

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris XIII

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement par

Jeanne SOLARD

Conception et réalisation de cavités à cristaux photoniques à base d'ITO pour des applications dans le domaine de la photonique organique

soutenue le 12 janvier 2021 devant le jury composé de :

Frédérique DE FORNEL	Université de Bourgogne	Rapporteur
Christian SEASSAL	Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
Joël CHARRIER	Université de Rennes 1	Examineur
Samir FARHAT	Université Sorbonne Paris Nord	Examineur
Mahmoud CHAKAROUN	Université Sorbonne Paris Nord	Encadrant
Azzedine BOUDRIOUA	Université Sorbonne Paris Nord	Directeur de thèse

Ecole doctorale Galilée
Laboratoire de Physique des Lasers (LPL)
UMR CNRS 7538, F-93430 Villetaneuse, France

J'fais des trous des p'tits trous encore des p'tits
Des p'tits trous des p'tits trous toujours des p'tits trous
Des petits trous des petits trous des petits trous des petits trous.

Le poinçonneur des Lilas, Serge Gainsbourg

À ma mère

Pour mes filles, Louise et Sarah

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique des Lasers (UMR7538) dans l'équipe PON (Photonique Optique et Nanostructure). Je remercie la directrice Madame Anne Amy-Klein pour son accueil au sein du laboratoire et son soutien.

J'exprime ma reconnaissance aux personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse : Madame Frédérique de Fornel, Directrice de Recherche à l'Université de Bourgogne, Monsieur Christian Seassal, Directeur de Recherche à l'Ecole Centrale de Lyon, Monsieur Joël Charrier, Maître de conférences à l'Université de Rennes 1 et Monsieur Samir Farhat, Maître de conférences à l'Université Sorbonne Paris Nord.

J'exprime ma gratitude envers mon directeur de thèse Azzedine Boudrioua, Professeur à l'Université Sorbonne Paris Nord, de m'avoir accueillie au sein de l'équipe PON, merci d'avoir été présent et de m'avoir soutenue quand il le fallait. Je remercie chaleureusement Mahmoud Chakaroun pour son encadrement sur toute la partie matériaux organiques, ses conseils avisés et son aide sur les manip optiques. Merci aux membres de l'équipe PON : Alexis Fischer, sans qui la salle blanche n'existerait pas, et Min Lee pour son amitié et ses conseils précieux.

Je remercie également Isabelle Maurin-Karr d'avoir accepté être ma tutrice pour le suivi de ma thèse, et Alexis Garcia Sanchez du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) pour les mesures AFM. Merci à Amani Ouirimi et Nixson Loganathan d'avoir pris le relais, mine de rien en salle blanche et à Dejan Kocic pour son efficacité pour faire tourner ce formidable outil qu'est la salle blanche.

Un grand merci à Nicolas Greneche pour les quatre-vingts cœurs mis à disposition et avec qui je partage la situation de thèse à mi-temps / responsable de plateforme. Je t'encourage vivement à soutenir ta thèse pour obtenir le poste de tes rêves.

Merci aux filles dans la Recherche avec qui j'ai le plaisir de travailler : Nathalie Fabre, Nathalie Lidgi-Guigui, Fatiha Challali. Et en particulier Silvana Mercone, merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir encouragée.

Merci à Fabien Bénédic de m'avoir encouragée à aller jusqu'au bout, merci à Ovidiu Brinza pour son aide sur les dépannages en salle blanche, les pauses café et le reste, merci

à Vianney Mille qui m'a parlé de la gravure cyclique, mon grand manitou des process salle blanche.

Un merci spécial à Valérie, ma collègue de bureau de m'avoir soutenue, encouragée et pris soin de moi.

Merci aux collègues de l'IUT : Karima, Christelle, Béa, Sylvie, Virginie, France, Rosemonde, Samia, Maroua et bien sûr Pierre et les midis de fou dans la salle Biatss qui font relâcher la pression et à tous les autres collègues de l'IUT qui donnent une si bonne ambiance de travail à l'IUT.

A ma sœur Elise, son soutien indéfectible et nos galères réciproques, à mon frère Hugo qui est parti beaucoup trop loin mais qui est toujours présent et à mon père qui m'a parlé en premier des nanotechnologies, voilà où ça m'a menée cette histoire! Merci à mes filles d'avoir supporté la période compliquée de la rédaction du manuscrit pendant laquelle j'étais quand même moins disponible, vous avez été presque « sages comme des images ». Merci à Jul d'avoir pris soin de moi, d'avoir supporté ces week-end entiers de travail pendant plusieurs mois, merci pour tes petits plats démentiels et pour tout le reste bien sûr.

Last but not least, merci à ma mère qui me manque tellement, je sais que tu aurais été frère de moi.

Table des matières

Introduction	I
1 Rappels sur les cristaux photoniques et la photonique organique	5
1.1 Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires	7
1.1.1 Equations de Maxwell	9
1.1.2 Théorème de Bloch pour un cristal photonique 2D	11
1.1.3 Réseau réciproque et zone de Brillouin d'un cristal photonique 2D avec maille triangulaire	13
1.1.4 Diagramme de bandes d'un cristal photonique 2D avec un réseau triangulaire de trous d'air	14
1.1.5 Diagramme de bandes d'un cristal photonique planaire	16
1.2 Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil	17
1.2.1 Insertion de défauts dans un cristal photonique : création d'une cavité résonnante	19
1.2.2 Insertion d'émetteurs dans la cavité à cristal photonique : effets d'électrodynamique quantique en cavité	21
1.2.3 Lasers à faible seuil	24
1.3 Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques	26
1.3.1 Le milieu actif : les matériaux semi-conducteurs organiques	27
1.3.2 L'effet laser dans les matériaux organiques	34
1.3.3 Principe de fonctionnement d'une OLED	36

1.3.4	Problématiques et objectifs de la thèse	38
2	Simulations numériques des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des sources organiques	41
2.1	Méthode de modélisation des cristaux photoniques	42
2.1.1	Méthode de décomposition en ondes planes	43
2.1.2	Méthode des différences finies dans le domaine temporel	44
2.2	Géométrie du cristal photonique pour une source organique	46
2.2.1	Propriétés de l'ITO	46
2.2.2	Présentation de la structure à modéliser	48
2.2.3	Détermination des paramètres du réseau	49
2.3	Géométrie des cavités	53
2.3.1	Etat de l'art des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des applications à haut facteur de qualité	55
2.3.2	Méthodologie des simulations FDTD	58
2.3.3	Etudes préliminaires :	60
2.3.4	Optimisation du facteur de qualité	62
2.4	Conclusion	66
3	Fabrication et caractérisation de cristaux photoniques dans une couche mince d'ITO	69
3.1	Fabrication d'une structure photonique dans l'ITO	71
3.1.1	Etat de l'art sur les techniques de fabrication de cristaux photoniques dans l'ITO	71
3.1.2	Les étapes de fabrication	72
3.2	Lithographie électronique	73
3.2.1	Principe de fonctionnement d'un système de lithographie à balayage	75
3.2.2	Caractéristiques et paramètres de l'ebeam pour notre application	79

Table des matières

3.2.3	La résine négative hydrogen silsequioxane (HSQ)	82
3.2.4	Optimisation de la structuration pour un cristal photonique avec la résine HSQ	86
3.3	Gravure Plasma	92
3.3.1	Caractéristiques d'une gravure	94
3.3.2	Gravure plasma ICP-RIE	95
3.3.3	Optimisation de la gravure par ICP-RIE de l'ITO	99
3.4	Caractérisation passive des cavités à cristaux photoniques	104
3.4.1	Principe	105
3.4.2	Mesure en transmission	106
3.5	Conclusion	108
4	Pompage optique des microcavités à cristal photonique planaire dans l'ITO	III
4.1	Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP	113
4.1.1	Système de masquage et préparation des échantillons	114
4.1.2	Optimisation du masquage d'aluminium et de PMMA	117
4.1.3	Optimisation de la gravure du SiOx	120
4.2	Dépôt des matériaux organiques	127
4.2.1	Choix de la technique de dépôt et des matériaux organiques	127
4.2.2	Technique d'évaporation sous vide	130
4.2.3	Dépôt des matériaux organiques sur le cristal photonique d'ITO	131
4.3	Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique	133
4.3.1	Présentation du banc de caractérisation	134
4.3.2	Résultats et interprétations	135
4.4	Conclusion	141

Table des matières

Conclusion générale et perspectives	143
Bibliographie	158
Productions scientifiques	159

Introduction

Les cristaux photoniques sont des matériaux dans lesquels des motifs périodiques sont réalisés dans une, deux ou trois dimensions et permettent la réalisation d'une bande interdite photonique (BIP) empêchant la propagation d'ondes lumineuses sur une gamme de longueur d'onde. Pour obtenir une BIP dans le domaine du visible, les structures doivent être de taille sub-micrométriques. Ce contrôle du comportement des ondes électromagnétiques offre de nombreuses possibilités et des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Une des voies les plus convoitées consiste à étudier et à fabriquer des micros et nano cavités pour des applications laser. La possibilité de réduire la taille des cavités laser à des dimensions micro et nanométriques offre la perspective d'un contrôle de l'émission spontanée permettant la présence d'un mode unique de résonance dans lequel tout photon émis se retrouverait inéluctablement piégé, ouvrant ainsi la possibilité de réaliser un laser sans seuil.

Les matériaux à gain semi-conducteurs inorganiques dominent largement les applications lasers. Néanmoins, la recherche de nouveaux matériaux actifs pour les remplacer est importante. Les matériaux organiques sont de bons candidats. Ils ont pour avantages une bonne flexibilité mécanique, un faible coût de production et surtout la disponibilité de molécules émettant dans tout le spectre visible ainsi qu'une empreinte environnementale moindre. La plupart des composants optoélectroniques réalisés à base de matériaux inorganiques ont trouvé leur pendant en matériau organique comme les LED (Light-Emitting Diode) qui deviennent des OLED (Organic Light-Emitting Diode) et sont aujourd'hui largement commercialisés. Néanmoins, le seul composant qui n'ait pas été démontré est la diode laser organique pompée électriquement. La réalisation de ce composant est un enjeu majeur donnant accès à une technologie laser dans la gamme du visible de faible coût, compact et le pompage électrique de ce composant permettrait une intégration totale de la photonique organique dans des circuits optoélectroniques ainsi que la réalisation de nouvelles applications en spectroscopie, dispositifs médicaux ou encore télécommunications Li-Fi (Light Fidelity).

Les propriétés électroniques et optiques des matériaux organiques ne sont pas les mêmes que leurs homologues inorganiques, notamment au niveau de la mobilité des charges, faible,

et des pertes supplémentaires provoquées par l'accumulation de leurs états triplets lors du pompage électrique avec des densités de courant élevées. Ces limitations expliquent aujourd'hui pourquoi la diode laser organique pompée électriquement est un composant qui n'a jamais été démontré.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif est de réaliser une microcavité laser à base de cristaux photoniques (CP) dans une couche mince d'ITO (oxyde d'indium-étain) pour permettre la réalisation, à terme, d'une diode laser organique pompée électriquement. Dans cette approche, une OLED sera fabriquée dans une microcavité à cristal photonique réalisée dans l'électrode d'ITO pour remplir les deux conditions nécessaires à l'obtention d'une diode laser organique pompée électriquement : le pompage électrique possible dans cette configuration et une cavité à CP avec un haut facteur de qualité associé à un faible volume modal qui permettrait de dépasser les limitations liées à l'utilisation de matériaux organiques.

Notre méthodologie a été de concevoir un cristal photonique avec une BIP recouvrant la gamme spectrale d'émission d'une OLED grâce à des simulations numériques. Ensuite de fabriquer ce dispositif dans une couche mince d'ITO et caractériser sa bande photonique interdite. L'étape suivante a consisté à insérer un défaut dans le cristal photonique pour créer une cavité. Viendra l'étape de dépôt d'un matériau à gain organique et du pompage optique de la cavité à cristal photonique. Enfin, l'optimisation des paramètres géométriques et de fabrication de la cavité pour optimiser les effets recherchés.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres qui ne suivent pas tout à fait la méthodologie pour plus de clarté.

Le chapitre 1 est une introduction aux concepts de base utilisés dans cette thèse. Il aborde la théorie des cristaux photoniques, l'électrodynamique quantique en cavité et les propriétés des matériaux organiques. La problématique de la thèse est exposée à la fin du chapitre.

Le chapitre 2 rapporte le travail effectué en simulations numériques pour définir la géométrie du cristal photonique permettant d'obtenir une BIP recouvrant le spectre d'émission d'une OLED, puis pour définir la géométrie de la cavité de manière à obtenir un mode résonnant optimisé pour un couplage avec l'émission d'une OLED.

Le chapitre 3 est centré sur le développement du procédé technologique pour la fabrication et la caractérisation de cristaux photoniques dans l'ITO. Après avoir présenté un état de l'art sur la structuration de l'ITO, le procédé de fabrication est décrit et détaillé, précisant les nouveautés et améliorations apportées pour obtenir l'objet souhaité. La caractérisation des cristaux photoniques est présentée.

Le chapitre 4 est consacré dans une première partie à l'optimisation du procédé de fabrication des cavités à cristaux photoniques. Puis l'étude expérimentale de ces cavités par pompage optique de matériaux à gain organiques déposés sur les cavités est réalisée.

Introduction

La conclusion générale clôt ce manuscrit en présentant les perspectives de ce travail de thèse.

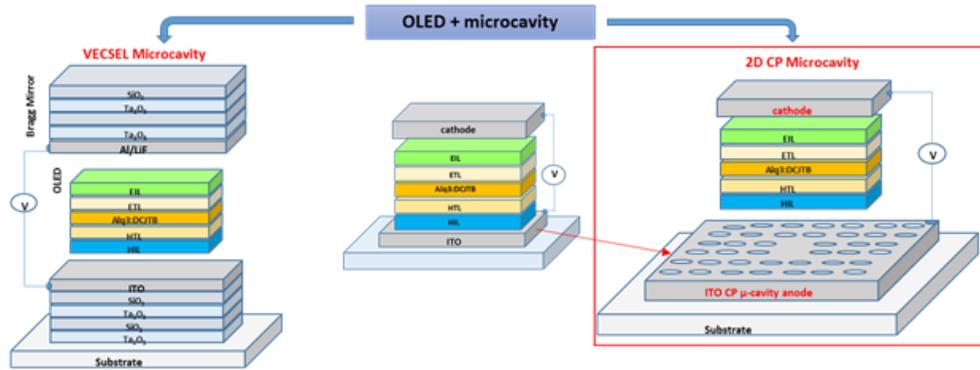


FIGURE 1 – Schéma décrivant l'approche choisie dans cette thèse pour l'obtention d'une diode laser organique : la réalisation d'un cristal photonique dans l'électrode d'ITO d'une OLED.

Chapitre I

Rappels sur les cristaux photoniques et la photonique organique

Sommaire

- 1.1 Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires**
 - 1.1.1 Equations de Maxwell
 - 1.1.2 Théorème de Bloch pour un cristal photonique 2D
 - 1.1.3 Réseau réciproque et zone de Brillouin d'un cristal photonique 2D avec maille triangulaire
 - 1.1.4 Diagramme de bandes d'un cristal photonique 2D avec un réseau triangulaire de trous d'air
 - 1.1.5 Diagramme de bandes d'un cristal photonique planaire
 - 1.2 Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil**
 - 1.2.1 Insertion de défauts dans un cristal photonique : création d'une cavité résonnante
 - 1.2.2 Insertion d'émetteurs dans la cavité à cristal photonique : effets d'électrodynamique quantique en cavité
 - 1.2.3 Lasers à faible seuil
 - 1.3 Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques**
 - 1.3.1 Le milieu actif : les matériaux semi-conducteurs organiques
 - 1.3.2 L'effet laser dans les matériaux organiques
 - 1.3.3 Principe de fonctionnement d'une OLED
 - 1.3.4 Problématiques et objectifs de la thèse
-

1.1. Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires

La possibilité de contrôler la propagation de la lumière a été toujours été l'une des motivations du développement des composants photoniques. Parmi ces derniers, on trouve les cristaux photoniques qui sont des matériaux dont l'indice de réfraction est structuré d'une manière périodique dans une, deux ou trois dimensions. Les cristaux photoniques permettent de stocker, filtrer et guider la lumière à l'échelle de la longueur d'onde. Leur propriété la plus importante est le phénomène de bande interdite photonique analogue aux bandes interdites électroniques dans les matériaux semi-conducteurs qui sont à l'origine du contrôle de la conduction des électrons dans ces matériaux. C'est E. Yablonovitch qui introduit dans son article fondateur [1] le concept d'une structure photonique tridimensionnelle permettant de créer une bande interdite photonique dans toutes les directions. Il suppose qu'en plaçant un émetteur au sein du cristal photonique, il est possible d'inhiber totalement son émission spontanée dans la gamme spectrale de la bande interdite. Quelques années plus tard, il introduit le concept de mode unique pour une diode électroluminescente [2]. Aussi, l'insertion d'un défaut dans un cristal photonique à deux dimensions offre la possibilité de modifier l'émission spontanée d'un émetteur et d'exploiter les effets d'électrodynamique quantique pour la mise en œuvre de dispositifs originaux comme des microcavités à cristaux photoniques.

Ce chapitre est principalement consacré à des rappels sur la physique des cristaux photoniques et celle de la photonique organique. Dans la première partie, nous rappelons les mécanismes de formation d'une bande interdite dans le cas d'un cristal photonique planaire en prenant l'exemple d'un réseau hexagonal de trous d'air dans un matériau diélectrique. L'insertion d'un ou plusieurs défauts dans la maille du cristal permet la réalisation d'une microcavité dans laquelle les propriétés d'émission d'un émetteur peuvent être modifiées et contrôlées; c'est ce qui est détaillé dans la deuxième partie, avec pour application la réalisation d'un laser faible seuil. La troisième et dernière partie de ce chapitre traite des enjeux et des problématiques liés à l'obtention d'une diode laser organique et comment l'utilisation d'une microcavité à cristal photonique dans l'ITO peut résoudre certaines limitations liées à l'utilisation des matériaux organiques.

1.1 Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires

Les cristaux photoniques sont des matériaux structurés dont la constante diélectrique $\epsilon_r(\vec{r})$ varie périodiquement dans l'espace. La périodicité spatiale peut avoir une, deux ou trois dimensions. Il existe donc des cristaux photoniques unidimensionnel (1D), bidimensionnels (2D) ou tridimensionnels (3D). C'est cette modulation périodique de l'indice de réfraction qui crée des conditions de propagations particulières pour une onde électromagnétique si la longueur d'onde utilisée est du même ordre de grandeur que la modulation périodique de la structure. En effet, pour certaines directions du vecteur d'onde \vec{k} et sur une gamme de longueur d'onde, on observe la formation d'une bande interdite photonique, c'est-à-dire une gamme de fréquences pour laquelle une onde ne peut se propager dans le cristal. Cette bande interdite explique en grande partie l'intérêt que la communauté scien-

tifique porte aux cristaux photoniques. Elle est à l'origine des propriétés de confinement dans une cavité planaire, l'application visée par cette thèse.

Ce phénomène est comparable au phénomène des bandes d'énergies et du contrôle des propriétés de conduction des électrons dans un semi-conducteur. En effet, l'analogie entre les ondes électroniques et les ondes électromagnétiques est une conséquence de la similitude entre l'équation de Schrödinger pour les fonctions d'onde en électronique et les équations de Maxwell pour les ondes électromagnétiques.

Une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique sans perte satisfait l'équation (1.1), qui est formellement analogue à l'équation régissant la fonction d'onde pour un électron de masse m dans un potentiel V (équation (1.2)) [3].

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times E(\vec{r})) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r(\vec{r}) E(\vec{r}) \quad (1.1)$$

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{r})) \psi(\vec{r}) \quad (1.2)$$

La différence de spin entre les photons, qui sont des bosons, et les électrons, qui sont des fermions, fait que l'équation pour les photons est vectorielle alors que celle des électrons est scalaire. Une brève comparaison entre l'équation (1.1) et l'équation (1.2) montre que la permittivité diélectrique $\varepsilon_r(\vec{r})$ est pour les photons analogue au potentiel $V(\vec{r})$ pour les électrons. Par similitude avec les bandes interdites électroniques des semi-conducteurs, il devient alors intuitif qu'une variation périodique de $\varepsilon_r(\vec{r})$ peut entraîner la formation de bandes interdites photoniques.

En restant dans l'hypothèse d'un diélectrique sans perte, un faisceau lumineux incident sur ce matériau sera totalement réfléchi.

Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons la théorie décrivant la formation de la bande interdite dans un cristal photonique en général puis nous décrirons le cas particulier des cristaux photoniques 2D planaires composés d'un réseau de trous d'air de maille triangulaire utilisés dans cette thèse. Il s'agit d'exposer ici les notions fondamentales qui seront utiles par la suite, pour plus de détails il est possible de se référer à [3] et [4]. A noter que dans le cadre de ce travail, on s'intéressera aux cristaux photoniques dans l'ITO (oxyde d'indium-étain), un matériau semi-conducteur qui se comporte comme un diélectrique pour les longueurs d'onde dans le visible. En effet, la partie imaginaire de sa constante diélectrique est proche de zéro dans la région du visible, l'absorption est très faible, elle est donc négligée. Le modèle théorique utilisé pour décrire la propagation des ondes dans l'ITO est celle d'un matériau diélectrique pour ce chapitre. Plus de détails seront présentés dans les chapitres suivants.

1.1. Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires

1.1.1 Equations de Maxwell

Ce sont les équations de Maxwell qui régissent les phénomènes électromagnétiques et établissent les conditions de propagations des ondes électromagnétiques dans un milieu.

Dans le cas d'un matériau uniforme diélectrique, les équations de Maxwell s'écrivent de la manière suivante :

$$\text{div } \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (1.3)$$

$$\text{div } \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.4)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (1.6)$$

\vec{E} et \vec{H} correspondent au champ électrique et magnétique macroscopiques, \vec{B} correspond à l'induction magnétique, ρ et \vec{j} sont respectivement la densité volumique de charge et la densité de courant.

A présent, on se place dans le cas de la propagation des ondes électromagnétiques dans un matériau diélectrique considéré comme non magnétique, linéaire et isotrope à l'échelle microscopique, sans pertes, de permittivité relative $\epsilon_r(\vec{r})$. Dans ce cas, le déplacement électrique \vec{D} est proportionnel au champ électrique tandis ce que le champ magnétique \vec{H} est proportionnel à l'induction magnétique :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.7)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.8)$$

De même, un matériau diélectrique est sans charge et sans courant donc :

$$\text{div } \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.9)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{0} \quad (1.10)$$

Les équations de Maxwell deviennent :

$$\text{div } (\epsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t)) = 0 \quad (1.11)$$

$$\text{div } \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.12)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.13)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

Les équations de Maxwell sont linéaires, il est donc possible de séparer la dépendance spatiale de la dépendance temporelle en définissant les champs comme étant une combinaison de modes harmoniques s'écrivant de la forme :

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.15)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.16)$$

Les équations (1.13) et (1.14) peuvent s'écrire :

$$\vec{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}) + i\omega \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (1.17)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H}(\vec{r}) - i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (1.18)$$

En découplant ces équations, on obtient :

$$\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\text{rot}} (\vec{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r})) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}) \quad (1.19)$$

$$\vec{\text{rot}} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\text{rot}} \vec{H}(\vec{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) \quad (1.20)$$

avec $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$, la vitesse de la lumière dans le vide.

