mu\text{m}$ -  $5 \mu\text{m}$ ], une mesure de pertes à  $5,5 \mu\text{m}$  dans l'échantillon présentant la plus forte concentration d'impuretés ( $2*L_C = 38,6 \mu\text{m}$  ;  $n_0 = 1,2 * 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) a été réalisée par un laboratoire partenaire<sup>8</sup>. La source de pompage est un laser CO. Le banc optique est similaire au nôtre. Les mesures n'ont été effectuées que dans des zones à QAP : les pertes sont de l'ordre de  $0,09 (\pm 0,02) \text{cm}^{-1}$ . Blackemore <sup>[119]</sup> montre que le phénomène d'absorption par porteurs libres accroît considérablement l'absorption du GaAs au-delà de  $4 \mu\text{m}$  pour des concentrations de dopants  $n_0$  supérieures ou égales  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Ces concentrations sont typiquement 100 à 1000 fois plus petites dans notre bâti de croissance HVPE ( $10^{14} \text{cm}^{-3}$  -  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ ), ce qui explique que les pertes à  $2 \mu\text{m}$  et  $5,5 \mu\text{m}$  dans nos structures soient du même ordre de grandeur.

Il conviendra dans un avenir proche d'augmenter la précision de nos mesures en utilisant par exemple la technique de déflexion de faisceaux <sup>[122]</sup>. Cette méthode permet en effet de mesurer des absorptions de matériaux inférieures à  $10^{-6} \text{cm}^{-1}$  <sup>[123]</sup>. Toutefois, les faibles pertes

<sup>8</sup> HUUD : Heinrich Heine Universität Düsseldorf (groupe de S. Schiller)

que nous avons mesurées dans des structures à concentration d'impuretés réduite atteignent le niveau que nous avons visé à la fin du chapitre I. A titre de comparaison, le matériau  $\text{ZnGeP}_2$  est actuellement vendu avec des niveaux de pertes de l'ordre de  $0,025 \text{ cm}^{-1}$  à  $2,05 \mu\text{m}$  [124]-[125].

## IV.2 Détermination du seuil de dommage

### IV.2.1 Montage expérimental

Le banc optique utilisé est décrit sur la Figure IV-3.

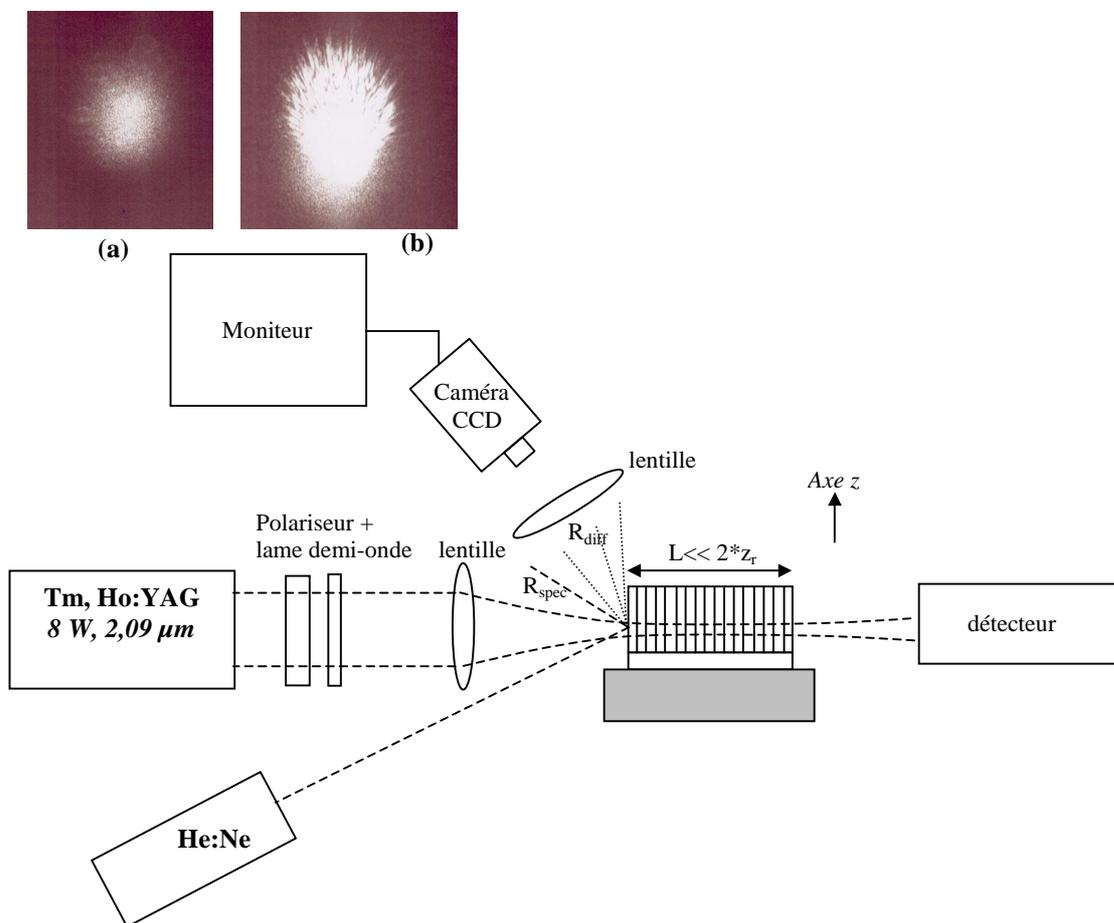


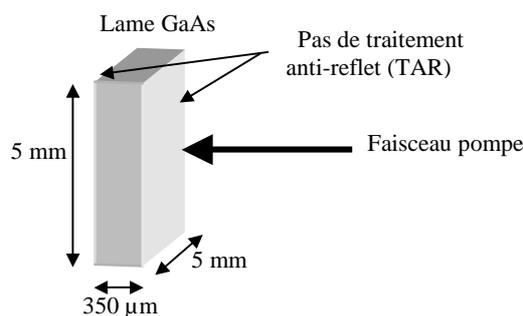
Figure IV-3 : Banc optique de caractérisation du seuil de dommage de structures GaAs à QAP. Le détecteur thermique placé à la sortie de l'échantillon permet de mesurer la transmission dans le matériau. Une partie de la réflexion diffuse du laser He:Ne sur la face d'entrée de la structure est collectée et imagée sur une caméra (image (a)). L'intensité de la réflexion est d'autant plus importante que la face d'entrée de la structure est endommagée (image (b)).

Les mesures sont réalisées à partir d'un laser Tm, Ho:YAG déclenché émettant à  $2,09 \mu\text{m}$ . Le laser délivre une puissance moyenne de 8 W à des cadences de répétition comprises entre 10 kHz et 50 kHz. Les durées d'impulsion (définies à mi-hauteur) varient de 35 ns (à la cadence 10 kHz) à 105 ns (à 50 kHz). Le faisceau, limité par la diffraction, est focalisé au centre de l'échantillon par une lentille en  $\text{CaF}_2$ . Le rayon à  $1/e^2$  est de  $90 \mu\text{m}$  (la zone de Rayleigh  $2z_r$  est de 8 cm). La polarisation du laser est fixée selon l'axe z, c'est-à-dire parallèle à la direction cristallographique [001]. La puissance disponible à l'entrée de l'échantillon est ajustée par un polariseur et une lame demi-onde, tous deux traités anti-reflets à  $2,09 \mu\text{m}$ . Un détecteur thermique, placé à la sortie de l'échantillon, mesure la transmission du matériau. Un endommagement de la structure peut être détecté par une chute de cette transmission. Cette mesure ne permet toutefois pas de dissocier l'endommagement surfacique d'un endommagement volumique. Une des solutions possibles pour discriminer ces deux types d'endommagement est d'imager la face d'entrée de l'échantillon. Nous utilisons pour ce faire un laser continu He:Ne à  $0,632 \mu\text{m}$ , aligné sur le faisceau de pompe au niveau de la face d'entrée. La réflexion diffuse de cette dernière est collectée puis imagée sur une caméra CCD. Un endommagement de surface accentue cette réflexion diffuse, ce qui conduit à une augmentation du niveau d'intensité de l'image visualisée sur le moniteur. Le seuil de dommage d'une structure est évalué en augmentant progressivement la puissance du laser de pompe jusqu'à visualisation d'un claquage en surface (dans certains cas, ce claquage est audible) et/ou d'une baisse de la transmission du matériau.

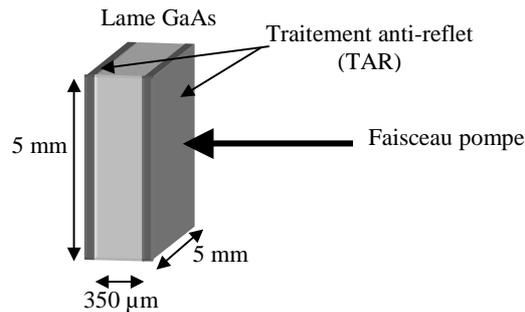
#### IV.2.2 Résultats et discussion

Les mesures sont réalisées à différentes durées d'impulsion du laser de pompe : 35 ns (10 kHz), 65 ns (20 kHz), 85 ns (30 kHz), sur quatre types d'échantillons :

- Une « lame » prélevée d'un substrat GaAs semi-isolant de  $350 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les faces de l'échantillon ne sont pas traitées anti-reflets.



- Une « lame » prélevée d'un substrat GaAs semi-isolant de  $350\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les faces de l'échantillon, préalablement polies par la même technique que celle utilisée pour la préparation des structures épaisses, sont traitées anti-reflets (TAR). Le traitement est identique à celui déposé sur la structure à QAP intégrée dans l'OPO (cf. §IV.4). Les mesures effectuées sur cet échantillon permettent ainsi d'estimer les tenues aux flux de ce traitement.



- Une structure épaisse obtenue par HVPE GaAs sans inversion périodique d'orientation ( $L=20\ \text{mm}$ ,  $n_0=6,1 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ ). Les faces d'entrée et de sortie ne sont pas traitées anti-reflets.
- Une structure épaisse GaAs à QAP obtenue par HVPE de caractéristiques suivantes :  $L=20\ \text{mm}$ ,  $2 \cdot L_c=63,8\ \mu\text{m}$ ,  $\alpha \approx 0,025\ \text{cm}^{-1}$ ,  $n_0=6,1 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ . Les faces d'entrée et de sortie de la structure ne sont pas traitées anti-reflets.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la Figure IV-4. Le temps d'exposition du faisceau incident sur les échantillons est d'une minute pour chaque valeur d'énergie. Les seuils de dommage sont vérifiés trois fois sur une même structure, à trois endroits différents. Compte tenu des variations possibles de la puissance du laser de pompe, des variations temporelles des durées d'impulsion et de l'incertitude sur la taille du faisceau de pompe dans la structure, la précision des mesures est estimée à  $\pm 0,2\ \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

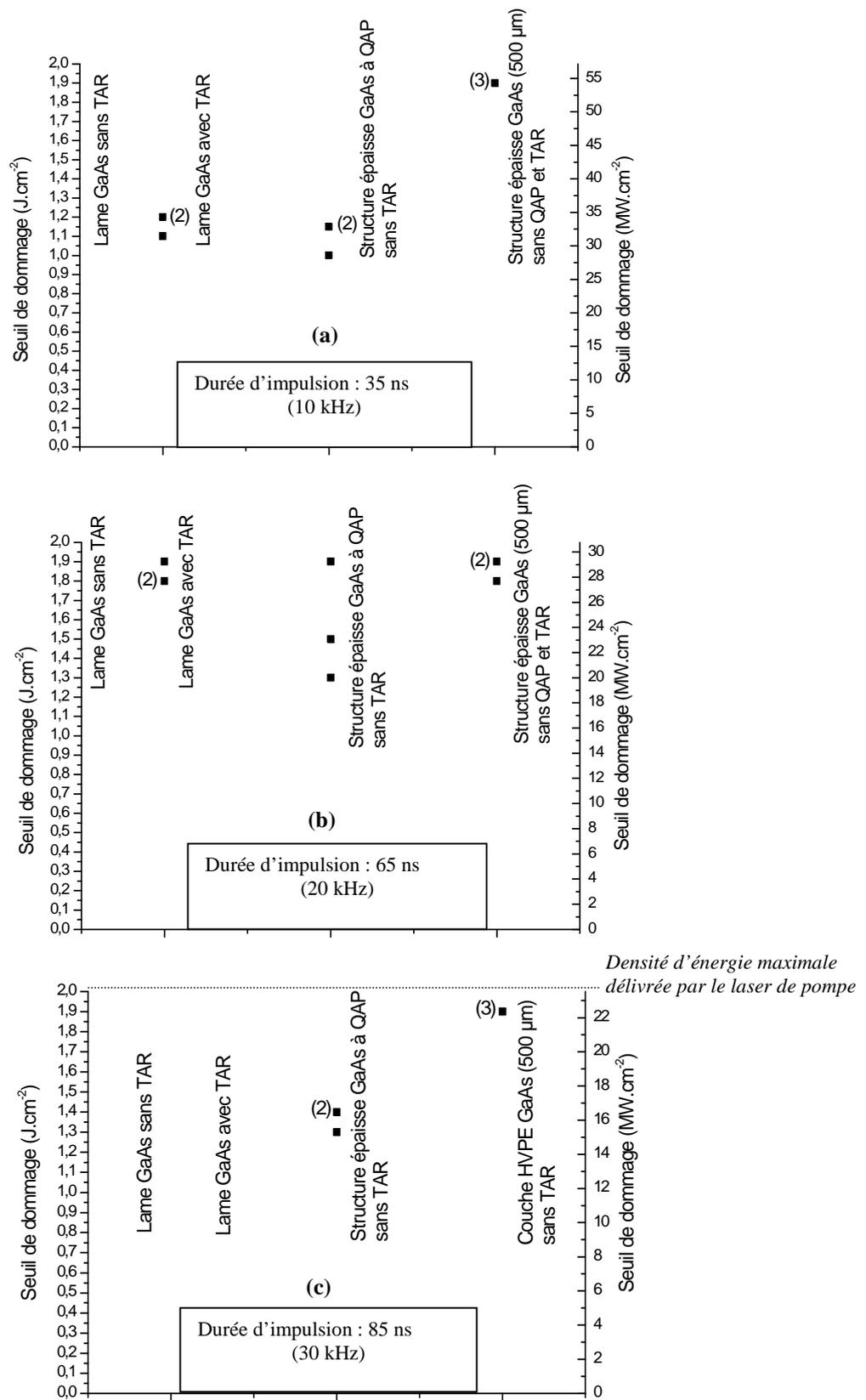


Figure IV-4: Détermination des seuils de dommage de différents échantillons exprimés en densité d'énergie ( $J.cm^{-2}$ ) et densité de puissance ( $MW.cm^{-2}$ ) pour les durées d'impulsion du laser de pompe 35 ns, 65 ns et 85 ns. Les densités sont déterminées à partir d'une surface de faisceau de pompe  $S = \frac{\pi}{2} w_0^2$  ( $w_0$  : rayon à  $1/e^2$ ). Les mesures sont réitérées trois fois sur chaque structure. La légende (n) signifie que l'endommagement de la structure s'est produit n fois à une même valeur de densité d'énergie/ de puissance.

Aucun endommagement n'a été constaté sur la lame GaAs sans TAR, et ce quelles que soient les durées d'impulsion du laser de pompe. Le cas est différent pour la lame traitée anti-reflet. Les résultats montrent en effet que les durées d'impulsion du laser ont une influence non négligeable sur sa tenue au flux : le seuil de dommage est de l'ordre de  $1,2 \text{ J.cm}^{-2}$  pour des impulsions de 35 ns, de  $1,8 \text{ J.cm}^{-2}$  pour des impulsions de 65 ns alors qu'aucun endommagement n'a pu être observé pour des durées d'impulsions de 85 ns. Notons toutefois, pour ce dernier cas, que la mesure est limitée par la densité maximale d'énergie obtenue avec ces durées d'impulsion ( $2 \text{ J.cm}^{-2}$ ).