Ces équations sont des équations d'état, c'est-à-dire que le résultat d'un opérateur par une fonction est cette même fonction multipliée par une constante. On peut alors identifier l'opérateur comme :

$$\Theta = \vec{\text{rot}} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\text{rot}} \right) \quad (1.21)$$

Donc les équations deviennent :

$$\Theta \vec{H}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) = k_0^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (1.22)$$

$$\Theta \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}) = k_0^2 \vec{E}(\vec{r}) \quad (1.23)$$

où \vec{r} est un vecteur de l'espace et $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{H}(\vec{r})$ correspondent à la distribution spatiale des champs. Ainsi, un mode solution de l'équation (1.22) a pour vecteur propre $\vec{H}(\vec{r})$ qui

1.1. Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires

défini la distribution spatiale de son champ magnétique et pour valeur propre la quantité k_0^2 . Le vecteur d'onde \vec{k} est défini de telle sorte que le trièdre $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{k})$ soit direct et son module vaut $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda_0$.

Nous allons à présent nous placer dans le cas d'un cristal photonique, c'est-à-dire que $\varepsilon_r(\vec{r})$, la permittivité diélectrique est périodique. Alors les équations (1.22) et (1.23) sont l'analogie formelle de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des électrons dans le potentiel périodique d'un cristal. $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{H}(\vec{r})$ sont l'analogue électromagnétique de la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r})$ et $\varepsilon_r(\vec{r})$ est l'analogue du potentiel périodique $V(\vec{r})$.

Les équations importantes sont présentées sous forme de tableau (tab. 1.1) montrant l'analogie électron/photon dans les réseaux cristallins à une dimension basée sur le modèle de Kroning-Penney [5]. Cette analogie peut être étendue aux structures à deux ou trois dimensions.

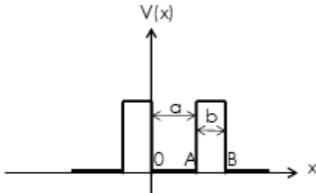
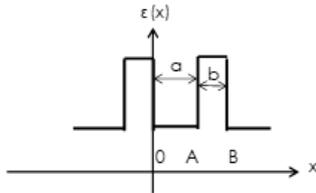
	Equation de Schrödinger	Equation de Maxwell
Périodicité	Schématisation des puits de potentiel carrés 	Schématisation d'un cristal photonique 1D 
Champ	$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t}$	$\vec{H}(\vec{r})e^{-i\omega t}$
Equation aux valeurs propres	$H\Psi = E\Psi$	$\Theta\vec{H}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2}\vec{H}(\vec{r})$
Opérateur hermitien	$H = \frac{-(\hbar/2m)^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r})$	$\Theta = \text{rot}\left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})}\text{rot}\right)$

TABLE 1.1 – Comparaison entre les mécanismes quantiques et électromagnétiques.

1.1.2 Théorème de Bloch pour un cristal photonique 2D

Prenons le cas d'un cristal photonique à deux dimensions : la permittivité électrique $\|\varepsilon_r\| = n^2$ est périodique suivant deux directions (x, y) et elle est homogène dans la troisième direction (z). Le système possède donc une symétrie de translation discrète dans le plan xy. La périodicité de $\varepsilon_r(\vec{r})$ est exprimée par :

$$\varepsilon_r(\vec{r}) = \varepsilon_r(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.24)$$

Avec \vec{R} étant un vecteur dans le plan xy.

Du fait de cette symétrie par translation discrète, l'opérateur Θ commute avec tous les opérateurs de translation dans la base du réseau. On peut alors appliquer le théorème de Bloch. Autrement dit, les champs $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{H}(\vec{r})$ solutions des équations (1.22) et (1.23) peuvent être décomposés en une base de « modes de Bloch », ondes planes modulées par une fonction périodique, ce qui constitue le théorème de Bloch. Les fonctions d'onde, aussi appelées onde de Bloch, sont de la forme :

$$F_{\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.25)$$

Où $F(\vec{r})$ représente $\vec{E}(\vec{r})$ ou $\vec{H}(\vec{r})$, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction de période R , c'est-à-dire $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ et \vec{k} le vecteur d'onde. Les fonctions d'ondes du champ dans un cristal photonique sont donc le produit entre une onde plane et une fonction périodique. Les modes propres d'un cristal photonique sont donc les modes de Bloch caractérisés par un vecteur \vec{k} . En injectant l'équation (1.25) dans l'équation (1.22), on obtient :

$$\Theta_{\vec{k}} \vec{H}(\vec{k}) = \left(\frac{w(\vec{k})}{c}\right)^2 \vec{H}(\vec{k}) \quad (1.26)$$

$$\overrightarrow{rot} \left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \overrightarrow{rot} (\vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}) \right] = \left(\frac{w(\vec{k})}{c}\right)^2 \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.27)$$

$$(i\vec{k} + \nabla) \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} (i\vec{k} + \nabla) \times \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{w(\vec{k})}{c}\right)^2 \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.28)$$

$$\Theta_{\vec{k}} \vec{H}(\vec{k}) \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{w(\vec{k})}{c}\right)^2 \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.29)$$

avec un nouvel opérateur Hermitien $\Theta_{\vec{k}}$ dépendant de \vec{k} .

Il est possible alors de déterminer, pour chaque valeur de \vec{k} , une infinité de modes espacés par des fréquences discrètes, pouvant être nommées bandes, numérotées n. la description des modes dans un cristal photonique est donc une famille de fonctions continues, $\omega_n(\vec{k})$, indexées par ordre croissant de fréquence par le numéro de bande.

Le diagramme de bandes fait la synthèse de l'ensemble des diagrammes de dispersion $\omega_n(\vec{k})$ du cristal photonique que l'on peut calculer par le modèle des ondes planes grâce à des techniques de modélisations numériques qui résolvent numériquement les équations de Maxwell (voir Chapitre 2 paragraphe 2.1.1 : Méthode de décomposition en ondes planes). Pour être complet, il faut considérer toutes les directions de propagations.

1.1.3 Réseau réciproque et zone de Brillouin d'un cristal photonique 2D avec maille triangulaire

Il est possible, moyennant certaines symétries comme en physique du solide, de réduire l'étude aux vecteurs \vec{k} situés à l'intérieur d'une zone restreinte appelée première zone de Brillouin. Elle dépend de la géométrie du réseau périodique utilisé. Dans le cadre de cette thèse c'est un réseau de trous d'air gravés dans un matériau diélectrique qui est choisi. Ce choix est détaillé dans le chapitre 2.

Nous allons donc nous focaliser sur la description du réseau réciproque et de la première zone de Brillouin pour le cas d'un cristal photonique 2D, infini dans la direction z et constitué d'un réseau triangulaire de trous d'air gravés dans un matériau diélectrique (fig. 1.1 a). La période du réseau est a et les vecteurs \vec{a} et \vec{b} sont les vecteurs de maille.

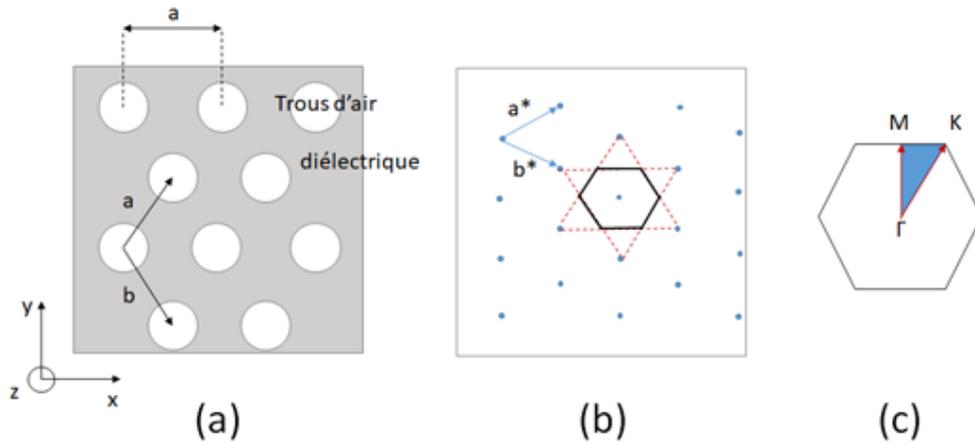


FIGURE 1.1 – Schémas décrivant dans le cas d'un cristal photonique 2 D avec une maille triangulaire de trous d'air a) le réseau direct b) le réseau réciproque c) la zone de Brillouin.

Le réseau réciproque d'un tel cristal dans l'espace des vecteurs d'ondes est un réseau triangulaire tourné de $\frac{\pi}{2}$ par rapport au réseau direct (fig. 1.1 b) dont les vecteurs de la maille réciproque sont \vec{a}^* et \vec{b}^* .

	Réseau triangulaire
Vecteurs directs	$a = (1, 0) ; b = (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$
Vecteurs réciproques	$a^* = \frac{2\pi}{a}(1, -\frac{1}{3}\sqrt{3}) ; b^* = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{2}{3}\sqrt{3})$

TABLE 1.2 – Vecteurs directs et réciproques d'un réseau triangulaire.

La première zone de Brillouin (1ZB) correspond à une région du réseau réciproque. Elle est obtenue en traçant les médiatrices (en pointillés rouges) des segments reliant un point du réseau et ses six plus proches voisins. La figure 1.1 c) représente la zone de Brillouin du réseau triangulaire.

L'étude de la propagation peut se limiter aux vecteurs \vec{k} compris dans cette zone, le reste étant identique par symétrie. Les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible sont Γ , M et K. La caractérisation complète de la structure peut être connue en connaissant les propriétés du cristal pour une onde se propageant dans les deux directions de hautes symétries (ΓM et ΓK). Le diagramme de bande est tracé pour les vecteurs d'onde \vec{k} parcourant les bords de la 1ZB. Il est composé de trois parties : la première partie concerne les ondes de vecteurs d'onde colinéaires à l'axe y et dont la norme varie de $k = 0$ à $k = \|\vec{\Gamma M}\|$, la deuxième partie concerne les ondes de vecteurs d'onde \vec{k} variant de $\vec{k} = \vec{\Gamma M}$ à $\vec{k} = \vec{\Gamma K}$, la dernière partie considère les ondes de vecteurs d'onde \vec{k} colinéaires à \vec{a}^* et dont la norme varie de $k = \|\vec{\Gamma K}\|$ à $k = 0$.

1.1.4 Diagramme de bandes d'un cristal photonique 2D avec un réseau triangulaire de trous d'air

Le diagramme de bandes représente la pulsation des modes en fonction du vecteur d'onde suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Dans le cas d'un cristal photonique 2D, les modes de Bloch s'écrivent :

$$\vec{H}_{(n,k_z,k_{\parallel})}(\vec{r}) = \vec{u}_{(n,k_z,k_{\parallel})}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}} e^{ik_z z} \quad (1.30)$$

Dans ce cas, k_{\parallel} est restreint à la première zone de Brillouin et k_z n'est pas restreint, \vec{u} est donc périodique dans le plan mais pas dans la direction z. Cette symétrie permet de découpler les ondes se propageant dans le plan de périodicité en deux polarisations distinctes : la polarisation TE (transverse électrique avec le champ \vec{E} parallèle au plan de périodicité) et TM (transverse magnétique, champ \vec{E} orthogonal au plan de périodicité), représentées sur la figure 1.2 c).

La conséquence est que les diagrammes de bandes tracés pour ces deux polarisations sont différents. Dans le cas d'un réseau triangulaire de trous d'air, pour la polarisation TE, une large bande interdite apparaît, par contre la bande interdite est réduite pour la polarisation TM, voire inexistante.

Ceci est expliqué par le théorème variationnel qui indique que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont obtenues par minimisation du quotient de Rayleigh [4]. Le quotient de Rayleigh en fonction du champ \vec{E} s'écrit :

I.1. Bande interdite dans les cristaux photoniques planaires

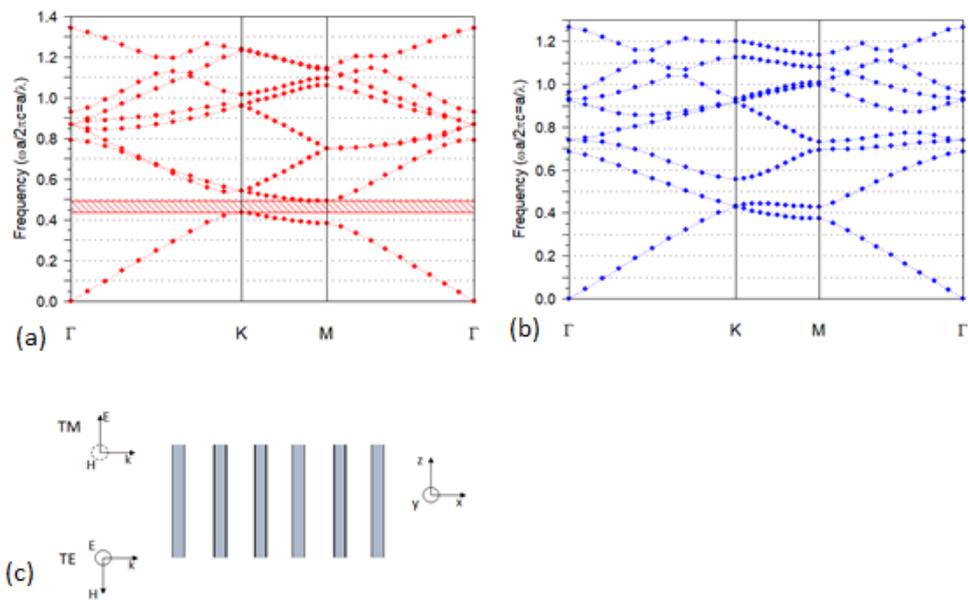


FIGURE 1.2 – Diagramme de bandes d’un cristal photonique 2D constitué d’un réseau triangulaire de trous d’air de rayon $r = 0.38 a$ dans un matériau diélectrique d’indice $n = 1,76$. Les polarisations sont découplées et les diagrammes calculés pour la polarisation TE (a), distinctement de la polarisation TM (b) (c) coupe transverse du cristal photonique infini en z et orientation des champs TE et TM.

$$U_f(\vec{H}) = \frac{(\nabla \times \vec{E}, \nabla \times \vec{E})}{(\vec{E}, \varepsilon(\vec{r})\vec{E})} = \frac{\int d^3\vec{r} |\nabla \times \vec{E}(\vec{r})|}{\int d^3\vec{r} \varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2} \quad (1.31)$$

Cette expression permet d'interpréter de façon qualitative le comportement du champ électrique dans un matériau diélectrique. Pour minimiser U_f , le champ électrique \vec{E} doit être concentré dans les régions de haut indice (pour maximiser le terme au dénominateur) et la fréquence spatiale doit être minimisée pour minimiser le numérateur.

Le quotient de Rayleigh peut également s'écrire en fonction du champ \vec{H} et être minimisé en concentrant le champ magnétique \vec{H} dans les régions de faible indice.

Dans le cas d'un réseau triangulaire de trous, la bande interdite pour la polarisation TE est favorisée. En effet, cela est lié à la géométrie du réseau et à la continuité des régions de haut indice (les régions de bas indice, les trous, sont discontinus).

1.1.5 Diagramme de bandes d'un cristal photonique planaire

Le réseau de trous gravés dans un matériau diélectrique d'épaisseur infinie est un cas théorique. Les cristaux photoniques fabriqués ont une dimension finie en z . Il existe deux configurations possible : la configuration membranaire (fig. 1.3 a), dans ce cas le cristal photonique est réalisé dans une couche suspendue ou membrane et la configuration planaire (fig. 1.3 b) où le cristal photonique est réalisé dans une couche mince déposée sur un substrat.

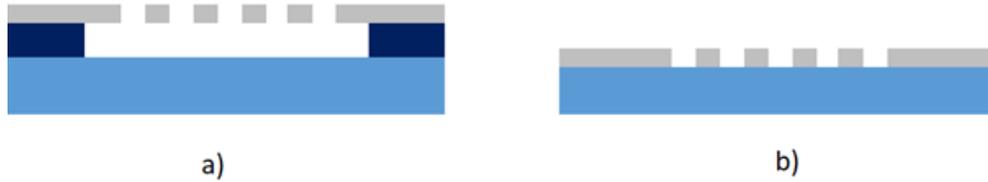


FIGURE 1.3 – a) Coupe transverse d'un cristal photonique membranaire b) Coupe transverse d'un cristal photonique planaire.

Les cristaux photoniques réalisés dans cette thèse vont être utilisés dans une configuration permettant un pompage optique ou électrique. Pour des raisons de simplification du processus de fabrication déjà complexe et pour des raisons de compatibilités avec les équipements utilisés, le choix de la configuration se porte sur un cristal photonique planaire, c'est-à-dire déposé sur un substrat.

Par ailleurs, la principale différence, du fait de la dimension finie, est l'apparition d'un cône de lumière qui désigne la région spectrale accessible aux modes du milieu environnant la couche guidante. La limite du cône de lumière est représentée par la ligne de lumière (voir Fig. 1.4, la ligne de lumière de l'air correspond à la ligne noire) calculée par la relation

1.2. Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil

$\omega(k_{\parallel}) = c k_{\parallel}$ où k_{\parallel} est la composante du vecteur de propagation projetée dans le plan du guide. Les modes de propagation au-dessus du cône de lumière $\omega \geq c |k_{\parallel}|$ deviennent évanescents : la bande photonique interdite n'est plus complète dans toutes les directions. Les fréquences situées dans le cône de lumière (c'est-à-dire la zone au-dessus de la ligne de lumière noire de la figure 1.4), telles que $\omega = c |k_{\parallel}| = c \sqrt{k_{xy}^2 + k_z^2} > c k_{xy}$ correspondent à des modes radiatifs qui ne sont pas confinés dans le guide planaire et qui ne sont pas guidés par le cristal photonique. Néanmoins, il est possible de guider des modes dans un cristal photonique par réflexion totale interne. La condition suivante doit être satisfaite :

$$\omega = c |k| = c \sqrt{k_{xy}^2 + k_z^2} < c k_{xy} \quad (1.32)$$

Alors le vecteur d'onde possède une composante en z imaginaire tel que $k_z = \pm i \sqrt{k_{xy}^2 - \omega^2/c^2}$, elle décroît de manière exponentielle en dehors de la membrane. La condition 1.32 correspond à la réflexion totale interne de la loi de Snell-Descartes à l'interface entre un milieu de faible indice et un milieu d'indice plus élevé. Cependant, l'ajout d'un substrat modifie l'interface inférieure de la couche mince et fait apparaître un second cône de lumière dont la limite inférieure est $\omega(k_{\parallel}) = \frac{c}{n_{substrat}} k_{\parallel}$ avec $n_{substrat}$ correspondant à l'indice du substrat (voir Fig.1.4 la ligne de lumière du substrat correspond à la ligne verte). La symétrie présente en $z = 0$ dans la configuration membranaire n'est plus conservée et provoque un couplage des modes TE et TM. Les modes TE se couplent avec les modes TM et vice versa, provoquant la radiation des modes en dehors du plan de périodicité.

La conséquence liée à la dimension finie et à la présence d'un substrat est que dans le cas d'une cavité (notre application), le mode de cavité sera systématiquement couplé à des modes radiatifs qui correspondent à des pertes et donc entraînent une diminution du facteur de qualité de la cavité. L'optimisation de la configuration pour diminuer ces pertes est présentée dans le chapitre 2.

1.2 Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil

Dans cette partie nous allons voir comment la présence d'un défaut dans un cristal photonique permet de créer une microcavité résonante puis comment la présence de celle-ci peut modifier l'émission spontanée d'un émetteur, entraînant des effets d'électrodynamique quantique en cavité (EQC). L'exploitation et l'ingénierie de ces effets permet la mise au point de nouveaux dispositifs optiques notamment l'application visée par cette thèse : une diode laser organique à faible seuil.

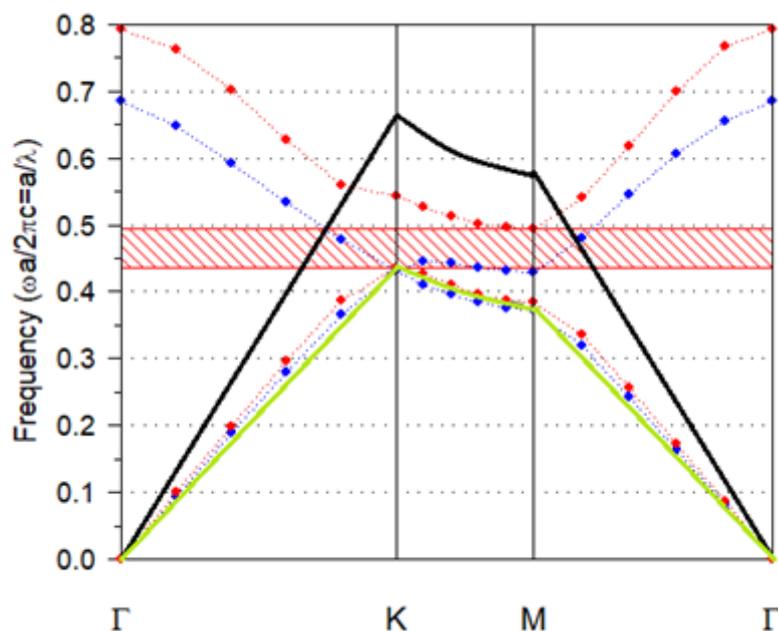


FIGURE 1.4 – Diagramme de bandes d'un cristal photonique de dimension finie d'épaisseur $e=150\text{nm}$ dans le cas d'un réseau triangulaire de trous d'air de rayon $r = 0,38a$ dans un matériau diélectrique d'indice $n = 1,76$. La ligne noire représente le cône de lumière de l'air et la ligne verte représente le cône de lumière du substrat. La partie sous le cône du substrat (ligne verte de la Fig. 1.4) représente la zone pour laquelle les modes sont guidés par le cristal photonique, la partie entre les deux cônes représente la zone pour laquelle les modes se propagent dans le cristal photonique mais sont également couplés aux modes radiatifs du substrat et la partie au dessus du cône de lumière de l'air représente la zone pour laquelle les modes sont évanescents dans l'air et le substrat. Les modes TE sont indiqués en rouge et les modes TM en bleu.

1.2.1 Insertion de défauts dans un cristal photonique : création d'une cavité résonnante

L'introduction de défauts dans un cristal photonique planaire vient briser la symétrie du réseau. Par conséquence, les modes de Bloch ne sont plus des solutions aux équations de Maxwell. Cela a pour effet de créer des modes localisés dont la fréquence se situe à l'intérieur de la bande photonique interdite. Le défaut permet de « piéger » la lumière localement au niveau du défaut pour une longueur d'onde précise définie par la géométrie du cristal photonique et celle du défaut. La lumière « piégée » dans le défaut est alors confinée dans les trois dimensions de l'espace : un confinement latéral dans le plan par interférence grâce à la bande photonique interdite du cristal photonique et un confinement vertical par guidage provoqué par la réflexion totale liée au contraste d'indice.

La géométrie du défaut permet d'atteindre n'importe quelle longueur d'onde située dans la bande interdite [6]. Il existe plusieurs façons de créer des défauts dans les cristaux photoniques [7], [8], [9], [10], [11] et les cavités obtenues sont utilisées pour diverses applications comme des filtres ultra compacts [12], des nanolasers à faible seuil [13] ou encore des photodétecteurs et modulateurs intégrés directement dans un circuit CMOS [14].

Pour obtenir une cavité résonnante dans un réseau triangulaire de trous d'air, le défaut est créé en omettant localement des trous ou bien en modifiant localement la périodicité du réseau. Plusieurs géométries de cavité sont possibles : les cavités à défaut ponctuel (Fig. 1.5 a et b), les cavités à défaut linéique ou encore les cavités à hétéro-structure (Fig. 1.5 c). Il est possible d'optimiser la géométrie de la cavité en fonction de l'application visée grâce à des simulations numériques. Ces travaux d'optimisation sont présentés dans le chapitre 2.

D'une manière générale, une cavité résonnante optique se définit par son volume modal V qui caractérise la localisation spatiale du mode de cavité et son facteur de qualité Q qui caractérise la dynamique temporelle du mode de cavité.

Le volume modal correspond au volume occupé par le mode résonant dans la cavité. Il correspond au rapport de la distribution du champ dans l'espace sur le maximum de l'énergie électrique :

$$V = \frac{\int \int \int \varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3r}{\max(\varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2)} \quad (1.33)$$

où $\varepsilon(\vec{r})$ désigne la fonction diélectrique du matériau et $\vec{E}(\vec{r})$ le champ électrique. Le facteur de qualité est défini par la relation suivante :

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (1.34)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance et $\Delta\omega$ correspond à la largeur du mode résonant.

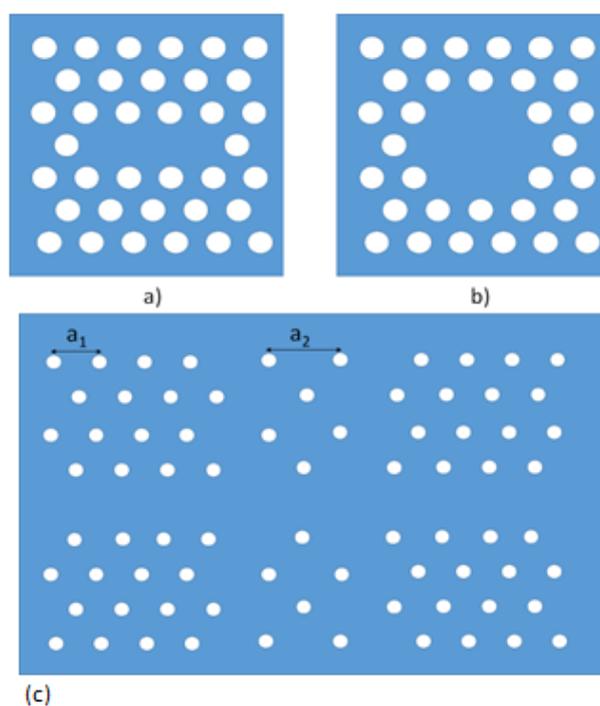


FIGURE 1.5 – Exemple de cavités a) cavité à défaut ponctuel de type L_3 (omission de trois trous) b) cavité à défaut ponctuel de type H_2 (omission de sept trous) c) cavité à double hétérostructure constituée d'un guide d'onde avec trois zones dont la zone centrale pour laquelle la période est différente.

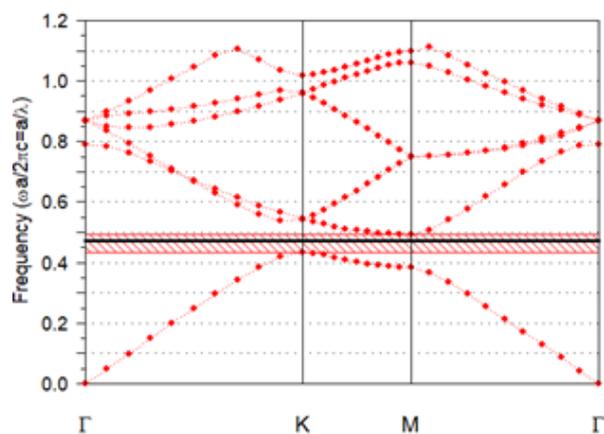


FIGURE 1.6 – Diagramme de bandes d'un cristal photonique 2D. Le mode confiné dans un défaut de type L_3 est représenté par la ligne noire, il apparaît dans la bande photonique interdite du cristal.

1.2. Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil

Le facteur de qualité d'une cavité permet d'évaluer les pertes (les fuites de photon et donc aussi la durée de vie d'un photon à l'intérieur de la cavité). Dans le cas où la bande interdite est omnidirectionnelle, le champ électromagnétique sera concentré dans le défaut et évanescer autour. Si la bande interdite n'est valable que pour une direction ou que pour une certaine polarisation, alors une partie de l'énergie électromagnétique fuira en permanence dans les directions permises. C'est ce qui se passe pour une microcavité à cristal photonique planaire : le mode du défaut se couple avec les modes des cônes de lumière de l'air et du substrat provoquant des pertes radiatives intrinsèques $\frac{1}{Q_{int}}$. Ces pertes peuvent être calculées grâce à un logiciel de simulation sachant que l'optimisation de la cavité passe, entre autre, par l'amélioration de Q_{int} . D'autres pertes s'ajoutent comme des pertes par diffusion dues aux irrégularités de surface du résonateur ou encore des pertes par absorption des matériaux non transparents. La valeur finale des pertes peut être évaluée comme :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{int}} + \frac{1}{Q_{diff}} + \frac{1}{Q_{att}} \quad (1.35)$$

Les résonateurs obtenus grâce aux cristaux photoniques planaires ont la particularité de présenter de grands facteurs de qualité Q et de faibles volumes modaux V qui donnent lieu à des effets d'électrodynamique quantique en cavité qui vont être détaillés dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Insertion d'émetteurs dans la cavité à cristal photonique : effets d'électrodynamique quantique en cavité

L'émission spontanée de la lumière correspond à la libération spontanée de l'énergie d'un dipôle émetteur sous forme de photons, en l'absence de perturbation extérieure. Elle est déclenchée par les fluctuations quantiques du champ électromagnétique du vide [15]. Dès 1946, E.M. Purcell, dans un article fondateur, indiquait que l'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque de l'émetteur : elle dépend de l'interaction entre l'émetteur et son environnement [16]. La mécanique quantique décrit l'émission spontanée comme résultant de l'interaction rayonnement-matière. La structuration modale du champ du vide par la présence d'un miroir ou d'un résonateur engendre la modification des propriétés d'émission spontanée d'un émetteur ponctuel placé à l'intérieur de la cavité.

Nous allons voir dans les prochains paragraphes comment la densité d'état des modes électromagnétiques est différente dans le cas d'un cristal photonique et comment il est possible de contrôler la structuration modale du champ à l'intérieur d'une microcavité à CP planaire et de ce fait contrôler l'émission spontanée d'un émetteur.

En effet, la modulation périodique de l'indice de réfraction d'un matériau à l'échelle de la longueur d'onde optique entraîne une modification de la densité d'état des modes électromagnétiques qui va être très différent de la densité d'état des modes de l'espace libre (Fig. 1.7).

Chapitre 1. Rappels sur les cristaux photoniques et la photonique organique

La densité d'état est définie comme étant le nombre d'états électromagnétiques permis par unité de fréquence. Dans l'espace libre, pour le cas d'un matériau homogène, d'indice de réfraction n , avec la vitesse de la lumière $v = c/n$ la densité d'état $\rho(\omega)$ est proportionnelle à ω^2 et peut être exprimé, pour un certain volume V par l'équation suivante :

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} \quad (1.36)$$

Cette équation n'est plus valable pour les cristaux photoniques, dû à la dispersion $\omega(k)$ du cristal. La densité d'état est alors calculée en comptant le nombre d'états permis à une fréquence donnée ω , i.e. comme l'intégrale de la fonction de Dirac sur la première zone de Brillouin avec la somme de toutes les bandes de transmission :

$$\rho(\omega) = \sum d^3 k \delta(\omega - \omega_i(k)) \quad (1.37)$$

Pour les fréquences de la bande photonique interdite, cette densité d'état est nulle, puisqu'il n'y a aucun mode possible.

La perturbation du réseau par un défaut dans la maille crée un mode unique localisé, ou bien un ensemble de modes proches spatialement ayant des fréquences à l'intérieur de la bande photonique interdite. Ces niveaux d'énergie correspondent à des modes électromagnétiques localisés.

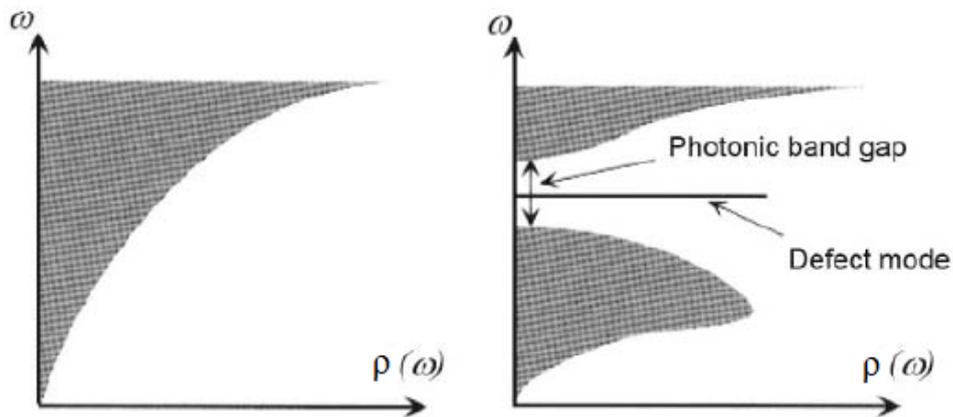


FIGURE 1.7 – Illustration schématique comparant les densité d'états photoniques $\rho(\omega)$ dans l'espace libre (à gauche) et dans un cristal photonique (à droite) [3].

Nous verrons par la suite que c'est le contrôle de cette densité d'état locale qui peut avoir un impact sur les propriétés d'émission d'un émetteur placé à l'intérieur d'un défaut en modifiant le comportement des transitions atomiques de l'émetteur. Cela est connu sous le nom d'électrodynamique quantique en cavité (EQC).

1.2. Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil

Lorsque qu'un émetteur est introduit dans une cavité, son émission spontanée est conditionnée par le champ de la cavité.

A noter que deux régimes de couplage peuvent exister [15]. Le couplage fort pour lequel l'émission spontanée devient réversible : des échanges périodiques d'énergie ont lieu entre l'émetteur et le mode de cavité. Et le couplage faible pour lequel l'émission spontanée est irréversible : le photon est émis dans le mode de cavité puis se couple à des modes progressifs hors de la cavité. Dans ce cas, la présence de la cavité a pour effet de modifier la dynamique de l'émission spontanée et de redistribuer spatialement l'émission spontanée. Les cavités à cristaux photoniques planaires présentent des caractéristiques de couplage faible avec les émetteurs placés au sein des défauts dont nous allons détailler les effets.

Processus d'émission spontanée en cavité dans le cas du couplage faible

Soit un dipôle émetteur ponctuel isolé dans une cavité optique monomode de dimension de l'ordre de la longueur d'onde. L'émetteur monochromatique de pulsation ω_e est décrit par un dipôle électrique \vec{d} associé à la transition optique et est placé en \vec{r}_e . Le mode de la cavité optique de pulsation ω_c et de largeur $\Delta\omega_c$ est caractérisé par son facteur de qualité Q (équation 1.34) et son volume modal V (équation 1.33).

Le cas du couplage faible suppose que $\Delta\omega_e \ll \Delta\omega_c$. Dans ce contexte, si l'émetteur est dans son état excité à $t = 0$, sa probabilité de présence dans l'état excité évolue selon $e^{-\Gamma t}$ où Γ est le taux de déclin donné par la règle d'or de Fermi.

La modification de l'émission spontanée induite par la présence de la cavité est calculée en faisant le rapport entre Γ_c le taux d'émission spontanée lorsque l'émetteur est isolé dans le résonateur optique et Γ_0 le taux d'émission spontanée en absence de cavité. La présence de la cavité optique modifie alors la dynamique d'émission spontanée de l'émetteur [17] :

$$F = \frac{\Gamma_c}{\Gamma_0} = F_P \frac{|\vec{f}(\vec{r}_e) \cdot \vec{d}|^2}{|\vec{d}|^2} + \frac{1}{1 + (2Q/\hbar\omega_c)^2(\hbar\omega - \hbar\omega_c)^2} \quad (1.38)$$

Avec \vec{d} le dipôle électrique associé à la transition de l'émetteur localisé, \vec{f} qui décrit le champ de polarisation local dans la cavité (f est normalisé à 1 au maximum du champ) et dans cette équation, on trouve le facteur de Purcell :

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V/(\lambda_e)^3} \quad (1.39)$$

Où λ_e est la longueur d'onde d'émission du dipôle dans la cavité optique.

L'équation (1.38) nous indique les trois facteurs agissant sur la modification de la dynamique de l'émission spontanée :

- Le facteur de Purcell F_P , dépend des caractéristiques intrinsèques de la cavité. Pour maximiser le facteur de Purcell, il est nécessaire d'augmenter le facteur de qualité et diminuer le volume modal;
- Le second terme indique le désaccord spatial entre le dipôle émetteur et le champ du mode de la cavité. Ce terme est maximal quand l'orientation du dipôle est alignée avec l'orientation du champ;
- Le troisième terme correspond au désaccord spectral de l'émetteur par rapport au mode de la cavité. Le terme est maximal lorsque le dipôle est spectralement résonant avec le mode de cavité.

Le contrôle de la dynamique de l'émission spontanée passe donc par le couplage spatial et spectral du dipôle émetteur avec le champ de la cavité. L'inhibition de l'émission spontanée a lieu si le dipôle est placé à un nœud du champ électrique ou spectralement hors résonance, l'amplitude de l'inhibition est alors proportionnelle à $1/QV$. Tandis que l'accélération maximale du taux d'émission spontanée est obtenue lorsque le dipôle émetteur est spectralement et spatialement en résonance avec le mode de la cavité. L'amplitude de l'accélération est alors proportionnelle à Q/V .

En général, le dipôle émetteur est orienté de manière aléatoire, ce qui vient réduire le facteur de Purcell d'un facteur trois. D'autre part, le mode optique auquel se couple le dipôle peut être dégénéré un certain nombre de fois.

Les enjeux du contrôle de l'émission spontanée sont importants. Il permet d'envisager la réalisation de composants originaux avec de nouvelles fonctionnalités comme des sources de photons uniques [18], [19], [20] qui émet de façon déterministe des impulsions lumineuses ne contenant qu'un seul photon ou bien le laser « sans seuil » [21], [22], [23] qui pourrait être obtenu si toute l'émission spontanée est couplée au mode laser.

1.2.3 Lasers à faible seuil

Dans un laser, l'émission spontanée dans le mode de cavité (soit le mode laser) joue un rôle clef puisqu'elle sert à déclencher l'amplification par émission stimulée, tandis que l'émission spontanée dans les autres modes dissipe inutilement de l'énergie. Ce phénomène peut être exprimé par la grandeur β la fraction de l'émission spontanée se couplant avec le mode laser par rapport à la fraction se couplant aux modes dissipatifs.

L'émetteur se couple avec le mode de cavité mais également avec le continuum des cônes de lumière. D'après la règle d'or de Fermi, les probabilités de désexcitation dans les différents états finaux s'ajoutent, de sorte que le taux d'émission spontanée total s'écrit :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{\Gamma_C + \Gamma_l}{\Gamma_0} = F + \gamma \text{ avec } \gamma = \frac{\Gamma_l}{\Gamma_0} \quad (1.40)$$

1.2. Microcavité à cristal photonique pour le laser à faible seuil

Avec Γ_l correspondant au taux de désexcitation dans les modes radiatifs de l'espace libre. On suppose, comme précédemment $F = \Gamma_c/\Gamma_0$ la modification de l'émission spontanée par le mode de la cavité et $\gamma = \Gamma_l/\Gamma_0$ la modification de l'émission spontanée par ces modes radiatifs.

On exprime la probabilité de trouver à l'instant t le photon dans le mode de cavité par [17] :

$$P(c, t) = \frac{\Gamma_C}{\Gamma_C + \Gamma_l}(1 - e^{-\Gamma t}) = \frac{F}{F + \gamma}(1 - e^{-\Gamma t}) \quad (1.41)$$

Alors que la probabilité de le trouver à l'instant t dans les autres modes est donné par :

$$P(l, t) = \frac{\Gamma_l}{\Gamma_C + \Gamma_l}(1 - e^{-\Gamma t}) = \frac{\gamma}{F + \gamma}(1 - e^{-\Gamma t}) \quad (1.42)$$

On en déduit la fraction d'émission spontanée émise par le dipôle émetteur véhiculée par le mode de la cavité :

$$\beta = \frac{P(c, t)}{P(c, t) + P(l, t)} = \frac{F}{F + \gamma} \quad (1.43)$$

Cette expression traduit le couplage préférentiel de l'émission spontanée au mode de la cavité.

Les propriétés d'émission d'un laser en microcavité sont différentes de celle d'un laser classique de par cette modification de l'émission spontanée engendrée par la microcavité. En effet, la microcavité modifie la fraction utile β de l'émission spontanée couplée au mode laser. Dans le cas d'un laser à semi-conducteur classique, cette fraction β est très faible, de l'ordre de 10^{-5} et le courant injecté pour passer le seuil laser est d'autant plus élevé. En augmentant β , on augmente la proportion de l'émission spontanée couplée au mode résonant de la cavité et par conséquent, le seuil laser est diminué. Or l'effet d'une microcavité à cristal photonique avec des paramètres bien définis permet justement d'augmenter β en augmentant efficacement le couplage du dipôle au champ. Le cas ultime $\beta = 1$ correspond au cas où toute l'émission spontanée est couplée au mode laser, on parle alors de laser sans seuil [24].

Cet effet du facteur de Purcell a largement été exploité pour le développement et l'optimisation de micro-lasers semi-conducteurs à faible seuil à base de matériaux III-V [25], [26] et grâce à différents types de résonateurs comme les micro-piliers [27], les micro-disques [28] ou encore les cristaux photoniques [21], [29], [30], [31].

Nous n'avons pas encore évoqué la nature de l'émetteur que nous allons placer dans le défaut, il s'agit de matériaux semi-conducteurs organiques dont nous allons présenter les

caractéristiques dans la partie suivante. Les équations lasers seront donc établies dans le cas particulier d'émetteurs organiques dans une cavité à cristal photonique.

1.3 Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

L'intérêt porté sur les matériaux organiques a commencé dans les années 50 quand un chercheur français et son équipe ont découvert les propriétés d'électroluminescence de ces matériaux [32]. Puis dans les années 1990, la réalisation de la première diode électroluminescente organique (OLED pour Organic Light Emitting Diodes) efficace à double couches [33] a ouvert la voie à la réalisation de composants semi-conducteurs organiques équivalents aux composants semi-conducteurs inorganiques. Les OLED sont aujourd'hui largement commercialisées. L'utilisation de matériaux organiques offre la possibilité de remplacer les matériaux semi-conducteurs inorganiques provenant de ressources minières (arséniure de gallium, et autres) par des matériaux carbonés dont les ressources sont bien plus grandes. Les enjeux économiques importants liés à l'utilisation de ce type de matériaux (notamment pour des applications d'écrans flexibles) a favorisé une recherche intense sur le développement de nouvelles molécules conjointement à des techniques de déposition en couches minces permettant d'envisager la réalisation de composants plus complexes. Il existe aujourd'hui plusieurs catégories de dispositifs organiques : les OLED, les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les OTFT (*Organic Thin Film Transistors*) ou encore les lasers organiques (sous pompage optique).

L'obtention de l'effet laser avec un matériau organique est arrivé peu de temps après la démonstration du premier laser [34]. Il a été démontré la même année par deux équipes, Sorokin et Lankard chez IBM aux USA [35] et Schafer et al. en Allemagne [36] à partir de colorants en solution. Néanmoins le système est lourd, peu compact et difficile à industrialiser.

En 1996, également la même année, deux équipes développent les premiers lasers organiques à base de matériaux organiques semi-conducteurs à l'état solide [37] et [38]. En 1998, l'équipe de S. Forrest démontre l'effet laser dans une couche mince organique déposée sous vide [39]. Ces avancées vont permettre, grâce à la structuration des films minces par des procédés de la microélectronique, de développer toutes sortes de cavité compactes. La quête des résonateurs à haut facteur de qualité et faible volume modal pour aller vers le laser à faible seuil par l'augmentation du facteur de Purcell est lancé dans les années 2000. De nouveaux résonateurs sont testés comme les micro-piliers [40], les résonateurs DBR, les résonateurs DFB 2D [41] ou encore les cristaux photoniques 2D planaires [42], [43]. Conjointement la recherche sur les molécules organiques permet de développer des lasers organiques sur l'ensemble du spectre visible, du bleu profond au proche infra-rouge.

Néanmoins l'ensemble de ces démonstrations sont obtenues par pompage optique. Or ce type de pompage présente un coût et un encombrement important, peu compatible avec

1.3. Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

l'actuelle miniaturisation de l'ensemble des composants et le souhait d'une intégration du tout photonique dans des circuits optoélectroniques en utilisant des techniques de micro et nano fabrication.

La quête de la diode laser organique est donc un enjeu important pour la communauté scientifique, elle reste un challenge scientifique et technique majeur dont nous allons détailler les difficultés dans les paragraphes suivants.

Dans la suite, nous présenterons les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs organiques puis nous établirons les équations lasers. Nous précisons le fonctionnement d'une OLED et définirons ensuite les problématiques de cette thèse. Les éléments présentés sont notamment tirés des livres [44] et [45] qui traitent en particulier des lasers organiques.

1.3.1 Le milieu actif : les matériaux semi-conducteurs organiques

Les matériaux organiques sont composés essentiellement de molécules de carbone, d'hydrogène, d'azote ou de soufre. Les atomes de carbone possèdent 6 électrons dont la configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$, l'orbital s est complètement occupé et deux des trois orbitales px, py et pz possèdent un électron chacun. Quand un atome de carbone crée une liaison avec un autre atome de carbone, l'orbitale 2s et deux des trois orbitales 2p sont combinées pour former trois orbitales hybrides sp^2 . Le recouvrement de deux orbitales sp^2 des atomes de carbone donne une liaison forte de type σ , tandis que les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques 2pz donnent les orbitales moléculaires π (orbitale liante occupée qui correspond à la bande d'énergie la plus faible) et π^* (orbitale anti-liante inoccupée qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée). Sur la figure 1.8 est illustré l'hybridation du carbone avec comme molécule la molécule d'éthylène C_2H_4 : les deux atomes de carbones sont reliés par une liaison σ doublée par une liaison π qui correspond au recouvrement des orbitales 2pz de chacun des atomes de carbone.

Système moléculaire Pi-conjugué

Si le nombre de liaisons carbone hybrides sp^2 augmente, un système avec une alternance de simple et double liaison est formé. Le nombre de liaisons σ devient élevé, ainsi que le nombre de niveaux d'énergie π et π^* ce qui conduit non plus à un nombre discret de niveaux, mais à deux quasi-continuum qui se traduisent par deux bandes d'énergie qui sont, respectivement, l'équivalent d'une bande de valence et d'une bande de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques. On appelle HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) l'orbitale occupée de plus haute énergie et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) l'orbitale inoccupée de plus petite énergie. La bande interdite entre le niveau HOMO et le niveau LUMO forme le gap électronique et donne le caractère semi-conducteur au matériau organique.

Plus le nombre de molécules dans une chaîne organique est élevé, plus la bande interdite et donc le gap, responsable des propriétés optiques, est faible. La bande d'absorption

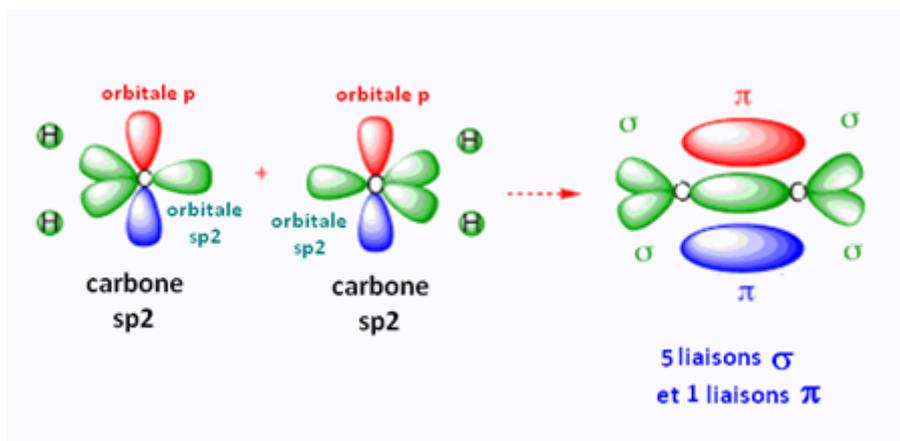


FIGURE 1.8 – hybridation de l'atome de carbone dans une molécule d'éthylène avec la répartition des liaisons et des liaisons π [44].