Le comportement en tenue au flux des structures épaisses GaAs diffère de celui des lames. On mesure en effet, pour les structures GaAs sans QAP, des seuils de dommage de l'ordre de  $1,9 \text{ J.cm}^{-2}$  quelles que soient les durées. A titre de comparaison, Schunemann et al. <sup>[126]</sup> mesurent des seuils de dommage du  $\text{ZnGeP}_2$  du même ordre de grandeur ( $2 \text{ J.cm}^{-2}$ ), dans des conditions expérimentales relativement similaires aux nôtres (longueur d'onde  $2,05 \mu\text{m}$ , cadence de répétition de 10 kHz, durée d'impulsion de 15 ns). Les seuils de dommage des structures épaisses GaAs à QAP semblent être indépendants des durées d'impulsion avec des valeurs de l'ordre de  $1,2 (\pm 0,2) \text{ J.cm}^{-2}$ . Nous commentons plus en détail ces valeurs à la fin du paragraphe.

Des analyses microscopiques ont été réalisées sur la structure afin de visualiser la nature des dommages. La Figure IV-5 est un exemple typique d'endommagement surfacique obtenu sur la face d'entrée.

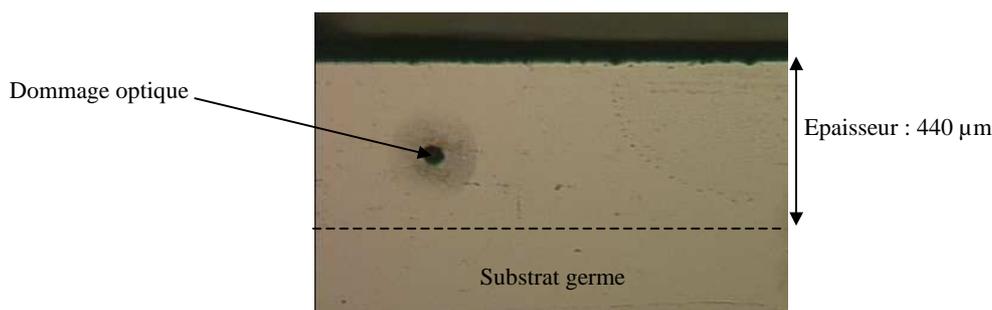


Figure IV-5 : Vue en coupe (microscope optique) de l'endommagement d'une face d'entrée d'une structure GaAs à QAP sans traitement anti-reflet.

L'endommagement volumique de la structure a pu être observé par un microscope optique muni d'une source d'illumination infrarouge. Le principe de caractérisation est schématisé sur la Figure IV-6. La mise au point de l'objectif du microscope permet de sonder le volume de la structure. Les images présentées sur la Figure IV-7 montrent deux exemples

d'endommagement de type volumique. Leur propagation est très limitée. Aucun endommagement n'est apparu sur la face de sortie.

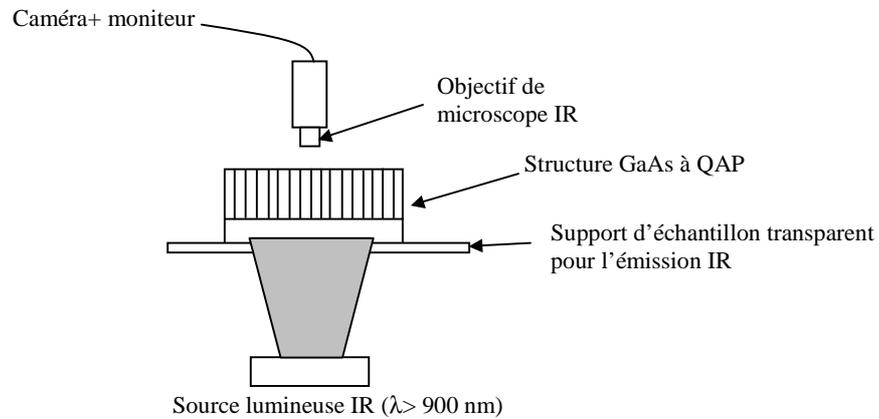


Figure IV-6: Schéma de principe d'un microscope à IR

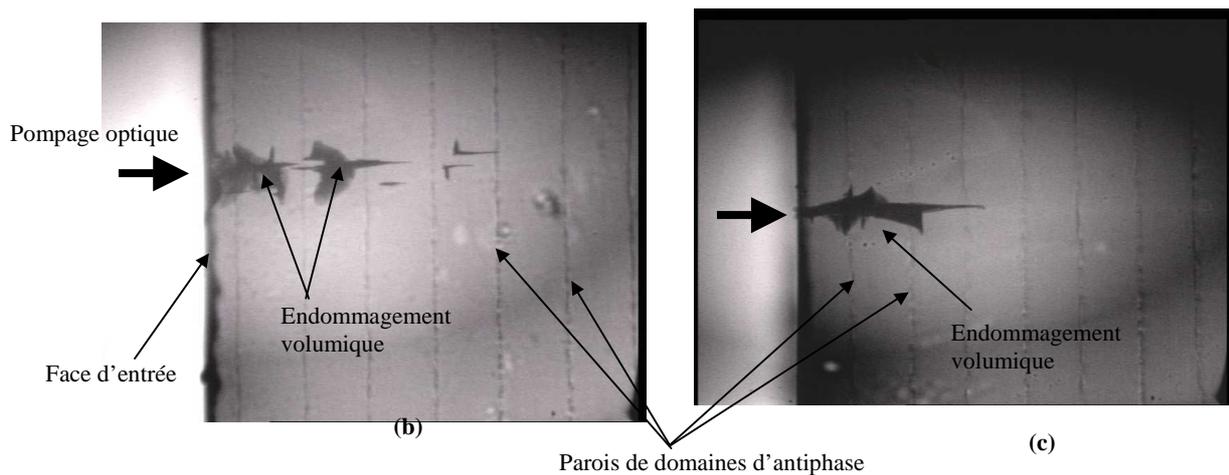


Figure IV-7 : Images infrarouges du volume de la structure GaAs à QAP après endommagement.

Tout laisse à penser que le dommage de la structure se produit d'abord dans le volume pour se « propager » ensuite sur la face d'entrée. Cette chronologie est déduite de l'observation : il apparaît sur le détecteur thermique (Figure IV-3) une baisse de transmission pendant quelques secondes ; un « flash » lumineux est ensuite observé sur le moniteur ( Figure IV-3 (b)).

Les résultats de seuil de dommage dans des structures GaAs à QAP présentés dans ce paragraphe ne doivent toutefois pas être considérés comme définitifs. De nouvelles mesures sont en cours de réalisation sur des structures fabriquées récemment ( $L = 20$  mm,  $2 \cdot L_c = 63,8$   $\mu\text{m}$ ). Les premiers résultats indiquent des valeurs de seuil plus élevées ( $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Notons que cette nouvelle structure possède une concentration de résiduelle d'impuretés deux fois plus

petite ( $n_0 = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Il est donc clair qu'il existe là encore, à l'image des pertes optiques, une relation entre dommage de la structure et concentration d'impuretés. D'autres séries de mesures, en cours de réalisation, vont nous permettre de savoir si cette diminution du dopage résiduel change le comportement de la tenue au flux des structures vis-à-vis des durées d'impulsion de pompe.

### IV.3 Estimation du coefficient non-linéaire effectif ( $d_{eff}$ )

Une expérience de génération par différence de fréquence (DFG : Difference Frequency Generation) dans une structure épaisse GaAs à QAP à faibles pertes a été menée par un laboratoire partenaire<sup>8</sup>. Nous profitons de cette expérience d'optique non-linéaire pour évaluer le coefficient non-linéaire effectif  $d_{eff}$ .

#### IV.3.1 Description du montage expérimental

L'objectif de cette expérience, décrite sur la Figure IV-8 est de générer une onde à  $7,7 \mu\text{m}$  (longueur d'onde complémentaire  $\lambda_c$ ) par le pompage d'une structure aux longueurs d'onde  $1,55 \mu\text{m}$  et  $1,94 \mu\text{m}$  (respectivement onde pompe  $\lambda_p$  et signal  $\lambda_s$ ).

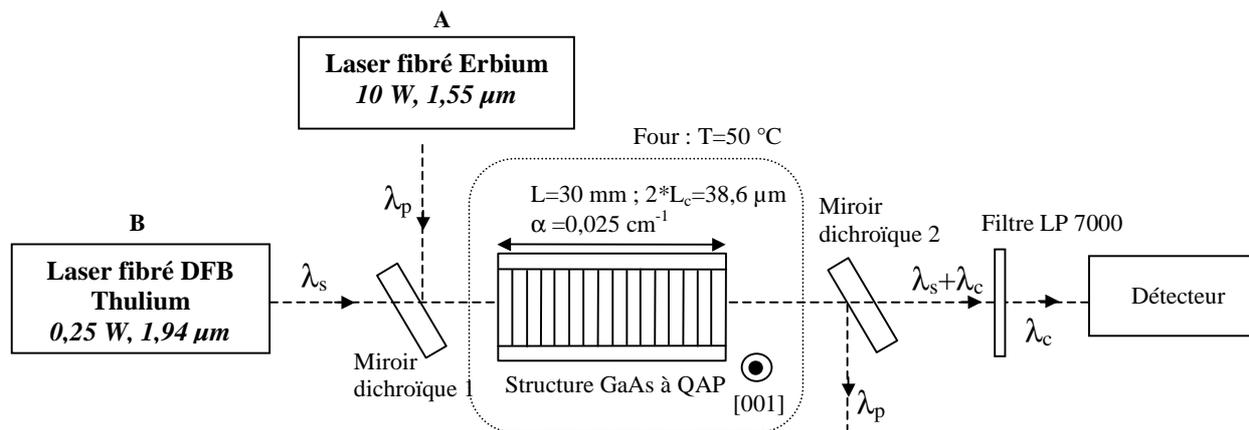


Figure IV-8 : Description du montage utilisé pour la génération de différence de fréquences dans une structure épaisse GaAs à QAP. Le miroir dichroïque n°1 permet de superposer les faisceaux pompe et signal avant leur entrée dans la structure. Le miroir dichroïque n°2 est hautement réfléchissant à la longueur d'onde pompe et transmet les longueurs d'onde signal et complémentaire. Un filtre (LP 7000 SPECTROGON) est placé à la sortie de ce miroir pour absorber l'onde signal : la puissance de l'onde complémentaire  $\lambda_c$  est mesurée par un détecteur pyroélectrique. Les polarisations des faisceaux pompe et signal sont parallèles à la direction [001] du cristal.

Le faisceau pompe provient d'une source laser fibrée dopée Erbium, continue, mono-fréquence et délivrant une puissance maximale de 10 W. Le faisceau signal est issu quant à lui d'une source laser fibrée dopée Thulium, délivrant 0,25 W. Les caractéristiques de ces deux lasers sont décrites dans le Tableau IV-4. La taille des faisceaux pompe et signal est définie par la condition :  $L=z_r$  (configuration dite « confocale ») (Figure I-17). A une température de 50 °C, la condition de quasi-accord de phase ( $\Delta k=0$ ) est vérifiée pour des périodes de modulation du coefficient non-linéaire de  $2*L_c=38,6 \mu\text{m}$ . L'épaisseur de la structure est de 400  $\mu\text{m}$ , sa longueur est de 30 mm (Figure IV-9). Les pertes optiques à 2,09  $\mu\text{m}$  sont celles mesurées dans le Tableau IV-2 ( $0,025 \text{ cm}^{-1}$ ). Les faces d'entrée et de sortie du cristal ne sont pas traitées anti-reflets.

|                         | <b>Laser fibré Er (A)</b> | <b>Laser fibré DFB Tm (B)</b> |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Puissance de sortie (W) | 0-10                      | 0-0,25                        |
| Longueurs d'onde (nm)   | 1540-1570                 | 1942                          |
| Largeur spectrale       | < 10 MHz                  | < 10 MHz                      |
| Polarisation            | [001]                     | [001]                         |

Tableau IV-4 : Principales caractéristiques des sources laser utilisés pour l'expérience de génération d'onde par différence de fréquence dans une structure épaisse de GaAs à QAP.

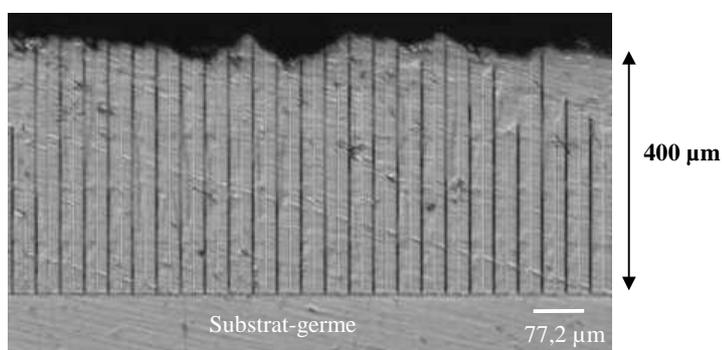


Figure IV-9 : Vue en coupe d'une structure GaAs à QAP révélée de mêmes caractéristiques que la structure analysée par l'expérience de différence de fréquences.

### IV.3.2 Résultats et discussion

La Figure IV-10 présente les résultats des mesures de puissance de l'onde convertie par DFG ( $\lambda_c=7,7 \mu\text{m}$ ) pour différentes valeurs de puissance de pompe. La puissance de l'onde signal est constante et fixée à 0,15 W. On montre que le pompage de la structure à 7,3 W

permet d'obtenir une puissance d'onde convertie de 95  $\mu\text{W}$ . Le gain paramétrique dans la structure est estimé au travers de cette mesure à  $0,02 \text{ \%} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

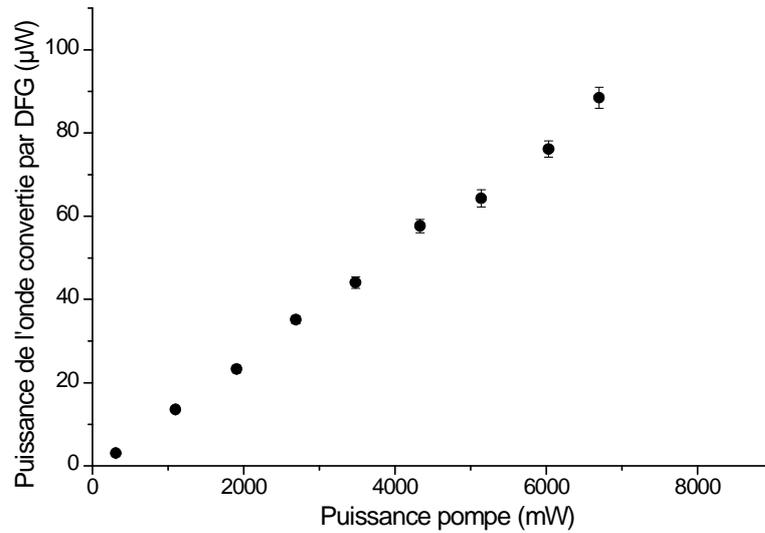


Figure IV-10: Evolution de la puissance de l'onde complémentaire obtenue par différence de fréquences dans une structure épaisse GaAs à QAP en fonction de la puissance de l'onde pompe.

L'expression du rendement théorique défini pour les processus de différence de fréquences <sup>[128]</sup> nécessite de poser un certain nombre d'hypothèses. Dans les conditions de non-déplétion de l'onde pompe, de faisceaux « faiblement focalisés » où  $L=2*zr$  et pour la condition de quasi-accord de phase vérifiée ( $\Delta k=0$ ), le rendement théorique  $\eta_{DFG}$  dans un matériau non-linéaire absorbant peut s'écrire :

$$\eta_{DFG} = \frac{P_c}{P_s} = \frac{16 * \pi^2 * d_{eff}^2 * L * P_p}{\epsilon_0 * c * n_p * n_c * \lambda_s * \lambda_c^2} * \frac{1}{4} * (\alpha_p + \alpha_s - \alpha_c) * \exp\left[-\frac{3(\alpha_p + \alpha_s + \alpha_c) * L}{2}\right]$$

avec L la longueur de la structure,  $n_i$  l'indice du matériau à la longueur d'onde  $\lambda_i$ ,  $\alpha_i$  les pertes optiques de la structure à la longueur d'onde  $\lambda_i$ ,  $P_i$  la puissance de l'onde i, c la vitesse de la lumière,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Les indices p, s, c sont respectivement attribués aux ondes pompe, signal et complémentaire.