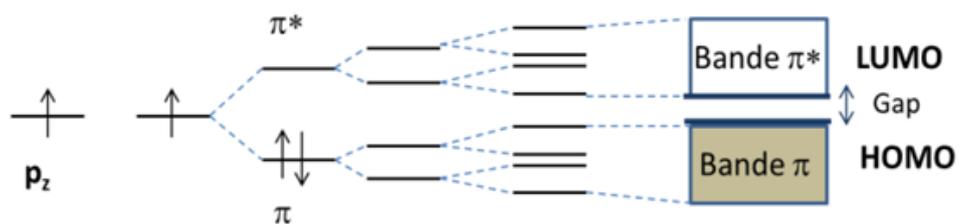


FIGURE 1.9 – Évolution du nombre de niveaux d'énergie en fonction du nombre de liaisons. HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitales. LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitales [44].

1.3. Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

des systèmes conjugués dépend donc de la longueur de la chaîne ce qui rend ces matériaux adaptés pour une excitation lumineuse sur tout le spectre du visible. C'est l'un des grands intérêts de l'utilisation des matériaux organiques.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques

Les systèmes Pi-conjugués peuvent être considérés comme des assemblées de molécules en contact, ordonnées ou non selon le système (polymère, films minces, cristaux organiques ...). Les électrons des orbitales π et π^* sont délocalisés et peuvent alors se déplacer par saut de molécule en molécule. Ce phénomène est à l'origine de la conductivité intrinsèque des matériaux organiques électroluminescents. Ces électrons et les défauts autour (ou trous quand un électron est manquant) sont appelés polarons (négatifs ou positifs) et sont des quasi-particules en interaction avec les molécules par leur énergie de liaisons. Ce mécanisme de déplacement par saut engendre une très faible mobilité des charges par rapport aux matériaux inorganiques. Elle est une des principales limitations dans un laser organique.

De même, lorsqu'une molécule organique est soumise à une excitation lumineuse, elle peut absorber un photon si l'énergie du photon est proche de l'énergie du gap, provoquant le passage d'un électron de l'état fondamental (HOMO) à une orbitale d'énergie supérieure (LUMO). L'interaction coulombienne entre un polaron négatif du niveau LUMO avec un polaron positif du niveau HOMO conduit à la formation de l'équivalent d'une paire électron-trou appelé exciton. L'exciton est également une quasi particule qui peut se déplacer comme l'exciton dans le cas des matériaux semi-conducteurs, à la différence qu'il est fortement lié et faiblement délocalisé à l'échelle de la longueur d'onde. La seconde différence avec les matériaux semi-conducteurs inorganiques est qu'il existe deux sortes d'excitons : les excitons singulets formés par des polarons ayant des spins opposés et les excitons triplets pour lesquels les polarons ont le même spin.

La mobilité des charges est une grandeur qui caractérise les propriétés électriques d'un matériau. Elle est définie par l'équation d'Einstein-Smoluchowski :

$$\mu = \frac{e D}{k_B T} \quad (1.44)$$

avec e , la charge élémentaire et k_B la constante de Boltzmann. Du fait du transport par saut, les valeurs de la mobilité des matériaux organiques sont faibles, allant de 10^{-7} à $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en comparaison avec le silicium intrinsèque dont la mobilité est de $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Propriétés optiques des semi-conducteurs organiques

Pour bien comprendre les transitions optiques qui peuvent avoir lieu dans un matériau organique lors de l'absorption d'un photon par une molécule, il faut avoir en tête qu'une molécule organique peut être constituée de plusieurs dizaines ou centaines d'atomes (selon la taille de la molécule) et possède des centaines de mode de vibration. Ces modes de vibra-

tion sont couplés aux états électroniques, ce qui fait que chaque état électronique consiste en plusieurs états vibrationnels très proche spatialement. Sur la figure 1.10 sont représentés les états électroniques S_0 (niveau fondamental) et S_1 (niveau excité) qui sont eux-mêmes constitués de « sous états » correspondant aux états vibrationnels, notés $v_0 \dots v_n$.

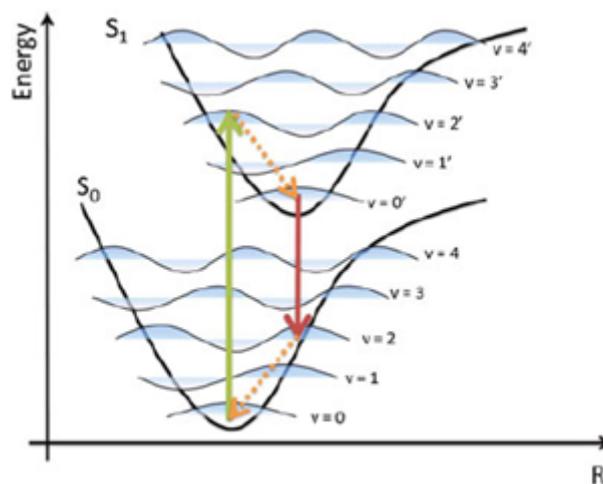


FIGURE 1.10 – Courbe d'énergie du potentiel moléculaire pour le niveau fondamental S_0 et le niveau excité S_1 [44].

Lors de l'absorption d'un photon, une transition électronique du niveau vibrationnel V_0 de l'état fondamental vers un état excité se produit, puis la probabilité de la transition vibrationnelle de V_2 à V_0 dans l'état S_1 est la plus forte, d'après le principe de Franck-Condon [46] qui indique que les transitions électroniques sont instantanées par rapport au temps caractéristique des transitions optiques. Après la transition électronique, la molécule se relaxe rapidement à son plus bas niveau vibratoire, et de là elle peut se désexciter à l'état S_0 par l'émission d'un photon (Fig. 1.11). En conséquence, le spectre d'émission est décalé vers le rouge par rapport au spectre d'absorption. Ce décalage vers le rouge est connu comme le décalage de Stokes et varie de 0.1 eV à quelque eV pour les matériaux organiques [47].

Le diagramme d'énergie de Jablonsky [48] permet de visualiser les différents niveaux d'énergie et les transitions énergétiques résultant de l'absorption d'un photon par une molécule organique (Fig. 1.11). Dans ce diagramme, les états sont représentés verticalement suivant leur niveau d'énergie et regroupés horizontalement suivant leur multiplicité. Une différence doit être faite entre les excitons singulets et triplets. Du fait de la nature répulsive de l'interaction spin-spin entre électrons de même spin, l'état triplet est d'énergie plus basse que l'état singulet lui correspondant.

Dans ce diagramme les états singulets et triplets sont représentés, respectivement, par S_i et T_i , où i désigne le niveau d'énergie. S_0 , représenté par un trait épais, est l'état fondamental qui est un état singulet pour tous les composés organiques. Les traits fins représentent les états vibrationnels. Les transitions radiatives sont représentées par une flèche

1.3. Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

droite et les transitions non radiatives par une flèche ondulée.

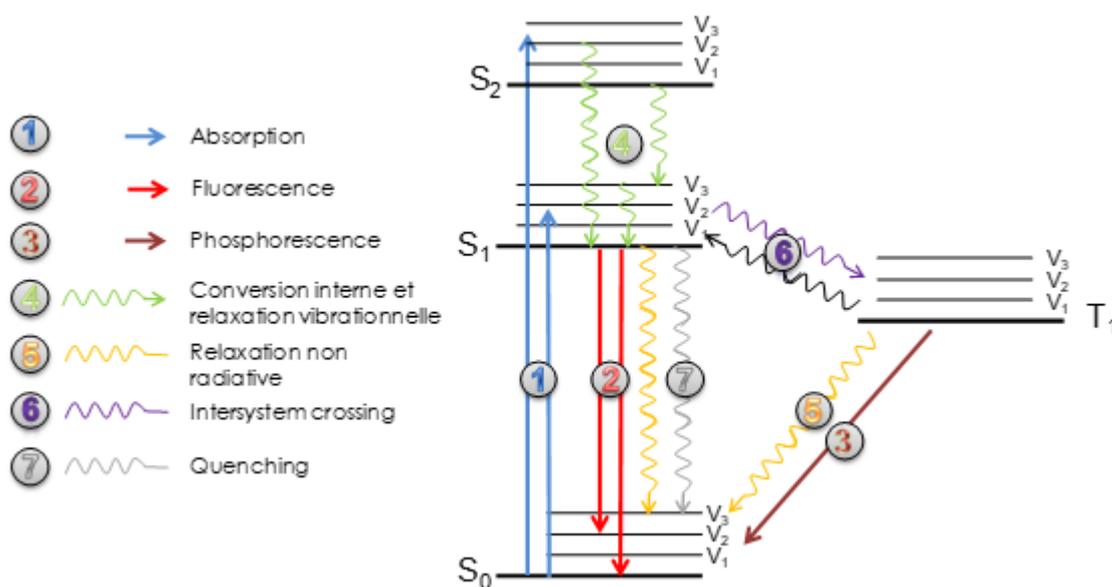


FIGURE 1.II – Diagramme d'énergie de Jablonski [44].

Les molécules qui se trouvent au repos dans le niveau vibrationnel V_0 de l'état électronique fondamental S_0 sont portées à un état excité S_1 sous l'effet de l'absorption d'un rayonnement lumineux. Un tel état d'excitation peut libérer son énergie en excès via différents mécanismes de désexcitation. La première consiste en l'émission d'un photon. La désexcitation de la molécule peut se faire par transition radiative vers les différents niveaux de résonances de l'état fondamental de même multiplicité (singulet excité S_1 – singulet fondamental S_0). Le spectre d'émission obtenu est appelé fluorescence. La fluorescence se traduit par des bandes de rayonnement car les molécules excitées peuvent revenir à n'importe quel niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental S_0 . La durée de vie de l'état singulet S_1 est très courte; de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s. Dans l'autre cas, l'état excité peut évoluer en devenant un état triplet lors d'une transition non radiative appelée croisement intersystème (*Inter System Crossing*).

L'émission de la lumière qui se produit entre deux états de multiplicité différentes (triplet T – singulet fondamental S_0) est appelée phosphorescence. Ce processus est beaucoup plus long que la fluorescence et il est de l'ordre de 10^{-3} s à 10^2 s. De plus, la transition de l'état triplet à l'état fondamental est généralement une relaxation non radiative du fait de sa durée de vie longue et des interactions possibles avec les autres molécules en contact.

Il existe d'autres niveaux d'états singulets atteints par la molécule lorsqu'elle est excitée. Lorsque la molécule passe d'un état excité supérieur à un état excité inférieur, l'énergie est transformée en chaleur. Ce processus est appelé conversion interne (CI) et se produit dans un temps très court de l'ordre de 10^{-14} s à 10^{-11} s entre le niveau S_2 et S_1 du fait de leur faible différence d'énergie. De plus, il est possible d'avoir des relaxations vibrationnelles dans

un état excité pour revenir vers le niveau vibrationnel le plus bas (V_0). Ce processus est très rapide ($< 10^{-12} s$) et non radiatif.

Le dernier cas est lui aussi un processus non radiatif appelé extinction ou *quenching*. Une désexcitation est possible suite à la collision entre une molécule excitée et une autre molécule. Ceci est l'une des principales causes de la diminution de la fluorescence dans les matériaux organiques et va être détaillé dans le paragraphe suivant.

Ces différentes façons de se désexciter sont en compétition les unes avec les autres or seule la désexcitation par fluorescence est amenée à participer à l'effet laser. Les autres désexcitations peuvent alors être considérées comme des pertes.

L'interaction bimoléculaire : transfert d'énergie et quenching

Les réactions bimoléculaires sont liées à des interactions dans la matière. Les molécules organiques sont entourées de toutes sortes d'éléments comme d'autres molécules mais également des impuretés, de l'eau, des particules métalliques etc... qui vont interagir avec la molécule. Ces interactions peuvent être de deux types : soit une perte (quenching) dans le sens où un émetteur perd son énergie dans un transfert non radiatif soit un transfert d'énergie de molécules chromophores en molécules chromophores.

1.3.1.1 Les pertes

Le tableau 1.3 récapitule les différents mécanismes de pertes par interactions bimoléculaires qui se produisent entre les porteurs de charge et les excitons. Ces pertes sont particulièrement importantes à forte excitation, où les densités des particules chargées sont élevées. Ces pertes sont liées à des processus qui ont un impact négatif sur l'efficacité de fluorescence ce qui influe sur le seuil de la diode laser organiques.

Nom	Equation de la réaction
Singulet-Singulet annihilation (SSA)	$S_1 + S_1 \xrightarrow{k_{SSA}} S_1 + S_0$
Singulet-triplet annihilation (STA)	$S_1 + T_1 \rightarrow T_2 + S_0 \xrightarrow{k_{STA}} T_1 + S_0$
Triples-triplet annihilation (TTA)	$T_1 + T_1 \xrightarrow{k_{TTA}} T_2 + S_0$

TABLE 1.3 – Mécanismes de pertes lors des réactions bimoléculaires avec κ représentant le taux d'interaction suivant la configuration.

1.3. Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

1.3.1.2 Les transferts d'énergie

Les interactions bimoléculaires amènent aussi la possibilité de transférer de l'énergie de proche en proche sur des distances de quelques nanomètres, lorsque l'interaction a lieu entre deux molécules chromophores.

Une molécule excitée (considérée comme un donneur D^*) peut transmettre son énergie d'excitation à une molécule voisine (l'accepteur A) de manière non radiative par couplage entre les orbitales électroniques des deux molécules. Ce phénomène est appelé transfert d'énergie par résonance et il peut être transcrit par le mécanisme suivant :



Ceci traduit une extinction de la fluorescence du donneur et une augmentation de l'émission fluorescente de l'accepteur. Dans les composés organiques, ce transfert d'énergie peut s'effectuer par différents mécanismes d'interaction de type coulombiennes (interaction longue distance de Förster) ou par recouvrement d'orbitale de D et de A (interaction courte distance de Dexter).

Ceci traduit une extinction de la fluorescence du donneur et une augmentation de l'émission fluorescente de l'accepteur. Dans les composés organiques, ce transfert d'énergie peut s'effectuer par différents mécanismes d'interaction de type coulombiennes (interaction longue distance de Förster) ou par recouvrement d'orbitale de D et de A (interaction courte distance de Dexter).

Le mécanisme de Förster décrit en 1948 [49] est une transition résonante non radiative de type dipôle-dipôle entre des états excités singulets de deux molécules. Le mécanisme de FRET (*fluorescence resonance energy transfer*) est esquissé dans la figure 1.12. Une molécule « donneur » excitée (D^*) transfère son énergie à une molécule « accepteur » voisine (A).

Le transfert de Dexter est un mécanisme où l'exciton diffuse d'un état donneur excité à un état accepteur [50]. Contrairement au transfert de Förster, où l'énergie est transférée par résonance, le transfert de Dexter est un transfert de charges entre le donneur et l'accepteur. Il résulte du transfert d'un électron excité de l'état LUMO du donneur vers l'accepteur et inversement, le transfert d'un électron non excité de l'état HOMO de l'accepteur vers le donneur par le recouvrement spatial des orbitales (Fig. 1.12). Le même mécanisme peut être appliqué au transfert d'excitons triplets.

Pour résumer, l'énergie peut être transférée entre les excitons d'état singulet par transfert d'énergie suivant le mécanisme de Förster, tandis que le mécanisme de Dexter décrit un transfert de charge. Les deux mécanismes de transfert jouent un rôle important dans les lasers organiques, où les pertes par interaction bimoléculaire sont importantes à grande excitation.

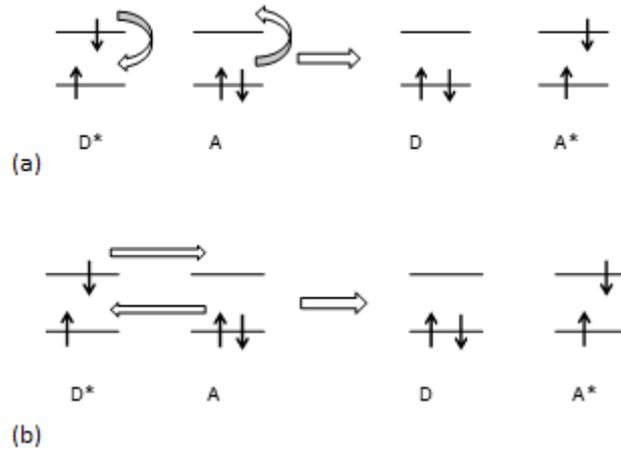


FIGURE 1.12 – a) Schéma de principe du mécanisme de Förster b) Schéma de principe du mécanisme de Dexter.

1.3.2 L'effet laser dans les matériaux organiques

La présence des niveaux vibrationnels et le décalage de Stokes engendré lors du processus absorption/émission font que les semi-conducteurs organiques peuvent être considérés dans une première approximation comme des systèmes laser à quatre niveaux, analogues aux lasers à quatre niveaux conventionnels dont le diagramme énergétique est rappelé sur la figure 1.13.

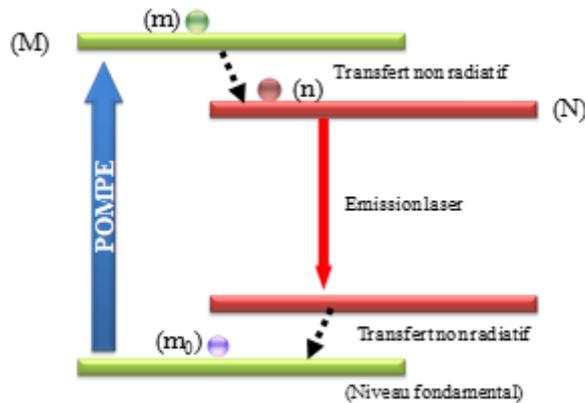


FIGURE 1.13 – Diagramme énergétique d'un système à quatre niveaux conventionnel [44].

Dans ces conditions, les variations de la densité des photons q (en m^{-3}) en fonction du temps t sont gouvernées par plusieurs processus. Deux processus qui nourrissent la densité de photons : l'émission spontanée et l'émission stimulée dans le mode laser et deux processus qui diminuent la densité de photons à savoir les pertes liées au matériau et les pertes liées à l'échappement des photons hors de la cavité optique. L'équation de l'évolution des

1.3. Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

photons peut s'écrire :

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dt}\right)_{stim} + \left(\frac{dq}{dt}\right)_{spont} + \left(\frac{dq}{dt}\right)_{losses} - \frac{q}{\tau_{cav}} \quad (1.46)$$

Il est nécessaire d'introduire le facteur de confinement qui correspond au rapport du volume du milieu actif sur le volume de la cavité $\Gamma = \frac{\text{volume de la zone active}}{\text{volume de la cavité}}$. En effet, le volume de la cavité vu par les photons est différent du volume vu par les porteurs de la zone active donc le nombre de photons créé par unité de volume dans le cas de l'émission spontanée et stimulée sera diminué par ce facteur de confinement Γ . On peut détailler chaque terme de l'équation :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{stim} = \Gamma R_{stim} \quad (1.47)$$

Le terme R_{stim} correspond au gain net de photons. Il peut être exprimé par : $R_{stim} = \sigma_{stim} I S_1$ où σ_{stim} correspond à la section efficace de l'émission stimulée. Les matériaux organiques possèdent des valeurs de sections efficaces très élevées en comparaison aux valeurs des sections efficaces de matériaux plus conventionnels. Cette valeur est directement reliée au gain défini par $g = \sigma_{stim} S_1$, S_1 correspondant à la densité de population de l'état S_1 . I correspond à l'intensité laser (flux de photon en $m^{-2}s^{-1}$).

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{spont} = \Gamma \beta \frac{S_1}{\tau S_1} \quad (1.48)$$

Seule une fraction β de l'émission spontanée est couplée dans le mode utile du laser. Avec τ_{S_1} , la durée de vie des photons dans le niveau S_1 .

Le terme associé aux pertes liées au matériau doit prendre en compte l'ensemble des processus de pertes liées aux interactions moléculaires :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{losses} = -\alpha_{reabs} I \quad (1.49)$$

avec α_{reabs} correspondant à l'ensemble des pertes par interactions bimoléculaires.

Soit I l'intensité laser relié à q par la relation : $I = (c/n_{eff})q$ avec n_{eff} correspondant à l'indice effectif du mode laser.

Alors l'équation de l'évolution de la densité des photons dans le mode laser peut s'écrire :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = \left[\Gamma \sigma_{stim} S_1 - \alpha_{reabs} - \frac{1}{\tau_{cav}} \right] \frac{c}{n_{eff}} q + \Gamma \beta \frac{S_1}{\tau_{S_1}} \quad (1.50)$$

Cette équation permet de relier la densité de photon à l'inversion de population S_1 et aux effets de cavité via les grandeurs β , τ_{cav} et Γ .

Pour compléter la description de l'effet laser dans un matériau organique et prendre en compte notamment les excitons triplets et les pertes liées aux interactions moléculaires, les équations lasers sont également établies pour décrire comment les densités de photons évoluent dans les différents niveaux sous les effets de l'absorption, de l'émission, spontanée, l'émission stimulées et les pertes nonradiatives [51], [52], [53], [54], [55] :

$$\frac{dS_1}{dt} = G - \left(\frac{1}{\tau_{S_1}} + \frac{c}{n_{eff}} q \right) S_1 - k_{ST} S_1 T_1 - (2 - \xi) k_{SS} S_1^2 - k_{ISC} S_1 \quad (1.51)$$

$$\frac{dT_1}{dt} = k_{ISC} S_1 - \frac{T_1}{\tau_T} + (1 - \xi) k_{SS} S_1^2 - (1 + \xi) k_{TT} T_1^2 \quad (1.52)$$

Avec ξ correspondant à la probabilité qu'une molécule excitée se désexcite en singulet, la probabilité de se désexciter en triplet étant $1 - \xi$. On suppose que $S_0 = 1$ et que le taux de pompage $G = \sigma_{abs} I_p$.

1.3.3 Principe de fonctionnement d'une OLED

Les OLED sont des diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques. Elles ont été développées pour obtenir une émission lumineuse sous l'effet d'un champ électrique. Ce sont donc des structures adaptées pour aller vers la diode laser organique à l'instar de ce qui a été fait pour les matériaux semi-conducteurs inorganiques avec la transformation d'une diode électroluminescente (LED) en diode laser.

Une OLED est constituée de plusieurs couches minces de matériaux organiques formant une hétérostructure placée entre deux électrodes : une couche transparente et conductrice (la couche d'ITO, *Indium Tin Oxyde*) qui constitue l'anode permettant l'injection des trous et la cathode qui correspond à un dépôt d'aluminium permettant l'injection des électrons (Fig. 1.14). L'hétérostructure contient des couches qui ont pour fonction de faciliter l'injection et le transport des charges vers la zone de recombinaison des charges où aura lieu l'émission de lumière. Une couche de blocage peut être utilisée pour forcer la recombinaison dans la couche émettrice loin des électrodes.

Sous l'effet d'un champ électrique, les porteurs de charge se déplacent dans les différentes couches de matériaux organiques et se rencontrent dans la couche d'émission (EML). Leur recombinaison peut donner naissance au phénomène électroluminescence.