Cette dernière expression est appliquée à notre structure GaAs. En posant  $\lambda_p = 1555,2 \text{ nm}$ ,  $\lambda_s = 1943 \text{ nm}$ ,  $\lambda_c = 7767 \text{ nm}$  et en utilisant l'expression de l'indice optique du matériau

présenté au chapitre I (cf. §I.3.1), il vient (à la température  $T=50^\circ\text{C}$ ) :  $n_p = 3,3763$ ,  $n_s = 3,3475$  et  $n_c = 3,2905$ . Notre étude de pertes optiques du matériau nous permet d'écrire :  $\alpha_p = 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ; on considère que les pertes optiques pour l'onde signal sont identiques à celles à  $2,09 \mu\text{m}$  ( $\alpha_s = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ ). On rappelle que la structure utilisée pour cette expérience présente un dopage résiduel plus faible que celle utilisée pour la mesure des pertes à  $5,5 \mu\text{m}$ . On suppose que la valeur des pertes à la longueur d'onde complémentaire ( $\lambda_c = 7,7 \mu\text{m}$ ) est identique à celle à  $2,09 \mu\text{m}$  :  $\alpha_c = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ .

Avec  $L= 30 \text{ mm}$  et  $P_s=0,15 \text{ W}$ , il vient :

$$\eta_{DFG} = \eta_0 * d_{eff}^2 * P_p \text{ avec } \eta_0 = 4,9015 * 10^{-9}$$

La Figure IV-11 présente le rendement théorique  $\eta_{DFG}$  obtenu pour différentes valeurs de  $d_{eff}$ . On montre que les points expérimentaux sont encadrés par des rendements théoriques correspondant à des valeurs de  $d_{eff}$  comprises entre  $50 \text{ pm/V}$  et  $70 \text{ pm/V}$ .

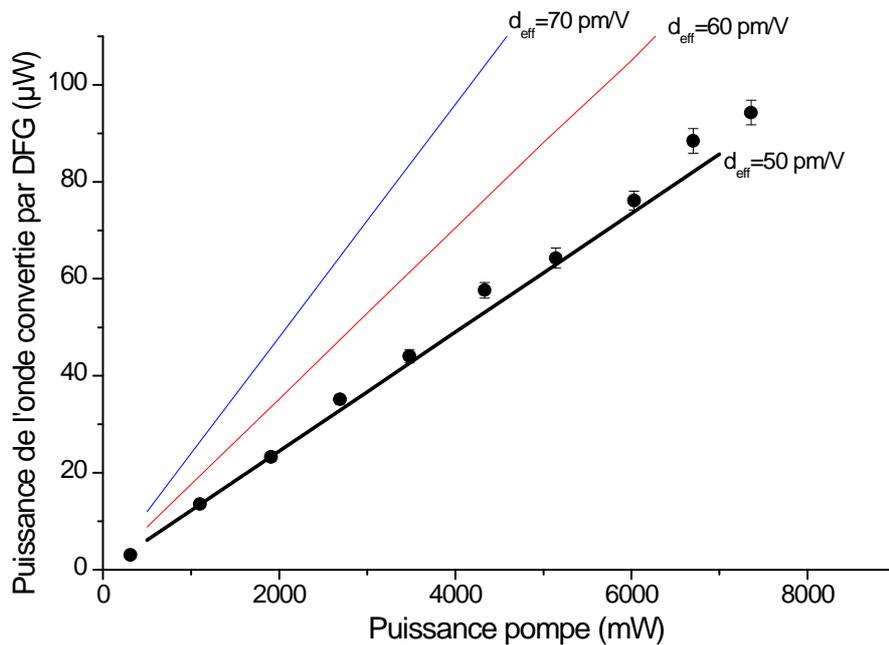


Figure IV-11 : Evaluation du rendement théorique du processus de différence de fréquence pour différentes valeurs du coefficient non-linéaire effectif de la structure GaAs (traits pleins). Les résultats expérimentaux sont rappelés à titre comparatif (points noirs).

On rappelle que pour des polarisations de pompe et signal parallèles à  $[001]$ , le coefficient  $d_{eff}$  est relié au coefficient non-linéaire  $d_{14}$  du matériau par le facteur  $\frac{2}{\pi}$  pour une condition

du quasi-accord de phase à l'ordre 1 (cf. §I.1.5 et §I.3.2.1). Il vient dans le cas de notre estimation :  $78 \text{ pm/V} < d_{14} < 110 \text{ pm/V}$ . A titre de comparaison, Eyres <sup>[129]</sup> a mesuré des coefficients  $d_{14}$  de  $90 \text{ pm/V}$  à partir de la génération de seconde harmonique d'un laser  $\text{CO}_2$  dans une structure de  $212 \mu\text{m}$  de période. Lallier obtient, dans des conditions similaires, des coefficients de l'ordre de  $110 \text{ pm/V}$ .

Nous profitons également de cette expérience de différence de fréquence pour vérifier l'homogénéité de conversion dans la largeur de la structure ( $3,5 \text{ mm}$ ) par déplacement de l'échantillon. Compte tenu de la taille des faisceaux pompe et signal (rayons à  $1/e^2$  :  $w_p = 49 \mu\text{m}$  et  $w_s = 54 \mu\text{m}$ ), le pas de balayage est fixé à  $0,15 \text{ mm}$ . Les mesures de l'onde complémentaire sont effectuées pour des puissances  $P_{\text{pompe}}$  et  $P_{\text{signal}}$  fixes. Le résultat est présenté sur la Figure IV-12.

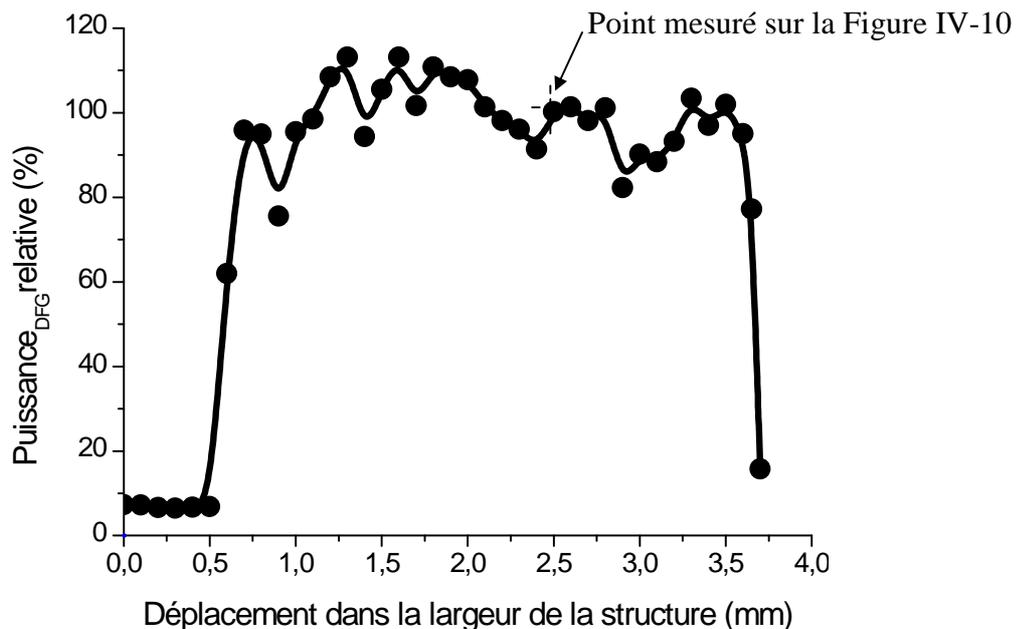


Figure IV-12 : Puissance de l'onde convertie à différents endroits de la structure. Les mesures sont effectuées à puissances pompe et signal constantes.

Pour chaque pas de mesure, la puissance de l'onde convertie est rapportée à celle déterminée sur la Figure IV-10 pour la condition  $P_{\text{pompe}} = 5 \text{ W}$  et  $P_{\text{signal}} = 0,15 \text{ W}$ . Les faibles variations de conversion mesurées ( $\pm 15 \%$ ) suggèrent d'une part que les étapes technologiques utilisées pour la fabrication de substrat germe permettent de définir des blocs de réseaux homogène, et d'autre part que les paramètres de croissance HVPE déterminés dans le chapitre III sont suffisamment stables durant toute la durée de l'épaissement pour conserver une qualité

cristallographique du GaAs tout à fait satisfaisante. Les structures GaAs à QAP fabriquées sont optiquement exploitables sur toutes leurs ouvertures.

Comme nous avons pu le montrer dans le chapitre III (Figure III-35 et Figure III-38), nos structures contiennent une très faible quantité de domaines d'inversion manquants. Des images en coupe sur plusieurs centimètres de long ont permis d'estimer ces manques à quelques pourcents de la longueur totale ( $< 4\%$ ). Fejer<sup>[130]</sup> montre que ce type de défauts équivaut à une réduction de la longueur d'interaction. On peut toutefois imaginer que dans notre cas, l'influence de ces défauts soit minime. Il sera intéressant de confirmer cette hypothèse en comparant, par exemple, les puissances converties par DFG pour différentes structures présentant un nombre plus ou moins important de domaines d'inversions manquants. Il existe, de façon générale, d'autres types de défauts dans une structure à QAP comme par exemple ceux liés à des erreurs de définition de périodes de retournement. Une erreur aléatoire nuit peu au rendement global du processus mais peut entraîner un élargissement spectral du rayonnement généré. Une erreur de définition régulière décale quant à elle la longueur d'onde d'émission par rapport à celle initialement prévue par la théorie. Nous avons souhaité savoir si de telles erreurs étaient présentes dans nos structures en mesurant l'acceptance spectrale de l'onde convertie par DFG (Figure IV-13).

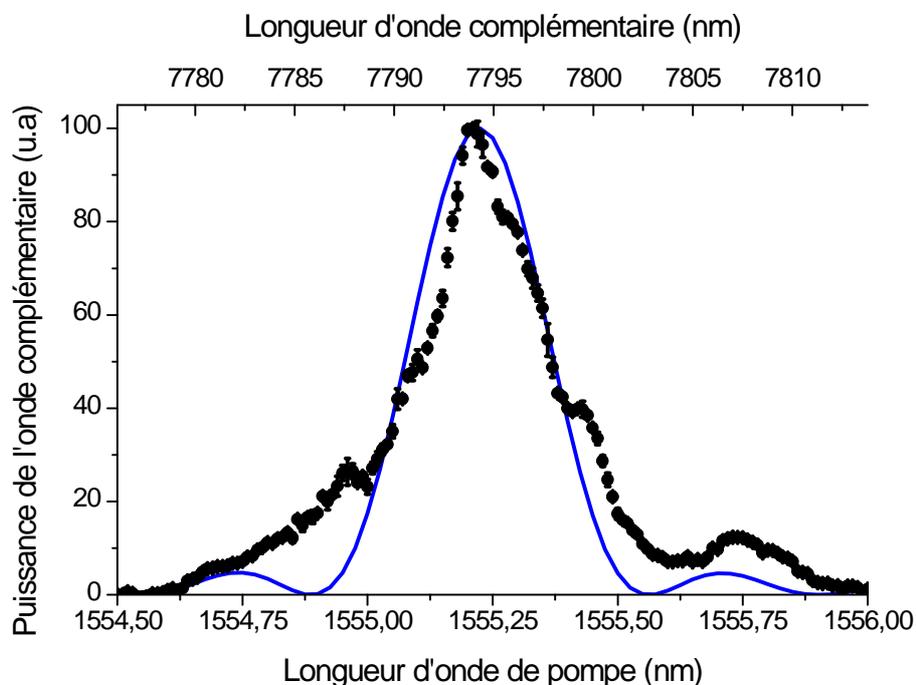


Figure IV-13 : Mesure de l'acceptance spectrale de l'onde convertie par DFG. Les points correspondent aux mesures expérimentales. La courbe en trait plein bleu correspond à l'acceptance spectrale théorique.

La mesure est réalisée pour une puissance d'onde signal de 0,15 W et pour une puissance d'onde pompe égale à 6 W. La température de la structure est, pour cette expérience, fixée à 60 °C. La longueur d'onde signal est fixée à  $\lambda_s=1942,9$  nm : il vient  $n_s = 3,3497$ . Le pas de balayage de la longueur d'onde de pompe est de 0,01 nm ( $\pm 1$  pm). Dix secondes séparent chaque mesure. La longueur d'onde convertie (onde complémentaire) est mesurée grâce à un spectromètre de résolution  $\pm 0,1$  nm. L'acceptance expérimentale est comparée à celle prédite par la théorie. On rappelle que la puissance de l'onde convertie dépend de la fonction sinus cardinal sous la forme :

$$P_{DFG} = C^{st} * \text{sin} c^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)$$

avec  $\Delta k = 2\pi * \left(\frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_c}{\lambda_c} - \frac{1}{\Lambda}\right)$  ,  $C^{st}$  une constante,  $\Lambda=38,6$   $\mu\text{m}$  et  $L=30$  mm. On

rappelle également la loi de la conservation de l'énergie :  $\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s} - \frac{1}{\lambda_c} = 0$

L'acceptance théorique obtenue est représentée en trait plein sur la Figure IV-13. On observe dans un premier temps un parfait accord entre les deux courbes pour la valeur de longueur d'onde d'émission vérifiant la condition  $\Delta k=0$  (maximum de la fonction sinus cardinal). On peut donc affirmer qu'il n'existe pas dans notre structure d'erreur régulière de période d'inversion. On observe toutefois un très léger élargissement de l'acceptance expérimentale, probablement lié à quelques erreurs aléatoires de définition des domaines. On observe enfin une dissymétrie des deux lobes secondaires et un décalage en longueur d'onde pour l'un d'entre eux. Ces phénomènes ne sont pas pour l'instant expliqués.

Nous avons présenté au travers de ces paragraphes les différentes propriétés optiques des structures épaisses GaAs à QAP fabriquées par HVPE (pertes, tenue au flux, coefficient non-linéaire effectif). Nous allons maintenant intégrer ce type de structures dans un OPO.

#### ***IV.4 Réalisation d'un OPO-GaAs impulsif***

Le pompage de l'OPO est réalisé par une source laser à 2,09  $\mu\text{m}$ . Les longueurs d'onde d'émission du signal et du complémentaire sont choisies dans la bande II :  $\lambda_s= 3,8$   $\mu\text{m}$

et  $\lambda_c = 4,6 \mu\text{m}$ . Le choix de ces longueurs d'onde permet de comparer nos résultats avec un autre OPO-GaAs réalisé récemment par la société BAE (Etats-Unis) <sup>[132]</sup>. La condition de quasi-accord de phase (à l'ordre 1, à température ambiante) est vérifiée pour des périodes de retournement du coefficient non-linéaire de  $63,8 \mu\text{m}$ .

#### IV.4.1 Description du laser de pompe

Le laser a été mis à notre disposition par un laboratoire partenaire<sup>9</sup>. Son principe est décrit sur la Figure IV-14 <sup>[131]</sup>.