Comme évoqué précédemment (paragraphe propriétés électronique des semiconducteurs organiques) les matériaux ont une très faible mobilité qui nécessite l'application d'un

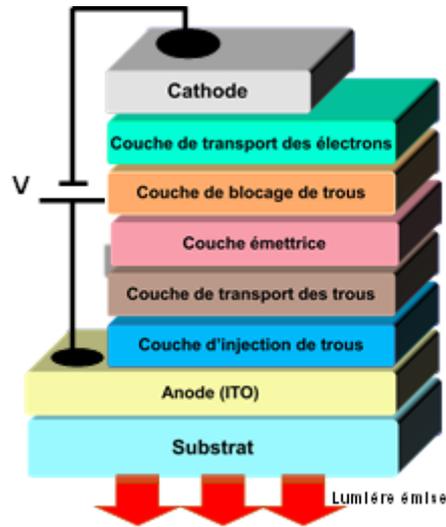


FIGURE 1.14 – Schéma de principe d'une hétérostructure OLED [44].

champ intense pour pouvoir injecter un courant électrique. Pour avoir une tension de fonctionnement < 10 V il est nécessaire d'avoir une épaisseur totale de l'OLED inférieure à 200 nm.

Recombinaisons des charges et génération d'excitons

Dans la couche d'émission, les porteurs de charge (polarons) s'attirent par la force coulombienne et forment des paires électrons-trous (excitons) sur une seule molécule lorsque la distance entre deux porteurs est inférieure au rayon de capture coulombienne :

$$r_C = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \quad (1.53)$$

A la température ambiante ($T=300$ K) pour $\varepsilon_r = 3$ (valeur typique des matériaux organiques), le rayon de capture $r_c \approx 19$ nm. Le processus de recombinaison est expliqué par la théorie de Langevin et le taux de recombinaison est :

$$\kappa_L = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1.54)$$

avec μ_e et μ_h comme la mobilité des électrons et des trous respectivement.

La recombinaison des électrons et des trous est un processus indépendant de leurs spins, ce qui donne lieu aux quatre états suivants :

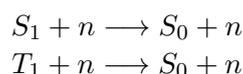
$$|\uparrow\uparrow\rangle \text{ (triplet)}$$

$$\begin{aligned} & |\downarrow\downarrow\rangle \text{ (triplet)} \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \text{ (triplet)} \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \text{ (singulet)} \end{aligned}$$

La probabilité de créer un triplet par la recombinaison d'un électron et d'un trou est donc 75 %, soit trois fois de la possibilité pour créer un singulet. L'émission par fluorescence des OLED s'établit à partir des états singulets, par conséquent, l'efficacité quantique interne maximale des dispositifs à base des matériaux fluorescents est limitée théoriquement à 25 %.

Pertes supplémentaires : l'absorption polaronique

Nous avons évoqué les différents mécanismes de pertes optiques dans les paragraphes précédents. Lors du pompage électrique, des pertes supplémentaires sont à déplorer, il s'agit de l'absorption polaronique. Les porteurs de charges injectées lors de l'application d'un champ électrique peuvent se recombiner avec un exciton, cela a pour effet de ramener l'exciton au niveau fondamental de manière non radiative :



Avec n : polaron, S_1 : exciton singulet, T_1 : exciton triplet, S_0 : exciton à l'état fondamental.

Aussi, le rendement quantique externe correspondant au rendement de l'électroluminescence c'est-à-dire le rapport :

$$\mu_{ext} = \frac{\text{Nombre de photons emis a l' exterieur de l' heterostructure}}{\text{Nombre de charges injectees}}$$

En prenant en compte l'ensemble des pertes existantes, ce rendement pour les OLED est typiquement de 3 à 4 %.

1.3.4 Problématiques et objectifs de la thèse

La réalisation d'une diode laser organique (OLD : *organic laser diode*) par pompage électrique direct d'une OLED adaptée est un objectif très attrayant puisque cela permettrait la réalisation de lasers émettant sur tout le spectre visible et aurait les avantages liés à l'utilisation des matériaux organiques.

Cependant, transformer une OLED en OLD nécessite de concevoir une hétérostructure OLED en cavité qui permet d'abaisser le seuil laser à un niveau compatible à la densité

1.3. Vers la diode laser organique : enjeux et problématiques

de courant d'une OLED c'est à dire de 1 kA/cm^2 sous régime impulsionnel (AC) et de 1 A/cm^2 en courant continu (DC) [55].

Les différents processus de pertes liés au pompage électrique direct est la problématique majeure empêchant la réalisation de l'OLED. Ces difficultés ont largement été étudiées et identifiées [56], [54], [57]. Les principales raisons sont liées aux propriétés intrinsèques des matériaux organiques évoquées au-dessus : la faible mobilité des porteurs de charge (les polarons étant des quasi-particules en interaction avec les molécules par leur énergie de liaisons) qui induit une limitation de la densité de courant et d'autre part, l'injection de charges via le pompage électrique qui induit des pertes supplémentaires (intense absorption polaronique sur une large portion du spectre visible) par rapport au pompage optique. De plus, la présence des excitons triplets devient, dans le cas du pompage électrique, une vraie limitation. En effet, la durée de vie des excitons triplets est de l'ordre de la μs à quelques ms dans les matériaux fluorescents tandis ce que la durée de vie d'un exciton singulet est de l'ordre de la ns. Par conséquent, la densité des états triplets dans une OLED pompée électriquement sature à un niveau supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui de la densité des singulets. Cela conduit à des pertes par absorption Triplet-Singulet très importantes rendant difficile l'apparition de l'effet laser.

La transformation d'une OLED en OLED est envisageable si d'une part une véritable séparation des singulets et des triplets est réalisé dans le domaine temporel sous excitation électrique et d'autre part, si l'OLED est placée en microcavité pour atteindre un seuil laser compatible avec un pompage électrique dans les matériaux organiques.

Dans des thèses précédentes [55] et [58], l'équipe PON a pu réaliser des avancées significatives dans l'excitation électrique des OLEDs de tailles micrométriques en injectant des impulsions de l'ordre de la durée de vie des états singlets ($1 - 2 \text{ ns}$), avec une période supérieure à la durée de relaxation des états triplets ($\sim 100 \mu\text{s}$). A cette cadence, une séparation des singulets et des triplets dans le domaine temporel a été possible sous excitation électrique. Avec un tel taux de répétitions, il a été possible d'injecter, sans détruire l'OLED une densité de courant de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle en régime continu.

Pour faire suite à ces travaux, l'enjeu principal de cette thèse est de concevoir et fabriquer une microcavité à base de cristaux photoniques pour une bande interdite dans le visible et compatible avec le pompage électrique d'une hétérostructure OLED. Autrement dit, une cavité à cristal photonique dans la couche mince d'ITO qui constitue l'anode de l'OLED. Ce travail comprend un développement technologique important comme il en sera question dans la suite.

Chapitre 2

Simulations numériques des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des sources organiques

Sommaire

- 2.1 Méthode de modélisation des cristaux photoniques**
 - 2.1.1 Méthode de décomposition en ondes planes
 - 2.1.2 Méthode des différences finies dans le domaine temporel
 - 2.2 Géométrie du cristal photonique pour une source organique**
 - 2.2.1 Propriétés de l'ITO
 - 2.2.2 Présentation de la structure à modéliser
 - 2.2.3 Détermination des paramètres du réseau
 - 2.3 Géométrie des cavités**
 - 2.3.1 Etat de l'art des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des applications à haut facteur de qualité
 - 2.3.2 Méthodologie des simulations FDTD
 - 2.3.3 Etudes préliminaires :
 - 2.3.4 Simulations 3 D :
 - 2.3.5 Optimisation du facteur de qualité
 - 2.4 Conclusion**
-

Chapitre 2. Simulations numériques des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des sources organiques

Notre objectif est de réaliser une cavité à cristal photonique dans une couche mince d'ITO (correspondant à l'anode d'une OLED). Une attention particulière doit être portée à l'étude de cette cavité afin de :

- Faire correspondre le mode de la cavité au spectre d'émission de l'OLED. Pour un meilleur couplage entre l'émission des émetteurs organiques (gain optique du milieu actif) et le mode résonant de la cavité, il est important d'accorder les pics d'émission des matériaux organiques à la bande interdite de la cavité étudiée;
- Obtenir une cavité à haut facteur de qualité et un faible volume modal. Cela permettrait une exaltation de l'émission spontanée des émetteurs organiques aux longueurs d'ondes qui correspondent au mode de la cavité.

Ce chapitre est consacré, d'une part, aux simulations numériques que nous avons effectuées pour déterminer les paramètres du réseau du cristal photonique afin de positionner le centre de la bande interdite au centre de l'émission d'une source organique. D'autre part, il présente des simulations pour optimiser la géométrie de la cavité, de manière à avoir une cavité à faible volume modal et ayant un mode à haut facteur de qualité couplé dans la direction verticale de la structure photonique.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- Dans la première partie nous détaillerons les formalismes des méthodes de simulations numériques utilisées;
- La deuxième partie est consacrée à l'optimisation de la géométrie du réseau du cristal photonique pour obtenir une large bande interdite centrée sur l'émission de la source organique. Les simulations numériques réalisées dans cette partie sont basées sur la méthode de décomposition en ondes planes;
- La dernière partie, présente les simulations obtenues par la méthode des différences finies dans le domaine spatio-temporel et qui concerne l'optimisation de la géométrie de la cavité elle-même. Ces simulations ont comme but d'obtenir un mode de cavité qui concorde avec le maximum d'émission du matériau organique.

2.1 Méthode de modélisation des cristaux photoniques

Il existe différentes méthodes de modélisation permettant de décrire la propagation des ondes planes dans un cristal photonique. Ces techniques de simulations numériques résolvent les équations de Maxwell de différentes façons en fonction du type de problématique posée. Dans le cadre de cette thèse nous avons en particulier utilisé :

- La méthode de la décomposition en ondes planes (*Plane Wave Expansion* ou PWE) adaptée à la modélisation de structures périodiques pour le calcul de la dispersion

2.1. Méthode de modélisation des cristaux photoniques

des modes photoniques et donc du diagramme de bande. Nous nous servirons de cette technique pour déterminer les paramètres géométriques du réseau du cristal photonique et positionner la bande photonique interdite sur l'émission des matériaux organiques utilisés;

- La méthode des différences finies dans le domaine spatio-temporel (FDTD). Cette méthode permet de traiter des situations non périodiques dans le temps et l'espace. Elle est donc adaptée pour la simulation des cavités à cristaux photoniques de dimensions finies. Nous nous servirons de cette technique pour l'optimisation de la cavité et l'étude du facteur de qualité en fonction de la géométrie de la cavité.

2.1.1 Méthode de décomposition en ondes planes

Comme nous venons de le mentionner dans le paragraphe précédent, la méthode des ondes planes permet de résoudre les équations de Maxwell dans le domaine des fréquences. Ainsi, elle est adaptée à la modélisation de structures périodiques infinies pour le calcul du diagramme de dispersion.

Dans le paragraphe 1.1.2 du chapitre 1, nous avons établi que les champs $\vec{H}(\vec{r})$ et $\vec{E}(\vec{r})$ peuvent être décomposés en une base de « modes de Bloch » de la forme :

$$\vec{F}_k(\vec{r}) = \vec{u}_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.1)$$

où $\vec{F}(\vec{r})$ représente $\vec{H}(\vec{r}), \vec{E}(\vec{r})$ ou $\varepsilon_r(\vec{r})$ avec $\vec{u}_k(\vec{r})$ comme une fonction de période R , c'est-à-dire $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$ et \vec{k} le vecteur d'onde.

Alors, il est possible de développer $\vec{u}_k(\vec{r})$ en séries de Fourier telles que :

$$\varepsilon_r(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \varepsilon_r(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.2)$$

donc

$$\vec{H}(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (2.3)$$

où \vec{G} représente un vecteur du réseau réciproque, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin du réseau.

En reportant l'expression de \vec{E} et de $\varepsilon_r(\vec{r})$ dans l'équation aux valeurs propres, on obtient l'égalité suivante :

$$-(\vec{G} + \vec{k}) \wedge \{(\vec{G} + \vec{k}) \wedge u_{\vec{k}}(\vec{G})\} = \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{\vec{G}} \varepsilon_r(\vec{G} - \vec{G}') u_{\vec{k}}(\vec{G}') \quad (2.4)$$

Cette équation peut être résolue en utilisant des méthodes standards de diagonalisation de matrice. Pour différentes valeurs de \vec{k} il existe une série de fréquence propres $\omega(\vec{k})$ qui compose la structure de bande du cristal.

2.1.2 Méthode des différences finies dans le domaine temporel

La méthode de décomposition des ondes planes est une technique adaptée aux cristaux photoniques parfaits, infinis dans toutes les directions de l'espace. Dans le cas des cavités à cristaux photoniques planaires, la dimension verticale est finie et la périodicité spatiale (latérale) du réseau est brisée à cause de la présence du défaut. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser la méthode des différences finies (*Finite Difference Time Domain* ou FDTD), élaborée par K. S. Yee en 1966 [59]. Cette méthode permet une résolution directe des équations de Maxwell en prenant en compte la taille finie des structures photoniques. Elle peut s'appliquer à tout type de géométrie. Elle permet une modélisation du champ électromagnétique à l'intérieur de la structure décrite en fonction du temps. Elle est basée sur la discrétisation de l'espace-temps en cellule de Yee, les équations de Maxwell décrivant l'évolution du champ d'une cellule à l'autre entre un instant t et $t + \Delta t$. On peut ainsi étudier l'évolution du champ électromagnétique dans l'espace réel, la réponse spectrale s'obtient alors par la transformée de Fourier du signal.

Principe de la méthode FDTD

La méthode FDTD est basée sur les équations de Maxwell dans le cas d'un milieu isotrope et sans charge, définies dans le chapitre 1 :

$$\overrightarrow{rot} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

$$\overrightarrow{rot} \vec{H}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

Ces équations scalaires peuvent être réécrites avec les coordonnées cartésiennes et décomposées en six équations, dont par exemple :

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \quad (2.8)$$

Ces équations de Maxwell sont discrétisées dans le temps et l'espace par la méthode des cellules de Yee, dont une cellule unitaire est représentée sur la figure 2.1.

2.1. Méthode de modélisation des cristaux photoniques

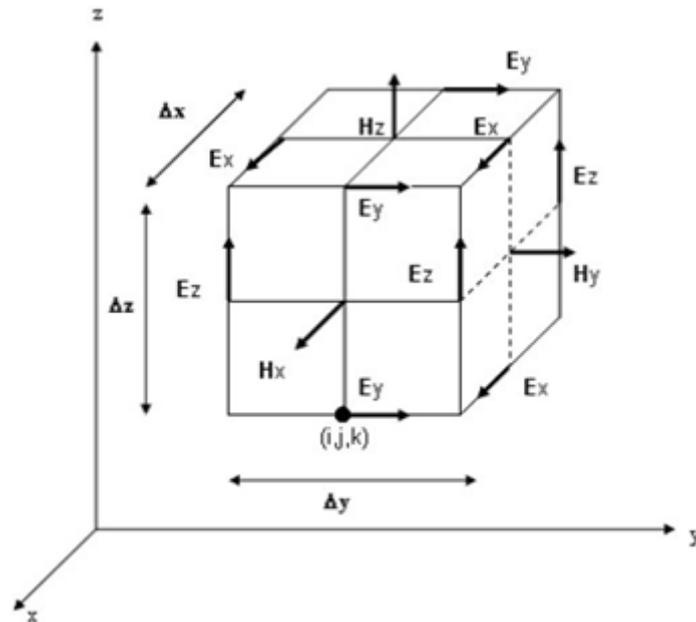


FIGURE 2.1 – Cellule unitaire de Yee pour un maillage en trois dimensions. Les composantes du champ \vec{E} sont calculées pour des points décalés d'un demi pas spatial par rapport aux points de calcul des composantes du champ \vec{H} .

Le temps est discrétisé par pas de Δt et le maillage de l'espace est discrétisé par pas de Δx , Δy , Δz pour permettre la discrétisation des champs électromagnétiques. Les composantes du champ \vec{E} sont déterminées à un temps $t = n\Delta t$, où n est entier et représente le pas du calcul, et les composantes du champ \vec{H} sont déterminées à un temps $t = (n + 1/2)\Delta t$. Donc le champ \vec{E} au temps $t = n\Delta t$ est égal au champ \vec{E} au temps $t = (n - 1)\Delta t$ plus un terme supplémentaire calculé en fonction de la variation spatiale du champ \vec{H} au temps t car la dérivée temporelle du champ \vec{E} dépend du rotationnel du champ \vec{H} .

Les différentes composantes des champs électromagnétiques sont calculées à l'instant t en fonction de ces mêmes composantes à l'instant $t = (n - 1)\Delta t$ et des composantes de champs voisins à l'instant $t = (n - 1/2)\Delta t$. L'évolution du champ électromagnétique en fonction du temps est donc calculée en chaque point du maillage par un processus itératif temporel.

Les champs électromagnétiques sont calculés en chaque point de la cellule et sur un nombre fixé de pas temporel. Le temps du calcul est donc proportionnel au nombre de points de discrétisation temporels et spatiaux. La méthode FDTD présente donc l'inconvénient d'être très consommatrice de mémoire et de présenter parfois des temps de calcul très long dont les résultats et leur interprétation dépendent de la précision du calcul (nombre de points de discrétisation temporels et spatiaux).

Stabilité numérique de l'algorithme de Yee

L'incrémentation de temps Δt en FDTD n'est pas arbitraire. En effet, elle est limitée par l'exigence de stabilité connue sous le nom de Courant-Friedrichs-Lewy [60] pour éviter une instabilité numérique. Les calculs FDTD 3D sont stables si la condition suivante est satisfaite :

$$c \Delta t < \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}\right)}} \quad (2.9)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le matériau utilisé.

Conditions aux limites

Pour modéliser des structures dont les dimensions sont finies, les conditions aux limites en bords des fenêtres de calcul doivent être traitées avec attention pour éliminer les réflexions internes qui feraient diverger la simulation. Beaucoup d'outils de simulation utilisent des couches absorbantes, une des méthodes les plus efficaces est la méthode PML (*Perfectly Matched Layer*) [61] qui permet d'absorber l'énergie en bord du domaine de calcul sans induire de réflexion parasite.

2.2 Géométrie du cristal photonique pour une source organique

Le premier objectif est de définir les paramètres du cristal photonique dans l'ITO tel que la bande interdite photonique (BIP) soit la plus large possible et couvre le spectre d'émission de l'émetteur organique utilisé (la couche active émettrice de l'OLED). Dans ces travaux de thèse, la milieu active est une couche dopée d'Alq₃/DCJTb dont le spectre d'émission est présenté sur la figure 2.2.

2.2.1 Propriétés de l'ITO

L'ITO est souvent utilisé dans les composants optoélectroniques grâce à sa conductivité et transparence élevées. Il est ainsi utilisé dans les OLED pour former une anode conductrice et transparente. D'autre part l'ITO permet, grâce à son indice de réfraction relativement élevé et une absorption dans le visible très faible, un confinement de la lumière vertical par contraste d'indice et horizontal par la présence du cristal photonique (si les paramètres du cristal photonique sont bien ajustés).

Propriétés physiques :

L'ITO (*Indium Tin Oxide* en terminologie anglaise) correspond à un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2) dans la proportion massique typique de respectivement 90 % et 10 %. La structure de l'ITO se rapproche donc de la structure de

2.2. Géométrie du cristal photonique pour une source organique

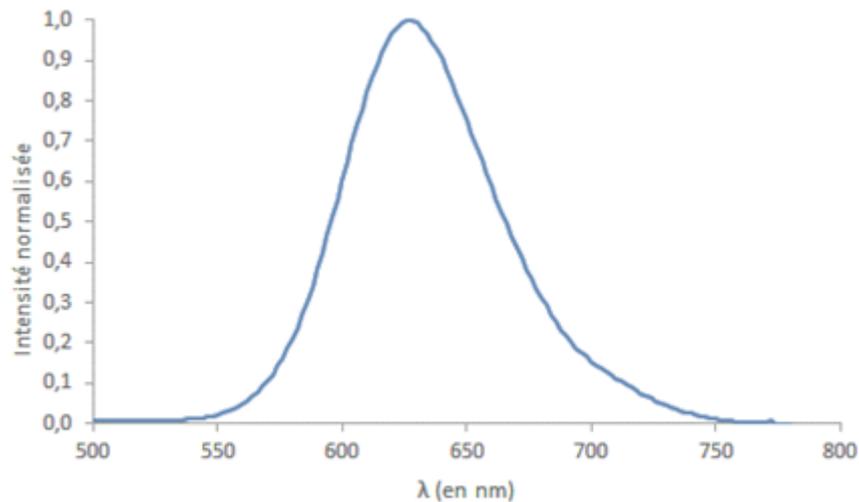


FIGURE 2.2 – Spectre d'électroluminescence d'une OLED à base d'Alq₃/DCJTb. Le dopage du DCJTb est de 1 % permettant une émission autour de 628 nm.

l' In_2O_3 avec des lacunes d'oxygène supplémentaires et la présence d'atomes d'étain qui vont se substituer aux atomes d'indium dans le cristal. L'ITO peut se présenter sous deux formes en fonction des conditions d'élaboration : structure cubique ou structure hexagonale.

Propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur de type n à gap direct d'environ 3.5 à 4.3 eV selon la nature du dopage. C'est un semi-conducteur fortement dégénéré donc son comportement est quasi métallique. La dégénérescence est due aux lacunes d'oxygène et la conductivité est assurée par le dopage en étain. La concentration des porteurs de charge d'un oxyde transparent conducteur est typiquement comprise entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} . La résistivité électrique mesurée de nos échantillons est de l'ordre de $15 \Omega/\square$.

Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'ITO dépendent également des conditions d'élaboration. Généralement, son absorption est élevée dans le domaine de l'ultraviolet, sa transmission est bonne dans le domaine du visible, supérieure à 85 % et sa réflexion importante dans le domaine de l'infrarouge (Fig. 2.3). L'indice de réfraction est de l'ordre de 1,8 pour une longueur d'onde de 633 nm.

Il serait possible d'envisager d'autres matériaux dans la gamme des matériaux transparents et conducteurs que sont les TCFs (*Transparent Conductive Films*) dont la recherche sur l'ingénierie de leurs propriétés en fonction des applications est très active. Notamment l'utilisation de films d'oxyde de zinc dopé. Grâce au contrôle des conditions de dépôt, il est

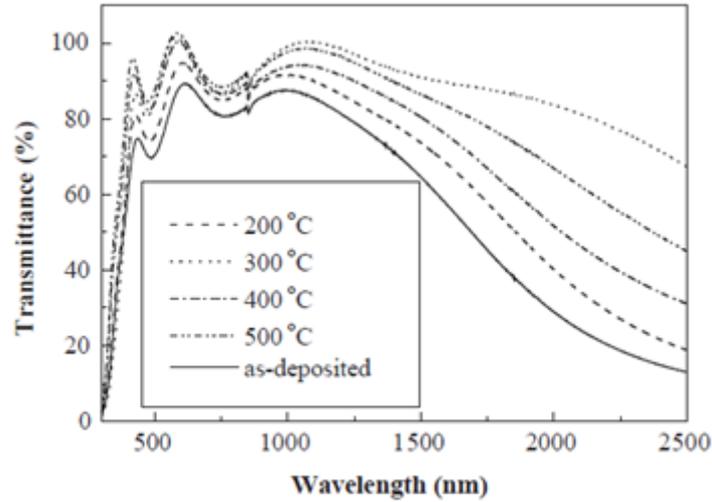


FIGURE 2.3 – Spectres de transmission de films minces d’ITO déposés par pulvérisation cathodique magnétron élaborés avec des recuits à différentes températures [62].

possible d’obtenir des films minces, transparents dans le visible, présentant des propriétés de conduction intéressantes et dont l’indice est plus élevé que celui de l’ITO [63]. Ce sont des propriétés particulièrement bien adaptées à notre application.