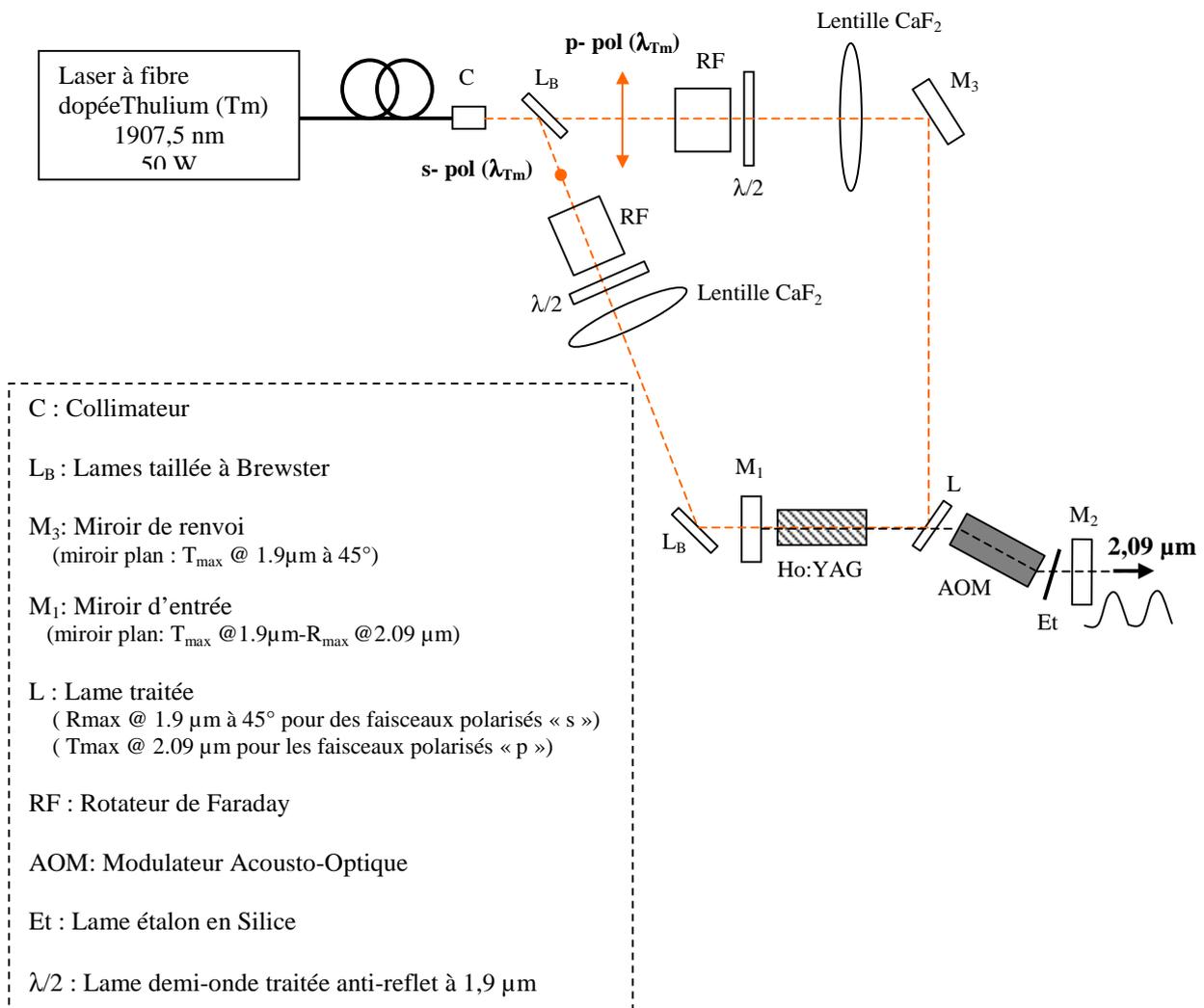


Figure IV-14 : Description du laser Tm,Ho:YAG émettant à  $2,09 \mu\text{m}$  et utilisé comme laser de pompe pour l'OPO-GaAs.

<sup>9</sup> ISL : Institut Franco-Allemand de Recherche de Saint-Louis, Groupe Optronique et Physique des Lasers dirigé par A. Hirth.

Le premier étage est constitué d'un laser commercial à fibre dopée Thulium et délivrant jusqu'à 50 W de puissance à 1907,5 nm en continu. Cette longueur d'onde est entre autre choisie pour éviter les pics d'absorption de l'atmosphère. Le faisceau, non-polarisé, a un diamètre de 5 mm en sortie d'un collimateur standard (C) et est limité par diffraction avec un facteur  $M^2$  inférieur à 1,05<sup>10</sup>. Ce laser à fibre est sensible aux retours optiques qu'il convient d'éviter. Une solution pour le protéger des éventuels retours de faisceaux consiste à séparer le faisceau non-polarisé en deux faisceaux polarisés grâce à une lame traitée et taillée à Brewster ( $L_B$ ) et à placer ensuite des rotateurs de Faraday (RF) sur les trajets des deux faisceaux polarisés. Sur chaque bras, les rotateurs de Faraday sont suivis d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ). Ces lames permettent d'adapter la polarisation des faisceaux de pompe.

Le faisceau provenant du laser à fibre dopée Thulium est focalisé dans le barreau d'Ho:YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium dopé par de l'Holmium) avec un diamètre de 750  $\mu\text{m}$  (à  $1/e^2$ ). Cette cavité Ho:YAG constitue le deuxième étage. Le recouvrement des faisceaux de pompe (1,9  $\mu\text{m}$ ) et du laser (2,09  $\mu\text{m}$ ) est optimisé pour une longueur de cavité de 110 mm de long et un miroir de sortie de 500 mm de rayon de courbure ( $M_2$ ). La longueur du cristal est de 28 mm ; la concentration en Holmium est de 0,7 %. La lame L est traitée pour une réflexion maximale sous un angle 45°, pour des faisceaux polarisés « s » à 1,9  $\mu\text{m}$ . Elle est de plus traitée pour une transmission maximale à 2,09  $\mu\text{m}$  pour les faisceaux polarisés « p ». Le déclenchement de la cavité se fait grâce à un modulateur acousto-optique (AOM) qui présente une efficacité de diffraction de 15 % pour 10 W de puissance RF. Il est en silice infrasil et sa longueur est de 28 mm. Ses deux faces sont taillées à l'angle de Brewster. La cadence peut être choisie entre 20 kHz et 50 kHz.

Le laser Ho:YAG peut émettre sur différentes raies fixes (2,12  $\mu\text{m}$  et 2,09  $\mu\text{m}$ ) ou osciller sur les deux longueurs d'onde 2,090  $\mu\text{m}$  et 2,096  $\mu\text{m}$ . La cavité est optimisée pour la longueur d'onde d'émission 2,09  $\mu\text{m}$ . Un étalon (Et) permet de maintenir cette émission. Le coefficient de réflexion du miroir de sortie ( $M_2$ ) est de 50 % afin de réduire les risques de détérioration des traitements optiques en régime déclenché.

Les caractéristiques du laser Tm, Ho:YAG sont regroupées sur les figures suivantes :

---

<sup>10</sup> Le facteur de qualité  $M^2$  est à 1 pour un faisceau gaussien limité par la diffraction et devient supérieur à 1 dès que le faisceau n'est plus exactement gaussien.

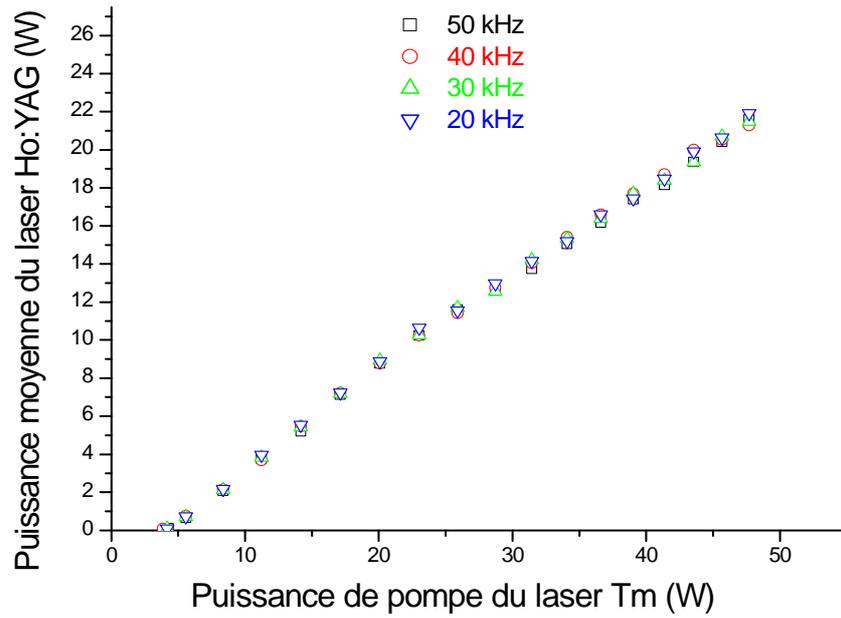


Figure IV-15 : Caractéristiques du laser de pompe Ho:YAG en terme de puissance de sortie à différentes cadences de répétition.

Le laser délivre une puissance maximale de 22,5 W moyens pour une puissance de pompe du Thulium de 47,5 W. Ceci correspond à un rendement différentiel de l'ordre de 48 % et un rendement optique-optique de 45 %.

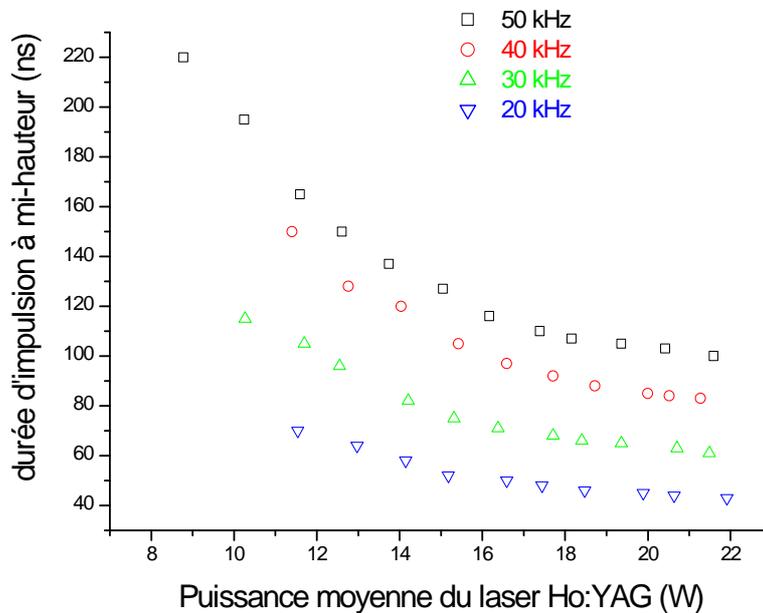


Figure IV-16 : Caractéristiques du laser de pompe Ho:YAG en terme de durée d'impulsion pour différentes cadences de répétition.

La Figure IV-16 donne l'évolution de la durée des impulsions en fonction de la puissance moyenne du laser Ho:YAG, émise pour des cadences de répétition allant de 20 à 50 kHz. A titre d'exemple, cette durée est de 44 ns pour 21,9 W moyens à 20 kHz et de 106 ns à 50 kHz pour 21,6 W moyens.

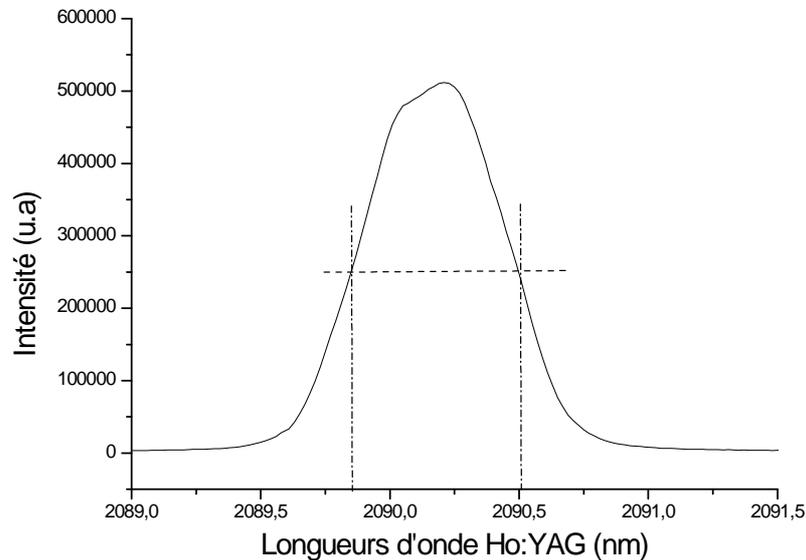


Figure IV-17 : Caractéristique du laser de pompe Ho:YAG en terme de largeur spectrale d'émission.

Le faisceau délivré par le laser Ho:YAG est analysé par un monochromateur (Figure IV-17). L'émission est centrée à 2090,2 nm avec une largeur de raie à mi-hauteur de 0,640 nm.

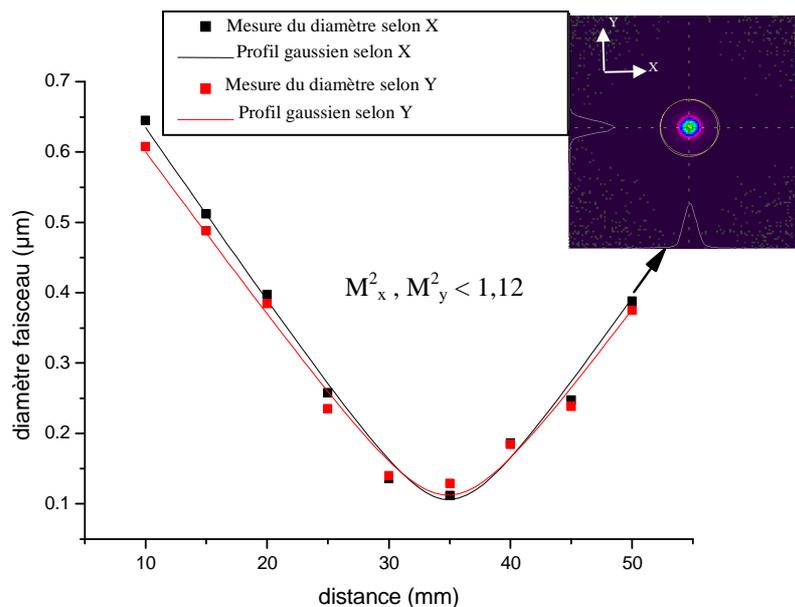


Figure IV-18 : Caractéristiques du laser de pompe Ho:YAG en termes de qualité de faisceau après une lentille de 200 mm placée à la sortie de  $M_2$ .

Pour évaluer la qualité du faisceau émis par la cavité Ho, ce dernier a été focalisé avec une lentille de 200 mm et l'évolution du diamètre du faisceau autour du point focal a été enregistrée avec une caméra infrarouge. Le facteur  $M^2$  obtenu dans les deux directions transverses du faisceau est inférieur à 1,12. Ce dernier est donc quasiment limité par diffraction.

Cette source de pompage possède toutes les caractéristiques requises vis-à-vis de l'expérience d'OPO à mener : elle dispose par exemple de puissances suffisantes par rapport aux seuils de dommage des structures GaAs, même dans des régimes de fonctionnement à haute cadence (50 kHz) où la durée d'impulsion est typiquement plus grande. En général, à la sortie d'un SROPO, la qualité spatiale des faisceaux générés est dégradée par rapport à celle du faisceau pompe. Il est donc important que le faisceau pompe soit de bonne qualité, ce qui est le cas du laser Ho:YAG ci-dessus. La stabilité de ses impulsions a également été vérifiée. Le laser présente enfin une largeur spectrale d'émission fine.

#### IV.4.2 Description du montage expérimental de l'OPO

La Figure IV-19 est un schéma de principe du laser Ho:YAG pompant l'OPO-GaAs.