2.2.2 Présentation de la structure à modéliser

Les substrats utilisés sont des substrats commercialisés par Lumtec de verre sodocalcique de taille 17mm x 25mm d’épaisseur 0,7 mm dont l’indice optique est de 1,51 sur lesquels une couche mince d’ITO et d’indice 1,8 est déposée. Une fois que le cristal photonique est défini dans la couche mince d’ITO grâce aux techniques de fabrication décrites dans le chapitre 3, une couche mince de matériau organique d’indice 1,7 sera déposée par évaporation sous vide sur toute la surface de l’échantillon. Cette couche permettra la caractérisation active par pompage optique du cristal photonique. Dans le cas du pompage électrique, c’est une OLED complète incluant la couche d’ITO nanostructurée (cristal photonique) qui sera déposée.

Épaisseurs des couches d’ITO et des matériaux organiques

Comme vu dans le chapitre 1, le confinement vertical, dans un cristal photonique planaire est obtenu par contraste d’indice vertical. L’épaisseur de la couche d’ITO doit être suffisamment élevée pour obtenir un guide planaire monomode qui permette de guider un mode TE (voir paragraphe suivant) avec un indice maximal autour de 650 nm pour obtenir un meilleur confinement. Néanmoins l’épaisseur d’ITO ne doit pas être trop importante pour ne pas augmenter les pertes par absorption optique. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre ces deux contraintes.

2.2. Géométrie du cristal photonique pour une source organique

Concernant l'épaisseur de la couche mince du matériau organique à déposer pour le pompage optique, cette problématique a été abordée dans la thèse de François Gourdon [43] et précisée dans l'article [64]. L'épaisseur optimale pour notre cas est définie à 150 nm.

Concernant l'épaisseur de la couche d'ITO : nous avons, dans un premier temps, travaillé avec les échantillons d'ITO utilisés couramment pour la réalisation des OLED dans notre laboratoire. Ces échantillons ont une épaisseur de l'ordre de 150 nm optimisée pour le pompage électrique des OLED classiques. Cette épaisseur conduit à un confinement vertical peu efficace. Nous avons donc travaillé dans un second temps avec des échantillons dont l'épaisseur d'ITO est de l'ordre de 340 nm.

Ci-dessous sont représentés le mode TE₀ se propageant dans le guide composé d'une couche d'ITO et une couche de matériau organique pour des épaisseurs de 150 nm d'ITO et 150 nm de matériaux organiques (Fig. 2.4 a) et de 340 nm d'ITO et 150 nm de matériau organique (Fig. 2.4 b), le substrat de verre supportant les couches minces a un indice de 1,51.

Les indices effectifs sont déterminés par le logiciel libre OMS (online mode server : computational-photonics.eu). L'indice effectif vu par le mode TE₀ est de 1.64 pour un guide d'ITO d'épaisseur 150 nm et 1.71 pour un guide d'ITO d'épaisseur 340 nm.

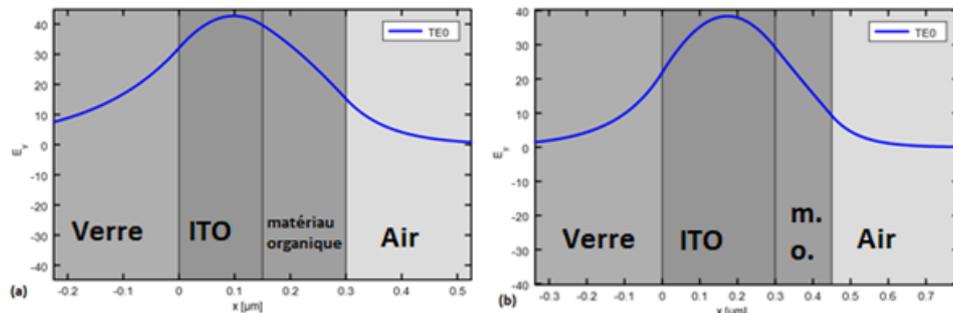


FIGURE 2.4 – Calcul de l'indice effectif vu par le mode TE (bleu) à 650 nm en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO d'indice sur substrat de verre $n = 1,51$. (a) Mode TE se propageant dans le guide pour une épaisseur d'ITO de 150 nm (b) Mode TE se propageant dans le guide pour une épaisseur d'ITO de 340 nm (m. o. pour matériau organique).

2.2.3 Détermination des paramètres du réseau

Les paramètres géométriques du cristal photonique qui influencent la largeur et la position de la bande interdite obtenue sont :

- La maille du réseau;
- Le diamètre des trous et le pas du réseau;

- L'épaisseur du matériau à structurer et la présence d'un substrat.

Pour déterminer et optimiser les paramètres permettant d'obtenir la bande interdite dans la gamme de longueur d'onde souhaitée, en fonction des matériaux utilisés, nous allons optimiser ces différents paramètres.

Choix de la maille du réseau

Il existe une multitude de réseaux périodiques possibles, néanmoins nous sommes limités par la configuration de notre échantillon. En effet, nous souhaitons obtenir une bande interdite dans la gamme du visible avec un matériau de faible indice (donc faible contraste d'indice entre l'air et l'ITO) et une faible épaisseur. Le livre de Joannopoulos et al. [4] décrit quels types de structure il est préférable d'utiliser en fonction de l'épaisseur. La figure 2.5 illustre les deux configurations principales.

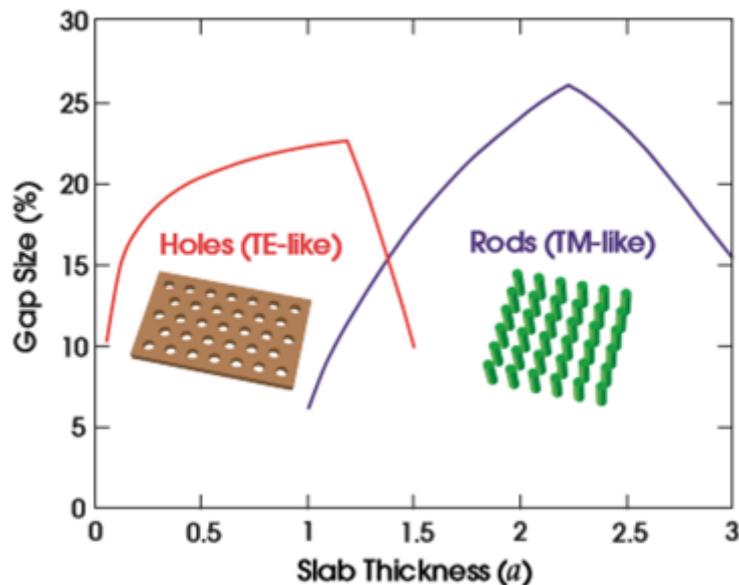


FIGURE 2.5 – Largeur de la bande photonique interdite en fonction de l'épaisseur (normalisée par rapport au pas). Le réseau hexagonal avec des trous dans une couche de faible épaisseur permet d'avoir une bande interdite avec la polarisation TE tandis que le réseau carré avec des piliers d'épaisseur plus importante permet d'obtenir une bande interdite avec la polarisation TM [4].

A partir de cette figure, nous avons fait le choix de travailler avec un réseau triangulaire de trous d'air pour obtenir une bande interdite avec une polarisation TE.

Le diamètre des trous et le pas du réseau

La largeur et la position de la bande interdite dépendent des paramètres géométriques

2.2. Géométrie du cristal photonique pour une source organique

du réseau triangulaire de trous, c'est-à-dire du diamètre des trous et du pas du réseau. Notre objectif est d'obtenir une bande interdite la plus large possible, centrée à 650 nm qui correspond à l'émission d'une OLED à base l'AlQ₃/DCJT_B (voir Fig 2.2).

Le travail d'optimisation des paramètres géométriques est réalisé par la méthode de décomposition des ondes planes grâce au logiciel de simulation R-SOFT en deux dimensions.

Pour calculer le diagramme de bande d'un cristal photonique avec cette méthode, il faut définir une cellule unitaire. Pour éviter le couplage inter-cavité et pour minimiser les pertes, la super-cellule est dupliquée dans l'espace pour créer un cristal photonique infini dans les directions du plan de périodicité (x et y). Il doit y avoir au minimum huit rangées en x et en y pour considérer le cristal comme infini dans les deux directions. L'intérêt principal de cette méthode est sa vitesse de calcul pour obtenir la structure de bande.

Un outil puissant existe pour déterminer les positions spectrales des bandes photoniques interdites en fonction d'un ou plusieurs paramètres variables : le « *gap map* » qu'on pourrait traduire par la cartographie des bandes interdites. Il s'agit d'un graphique généré par le logiciel de simulation sur lequel l'axe horizontal représente le paramètre que l'on souhaite faire varier et l'axe vertical représente la fréquence en dimensions réduites. Pour chaque pas de variation du paramètre sont représentées les limites inférieures (c'est-à-dire la fréquence réduite de la bande de plus basse énergie au point K de la zone de Brillouin) et supérieures (c'est-à-dire la fréquence réduite de la bande de plus basse énergie au point M). Ainsi, le « *gap map* » permet de définir le réseau optimal pour une application particulière.

Dans notre cas, les paramètres invariables sont : l'indice de l'ITO, fixé à 1.8, le type de réseau composé de trous d'air dans une maille triangulaire et la polarisation TE. Une étude par « *gap map* » permet de déterminer le rapport r/a pour lequel la bande interdite est centrée sur 650 nm et de largeur la plus élevée. La figure 2.6 représente le « *gap map* » calculé par le logiciel R-SOFT.

Le rapport r/a se rapproche de la grandeur appelée facteur de remplissage en air F , défini par :

$$F = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{r^2}{a^2} \quad (2.10)$$

Cela correspond à la proportion d'air par rapport à la proportion de matériau dans le cristal photonique. L'augmentation du rapport r/a correspond à l'augmentation du facteur de remplissage et donc une augmentation de la proportion d'air par rapport à la proportion de matériau entraînant une diminution de l'indice effectif du cristal photonique. La bande interdite se décale donc vers les hautes énergies conformément au théorème variationnel défini dans le chapitre 1.

Selon le *gap map* de la figure 2.6, la largeur maximale de la bande interdite est obtenue pour un rapport $r/a = 0,38$ c'est-à-dire un facteur de remplissage de 52 %. Les paramètres

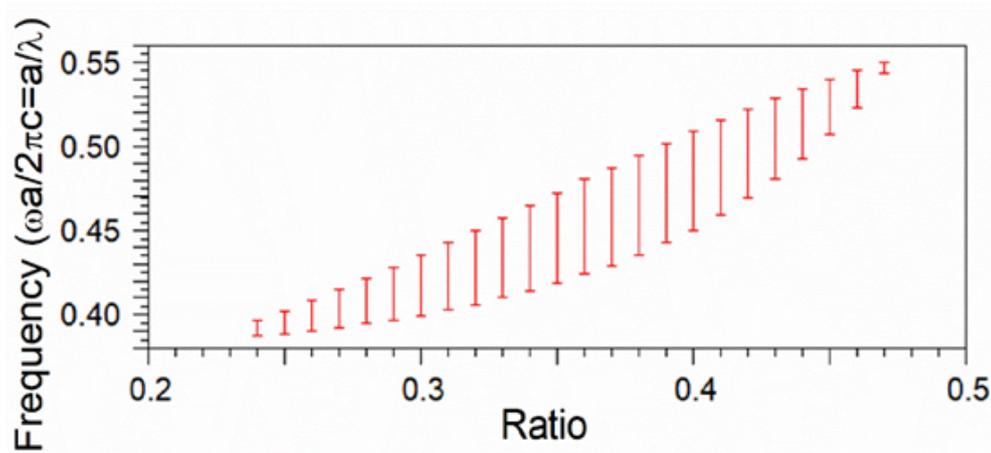


FIGURE 2.6 – *Gap map* représentant l'évolution des limites en fréquence réduite a/λ de la bande interdite d'un cristal photonique (indice du matériau = 1,8, cas d'un réseau de trous d'air triangulaire, pour la polarisation TE) en fonction du rapport r/a .

du réseau périodique de trous d'air sont fixés à un rayon pour les trous de $r = 110$ nm et un pas entre les trous de $a = 290$ nm, ce qui permet d'obtenir une bande interdite pour la polarisation TE entre 605 nm et 707 nm. Le diagramme de bande pour une telle géométrie en polarisation TE est représenté sur la figure 2.7.

Influence du substrat et de l'épaisseur de l'ITO

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, la dimension finie du cristal photonique ainsi que la présence d'un substrat entraîne l'apparition de deux cônes de lumière.

La simulation est cette fois réalisée en trois dimensions avec une épaisseur de couche mince d'ITO de 150 nm et 340 nm, respectivement, une épaisseur de couche mince de matériau organique de 150 nm et l'ajout d'un substrat d'indice 1,51. Le résultat est présenté sur la figure 2.8. Il est identique pour les deux épaisseurs d'ITO et la bande interdite photonique est légèrement décalée par rapport à la simulation 2D : entre 592 nm et 699 nm.

On en déduit que l'épaisseur de la couche mince dans laquelle se trouve le cristal photonique et la présence du substrat ont une influence moindre sur le positionnement spectral et la largeur de la bande interdite. Les dimensions optimisées avec la simulation 2D ($r = 110$ nm et $a = 290$ nm) seront conservées.

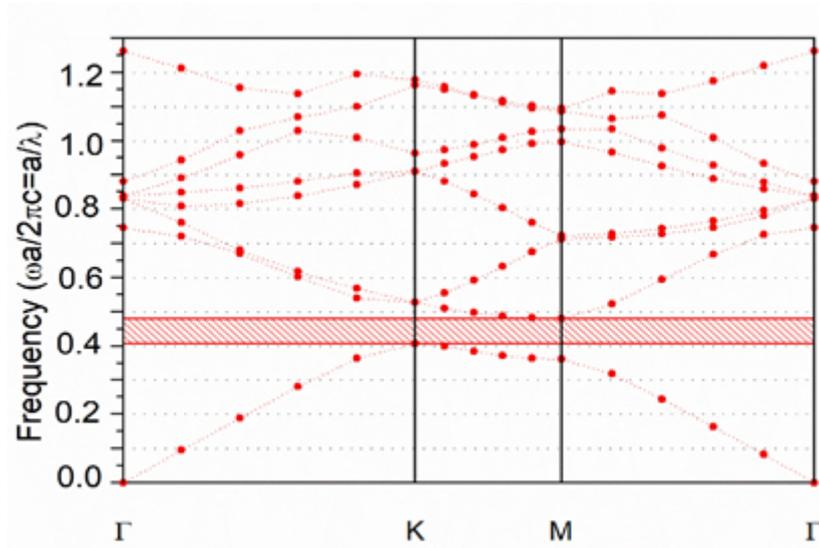


FIGURE 2.7 – Diagramme de bandes calculé (simulation 2D) pour la polarisation TE pour un réseau de trous triangulaire de trous d’air dans une matrice diélectrique d’indice $n = 1,8$. Une bande interdite omnidirectionnelle dans le plan apparait dans la bande spectrale entre $a/\lambda = 0,41$ et $a/\lambda = 0,48$.

2.3 Géométrie des cavités

Le deuxième objectif de ce chapitre est d’optimiser la géométrie de la cavité à cristal photonique pour obtenir un facteur de qualité élevé, sur un faible volume modal avec une extraction verticale importante. Ce sont ces trois critères qui permettent de réaliser une cavité performante pour obtenir l’effet laser à faible seuil.

L’état de l’art sur l’optimisation des cavités à cristaux photoniques par simulations numériques est présenté dans un premier temps, suivi de l’explication de la méthodologie utilisée pour calculer et obtenir les spectres de résonance, les profils de champ des modes et le calcul du facteur de qualité. Les études préliminaires sont présentées suivi du travail sur l’optimisation du facteur de qualité.

Pour obtenir une cavité résonante dans un réseau triangulaire de trous d’air, le défaut est créé en omettant localement des trous ou bien en modifiant localement la périodicité du réseau. Plusieurs géométries de cavité sont possibles (Fig. 1.5 du chapitre1). Concernant les cavités à défauts ponctuels, les deux types de cavités les plus fréquemment utilisées sont :

- Les cavités hexagonales nommées H_n , avec n représentant le nombre de rangées omises;
- Les cavités linéaires nommées L_n , également avec n représentant le nombre de rangées omises.

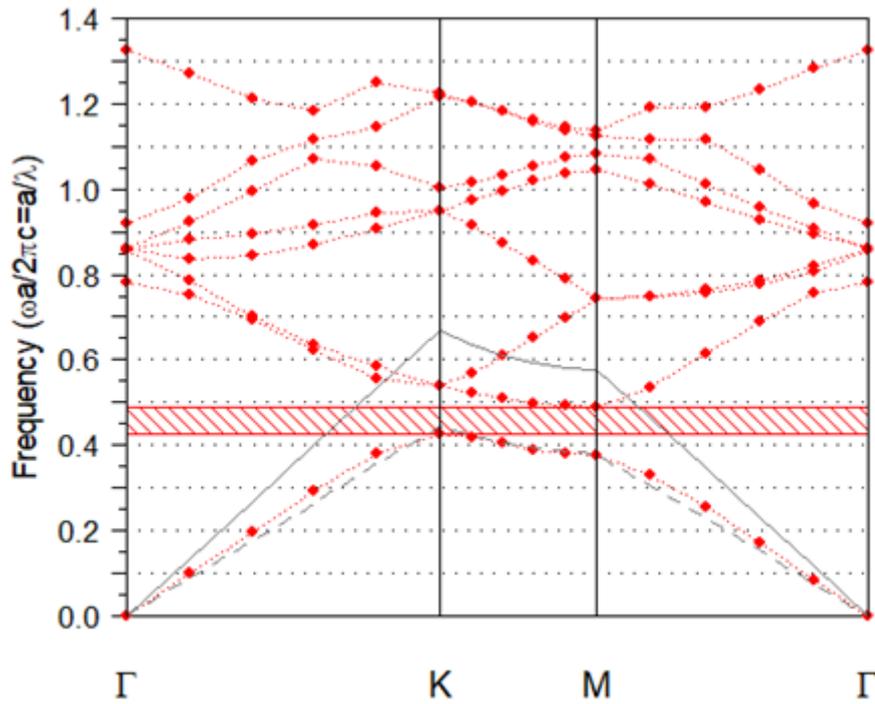


FIGURE 2.8 – Diagramme de bandes calculé pour une structure en 3D comprenant la dimension finie de la couche mince d'ITO d'indice $n = 1,8$ et d'épaisseur $e = 150$ nm et la couche mince d'organique d'indice $n = 1,7$ et d'épaisseur $e = 150$ nm. La bande interdite apparaît entre $a/\lambda = 0,415$ et $a/\lambda = 0,49$. La ligne de lumière du substrat de verre (en pointillé) est définie par la relation $k_{\parallel} = (n_{verre}\omega)/c$ et la ligne de lumière de l'air est définie par la relation $k_{\parallel} = \omega/c$.

2.3.1 Etat de l'art des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des applications à haut facteur de qualité

Les cavités à cristaux photoniques planaires sont devenues des outils importants dans le domaine de la recherche en photonique. D'une part, leur technique de fabrication, bien que complexe, utilise les procédés de fabrication des circuits intégrés de la filière du silicium. Cela va dans le sens du développement de la photonique aujourd'hui qui cherche à être intégrée et interfacée avec des composants électroniques pour aller vers une transmission de l'information plus rapide et plus efficace. D'autre part, ce sont les objets qui obtiennent le meilleur confinement de lumière sur des volumes très faibles, souvent inférieur à λ^3 permettant à la fois une recherche fondamentale sur l'interaction lumière-matière avec les effets d'électrodynamique quantique mais également une recherche appliquée avec la réalisation de nanolaser à faible seuil, de filtres, modulateurs etc. La figure de mérite de ces objets est le rapport Q/V_{eff} , c'est-à-dire le rapport du facteur de qualité d'un mode de cavité sur son volume effectif, directement relié au facteur de Purcell (voir chapitre 1).

De nombreuses investigations portent sur l'optimisation de la géométrie de la cavité avec des outils de simulations pour obtenir des facteurs de qualité très élevés avec un très faible volume effectif.

On peut classer les méthodologies utilisées en trois catégories différentes : la première approche consiste à définir la forme souhaitée du mode de cavité et en déduire à partir d'un formalisme semi-analytique une équation du profil diélectrique et donc la géométrie de la cavité [65], [66], la deuxième approche utilise la méthode d'optimisation de la topologie qui s'obtient en maximisant numériquement la fonction Q/V et en déduire la topologie idéale [67], [68]. Bien que ces techniques aient prouvé leur efficacité par l'obtention de très haut facteurs de qualité, elles conduisent à des géométries de structures souvent techniquement irréalisables. La dernière approche consiste, elle, à optimiser la géométrie de la cavité en modifiant seulement quelques paramètres géométriques de la cavité de manière à ce que les structures soient réalisables technologiquement [69]. Les paramètres géométriques en question sont, en général, la taille et la position des trous en bord de cavité. Nous avons rapporté dans le tableau 2.1 la plupart des structures optimisées avec cette troisième approche.

L'ensemble de cette quête des cavités à haut facteur de qualité est appliqué au même système : une membrane de silicium de 220 nm pour des applications dans l'infrarouge avec une résonance visée à 1,55 μm . Quelques études rapportent une optimisation avec d'autres matériaux (semi-conducteurs de types III-V) mais tous sont des matériaux avec des indices de réfraction élevé ($n_{\text{silicium}} = 3,47$) qui permettent d'obtenir une bande photonique interdite complète dans les deux directions de polarisation.

On peut constater que les facteurs de qualité mesurés de manière expérimentale n'atteignent jamais les facteurs de qualité théoriques. Cela est dû aux imperfections liées à la fabrication du cristal photonique. Cette thématique sera abordée dans le quatrième chapitre de cette thèse.

Type de cavité optimisée	Publications	Facteur de qualité $Q_{theoriqueet/ouexperimental}$	Volume effectif	Matériau du cristal photonique
Ho	[70]	$Q_{theo} = 1,1 \times 10^5$	$0,31(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium
	[71]	$Q_{exp} = 3,3 \times 10^4$	$0,23(\frac{\lambda}{n})^3$	InGaAs
	[72]	$Q_{exp} = 4 \times 10^5$	$0,34(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium
Hi	[21]	$Q_{theo} = 1500$	$2,5(\frac{\lambda}{n})^3$	InGaAsP 220 nm membrane
	[70]	$Q_{theo} = 1 \times 10^6$	$0,67(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium 220 nm membrane
	[73]			GaAs
L ₃	[70]	$Q_{theo} = 9,9 \times 10^5$	$0,99(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium
	[11]	$Q_{exp} = 1 \times 10^5$	$0,71(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium
	[74]	$Q_{exp} = 2 \times 10^6$	$0,96(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium 220 nm membrane
	[75]	$Q_{theo} = 4,1 \times 10^6$	$0,95(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium
Défaut linéique	[76]	$Q_{theo} = 7 \times 10^7$	$1,4 - 2(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium membrane
		$Q_{exp} = 8 \times 10^5$		
	[77]	$Q_{exp} = 1 \times 10^6$		Silicium 220 nm membrane
Hétérostructure	[78]	$Q_{theo} = 20 \times 10^6$	$1,2(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium 250 nm membrane
		$Q_{exp} = 6 \times 10^5$		
	[77]	$Q_{exp} = 3 \times 10^6$	$0,9(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium
	[79]	$Q_{exp} = 11 \times 10^6$	$1,4(\frac{\lambda}{n})^3$	Silicium 220 nm membrane

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des publications portant sur l’optimisation des facteurs de qualité des cavités.

2.3. Géométrie des cavités

Ce sont les cavités à hétérostructure ou bien à défaut linéique qui présentent les facteurs de qualité les plus élevés, que ce soient pour les résultats théoriques ou pour les résultats expérimentaux. Néanmoins les cavités à hétérostructure génèrent des modes qui se couplent aux modes de l'espace libre à des angles larges par rapport à la direction normale à la surface, ce qui n'est pas adapté aux applications laser. L'article de [80] propose quant à lui d'ajouter des trous plutôt que d'en enlever. Ils obtiennent ainsi un facteur de qualité théorique de 20 millions avec un volume effectif de $0.32(\lambda/n)^3$ et la possibilité d'un couplage efficace aux modes de l'espace libre dans la direction verticale.