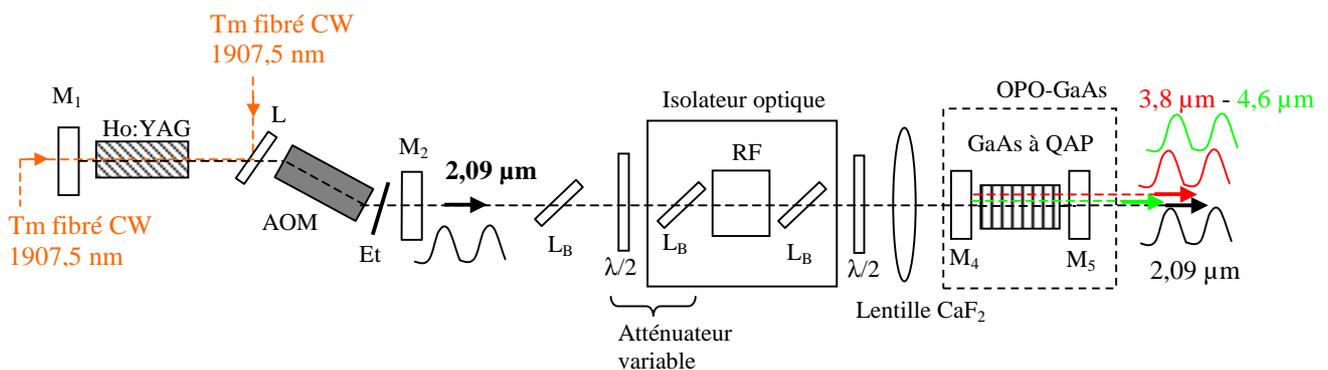


Figure IV-19 : Description du montage utilisé pour l'OPO-GaAs. La structure épaisse GaAs à QAP est insérée dans une cavité formée par des miroirs ( $M_4$ - $M_5$ ). Les caractéristiques de ces miroirs sont décrites au paragraphe suivant (cf. IV.4.2).

Un système atténuateur variable est constitué par une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) et un polariseur ( $L_B$ ) afin d'adapter la puissance incidente sur l'oscillateur paramétrique optique. Un isolateur optique composé d'un barreau rotateur de Faraday (RF) entre deux polariseurs orientés à  $45^\circ$  l'un de l'autre ( $L_B$ ) évite tout retour dans la cavité du laser Ho:YAG. L'isolation a été

mesurée à -13 dB. Une deuxième lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) permet d'ajuster la polarisation linéaire de l'onde de pompe dans le cristal de l'OPO. Cette polarisation est choisie dans un premier temps parallèle à la direction cristallographique [001] de la structure GaAs. Le faisceau du laser Ho:YAG est focalisé au centre de la structure avec un diamètre à  $1/e^2$  de 260  $\mu\text{m}$  par une lentille en  $\text{CaF}_2$  de focale 150 mm. Les caractéristiques de la structure GaAs sont décrites sur la Figure IV-20.

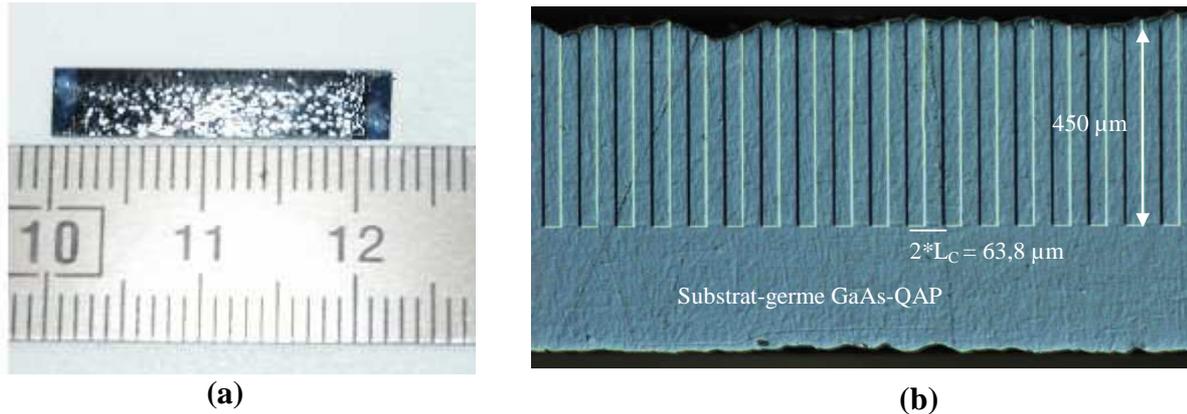


Figure IV-20 : (a) Vue de dessus de la structure épaisse GaAs à QAP de 22 mm de long intégrée dans la cavité OPO. Les pertes optiques sont celles décrites dans le Tableau IV-1 ( $\alpha \approx 0,025 \text{ cm}^{-1}$  à  $2,09 \mu\text{m}$ ). Les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon sont traitées anti-reflets (2 % de réflectivité aux longueurs d'onde pompe, signal et complémentaire) (b) Vue en coupe de la structure révélée chimiquement. La période de retournement ( $2*L_C$ ) est de 63,8  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche HVPE est d'environ 450  $\mu\text{m}$ .

#### IV.4.3 Les premiers résultats d'OPO-GaAs

Les mesures que nous allons présenter constituent des résultats préliminaires compte tenu de la disponibilité limitée de la source Tm, Ho:YAG. Deux configurations de cavités OPO-GaAs ont été testées à la seule cadence de répétition de pompe de 20 kHz (durées d'impulsions de 40 ns). Le choix de ces configurations a été notamment dépendant de la disponibilité de miroirs dans notre laboratoire. C'est la raison pour laquelle ces derniers sont tous plans. Leurs caractéristiques sont les suivantes : le miroir  $M_4$  transmet 95 % de l'onde pompe et est hautement réfléchissant aux longueurs d'onde signal et complémentaire. Deux miroirs  $M_5$  ont été utilisés :

- $M_5$ -A : réfléchissant 50 % des ondes signal et complémentaire. L'onde de pompe est totalement transmise.
- $M_5$ -B : Un miroir ne réfléchissant que 20 % des ondes signal et complémentaire mais réfléchissant totalement la longueur d'onde pompe.

La Figure IV-21 présente les résultats d'OPO-GaAs obtenus avec les deux configurations de cavité ci-dessus.

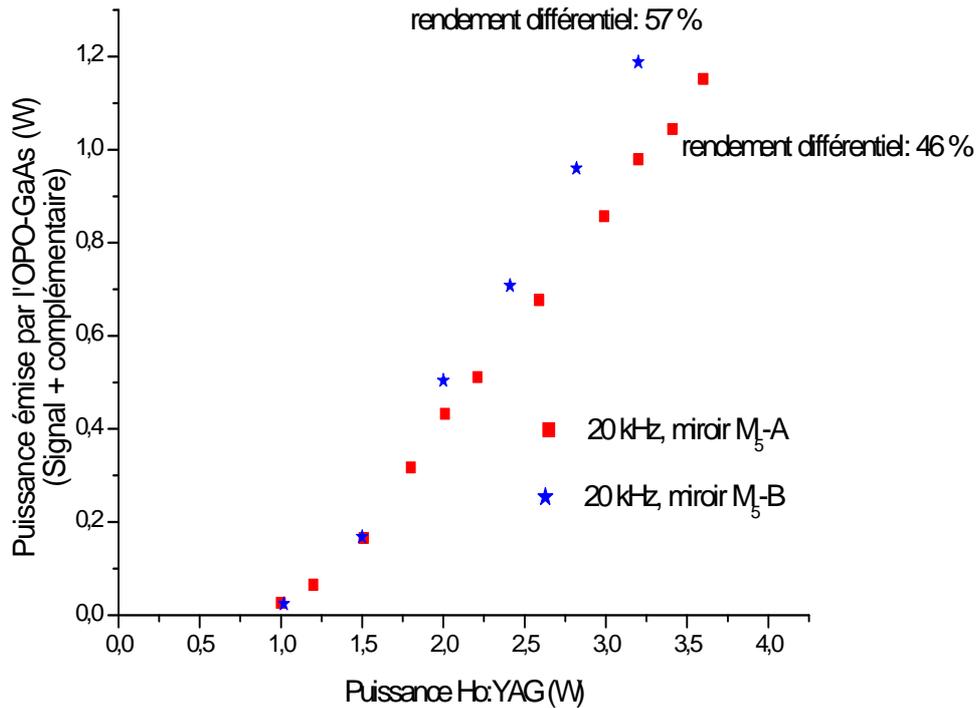


Figure IV-21 : Puissance de sortie de l'OPO-GaAs pompé par un laser Ho:YAG (2,09  $\mu\text{m}$ - 20 kHz - 40 ns), obtenue pour deux configurations de cavité.

Compte tenu des premières valeurs de seuil de dommage des structures GaAs mesurées au paragraphe IV.2 (1,2  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), nous limitons volontairement la densité de puissance de pompe à 0,8  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Le rendement différentiel obtenu dans la première configuration est de 46 % avec un rendement optique-optique de 30 %. L'OPO-GaAs délivre 1,1 W de puissance moyenne (puissance des ondes signal et complémentaire) pour une puissance incidente de 3,5 W. Le seuil d'oscillation est de l'ordre de 1 W. Le rendement différentiel de l'OPO atteint 57 % pour la configuration de recyclage de pompe (configuration n°2). Le rendement optique-optique s'élève à 37 %. L'OPO-GaAs délivre alors une puissance moyenne de 1,2 W pour 3,2 W de puissance incidente. Alors que le miroir de sortie  $M_5$  ne réinjecte dans la cavité que 20 % des

ondes signal et complémentaire, le seuil d'oscillation de cette deuxième configuration est identique à celui mesuré précédemment (environ 1 W).

Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats aux modélisations effectuées au chapitre I et notamment à la Figure I-20. Les données utilisées dans cette simulation correspondent en effet à celles de notre expérience (longueur de structure, coefficient de réflectivité des miroirs, fréquence de répétition,...). L'analyse comparative ne peut-être faite qu'avec la configuration M<sub>5</sub>-A. L'OPO réalisé avec la configuration M<sub>5</sub>-B est un SROPO avec recyclage de pompe : ce type d'OPO n'est pas modélisé sur la Figure I-20. Le seuil d'oscillation expérimental est nettement plus élevé que le seuil théorique. L'explication la plus probable à cette différence provient des écarts de valeurs de pertes optiques. On rappelle en effet que la simulation a été réalisée pour des pertes optiques identiques aux longueurs d'onde pompe, signal et complémentaire. Cette condition n'est pas vérifiée dans nos structures (cf. §IV.1). Nous avons toutefois montré que les pertes n'influencent les rendements de conversion que dans une moindre mesure. C'est la raison pour laquelle le rendement optique-optique de 30 % obtenu par la configuration M<sub>5</sub>-A est proche de celui calculé (35 %). Ces premiers résultats sont tout à fait prometteurs compte tenu du peu de temps que nous avons eu pour caractériser cet OPO (disponibilité de la source). D'autres études complémentaires restent à faire : l'approvisionnement de nouveaux types de miroirs permettra de comparer l'influence des coefficients de réflexion sur les rendements de conversion pour des durées d'impulsion fixes. Il sera également intéressant d'analyser l'influence des durées d'impulsion du laser de pompe sur le fonctionnement de l'OPO-GaAs. Cette étude permettra notamment de déterminer les caractéristiques à privilégier pour envisager le pompage d'OPO-GaAs par d'autres types de sources laser que le Ho:YAG.

Nous n'avons pas encore eu l'opportunité de mesurer le spectre d'émission de l'OPO. On rappelle cependant que ce critère n'est pas primordial pour les applications de contre-mesures optiques. Nous sommes de surcroît confiants sur les valeurs des longueurs d'onde émises (3,8 μm et 4,6 μm) compte tenu des résultats obtenus lors de l'expérience de DFG (Figure IV-13).

La qualité de faisceau des ondes signal et complémentaires n'a pas pu être évaluée faute de temps. La Figure IV-22 est une image provenant d'une caméra thermique placée directement à la sortie de l'OPO-GaAs. Les faisceaux signal et complémentaire visualisés sont issus de la configuration d'OPO avec recyclage de pompe. La puissance de pompe est de 3 W.

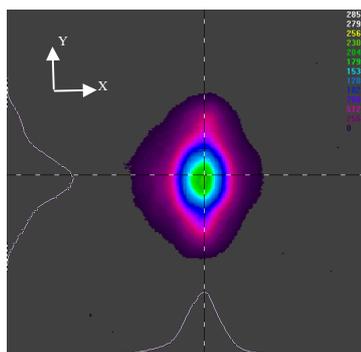


Figure IV-22 : Profil spatial des faisceaux signal et complémentaire obtenus pour la configuration en recyclage de pompe (configuration n°2) à 3 W de puissance Ho:YAG.

## **Conclusion**

Nous venons de montrer, au travers de ces différentes caractérisations optiques, que les structures GaAs à QAP peuvent être dorénavant considérées comme des cristaux non-linéaires compétitifs pour la réalisation d'OPO dans les bandes II et III. Leurs faibles pertes optiques, leur homogénéité et leurs faibles quantités de défauts ont en effet permis d'obtenir des résultats d'OPO-GaAs tout à fait prometteurs pour la suite. Des seuils d'oscillation typiquement 8 fois moins élevés que les seuils de dommage des structures ont ainsi été obtenus. Des rendements de conversion de l'ordre de 40 % et des puissances moyennes d'ondes converties (signal+complémentaire) de 1,2 W, jamais atteints auparavant, ont pu être mesurés. A titre de comparaison, P. Schunemann<sup>[132]</sup> a montré très récemment des puissances moyennes d'OPO-GaAs ne dépassant pas 0,6 W aux mêmes longueurs d'onde converties (3,8  $\mu\text{m}$  – 4,6  $\mu\text{m}$ ), avec des rendements inférieurs à 25 %. La principale limitation dans ces expériences était la valeur élevée des pertes dans les structures GaAs utilisées.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [118] J.I. Pankove, « Optical processes in semiconductors », Dover publications (1971).
- [119] J.S. Blackmore, « Semiconducting and other major properties of gallium arsenide », J. Appl. Phys. 53, R123 (1982)
- [120] B. Birkmann, M. Rasp, J. Stenzenberger and G. Mueller, J. Crystal Growth 198, 349 (1999).
- [121] A.M.A. Vargas, « Caractérisations optiques de couches GaAs/Si fabriquées par croissances épitaxiales dirigées », Thèse de physique, Université de Valladolid (2002).
- [122] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, Appl. Opt. 20, 1333 (1981).
- [123] Vincent Loriette and Claude Boccara, Appl. Opt. 42, 649 (2003).
- [124] P.A. Budni, L.A. Pomeranz and M.L. Lemons «10 W mid-IR holmium pumped ZnGeP<sub>2</sub> » OPO Advanced Solid State Lasers Trends in Optics and Photonics Series OSA, vol 19, 226 (1998).
- [125] P.B. Phua, B.S. Tan, R.F. Wu, K.S. Lai, L. Chia and E. Lau, Opt. Lett., vol. 31, 489 (2006).
- [126] K.T. Zawilski, S.D. Setzler, P.G. Schunemann, and T.M. Pollak, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 23, 2310 (2006).
- [127] S. Vasilyev, A. Nevsky, S. Schiller, A. Grisard, E. Lallier, D. Faye, D.Y. Shen, Z. Zhang, A.J. Boyland, J.K. Sahu, W.A. Clarkson and M. Ibsen « Development of a mid-IR CW narrowband 5 - 15  $\mu\text{m}$  tunable laser source for Molecular Spectroscopy », 20th Colloquium on High-Resolution Spectroscopy, Dijon (2007).
- [128] R.L. Sutherland, « Handbook of Nonlinear Optics », Dekker (2003)
- [129] L. Eyres, «All-epitaxially orientation-patterned semiconductors for nonlinear optical frequency conversion», PhD thesis, Stanford University (2001).
- [130] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt, R.L. Byer, J. Quantum electron. 28, 2631 (1992).
- [131] C. Kieleck, A. Hirth and M. Schellhorn., Proc. of SPIE Vol. 5989 (2005).
- [132] P.G. Schunemann, « Advances in NLO crystals for infrared parametric sources », Journées Nationales de l'Onera, session OPO, Paris (2007).

## Conclusion générale

Le travail que nous avons effectué dans le cadre de cette thèse a concerné la fabrication de structures épaisses GaAs à QAP pour la réalisation de sources de contre-mesures infrarouges dans la bande II [3  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ] et III [8  $\mu\text{m}$ -12  $\mu\text{m}$ ]. Après un bref état de l'art des différents dispositifs compatibles avec ces applications, nous avons montré que l'intégration du matériau GaAs comme cristal non-linéaire dans des Oscillateurs Paramétriques Optiques (OPO) est une solution tout à fait prometteuse. La transparence étendue du matériau permet d'envisager des émissions dans l'intégralité des bandes II et III, sa forte conductivité thermique le rend de plus attractif pour des applications nécessitant de fortes puissances, et sa forte susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 permet d'envisager d'atteindre de faibles seuils d'oscillation d'OPO. Nous avons toutefois montré au travers de quelques rappels d'optique non-linéaire que l'optimisation des rendements de conversion nécessite la mise en œuvre de la technique de Quasi-Accord de Phase (QAP).