Peu d'articles mentionnent l'utilisation de matériaux diélectriques transparents dans cette recherche de facteur de qualité très élevé. Et pour cause : les matériaux diélectriques transparents ont un faible indice de réfraction rendant le confinement optique plus faible et générant des pertes plus importantes. Les facteurs de qualité obtenus sont donc modestes.

Les articles de Barth et al. [81] et plus récemment Ge et al. [82] mentionnent cette recherche d'un haut facteur de qualité avec des matériaux de faibles indices pour l'obtention de modes de cavité dans le domaine du visible. Cet article de Ge et al. est particulièrement prometteur. En effet, il démontre qu'il est possible d'obtenir de hauts facteurs de qualité avec un matériau de faible indice (le nitrure de silicium $n = 2.01$) et faible épaisseur ($e = 160$ nm) déposé sur un substrat de quartz (voir Fig. 2.9 a). Cette situation est tout à fait proche de la nôtre. Il propose une structure de cavité de type hétérostructure permettant d'atteindre un facteur de qualité expérimental de 15000 présentant une radiation quasi verticale en champ lointain pour des applications de laser émettant par la surface. Ces résultats sont extrêmement intéressants pour notre application.

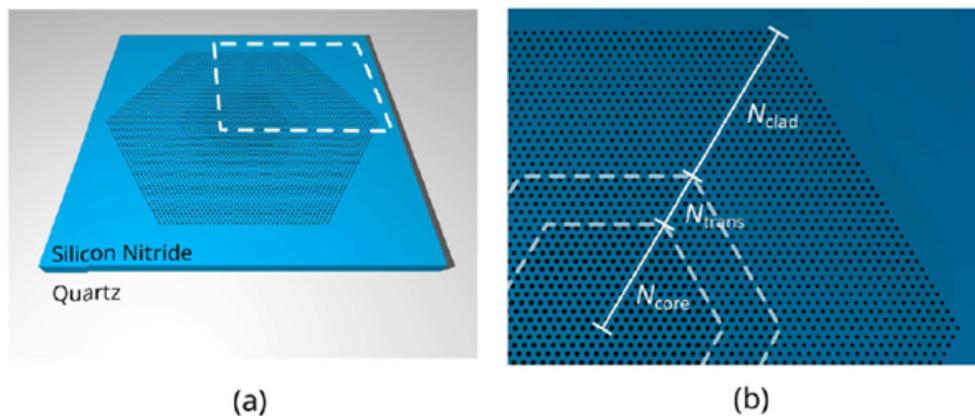


FIGURE 2.9 – (a) Schéma de la cavité à hétérostructure proposée par [82] adaptée aux matériaux de faible indice (nitrure de silicium d'indice 2.01) et déposé sur un substrat (quartz d'indice 1.53). (b) détail de la géométrie de la cavité : dans la zone du cœur le nombre de rangées s'élève à $N_1 = 12$ et le rayon du trous est égal à $r_1 = 0.24a$, dans la zone de transition dont le nombre de rangées est égal à $N_2 = 6$, le rayon du trous est égal à $r_2 = 0.22a$ et enfin la zone autour correspondant à $N_3 = 18$ rangées de trous de rayon $r_3 = 0.20a$.

Enfin, dans le cas d'une application pour l'effet laser, il est important de tenir compte de l'extraction de la lumière hors du cristal photonique c'est-à-dire le couplage des modes avec le champ de l'espace libre. Plus le facteur de qualité est élevé, moins la lumière ne sort de la structure. Il est donc nécessaire de contrôler la direction et la proportion des pertes. Pour des applications de laser émettant par la surface, le couplage doit se faire au maximum dans la direction verticale. En effet, le couplage à des angles larges par rapport à la normale conduit à des rayonnements divergents, qui ne peuvent conduire à l'effet laser. Plusieurs articles relatent des facteurs de qualité élevé, préservant une extraction suffisante hors de la cavité et dirigée verticalement pour les applications lasers par exemple [83], [73], [82].

2.3.2 Méthodologie des simulations FDTD

Ce paragraphe définit les paramètres des simulations et décrit la méthodologie utilisée pour calculer les facteurs de qualité. Les simulations sont réalisées par la méthode FDTD en trois dimensions (3D) avec logiciel commercial R-Soft. Le logiciel est installé sur un cluster de calcul donnant l'accès à vingt cœurs permettant de paralléliser la simulation et ainsi réduire le temps de calcul.

Paramètres géométriques et optiques communs pour l'ensemble des structures photoniques simulées :

- Le pas du réseau $a = 290$ nm et le rayon des trous $r = 110$ nm donc le ratio $r = \frac{r_0}{a} = 0.378$. C'est ce ratio qui permet d'obtenir une bande photonique interdite la plus large, centrée à 640 nm avec le substrat de verre;
- Le cristal photonique est constitué de 22×22 rangées de trous d'air : le nombre de rangées autour de la cavité doit être suffisamment important pour qu'il n'y ait pas de pertes latérales liée à la dimension latérale finie du cristal photonique, généralement cela est estimé à environ 10 rangées autour du cristal photonique. Le nombre de rangées autour du cristal ne doit pas être non plus trop important pour éviter que la durée des simulations soit trop élevée dans le cas des simulations 3D;
- La couche d'ITO a un indice de $n = 1,8$ et une épaisseur $e_{ITO} = 340$ nm.
- La couche de matériau organique a un indice de $n = 1,7$ et une épaisseur $e_{org} = 150$ nm;
- La profondeur des trous est dans l'épaisseur de la couche mince d'ITO;
- Le substrat a un indice $n_{substrat} = 1,51$ et son épaisseur s'étend aux limite inférieures de la cellule de simulation;
- Une couche absorbante de type PML (voir paragraphe 2.1.2) est positionnée sur l'ensemble des bords de la fenêtre de calcul, son épaisseur est de 100 nm;
- L'excitation lumineuse est positionnée sur le haut du cristal photonique puisque

2.3. Géométrie des cavités

la couche organique active sera déposée par évaporation sur le dessus de la cavité. L'indice optique de la couche organique déposée est de $n = 1,7$ (Fig. 2.10).

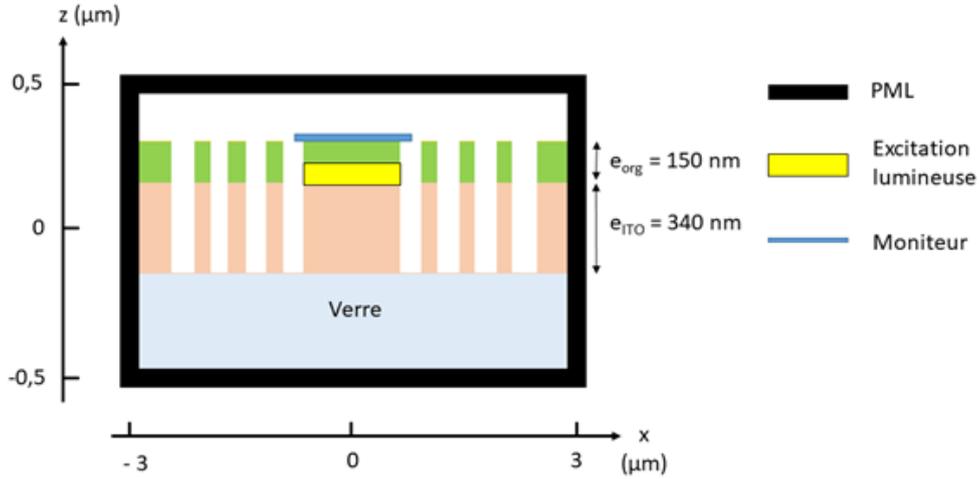


FIGURE 2.10 – Schéma descriptif de la structure simulée. La source est positionnée dans la couche organique à une distance $z = 0,170 \mu m$ et le moniteur est placé au-dessus.

Maillage de la cellule de simulation :

En calcul FDTD, la précision et la résolution des équations de Maxwell dépendent de la précision du maillage, c'est-à-dire du nombre de pas par unité de l'espace.

Pour le maillage spatial dans les trois dimensions, nous nous sommes basé sur la période du cristal photonique et nous avons choisi : $dx = dy = dz = a/20 = 14,5 \text{ nm}$. D'autre part, le maillage temporel a été choisi comme $t = dx/20 = 0,725 \text{ ns}$.

Description de la source et du moniteur :

La source est composée d'une partie spatiale et d'une partie temporelle séparées de la forme :

$$\phi(\vec{r}, t) = \sqrt{P_i} f_i(\vec{r}) g_i(t) e^{i\phi_i t} \quad (2.11)$$

Où P_i et ϕ_i sont la puissance et la phase de la source avec $f_i(\vec{r})$ la composante spatiale et $g_i(t)$ la composante temporelle.

La source est positionnée au centre de la cavité, sa caractéristique spatiale est de forme planaire suivant l'axe x pour exciter les modes de polarisation TE. La longueur de la source est de la taille de la cavité soit par exemple $l = 3a$ pour une cavité de type L_3 .

Dans un premier temps, on définit une source avec une spectre d'émission large pour couvrir et sonder les modes de cavité résonants sur une gamme spectrale étendue. Puis dans

Chapitre 2. Simulations numériques des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des sources organiques

un deuxième temps, la largeur spectrale de la source est diminuée et centrée sur le mode de résonance de l'étude.

La partie temporelle utilisée est une impulsion, typiquement choisie pour le calcul des modes de cavité. Une impulsion dont les caractéristiques spectrales et spatiales sont définies est établie à $t = 0$, puis elle est coupée et se propage dans la structure le temps de la simulation.

Le moniteur utilisé est placé juste au-dessus du cristal photonique, il permet d'effectuer toutes sortes de mesures spatiales, spectrales et temporelles pour caractériser la cavité.

Calcul du facteur de qualité et du volume modal :

Le facteur de qualité est calculé manuellement grâce à la relation :

$$Q = 2\pi f_0 \frac{U}{P} \quad (2.12)$$

Avec f_0 correspondant à la fréquence de résonance du mode de cavité, U , la valeur moyenne de l'énergie stockée dans le mode de cavité, P la puissance dissipée.

L'étude des modes d'une cavité avec le logiciel R-soft se fait en deux étapes : dans un premier temps il s'agit de déterminer spectralement les modes résonnants de la cavité, puis dans un second temps il s'agit de déterminer le profil du champ de la cavité et de calculer les figures de mérite d'une cavité c'est-à-dire le facteur de qualité et le volume effectif.

2.3.3 Etudes préliminaires :

Simulations 2 D :

Tout d'abord, nous avons commencé par simuler des cavités à cristaux photoniques en deux dimensions pour deux types de cavité, la cavité H₂ et la cavité L₃. Les résultats sont présentés sur les figures 2.11 et 2.12.

On observe pour chaque cavité un pic clairement défini qui correspond au mode de la cavité, c'est à dire un mode résonant à 626 nm pour la cavité H₂ et un mode résonant à 633 nm pour la cavité L₃.

Les figures 2.11 (b) et 2.12 (b) représente les distributions spatiales du champ électrique (E_y) dans le plan $z = 0$ sur le schéma (2.10), lorsque la cavité est excitée à la fréquence de résonance de la cavité.

Simulations 3 D :

Les simulations ont ensuite été réalisées en 3 D avec une épaisseur d'ITO ($n=1,8$) de

2.3. Géométrie des cavités

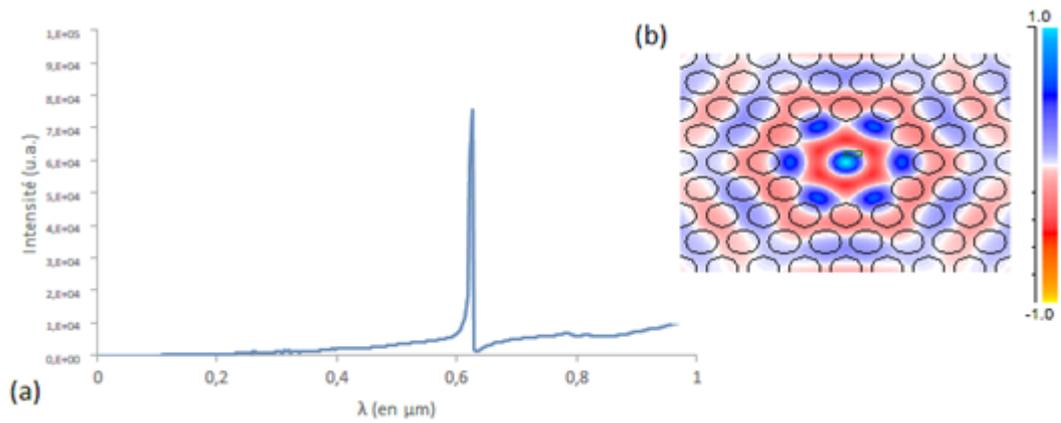


FIGURE 2.11 – (a) Spectre calculé de la cavité H₂ en 2D. Un mode résonant est identifié à 626 nm. (b) Coupe horizontale en $z = 0$ de la distribution de (E_y) du mode résonant de la cavité.

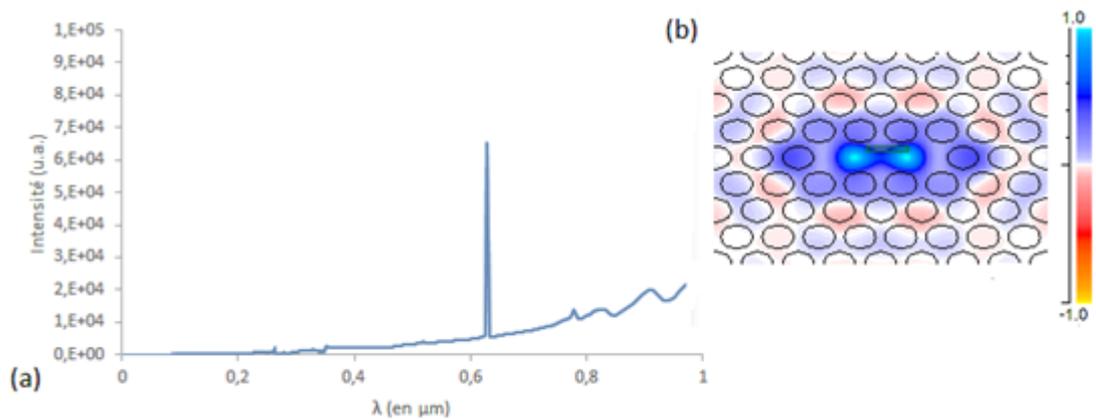


FIGURE 2.12 – (a) Spectre calculé de la cavité L₃ en 2D. Un mode résonant est identifié à 633 nm. (b) Coupe horizontale en $z = 0$ de la distribution de (E_y) du mode résonant de la cavité.

340 nm, une épaisseur de matériau organique ($n=1,7$) de 150 nm et en présence d'un substrat de verre d'indice 1,51, suivant la structure figure 2.10. Les résultats sont présentés sur les figures 2.13 et 2.14.

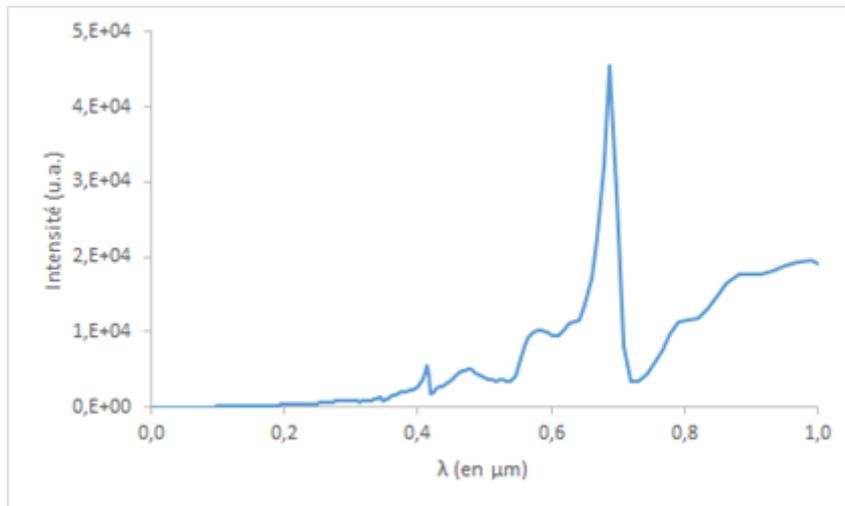


FIGURE 2.13 – Spectre calculé de la cavité H2 en 3D. Un mode est identifié à 689 nm.

Le passage de la simulation en deux dimensions à la simulation en trois dimensions modifie de manière importante les résultats. Pour les cavités H2 et L3, le mode résonant est décalé en fréquence et le facteur de qualité calculé est faible, il est de 320 pour la cavité H2 et de 65 pour la cavité L3.

Pour pouvoir vraiment tirer les bénéfices des effets quantiques des cavités à cristaux photoniques le facteur de qualité doit être optimisé.

2.3.4 Optimisation du facteur de qualité

Dans une cavité à cristal photonique planaire, il y a deux mécanismes de confinement :

- Le confinement vertical qui est lié au contraste d'indice dont le mécanisme est la réflexion totale interne;
- Le confinement latéral lié aux réflexions de Bragg par le cristal photonique autour de la cavité pour la gamme de longueur d'onde de la bande photonique interdite.

Les pertes théoriques, non liées aux conditions de fabrication, tiennent compte de la somme des pertes liées au confinement vertical et des pertes liées au confinement latéral soit :

Où Q correspond au facteur de qualité. $Q_{||}$ est le facteur de qualité latéral et il dépend du nombre de rangées de trous autour de la cavité. Si le nombre de rangées autour de la

2.3. Géométrie des cavités

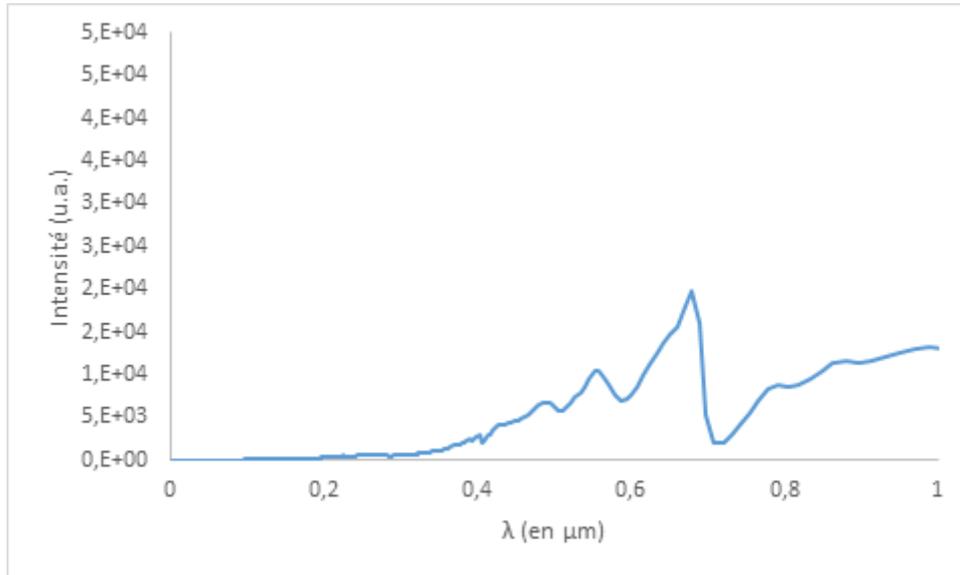


FIGURE 2.14 – Spectre calculé de la cavité L_3 en 3D. Un mode est identifié à 669 nm.

cavité est suffisant alors Q_{\parallel} sature et le facteur de qualité dépend uniquement du facteur de qualité lié au confinement vertical Q_{\perp} .

Dans le cas des cristaux photoniques planaires, la dimension finie en z introduit un cône de lumière (voir chapitre 1) qui pénètre dans la bande interdite. Les pertes par radiations ont lieu pour les modes de cavité dont les composantes tangentielles de leur vecteur d'onde sont situées dans le cône de lumière.

Pour améliorer le confinement du champ dans la cavité, il est possible de jouer sur les paramètres géométriques de la cavité pour minimiser la proportion des composantes $|k_{\parallel}|$ dans le cône de lumière et ainsi diminuer les pertes radiatives. En effet, dans leurs articles [11] et [69] expliquent que le changement brutal de la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur d'une cavité sur les bords de la cavité entraîne des pertes verticales importantes. En modifiant et ajustant la taille et la position des trous des bords de la cavité, il est possible de contrôler la distribution du champ de manière à diminuer ces pertes hors plan. Cela correspond à une sorte d'adaptation d'impédance du mode résonant dans la cavité. Cela permet d'augmenter le confinement vertical et donc d'augmenter Q_{\perp} .

Néanmoins, ce travail d'optimisation est réalisé avec des dimensions ayant une signification physique, c'est-à-dire que chercher le meilleur facteur de qualité au nanomètre près ne présente pas d'intérêt puisque cette précision ne peut être obtenue de manière expérimentale lors de la fabrication des cavités à cristaux photoniques [84]. Nous avons donc fait varier les paramètres géométriques par pas de 10 nm.

Optimisation de la cavité H_2

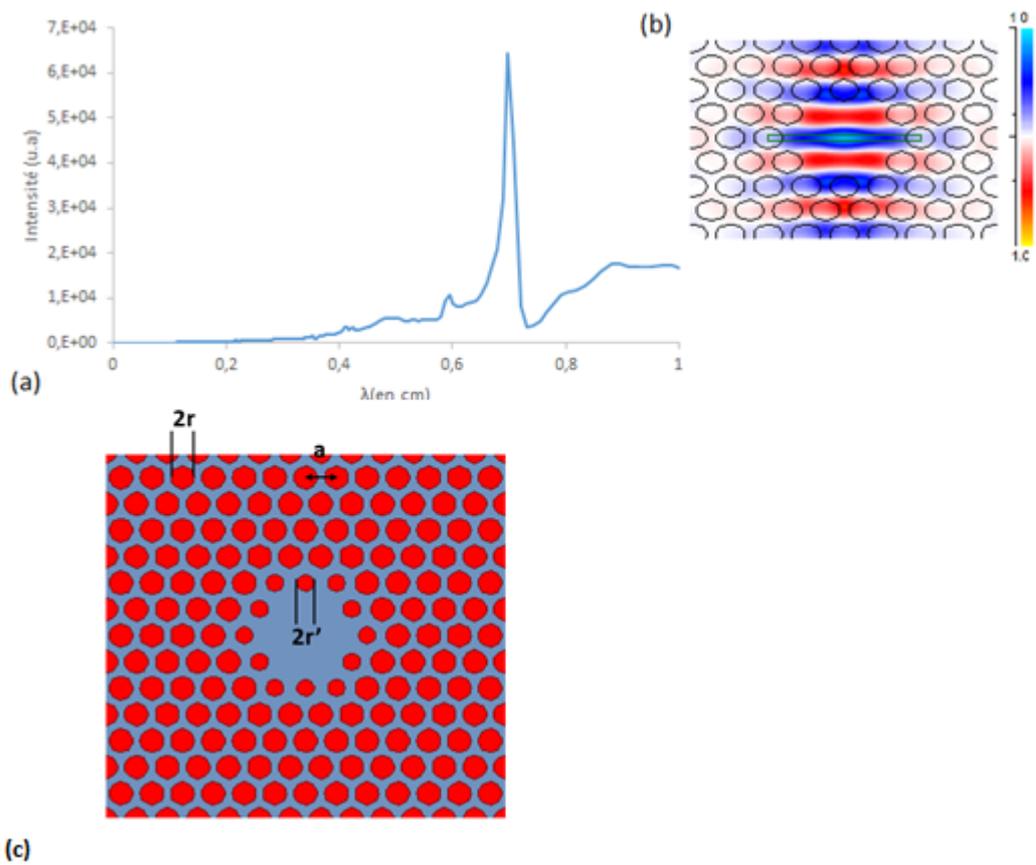


FIGURE 2.15 – (a) Spectre calculé de la cavité H2 modifié en 3D. Un mode résonant est identifié à 698 nm. (b) Coupe horizontale en $z = 0$ de la distribution de (E_y) du mode résonant de la cavité. (c) Schéma de la cavité H2 modifiée.