Des études antérieures à cette thèse ont démontré la faisabilité de la fabrication de GaAs à QAP mais les procédés de fabrication mis en œuvre limitaient considérablement le champ d'action de ce matériau. C'est la raison pour laquelle nous avons développé et mis au point un autre procédé de fabrication de structures GaAs à QAP reposant sur deux grandes étapes technologiques.

La première étape consiste à fabriquer des substrats germes présentant la modulation périodique du signe du coefficient non-linéaire requise par la technique à QAP. Nous avons choisi de réaliser cette modulation par une approche cristallographique (rotation de la maille de GaAs de  $180^\circ$ ), basée sur la technique d'adhésion moléculaire. Cette technique nous a permis de réaliser des collages homogènes de substrats GaAs de diamètre deux pouces. La qualité et la reproductibilité de ces adhésions ont été obtenues par le contrôle précis des paramètres du procédé de collage. Nous avons ensuite stabilisé les différentes étapes technologiques (amincissement, photolithographie, gravures, ...) permettant la fabrication de substrats germes GaAs à QAP de diamètre deux pouces pour une large gamme de périodes de modulation du coefficient non-linéaire.

La seule fabrication de substrats germes ne suffit pas à réaliser des structures GaAs à QAP intégrables dans des cavités d'Oscillateurs Paramétriques Optiques. Une deuxième étape technologique d'épaississement de ces germes est donc indispensable. Une comparaison des différentes méthodes de croissance épitaxiale de GaAs a d'abord permis d'identifier la technique HVPE comme la plus adaptée pour cette étape : les fortes vitesses de croissance disponibles ( $\approx 50 \mu\text{m/h}$ ), la qualité cristallographique du matériau épitaxié et le contrôle des morphologies du cristal sont les atouts majeurs de cette technique. Notre travail a donc consisté à déterminer les conditions de croissance HVPE répliquant la structure initiale des substrats germes (orientations, périodes) sur des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres. Nous avons montré que cette étape d'épaississement donne lieu à un conflit morphologique. La gestion de ce conflit a été optimisée en développant des modélisations de scénarii d'épaississement pour différents paramètres expérimentaux. Des épaississements sur plus de  $440 \mu\text{m}$  de substrats germes de diamètre deux pouces, définis par des périodes de modulation du coefficient non-linéaire de plus de  $30 \mu\text{m}$ , ont donc été réalisés avec succès. L'homogénéité de croissance a permis d'obtenir des structures GaAs à QAP de plusieurs centimètres de long. Les faibles pertes à la propagation mesurées dans ces structures (égales ou inférieures à  $0,025 \text{ cm}^{-1}$ ) ont été obtenues par une optimisation de la qualité cristallographique du GaAs pendant la croissance épaisse (minimisation du dopage résiduel du bâti HVPE, minimisation du dépôt parasite, stabilisation des conditions de croissance). Les dimensions et les propriétés optiques des structures nous ont alors amenés à réaliser une source infrarouge OPO-GaAs en bande II [ $3 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$ ]. Des seuils d'oscillation de l'ordre de  $1 \text{ W}$  de puissance moyenne ont ainsi été obtenus. Des rendements différentiels de  $57 \%$  et des puissances moyennes d'ondes converties (signal + complémentaire) de  $1,2 \text{ W}$  ont pu être mesurées.

Ces résultats présentent les meilleurs rendements rapportés à ce jour avec de telles structures GaAs à QAP. Leurs valeurs sont tout à fait similaires à celles obtenues dans le matériau non-linéaire  $\text{ZnGeP}_2$  faisant référence dans le domaine. Notre savoir-faire expérimental acquis sur la technique HVPE et notre compréhension des mécanismes liés à la croissance épaisse de substrats germes nous amènent à être relativement confiants quant à la possibilité d'augmenter les épaisseurs des structures GaAs jusqu'à un millimètre dans un futur très proche, tout en conservant leur qualité optique. Cette nouvelle avancée nous permettra de réaliser des sources OPO-GaAs encore plus puissantes dans les bandes II et III.

Nous avons également montré au travers de nos travaux que les conditions de croissance HVPE sont compatibles avec la conservation de courtes périodes de retournement, pouvant

descendre jusqu'à quelques micromètres. Cette flexibilité de fabrication ouvre ainsi un large spectre d'applications pour les structures réalisées (spectroscopie, applications médicales, télécommunications, ...). Enfin, si ce travail de thèse a notamment permis de réduire considérablement les pertes optiques des structures, nous pensons dans un avenir très proche les réduire encore plus dans le but de démontrer la faisabilité d'un OPO-GaAs en régime continu.

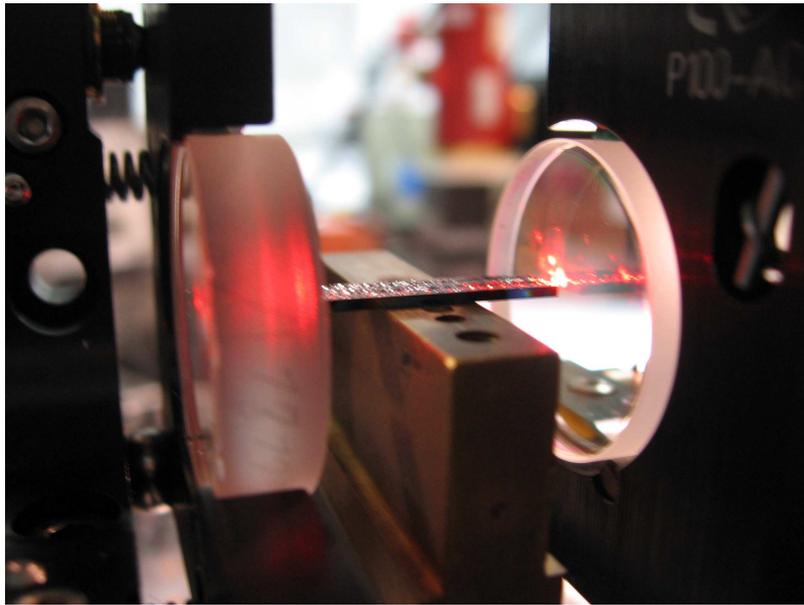


Photo d'un de nos OPO-GaAs

## Publications et Conférences

D.Faye, E. Gil-Lafon, B. Gérard, E. Lallier and A. Grisard

“HVPE-based orientation-patterned GaAs: added-value for non-linear applications”,  
Proceeding of Material Research Society Z2.2 – MRS Fall Meeting 2003 (Boston).

D.Faye, E. Gil-Lafon, B. Gérard, E. Lallier and A. Grisard

“Fabrication de guides AlGaAs à orientation périodique pour conversions non-linéaires efficaces”, Journées Nationales de l’Optique Guidée JNOG 2004 (Paris).

D.Faye, E. Lallier, B. Gérard and A. Grisard

“Quasi Phase Matched GaAs for efficient mid-IR frequency conversion”, OPTRO 2005 (Paris).

D.Faye, E. Lallier, B. Gérard, A. Grisard and E. Gil-Lafon (*papier invité*)

“Quasi-phase-matched nonlinear crystals for infrared frequency conversion”, SPIE European Symposium on Security & Defence 2005 (Bruges- Belgium).

D. Faye, E. Lallier, B. Gérard and A. Grisard

“Quasi-phase matched nonlinear crystals for infrared frequency conversion”, Réunion AXE Laser 2006 (Saint-Louis).

E. Lallier, D. Faye

“Toward compact and efficient Mid-IR parametric sources”, Journées Scientifiques de l’ONERA, session OPO 2007 (Paris).

D.Faye, E. Lallier, B. Gérard, A. Grisard, C. Kieleck and A. Hirth (*Postdeadline*)

“Highly efficient mid-infrared OPO based on low-loss Orientation-Patterned GaAs samples”,  
The Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO Europe 2007 (Munich).

D. Faye, E. Lallier, B. Gérard and A. Grisard (*papier invité*)

“Thick Orientation-Patterned Gallium Arsenide (OP-GaAs) for mid-infrared laser sources”,  
International Conference of Crystal Growth ICCG 15<sup>th</sup> 2007 (Salk Lake City).

D. Faye, E. Lallier, B. Gérard and A. Grisard

“Thick low-loss Orientation-Patterned Gallium Arsenide (OP-GaAs) samples for Mid-Infrared Laser Sources”, SPIE European Symposium on Security & Defence 2007 (Florence).

S. Vasilyev, A. Nevsky, S. Schiller, A. Grisard, E. Lallier, D. Faye, D.Y. Shen, Z. Zhang, A.J. Boyland, J.K. Sahu, W.A. Clarkson and M. Ibsen

“Development of a mid-IR CW narrowband 5 - 15  $\mu\text{m}$  tunable laser source for Molecular Spectroscopy”, 20th Colloquium on High-Resolution Spectroscopy, 2007 (Dijon).

D. Faye, E. Lallier, B. Gérard and A. Grisard (*papier invité*)

“Highly efficient mid-infrared OPO based on low-loss Orientation-Patterned GaAs samples”, SPIE Photonics West 2008 (San José, US. CA).

D. Faye, E. Lallier, B. Gérard and A. Grisard (*papier invité*)

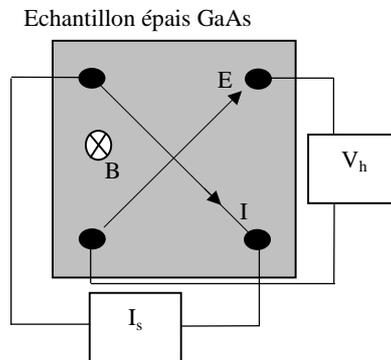
“Highly efficient mid-infrared OPO based on low-loss Orientation-Patterned GaAs samples”, SPIE Photonics Europe 2008 (Strasbourg).

D. Faye, E. Lallier, B. Gérard, A. Grisard and J. Jimenez

“Losses reduction on Orientation-Patterned GaAs samples : mechanisms and improvements”, Soumission à J. Crystal Growth.

## Annexe 1: Mesure du résiduel par effet Hall

Un courant constant  $I_s$  est injecté dans l'échantillon au travers de deux contacts (billes d'indium) non adjacents. La différence de potentiel  $V_h$  est mesurée sur les deux autres contacts restants. L'échantillon est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , perpendiculaire à sa surface.



Principe de mesure du dopage résiduel par effet Hall. La mesure est effectuée sur un échantillon provenant d'un substrat germe épais GaAs à QAP. La zone prélevée correspondant à un matériau GaAs sans retournement de coefficient non-linéaire.

En supposant constantes la distribution et la vitesse des porteurs dans la couche épitaxiée, le courant  $I$  entre les deux contacts opposés est défini par :

$$I = \int_A^B \vec{j} d\vec{S}$$

où  $j$  est le flux des électrons à travers une surface élémentaire  $dS$  entre A et B.

En pratique, les contacts concernés sont choisis tels que la direction du courant soit perpendiculaire aux directions des champs électrique et magnétique. Les quantités vectorielles peuvent être alors remplacées par des scalaires et on obtient la relation :

$$I = j * d * W$$

où  $d$  est l'épaisseur de la couche conductrice et  $W$  la distance entre les deux contacts concernés.

D'autre part, le champ Hall qui apparaît en présence du champ magnétique appliqué  $B$  a pour expression :

$$E_h = \frac{1}{nq} jB = \frac{V_h}{W}$$

où  $q$  est la charge de l'électron,  $n$  la densité de porteurs volumique et  $V_h$  la tension de Hall.

La densité de porteurs volumique est finalement donné par la relation :

$$n = \frac{I * B}{q * d * V_h}$$

# Table des figures

## Introduction générale

|  |   |
|--|---|
| Figure 0-1 : Exemple d'une courbe de transmission de l'atmosphère dans l'infrarouge [1 $\mu\text{m}$ - 14 $\mu\text{m}$ ]..... | 7 |
| Figure 0-2 : Principe très « conceptualisé » de contre-mesures aéroportées.....  | 7 |

## Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| Figure I-1 : Description des processus de conversion de fréquences du second ordre. ....  | 15 |
| Figure I-2 : Définition de la fonction $\text{sinc}^2(x)$ .....   | 19 |
| Figure I-3 : Présentation de plusieurs configurations de résonance dans des cavités linéaires d'Oscillateurs Paramétriques Optiques, $\omega_p$ , $\omega_s$ , $\omega_c$ correspondant respectivement aux fréquences des ondes pompe, signal et complémentaire. ....   | 21 |
| Figure I-4 : Evolution de la puissance harmonique en fonction de la longueur d'interaction pour différentes conditions d'accord de phase. ....  | 23 |
| Figure I-5 : Cristal périodiquement retourné ( $m=1$ ) de pas $\Lambda=2*L_C$ . Le rapport cyclique est de 1/2.....   | 25 |
| Figure I-6: Spectre de transmission du GaAs <sup>[37]</sup> .....   | 29 |
| Figure I-7 : Structure cristalline du GaAs. Les atomes d'arsenic forment un réseau cubique à faces centrées, le réseau gallium est identique à celui de l'arsenic avec une translation d'un vecteur ( $1/4, 1/4, 1/4$ ). ....   | 30 |
| Figure I-8 : Variation de l'indice de réfraction du GaAs dans la gamme de longueurs d'onde [1,5 $\mu\text{m}$ – 12 $\mu\text{m}$ ] pour différentes valeurs de température T. ....  | 31 |
| Figure I-9 : Représentation de l'état de polarisation des ondes pompe (noire), signal (verte) et complémentaire (rouge) pour obtenir le coefficient non-linéaire du GaAs le plus élevé. Les trois ondes sont alors polarisées selon l'axe cristallographique [111].   | 34 |
| Figure I-10 : Détermination des périodes de modulation ( $2*L_C$ ) du coefficient non-linéaire du matériau GaAs vérifiant la condition de quasi-accord de phase pour la génération paramétrique de longueurs d'ondes signal et complémentaire dans l'infrarouge dans le cas de pompage à 1,064 $\mu\text{m}$ , 1,55 $\mu\text{m}$ et 2,1 $\mu\text{m}$ . .... | 36 |
| Figure I-11 : Coefficient d'absorption à deux photons du GaAs pour différentes valeurs de longueurs d'onde. ....  | 37 |
| Figure I-12 : Première démonstration de quasi-accord de phase par inversion de polarisation dans l'Arséniure de Gallium pour la génération de seconde harmonique d'un laser CO <sub>2</sub> . ....  | 39 |
| Figure I-13: a) Schéma de principe de l'inversion de coefficient non-linéaire de lames de GaAs par collage moléculaire. b) Fabrication d'une structure monolithique à orientation alternée par généralisation de la technique à 100 lames. ....   | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Figure I-14 : Schéma de principe de la fabrication de GaAs à QAP développé dans ce travail de thèse. (a) Un substrat pré-orienté défini par technique lithographie et gravure sert de germe à une croissance épitaxiale. (b) La structure GaAs à QAP obtenue est suffisamment épaisse pour pouvoir être optiquement pompée dans le volume.<br>.....   | 41 |
| Figure I-15: Type de cavité stable utilisée pour la réalisation d'OPO-GaAs.....   | 42 |
| Figure I-16 : Rayon du mode de la cavité définie sur la Figure I-15 pour $\lambda_s = 3,82 \mu\text{m}$ et $L=20$ mm en fonction de la distance $D$ et pour différents rayons de courbure $R_{\text{courb.}}$ des miroirs. ....   | 43 |
| Figure I-17 : Représentation de la zone de Rayleigh où le faisceau de profil gaussien est faiblement divergent et peut alors être considéré comme une onde plane. ....  | 44 |
| Figure I-18 : Détermination des fluences de seuil d'oscillation d'un SROPO dans une structure GaAs à QAP de 20 mm de long en fonction des pertes optiques du matériau et des durées d'impulsions de l'onde pompe.....   | 46 |
| Figure I-19 : (a) Détermination des fluences de seuil d'oscillation d'un SROPO avec recyclage de pompe ( $R_p=1$ ) dans une structure GaAs à QAP de 20 mm de long en fonction des pertes optiques du matériau et des durées d'impulsions de l'onde pompe. (b) Détermination des fluences de seuil d'oscillation d'un SROPO sans recyclage de pompe ( $R_p=0$ ) dans une structure GaAs à QAP de 30 mm de long. .... | 46 |
| Figure I-20 : Evaluation de l'influence des réflectivités des miroirs de sortie de la cavité OPO et des pertes optiques des structures GaAs sur les seuils d'oscillation et les rendements des OPO-GaAs.....  | 48 |
| Figure I-21 : Evaluation de l'influence des longueurs des structures GaAs à QAP et des durées d'impulsion de l'onde pompe sur les seuils d'oscillation et les rendements des OPO-GaAs.....  | 49 |

## Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| Figure II-1: Vue en coupe d'un substrat germe GaAs à quasi-accord de phase de diamètre deux pouces. Les périodes de modulation du signe du coefficient non-linéaire $\chi^{(2)}$ sont définies par des procédés classiques de photolithographie..... | 56 |
| Figure II-2 : Principe d'échange d'atomes entre les deux sous-réseaux III (Ga) et V (As) sur une maille de GaAs. Ceci réalise un changement de signe du coefficient non-linéaire du matériau. ....   | 56 |
| Figure II-3 : Représentation cristallographique de l'inversion périodique du signe du coefficient non-linéaire.....  | 57 |
| Figure II-4 : Stratégie d'inversion du coefficient non linéaire par rotation de $90^\circ$ de la maille GaAs autour de l'axe [001]. ....   | 58 |
| Figure II-5 : Stratégie d'inversion du coefficient non linéaire par rotation de $180^\circ$ de la maille GaAs autour de l'axe [110]. ....  | 58 |
| Figure II-6 : Principe d'inversion « épitaxiale » du coefficient non linéaire du GaAs. L'épitaxie d'une couche de GaAs sur une couche « tampon » de germanium (Ge)   |    |

|   |    |
|---|----|
| permet, dans certaines conditions, d'inverser l'orientation du GaAs par rapport à celle du substrat de base. ....   | 59 |
| Figure II-7 : Vue en coupe d'un substrat GaAs à orientation cristallographique inversée par la technique dite « épitaxiale ». ....  | 59 |
| Figure II-8 : Processus d'annihilation des domaines d'antiphase dans une couche GaAs épitaxiée sur le matériau non-polaire germanium. La croissance par MBE est réalisée dans des conditions de température et d'orientations cristallographiques bien spécifiques [70][71]. ....   | 59 |
| Figure II-9 : (a) Orientations cristallographiques, en vue de dessus, d'un substrat commercial GaAs de norme EJ. (b) Vue en coupe du même substrat. (c) Composition finale d'un substrat GaAs épitaxié par MOVPE. ....  | 60 |
| Figure II-10 : Inversion cristallographique par adhésion moléculaire ; la rotation de 180° du deuxième substrat est réalisée autour de l'axe normal à son grand méplat. ....  | 60 |
| Figure II-11 : Substrat à coefficient non-linéaire $\chi(2)$ inversé ; la couche GaAs de 100 nm est révélée après différentes phases d'amincissements mécanique et chimiques. ....  | 61 |
| Figure II-12 : Schéma des différentes étapes technologiques mises en œuvre pour la fabrication de substrats germes GaAs à QAP de diamètre deux pouces. ....   | 64 |
| Figure II-13 : Principe de report d'une fine couche GaAs (150 nm) d'orientation inversée par adhésion moléculaire. La couche d'arrêt épitaxiée est intercalée entre un substrat vierge GaAs et une couche GaAs de quelques centaines de nanomètres. L'ensemble est nommé « contre-substrat ». ....  | 65 |
| Figure II-14: Largeur de bande interdite des principaux semi-conducteurs III-V et des composés IV en fonction de leur paramètre de maille. ....   | 65 |
| Figure II-15 : Schéma de principe du four de collage utilisé dans notre étude pour la réalisation d'adhésions moléculaires de substrats GaAs de diamètre deux pouces. ....  | 66 |
| Figure II-16 : Description du dispositif d'assemblage des deux substrats GaAs (gauche) et photo correspondante (droite). Les deux barreaux de quartz ne figurent pas sur la photo. ....   | 67 |
| Figure II-17 : Description de la stabilisation de deux surfaces de GaAs pendant la phase de collage à 650 °C. On considère qu'il existe une compensation dynamique entre la désorption et l'adsorption des atomes d'arsenic entre les deux surfaces. ....   | 68 |
| Figure II-18: (a) Image en transmission proche infrarouge d'un collage par adhésion moléculaire de substrats GaAs. L'homogénéité du collage est vérifiée sur la totalité des surfaces de diamètre deux pouces. Aucun défaut macroscopique n'apparaît sur l'image. (b) Schéma du système d'imagerie en transmission proche infrarouge. Les filtres coupent les longueurs d'onde inférieures à 0,85 $\mu\text{m}$ , tandis que la caméra CCD ne détecte plus les longueurs d'onde supérieures à 1,1 $\mu\text{m}$ . . | 69 |
| Figure II-19 : Clichés MET d'une coupe de l'échantillon présenté sur la Figure II-18. L'adhésion des substrats est de type moléculaire GaAs/GaAs. Il apparaît des nano-cavités centrées sur l'interface de collage. ....  | 70 |
| Figure II-20: Images en transmission infrarouge d'adhésions moléculaires réalisées à partir (a) de contre- substrats présentant initialement des défauts d'épitaxie, (b) de cales en graphite déformées par une vingtaine de montées en pression. ....  | 70 |

|   |    |
|---|----|
| Figure II-21: Description des différentes étapes d'amincissement utiles à la révélation de la couche GaAs (00-1).....   | 72 |
| Figure II-22 : (a) Image (vue de dessus) de l'état de surface GaAs (00-1) obtenu après différentes phases d'amincissement. Une zone caractéristique de la surface est analysée au microscope optique (encadré blanc). (b) On observe sur la surface une quantité non négligeable de défauts (points noirs). (c) La plupart de ces défauts correspondent à des gravures.....   | 73 |
| Figure II-23 : Hypothèse d'apparition de défauts de gravure dans la couche GaAs (00-1) reportée.....  | 74 |
| Figure II-24 : Composition d'un contre-substrat à deux couches d'arrêt. ....  | 74 |
| Figure II-25: Influence de la structure d'un contre-substrat à deux couches d'arrêt; (a) la solution chimique grave de façon privilégiée le défaut cristallin ; (b) le temps d'amincissement du substrat n'est plus suffisant pour que la solution de gravure puisse percer complètement la deuxième couche d'arrêt GaInP. La couche GaAs (00-1) ne peut pas être atteinte. ....  | 74 |
| Figure II-26 : (a) Image (vue de dessus) de l'état de surface de la couche GaAs (00-1) obtenue après différentes phases d'amincissement du contre-substrat à deux couches d'arrêts. La surface encadrée (encadré blanc) est analysée par grossissements optiques. (b) et (c) : La couche présente une quantité de défauts très inférieure à celle obtenue sur la Figure II-22.....  | 76 |
| Figure II-27: Schéma en vue de dessus d'un substrat germe. La direction de propagation des réseaux est perpendiculaire au grand méplat [-1-10]. ....  | 77 |
| Figure II-28 : Vue en coupe AA du substrat germe précédent.....   | 77 |
| Figure II-29: Vue en coupe d'un substrat à orientations cristallographiques inversées après l'étape de gravure de réseaux orientés parallèlement à la direction [-110].....   | 78 |
| Figure II-30 : Profils obtenus après la gravure de réseaux GaAs de direction parallèle à [-110] et [-1-10] par des solutions humides minimisant les effets d'isotropie. Les gravures révèlent typiquement des plans inclinés de type (111) .....  | 79 |
| Figure II-31: Images (microscope à balayage électronique) (a) après gravure par ICP de réseaux GaAs de 1 µm de largeur (1 µm). La direction des réseaux est parallèle à [-110]. La hauteur de la marche entre les orientations GaAs (001) et (00-1) est de 150 nm. Les particules (noires) à la surface de l'échantillon sont des polluants organiques qui seront éliminés lors de la phase de nettoyage du substrat avant l'étape d'épaissement. (b) Grossissement du profil de réseau obtenu. Le flanc de gravure est parfaitement vertical ; les surfaces gravées possèdent une très faible rugosité. .... | 80 |
| Figure II-32 : Photos (vue de dessus) de substrat germes GaAs à QAP « multi-périodes » de diamètre deux pouces. Comme le montrent les deux exemples, les dimensions des blocs et des réseaux les constituant sont uniquement déterminés par le masque de photolithographie. Les différentes étapes technologiques développées dans ce chapitre sont suffisamment « universelles » pour définir n'importe quelle gamme micrométrique de période de retournement. ....  | 81 |

## Chapitre III

- Figure III-1: Principe de croissance épaisse de substrat germe QAP-GaAs. Le rapport cyclique et l'inversion périodique des bandes de GaAs d'orientations cristallographiques alternées doivent être conservés sur une épaisseur typique de 500  $\mu\text{m}$ . ..... 84
- Figure III-2 : Schéma de principe d'un système horizontal pour l'épitaxie de GaAs en phase liquide. Dans le cas présenté, le bain se déplace sur l'échantillon. .... 86
- Figure III-3: Schéma de principe de la CSVT. La source de GaAs à température élevée réagit avec la vapeur d'eau et vient se recomposer sur le substrat. .... 87
- Figure III-4: Vue en coupe d'un échantillon QAP-GaAs épaissi par la technique de croissance CSVT. Le support du germe a été entièrement aminci (bas de l'image). Les lignes noires sont les domaines d'antiphase. Leur terminaison en pointe correspond à la perte de l'une des orientations cristallographiques ; le matériau épitaxié au-delà n'est alors plus périodiquement retourné. .... 87
- Figure III-5: Schéma de principe d'un réacteur HVPE. Le substrat à épitaxier est inséré dans la zone de dépôt par un sas d'introduction, isolé par une vanne à tiroir pneumatique. .... 89
- Figure III-6 : Description microscopique des différents processus mis en jeu lors de la croissance de GaAs par HVPE. .... 91
- Figure III-7 : Représentation schématique du mécanisme de dé-chloruration par  $\text{H}_2$  des molécules  $\text{AsGaCl}$  adsorbées sur une surface GaAs (001) ; (a) sites vacants, (b) sites As, (c) ad-espèces  $\text{AsGaCl}$ , (d) sites Ga. .... 92
- Figure III-8 : Représentation schématique du mécanisme de croissance GaAs par désorption de  $\text{GaCl}_3$  (d). .... 93
- Figure III-9 : Vue en coupe de l'état de surface d'un échantillon GaAs à QAP (10 x 10 mm) épaissi par la technique de croissance HVPE. Les réseaux périodiquement retournés sont parallèles à la direction [-110]. Les morphologies des bandes orientées [001]/[00-1] diffèrent l'une de l'autre et présentent des formes « parallélépipédique » et « pyramidale » ..... 94
- Figure III-10 : Schéma d'une croissance de GaAs sur un substrat partiellement masqué par un diélectrique de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$  : (a) en condition de non équilibre thermodynamique (type MOVPE), (b) en condition de proche équilibre thermodynamique (croissance par HVPE). .... 96
- Figure III-11: Structures atomiques de bandes de GaAs (001) parallèles aux directions (a) [-1-10] (orientation A) et (b) [-110] (orientation B). .... 97
- Figure III-12 : (a) Vue de dessus d'un substrat germe ; les mesas sont parallèles à la direction [-110]. (b) Vue en coupe transverse du substrat-germe et détermination des structures atomiques des bandes (001) et (00-1). A l'image de la 1<sup>ère</sup> configuration, la structure atomique des réseaux (00-1) est identique à celle d'un réseau GaAs (001) parallèle à la direction [-1-10]. .... 97
- Figure III-13: Vue de dessus d'un substrat dit « sélectif ». Le positionnement du masque permet de définir des réseaux GaAs parallèles aux directions [-1-10] (orientation A) et [-110] (orientation B). .... 98

|  |     |
|--|-----|
| Figure III-14: Représentation atomique de plans apparaissant sur les coupes transverses d'une structure GaAs parallèles à (a) [-1-10] ou (b) [-110]. .....   | 99  |
| Figure III-15: Exemples de constructions de Wulff dynamiques effectuées sur les différentes orientations des mésas GaAs des substrats sélectifs. Les flèches représentent les vecteurs vitesse correspondant aux plans tracés en pointillés. On rappelle que les hiérarchies de ces vitesses sont choisies arbitrairement. Les traits pleins, de couleur rouge, correspondent aux faces cristallographiques limitant le cristal. La forme de ce dernier est obtenue à partir de l'aire minimum définie par les vecteurs vitesse. Les plans de plus forte vitesse de croissance, définis dans nos cas par les plans gallium {111}A, n'ont aucune influence sur les morphologies. Ce sont à l'inverse les plans de plus faible vitesse qui limitent la morphologie finale des mésas. Prenons en effet l'exemple des plans arsenic {111}B de la figure (b) : ces derniers annihilent l'extension des plans verticaux (110). La morphologie du méso est de ce fait contrainte à une forme purement « pyramidale ». Le cas est similaire sur la figure (d). Pour les mésas parallèles à [-110] (d), les plans arsenic {111}B se développent à la base d'une morphologie « poutre ». ..... | 100 |
| Figure III-16: Tableau récapitulatif regroupant les clichés microscopes des morphologies de mésas GaAs orientés [-1-10] et [-110] pour différentes valeurs du rapport V/III (la température et le coefficient de sursaturation sont fixés). .....  | 101 |
| Figure III-17: Evolution des vitesses de croissance des plans (001), {110} et {111}B en fonction du rapport des pressions partielles des éléments III et V (la température de croissance est fixée à 760 °C). .....  | 102 |
| Figure III-18: Tableau récapitulatif regroupant les morphologies de mésas GaAs orientés [-1-10] et [-110] pour différentes valeurs de température (le rapport V/III étant fixé à 2,8). .....   | 104 |
| Figure III-19: Evolution des vitesses de croissance des plans (001), {110} et {111}B en fonction du coefficient de sursaturation $\gamma$ (pour un rapport V/III fixé à 2,8). .....  | 106 |
| Figure III-20: Représentation du conflit morphologique inhérent à l'épaississement d'un substrat germe. Le montage est réalisé à partir des clichés des morphologies obtenues dans l'étude du paragraphe III.1.3.3. Les morphologies « parallélépipédique » et « pyramidale » correspondent respectivement aux orientations des réseaux (001) et (00-1) des substrats germes. .....  | 108 |
| Figure III-21 : Principe de modélisation de la croissance épaisse de substrat germe par HVPE. Les vecteurs $v(xyz)$ représentent les extensions des plans (xyz) ; la norme des vecteurs est égale à la vitesse du plan correspondant. L'indice associé au vecteur renseigne de l'origine de ce dernier : le vecteur $v(110)(001)$ définit par exemple l'extension du plan (110) provenant du réseau orienté (001). .....   | 110 |
| Figure III-22 : Modélisation de début d'épaississement d'un substrat germe dans des conditions de croissance où la vitesse des plans horizontaux (001) et (00-1) est 1,74 fois supérieure à la somme des vitesses respectives des plans arsenic des réseaux [00-1] et des plans latéraux des réseaux [001]. Les domaines d'antiphase (traits rouges) se propagent verticalement jusqu'à l'apparition de plans arsenic (point B). L'épaississement présente à chaque instant de croissance un « trou de matière » entre les réseaux. .....  | 110 |

- Figure III-23 : Modélisation de l'épaississement d'un substrat germe pour des conditions de croissance vérifiant le cas  $v(001) > \frac{1}{\sin(35^\circ)} \times [v(111)_B + v(110)_{(001)}]$ . Le maintien de l'orientation (00-1) n'est garanti que pour un nombre limité d'itérations  $t$ . L'orientation disparaît à l'instant  $7t$ . La propagation des parois de domaines d'antiphase (traits pleins rouges) montre également que le rapport cyclique initial du substrat germe ne peut pas être conservé. .... 111
- Figure III-24 : Modélisation de début d'épaississement d'un substrat germe pour des hiérarchies de vitesses de croissance vérifiant la condition  $v(111)_B \geq \sin 35^\circ * v(001)$ . Les extensions des plans (-1-1-1) et (11-1) sont suffisamment grandes pour bloquer toute extension latérale des réseaux (001) sur (00-1). Le phénomène de compensation mutuelle des plans (110) et (-1-10), observé sur les précédents scénarii, est dans ce cas vérifié sur l'intégralité du temps de croissance  $t$ . Les parois de domaines d'antiphase (traits rouges) se propagent alors verticalement. .... 113
- Figure III-25 : Modélisation de la croissance épaisse d'un substrat germe pour des conditions vérifiant la hiérarchie  $v(111)_B \geq \sin 35^\circ * v(001)$ . Le maintien des orientations (001) et (00-1), ainsi que du rapport cyclique (largeur des réseaux), est garanti sur l'intégralité de l'épaississement. .... 114
- Figure III-26: Images (microscope optique) de tranches d'échantillons révélées chimiquement après la croissance épaisse par HVPE d'un substrat germe GaAs à QAP. Les conditions de croissance sont les suivantes : température: 730 °C ; durée de croissance : 20 h ;  $\gamma=9,8$  ;  $V/III=2,8$ . .... 115
- Figure III-27: Clichés des morphologies de mésas GaAs équivalents aux orientations (00-1) (photo de gauche) et (001) (photo de droite) des substrats germes, et obtenus après la croissance HVPE d'une heure sur un substrat sélectif. Les paramètres de croissance sont les suivants :  $T=760$  °C,  $V/III=1,3$  et  $\gamma= 3$ . La dissymétrie des plans (-111) est liée à la désorientation de 4° du substrat sélectif selon la direction [110]. .... 119
- Figure III-28 : Identification des différents plans apparaissant dans un cristal GaAs et détermination de leur angle de déviation rapporté au plan de référence (001). .. 119
- Figure III-29 : Variation des vitesses de croissance des plans cristallins de GaAs pour différentes valeurs du coefficient de sursaturation. Les mesures des vitesses sont réalisées sur un cristal GaAs hémisphérique <sup>[115]</sup>. .... 120
- Figure III-30 : Modélisation d'une croissance épaisse d'un substrat germe pour les conditions de croissance  $T=760^\circ\text{C}$ ,  $V/III=1,3$ ,  $\gamma=3$ . Le développement simultané des plans arsenic de type (11-1) et des plans (113) restreint l'extension latérale des plans (110) (Figure III-23). La largeur des réseaux orientés (00-1) est toutefois, diminuée d'une nouvelle valeur  $d$  à chaque étape. La propagation non verticale des parois de domaines d'antiphase (traits rouges) conduit à la perte de l'orientation (00-1). .... 121
- Figure III-31: Images (microscope optique) d'une tranche d'échantillon révélée et provenant de l'épaississement d'un substrat germe. Les marqueurs de croissance caractérisent les différents plans cristallins des réseaux orientés (001) et (00-1). .... 123

- Figure III-32 : Interprétation de l'apparition des plans (-112) et (1-12) sur les réseaux orientés [00-1]. Les domaines d'antiphase (points rouge) favorisent, dès le début de croissance, la migration d'ad-molécules (flèches rouges) entre les plans de type (113) et (111)B. L'inclinaison des plans arsenic est par conséquent modifiée par la disparité de vitesses de croissance existant entre le sommet et la base du plan. Le cristal se stabilise finalement sur les plans (-112) et (1-12). ..... 124
- Figure III-33 : Simulation d'épaississement d'un substrat germe à partir des plans (-112) et (113). Les paramètres de croissance conduisent à des vitesses de plans vérifiant la condition  $\frac{v(113)}{\sin(65^\circ)} = \frac{v(-112)}{\sin(55^\circ)}$ . Aucune des deux orientations (001) ou (00-1) ne peut s'étendre sur l'autre. Les parois de domaines d'antiphase (traits rouges) se propagent alors verticalement ; les orientations cristallographiques du substrat germe sont maintenues sur des épaisseurs théoriquement illimitées. .... 125
- Figure III-34 : (a) Vue de dessus d'un substrat-germe de diamètre deux pouces, défini par des réseaux de largeur 31,9  $\mu\text{m}$ . Ces derniers sont regroupés dans des « blocs » de différentes longueurs. Les points blancs présents à la surface du substrat-germe sont des défauts de sous-gravure dans la couche reportée (00-1) (chapitre II). (b) Vue de dessus du même substrat-germe après 20 heures de croissance HVPE. Les « blocs » de réseaux se distinguent du reste du substrat par une légère rugosité de surface. .... 127
- Figure III-35: Vue en tranche sur 50 mm de long de la coupe AA (Figure III-34). L'épaisseur de conservation est de 440  $\mu\text{m}$  et est homogène sur l'intégralité de l'échantillon. Les zones de « pertes d'orientation » (cercles pointillés) sont à orientation unique (001) et représentent 3 % de la longueur totale. .... 128
- Figure III-36 : Grossissement des zone 1 (a) et 2 (b) de la Figure III-34 (b). Les zones de perte d'orientation se restreignent à quelques périodes de retournement. .... 129
- Figure III-37 : Vue en tranche sur 10,5 mm de long de la coupe BB. L'épaisseur de conservation est de 485  $\mu\text{m}$ , homogène sur tout l'échantillon. Le phénomène de pertes d'orientations est à l'identique de celui présent sur la Figure III-35. Les zones à orientation unique (001) représentent 1 % de la longueur totale de l'échantillon. .... 129
- Figure III-38: Vue en tranche sur 10,5 mm de long de la coupe CC. L'épaisseur de conservation est de 400  $\mu\text{m}$ , homogène sur tout l'échantillon. Les zones de pertes d'orientations représentent 3 % de la longueur totale de l'échantillon. .... 130
- Figure III-39 : Images (microscope optique) d'une tranche d'échantillon révélée chimiquement et provenant d'un substrat germe épaissi par HVPE. Les conditions de croissance sont les mêmes que celles utilisées précédemment. La durée de croissance est de 30 minutes. Les largeurs des réseaux du substrat germe sont de 1,3  $\mu\text{m}$ . Les deux marques horizontales traversant la couche HVPE sont des traits de clivage. .... 131

## Chapitre IV

- Figure IV-1 : Principe du dispositif expérimental. L'ensemble polariseur + lame demi-onde traités anti-reflets à la longueur d'onde d'étude permet d'ajuster la puissance disponible à l'entrée de l'échantillon pour une puissance nominale du laser. Le faisceau sonde la couche HVPE épitaxiée selon l'axe z par translation verticale du porte-échantillon..... 136
- Figure IV-2 : Vue de dessus d'une structure épaisse GaAs à QAP, de longueur L. A l'inverse de la zone B, les zones A correspondent à un matériau GaAs épaissi mais sans retournement de coefficient non-linéaire. L'échantillon est incliné d'un angle  $\theta_i$  par rapport à la direction de propagation du faisceau sonde afin d'éviter les réflexions internes multiples. La valeur maximale de l'angle est toutefois limitée par la largeur l de la zone B..... 137
- Figure IV-3 : Banc optique de caractérisation du seuil de dommage de structures GaAs à QAP. Le détecteur thermique placé à la sortie de l'échantillon permet de mesurer la transmission dans le matériau. Une partie de la réflexion diffuse du laser He:Ne sur la face d'entrée de la structure est collectée et imagée sur une caméra (image (a)). L'intensité de la réflexion est d'autant plus importante que la face d'entrée de la structure est endommagée (image (b)). ..... 141
- Figure IV-4: Détermination des seuils de dommage de différents échantillons exprimés en densité d'énergie (J.cm<sup>-2</sup>) et densité de puissance (MW.cm<sup>-2</sup>) pour les durées d'impulsion du laser de pompe 35 ns, 65 ns et 85 ns. Les densités sont déterminées à partir d'une surface de faisceau de pompe  $S = \frac{\pi}{2} w_0^2$  ( $w_0$  : rayon à (1/e<sup>2</sup>)). Les mesures sont réitérées trois fois sur chaque structure. La légende (n) signifie que l'endommagement de la structure s'est produit n fois à une même valeur de densité d'énergie/ de puissance. .... 144
- Figure IV-5 : Vue en coupe (microscope optique) de l'endommagement d'une face d'entrée d'une structure GaAs à QAP sans traitement anti-reflet. .... 145
- Figure IV-6: Schéma de principe d'un microscope à IR..... 146
- Figure IV-7 : Images infrarouges du volume de la structure GaAs à QAP après endommagement. .... 146
- Figure IV-8 : Description du montage utilisé pour la génération de différence de fréquences dans une structure épaisse GaAs à QAP. Le miroir dichroïque n°1 permet de superposer les faisceaux pompe et signal avant leur entrée dans la structure. Le miroir dichroïque n°2 est hautement réfléchissant à la longueur d'onde pompe et transmet les longueurs d'onde signal et complémentaire. Un filtre (LP 7000 SPECTROGON) est placé à la sortie de ce miroir pour absorber l'onde signal : la puissance de l'onde complémentaire  $\lambda_c$  est mesurée par un détecteur pyroélectrique. Les polarisations des faisceaux pompe et signal sont parallèles à la direction [001] du cristal. .... 147
- Figure IV-9 : Vue en coupe d'une structure GaAs à QAP révélée de mêmes caractéristiques que la structure analysée par l'expérience de différence de fréquences..... 148
- Figure IV-10: Evolution de la puissance de l'onde complémentaire obtenue par différence de fréquences dans une structure épaisse GaAs à QAP en fonction de la puissance de l'onde pompe. .... 149

|   |     |
|---|-----|
| Figure IV-11 : Evaluation du rendement théorique du processus de différence de fréquence pour différentes valeurs du coefficient non-linéaire effectif de la structure GaAs (traits pleins). Les résultats expérimentaux sont rappelés à titre comparatif (points noirs).....   | 150 |
| Figure IV-12 : Puissance de l'onde convertie à différents endroits de la structure. Les mesures sont effectuées à puissances pompe et signal constantes. ....   | 151 |
| Figure IV-13 : Mesure de l'acceptance spectrale de l'onde convertie par DFG. Les points correspondent aux mesures expérimentales. La courbe en trait plein bleu correspond à l'acceptance spectrale théorique. ....   | 152 |
| Figure IV-14 : Description du laser Tm,Ho:YAG émettant à 2,09 $\mu\text{m}$ et utilisé comme laser de pompe pour l'OPO-GaAs. ....   | 154 |
| Figure IV-15 : Caractéristiques du laser de pompe Ho:YAG en terme de puissance de sortie à différentes cadences de répétition. ....   | 156 |
| Figure IV-16 : Caractéristiques du laser de pompe Ho:YAG en terme de durée d'impulsion pour différentes cadences de répétition. ....  | 156 |
| Figure IV-17 : Caractéristique du laser de pompe Ho:YAG en terme de largeur spectrale d'émission. ....  | 157 |
| Figure IV-18 : Caractéristiques du laser de pompe Ho:YAG en termes de qualité de faisceau après une lentille de 200 mm placé à la sortie de M2. ....  | 157 |
| Figure IV-19 : Description du montage utilisé pour l'OPO-GaAs. La structure épaisse GaAs à QAP est insérée dans une cavité formée par des miroirs (M4-M5). Les caractéristiques de ces miroirs sont décrites au paragraphe suivant (cf. IV.4.2). 158  |     |
| Figure IV-20 : (a) Vue de dessus de la structure épaisse GaAs à QAP de 22 mm de long intégrée dans la cavité OPO. Les pertes optiques sont celles décrites dans le Tableau IV-1 ( $\alpha \approx 0,025 \text{ cm}^{-1}$ à 2,09 $\mu\text{m}$ ). Les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon sont traitées anti-reflets (2 % de réflectivité aux longueurs d'onde pompe, signal et complémentaire) (b) Vue en coupe de la structure révélée chimiquement. La période de retournement ( $2*LC$ ) est de 63,8 $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche HVPE est d'environ 450 $\mu\text{m}$ . .... | 159 |
| Figure IV-21 : Puissance de sortie de l'OPO-GaAs pompé par un laser Ho:YAG (2,09 $\mu\text{m}$ - 20 kHz - 40 ns), obtenue pour deux configurations de cavité. ....  | 160 |
| Figure IV-22 : Profil spatial des faisceaux signal et complémentaire obtenus pour la configuration en recyclage de pompe (configuration n°2) à 3 W de puissance Ho:YAG. ....  | 162 |

## RESUME

Le développement de sources laser puissantes et agiles dans les gammes spectrales infrarouges faiblement absorbées par l'atmosphère [3  $\mu\text{m}$ - 5  $\mu\text{m}$ ] et [8  $\mu\text{m}$ -12  $\mu\text{m}$ ] présente un intérêt majeur pour les applications militaires liées au domaine des contre-mesures optiques.

Une solution prometteuse, étudiée depuis plusieurs années au sein de Thales Research & Technology, est de développer des sources OPO (Oscillateurs Paramétriques Optiques) basées sur les phénomènes de conversion de fréquence dans des cristaux non-linéaires. Les matériaux semi-conducteurs comme le GaAs sont d'excellents candidats pour ce type d'application mais leur groupe ponctuel de symétrie cubique les rend isotropes, et donc impropres au traditionnel accord de phase biréfringent. Les processus de conversion ne peuvent alors être optimisés qu'en inversant périodiquement le signe du coefficient non-linéaire : c'est la technique de Quasi-Accord de Phase (QAP). La mise en oeuvre de cette technique a longtemps constitué un frein au développement du GaAs comme matériau non-linéaire.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont donc permis de lever les différents verrous technologiques existants. Nous avons développé un procédé de fabrication stable et reproductible de structures GaAs à QAP présentant les propriétés compatibles avec la réalisation d'OPO infrarouges. La solution adoptée se base sur deux grandes étapes technologiques : la première consiste à fabriquer un substrat GaAs à orientation périodique. Ce substrat constitue ensuite un germe pour une deuxième étape de croissance de GaAs par HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy). Cette technique, caractérisée par une grande vitesse de dépôt, permet de réaliser des structures de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, adaptées au pompage optique de forte puissance, en conservant la modulation initiale du coefficient non-linéaire. La qualité optique des structures GaAs à QAP fabriquées a alors permis de réaliser un OPO présentant les meilleurs rendements et puissance rapportés à ce jour avec de telles structures.

## ABSTRACT

The development of powerful laser sources in the infrared spectral ranges weakly absorbed by the atmosphere [3  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ] and [8  $\mu\text{m}$ -12  $\mu\text{m}$ ] presents a major interest for several defense optronics applications.

A promising solution, studied for several years within Thales Research and Technology, is to develop OPO sources (Optical Parametric Oscillator) based on frequency conversion in non-linear crystals. Semiconductor as GaAs are excellent candidates for this type of application. However, the crystallographic properties of GaAs (cubic point group symmetry) hamper traditional birefringent phasematching (BPM). The processes of conversion can be optimized then only by periodically inverting the sign of the non-linear coefficient: it is the Quasi-Phasematching technique (QAP).

We developed a stable and reproducible manufacturing process of QAP-GaAs structures, compatible with the realization of infrared OPO. The adopted solution bases itself on two technological stages: the first one consists in making an Orientation-Patterned GaAs substrate (OP-GaAs) with periodic modulation of the non-linear coefficient. This substrate constitutes then a germ for the GaAs growth step by HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy). This technique, characterized by a high growth rate, allows to realize 500  $\mu\text{m}$  thick OP-GaAs structures by preserving the initial modulation of the non-linear coefficient. The optical quality of the structures permits to realize an OPO presenting the highest conversion efficiency and output power achieved to date from OP-GaAs.