2.3. Géométrie des cavités

Le diamètre des trous de la première rangée (r') a été modifié (fig. 2.15). Le facteur de qualité est optimal pour une valeur de $r' = 70$ nm, il est de 850.

Optimisation de la cavité L_3

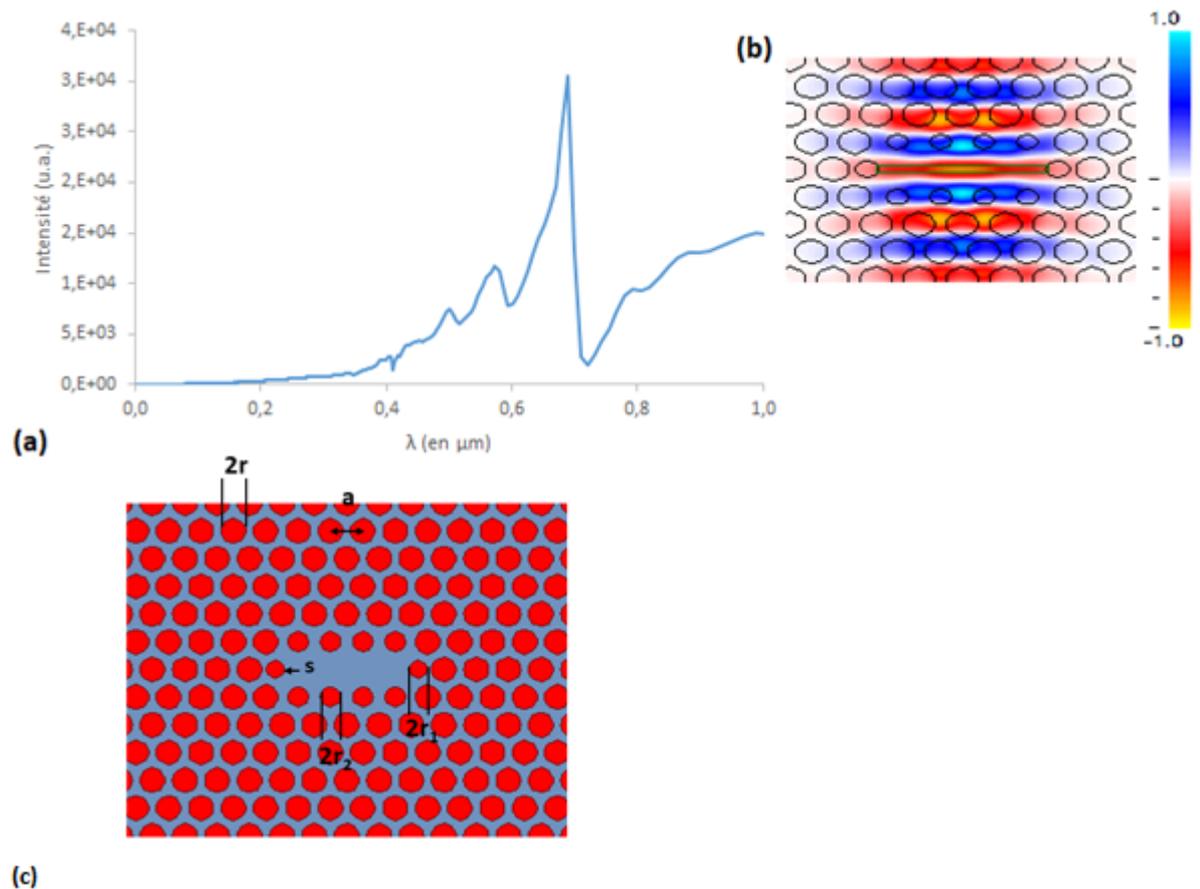


FIGURE 2.16 – (a) Spectre calculé de la cavité L_3 modifiée en 3D. Un mode résonant est identifié à 698 nm. (b) Coupe horizontale en $z = 0$ de la distribution de (E_y) du mode résonnant de la cavité. (c) Schéma de la cavité L_3 modifiée.

Plusieurs paramètres ont été modifiés pour la cavité L_3 , le diamètre $r_1 = 80$ nm, le diamètre $r_2 = 70$ nm et le décalage des trous $s = 0.2 a$ de part et d'autre de la cavité ont permis d'obtenir le facteur de qualité le plus élevé, de 790. Cette optimisation a permis d'obtenir une résonance bien définie à 687 nm.

Le tableau récapitulatif ci-dessous (Tab. 2.2) synthétise les résultats obtenus.

Chapitre 2. Simulations numériques des microcavités à cristaux photoniques planaires pour des sources organiques

	$\lambda_{resonance}$	Facteur de qualité
H ₂	689 nm	320
L ₃	669 nm	65
H ₂ modifié	698 nm	850
L ₃ modifié	687 nm	790

TABLE 2.2 – Tableau récapitulatif de l’optimisation des cavités à cristaux photoniques planaires pour notre application en simulations FDTD 3D.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons déterminé la géométrie du cristal photonique pour obtenir une bande interdite autour de l’émission d’une OLED classique et efficace à base l’AlQ₃/DCJTb. Les performances optimales sont obtenues avec un réseau triangulaire de trous d’air de diamètre 220 nm espacés d’un pas de 290 nm pour obtenir une bande interdite centrée autour de 640 nm et dont la largeur spectrale est d’une centaine de nanomètres.

Nous avons également étudié la géométrie de la cavité avec différentes structures possibles permettant une exaltation de l’émission spontanée des émetteurs placés au sein de la cavité d’un facteur de Purcell pour une réduction seuil de pompage.

Cependant, les résultats de simulation montrent qu’il serait difficile d’atteindre des facteurs de qualité très élevé avec des couches d’ITO.

D’une part, il est possible de continuer l’optimisation du facteur de qualité en essayant de nouvelles géométries de réseau comme la géométrie dite « honeycomb » (alvéole des ruches) qui permet d’obtenir une bande photonique interdite pour les deux directions de polarisations dans le cas de films minces pour des longueurs d’onde du visible mais également d’autres géométries de cavité qui permettent d’atteindre théoriquement des facteurs de qualité plus élevés (typiquement les hétérostructures).

D’autre part, il serait également possible de travailler avec un matériau de plus haut indice que l’ITO et qui soit à la fois transparent et conducteur pour être compatible avec le pompage électrique. Cela est envisageable avec le développement des TCFs qui permettent de moduler les caractéristiques des matériaux en fonction des conditions d’élaboration, l’oxyde de zinc dopé est un matériau prometteur qui a un indice plus élevé que l’ITO et de bonnes performances électriques et optiques.

Cependant, cela dépasse le cahier des charges défini pour ce travail de thèse dont l’ob-

2.4. Conclusion

jectif est de mettre en place un procédé technologique adéquat pour réaliser des cristaux photoniques dans l'ITO qui reste le TCF le plus utilisé avec les OLED. Il s'agit là d'une démonstration du concept qui permettra d'envisager d'autres études d'optimisation.

Chapitre 3

Fabrication et caractérisation de cristaux photoniques dans une couche mince d'ITO

Sommaire

- 3.1 Fabrication d'une structure photonique dans l'ITO**
 - 3.1.1 Etat de l'art sur les techniques de fabrication de cristaux photoniques dans l'ITO
 - 3.1.2 Les étapes de fabrication
 - 3.2 Lithographie électronique**
 - 3.2.1 Principe de fonctionnement d'un système de lithographie à balayage
 - 3.2.2 Caractéristiques et paramètres de l'ebeam pour notre application
 - 3.2.3 La résine négative hydrogen silsequioxane (HSQ)
 - 3.2.4 Optimisation de la structuration pour un cristal photonique avec la résine HSQ
 - 3.3 Gravure Plasma**
 - 3.3.1 Caractéristiques d'une gravure
 - 3.3.2 Gravure plasma ICP-RIE
 - 3.3.3 Optimisation de la gravure par ICP-RIE de l'ITO
 - 3.4 Caractérisation passive des cavités à cristaux photoniques**
 - 3.4.1 Principe
 - 3.4.2 Mesure en transmission
 - 3.5 Conclusion**
-

Chapitre 3. Fabrication et caractérisation de cristaux photoniques dans une couche mince d'ITO

Les cristaux photoniques sont, dans la théorie, des structures particulièrement intéressantes qui permettent notamment le contrôle de la propagation de la lumière. Néanmoins, la fabrication de tels objets est, encore aujourd'hui, une vraie prouesse technique, en particulier s'il s'agit d'obtenir une bande photonique interdite dans le domaine du visible : dans ce cas, les tailles des structures sont très petites.

De plus, l'utilisation de cristaux photoniques pour la réalisation d'une microcavité optique résonante à haut facteur de qualité pour une application laser augmente d'un cran le niveau de qualité de fabrication. En effet, pour ce type d'application les critères d'exigence sont élevés :

- Pas de rugosité pour éviter les pertes par diffusion ;
- Des flancs de gravure parfaitement droits pour éviter les pertes dues au décalage progressif de la bande interdite ;
- Une profondeur de gravure importante pour confiner verticalement le champ électromagnétique.

Le manquement à ces exigences entraîne inévitablement des pertes dans la cavité, ce qui a pour effet de diminuer les effets recherchés c'est-à-dire l'exaltation de l'émission spontanée dans le mode laser pour diminuer le seuil et réussir à obtenir l'effet laser d'une OLED en microcavité via un pompage électrique.

La réalisation de telles structures nécessite la maîtrise de l'ensemble des étapes de fabrication dont tous les paramètres doivent être soigneusement ajustés. L'approche de nano fabrication utilisée est une approche top-down couplant la lithographie par faisceau électronique avec la gravure plasma couplée par induction (ICP-RIE, *Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching*). Cette approche de nano fabrication offre la possibilité d'optimiser la forme, les dimensions et l'espacement des nanostructures, ce qui est nécessaire pour la réalisation de cristaux photoniques destinés à une utilisation pour des microcavités à haut facteur de qualité.

Ce chapitre décrit les techniques de fabrication utilisées, détaille les verrous technologiques rencontrés et explique les solutions mises en place pour lever ces verrous. La première partie présente l'état de l'art sur la fabrication des cristaux photoniques dans l'ITO et les différentes étapes pour leur réalisation. La seconde partie est consacrée à la lithographie électronique à balayage et présente les développements technologiques réalisés pour obtenir des motifs à hauts rapport d'aspect avec une densité élevée dans une couche épaisse (300 nm) de résine à base d'hydrogène silsesquioxane (HSQ). La troisième partie concerne le transfert de ces motifs dans toute la profondeur de la couche mince d'ITO (150 nm) par la technique de gravure plasma par ICP-RIE. La dernière partie expose les résultats de la caractérisation optique par transmission du cristal photonique fabriqué.

3.1 Fabrication d'une structure photonique dans l'ITO

Le choix de fabriquer un cristal photonique dans l'ITO a été présenté dans le premier chapitre. Il s'agit de proposer une cavité à cristal photonique dans un matériau compatible avec le pompage électrique d'une OLED en microcavité. Les paramètres de la géométrie des structures du cristal photonique ont été calculés dans le deuxième chapitre pour obtenir une bande interdite photonique autour de l'émission d'une OLED efficace à base d'Alq₃/DCJTB émettant autour de 650 nm.

3.1.1 Etat de l'art sur les techniques de fabrication de cristaux photoniques dans l'ITO

Le tableau 3.1 résume le détail des travaux traitant du procédé de fabrication d'un cristal photonique dans une couche ITO dans la littérature. On peut constater qu'il y a très peu d'articles rapportant sur le sujet. Les cristaux photoniques présentés sont conçus pour l'amélioration de l'extraction de la lumière [85], [86], de l'intensité d'électroluminescence [87] et de la puissance d'émission optique [88] dans les dispositifs à LED à base de semi-conducteurs inorganiques.

Différents procédés de structuration sont utilisés, tels que la nanoimpression ultraviolet [87], la gravure par faisceau d'ions focalisés (FIB, focused Ion Beam) [86] ou la lithographie par nano-sphères auto-assemblées [85], [88]. Cependant, les motifs obtenus avec ces techniques ne sont pas compatibles pour des applications de cavité optique avec un facteur de qualité élevé. En effet, les imperfections du profil des trous ne sont pas critiques pour ces applications, ce qui n'est pas notre cas. La microrugosité et les imperfections de la forme du trou doivent être minimisées pour obtenir une cavité à faibles pertes. D'autre part, soit la profondeur de gravure est trop faible pour un confinement vertical de la lumière, soit le pas et le rayon du réseau du cristal photonique ne sont pas contrôlables, or la taille des trous et le pas du réseau doivent être soigneusement définies pour obtenir une bande interdite photonique dans le domaine du visible.

D'autres articles scientifiques présentent des procédés de fabrication de cristaux photoniques planaires adaptés pour des applications de cavité à haut facteur de qualité dans le domaine des longueurs d'onde du visible mais pour d'autres matériaux tels que le nitrure de gallium, GaN [89], le nitrure de silicium, SiN [90], [43] et plus récemment le diamant [91]. Ces procédés de structuration nécessitant de nombreuses étapes avec plusieurs niveaux de masquage pour obtenir une haute densité de motifs possédants de très petites ouvertures et des profils droits sur des profondeurs de plusieurs centaines de nanomètres utilisent la combinaison de la lithographie électronique à balayage combinée à la gravure plasma. Ce sont ces deux techniques qui vont être utilisées dans cette thèse.

Chapitre 3. Fabrication et caractérisation de cristaux photoniques dans une couche mince d'ITO

Références	Procédés	Épaisseur d'ITO gravé	Rayons des CPs (nm)	Pas du réseau (nm)
[85]	Lithographie par nanosphère et gravure ICP	180 – 400	310 – 415	Non contrôlé
[86]	FIB	Non mentionné	98	350
[87]	Nano-impression et gravure plasma	70	125 – 190	600 – 900
[88]	Lithographie par nanosphère et gravure plasma	100	250 – 500	Non contrôlé
Ce travail de thèse	Lithographie électronique et gravure ICP	150	110	290

TABLE 3.1 – Récapitulatif des travaux portant sur différents procédés de fabrication de cristaux photoniques dans l'ITO dans la littérature. La dernière ligne correspond au travail de ce chapitre.

3.1.2 Les étapes de fabrication

Le procédé de fabrication des cristaux photoniques dans l'ITO est détaillé sur la figure 3.1. Les substrats utilisés sont des substrats de verre commercialisés sur lequel une couche mince d'ITO de 150 nm d'épaisseur a été déposée grâce à la technique de dépôt par magnétron. La première étape consiste à nettoyer le substrat de verre/ITO pour éliminer tous les contaminants présents sur la surface de l'échantillon. Le nettoyage consiste à plonger l'échantillon dans une solution d'acétone pendant 10 min pour éliminer les traces de graisses et sous ultra-son pour ajouter un nettoyage mécanique, l'échantillon est ensuite plongé pendant 10 min dans une solution d'isopropanol pour nettoyer les résidus organiques laissés par la solution d'acétone et enfin ils sont plongés pendant 10 min dans de l'eau désionisée toujours sous ultra-son pour éliminer les contaminants inorganiques ainsi que les poussières restantes. Les échantillons sont séchés à l'aide d'un pistolet à azote et placés dans une étuve à 80°C pour éviter la présence d'eau à la surface de l'échantillon pour l'étape suivante.

La deuxième étape consiste à déposer la couche de résine qui servira de masque de gravure lors de l'étape de gravure par plasma et qui permet également de transcrire le motif que l'on souhaite réaliser grâce à un faisceau d'électron. La solution de résine utilisée est une résine négative d'hydrogène silsesquioxane (HSQ) composée du polymère silsesquioxane

3.2. Lithographie électronique

[RSiO_{3/2}]_n dissout dans le solvant organique méthyl isobutyl cétone (MIBK). La solution est commercialisée par Dow-Corning sous le nom de FOX-16. Une couche de 300 nm d'épaisseur est déposée par spin-coating avec une vitesse de 6000 tour/min, l'étude de l'effet du recuit sur les structures photoniques est présentée dans le paragraphe suivant. Le motif du réseau de trous formant le cristal photonique est inscrit dans la résine HSQ par lithographie électronique. Cette technique utilise un faisceau d'électrons produits par un filament et extraits avec une tension d'accélération de 30 kV, ils sont ensuite focalisés sur la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons modifie et polymérise localement la résine. Sous l'action d'une solution de développement (dont les effets sont étudiés et présentés dans le paragraphe suivant), un réseau de trous va apparaître dans la résine.

La troisième étape consiste à transférer le motif défini dans la résine HSQ par gravure plasma. La résine HSQ, après insolation a la particularité d'avoir une structure apparente à de la silice amorphe (SiO_x) qui résiste bien au plasma. L'échantillon est placé dans un bâti de gravure ICP-RIE (inductively coupled plasma-reactive ion etching). Cette technique de gravure sèche permet d'obtenir une gravure anisotrope pour transférer fidèlement les motifs du masque de résine dans la couche d'ITO. Un plasma est créé entre deux électrodes à partir d'un mélange gazeux à base de chlore. Une antenne magnétique vient densifier le plasma. L'échantillon, placé sur la cathode est gravé par bombardement des ions du plasma et chimiquement par les espèces non ionisées présentes dans l'enceinte. La gravure plasma se prolonge jusqu'à consommation totale du masque de HSQ. Au final, une épaisseur de 150 nm d'ITO est gravée, faisant apparaître le motif du cristal photonique dans la couche mince d'ITO.

3.2 Lithographie électronique

La technique de lithographie fait partie d'une des étapes du procédé de fabrication des circuits intégrés au cours de laquelle les motifs sont reproduits à plusieurs millions d'exemplaires sur les plaquettes de silicium. Le développement des procédés de lithographie est un domaine en perpétuelle évolution et il existe un grand nombre de techniques en fonction du type d'application recherché.

Quel que soit la technique utilisée, le principe est sensiblement le même. La lithographie consiste à reproduire un motif dans un matériau par l'intermédiaire d'une résine et se décompose en trois étapes :

- Dépôt de résine;
- Reproduction du motif dans cette dernière par irradiation (le plus souvent);
- Développement, qui révèle le motif dans l'épaisseur de la résine.

A la suite de la lithographie, le motif défini dans la résine est transféré dans le matériau *via* une méthode de transfert (le plus souvent une gravure ou un lift-off).

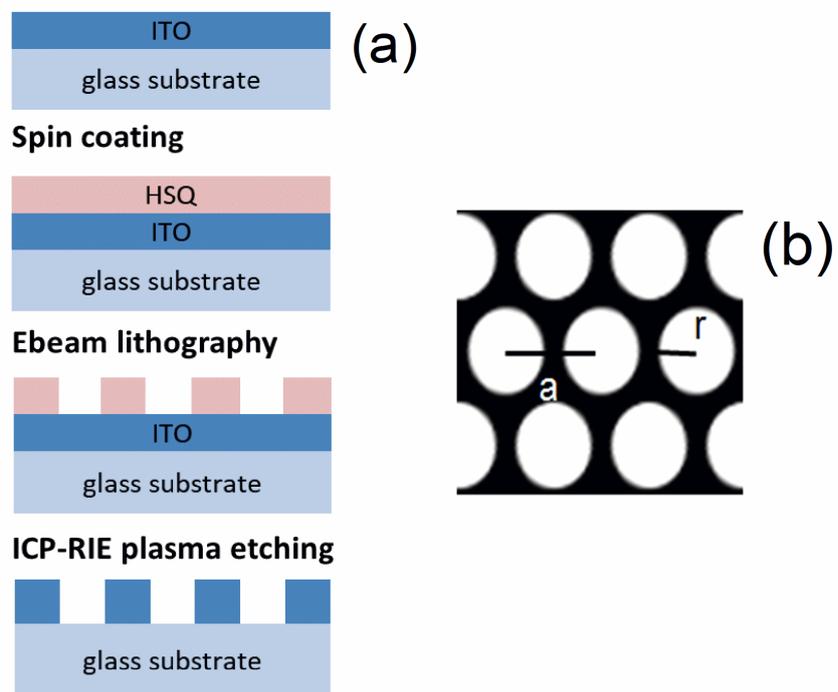


FIGURE 3.1 – (a) Diagramme du procédé de fabrication des cristaux photoniques dans l'ITO (b) Schéma illustratif du motif du cristal photonique dans les directions x et y avec les trous d'air d'un rayon de $r = 110$ nm et le pas du réseau $a = 290$ nm.

3.2. Lithographie électronique

La reproduction du motif par irradiation peut se faire avec :

- Des photons (lithographie optique);
- Des ions (FIB, *focus ion beam lithography*);
- Des électrons (EBL, *electron beam lithography*).

Mais il existe aussi des techniques de :

- Lithographie par interférences;
- Lithographie par nano-impression ...

Dans notre cas, nous cherchons à fabriquer un cristal photonique dont les petites dimensions des motifs (trous d'un rayon d'une centaine de nanomètres) doivent être parfaitement contrôlées pour obtenir une bande interdite dans une gamme de longueur d'onde précise. Compte tenu de ces spécifications, la lithographie électronique à balayage est la technique qui offre le meilleur compromis en termes de résolution, de taille de champ d'écriture (zone sur laquelle va être défini le motif) et d'accessibilité (disponible dans la salle blanche).

3.2.1 Principe de fonctionnement d'un système de lithographie à balayage

Ce procédé technologique utilise un faisceau focalisé d'électrons piloté par un système pour reproduire un motif programmé dans un logiciel sur une couche de résine sensible aux électrons, celle-ci étant déposée sur le matériau à structurer.

Un système de lithographie électronique à balayage est constitué, pour simplifier, d'une colonne MEB (microscope électronique à balayage) associé à un *beam blanker* qui permet de « couper » le faisceau d'électron pour contrôler le temps d'exposition de la résine et d'un porte échantillon motorisé permettant ainsi l'exposition de surfaces assez larges en juxtaposant les champs d'écriture les uns à côté des autres.

La colonne MEB

Le microscope électronique à balayage est composé de plusieurs parties : le canon à électrons, un ensemble de lentilles, un système de pompage et des détecteurs.

- Le canon à électrons est composé d'une source d'électrons (cathode émettrice) et d'une anode accélératrice. Les électrons sont accélérés via une tension réglable et génèrent le faisceau d'électron. Il existe différents types de canons à électrons, classables en différentes familles : les canons à émission thermo-électronique, les canons à effet de champ et les canons à émission de champ assisté thermiquement (Field Effect Emission, FEG). Ce sont ces derniers qui ont les meilleures performances en termes

de brillance (densité de courant), de taille de la sonde (lié à la résolution) et une faible dispersion en énergie, par rapport aux autres canons.

- Un ensemble de lentilles permettant de focaliser le faisceau :
 - Un système d'alignement pour centrer le faisceau dans la colonne (bobines);
 - Des lentilles condensatrices pour réduire la dimension de la source apparente d'électrons, le cross-over, et obtenir au niveau de l'échantillon une sonde aussi fine que possible;
 - Des bobines défectrices pour produire le balayage du faisceau sur la surface de l'échantillon;
 - Un stigmatiseur pour corriger l'astigmatisme du faisceau;
 - Des limiteurs et un diaphragme final qui imposent au faisceau un angle d'ouverture faible, permettant de réduire les aberrations et de régler le courant du faisceau;
- Un système de pompage permettant d'atteindre un vide secondaire (autour de 10^{-6} mbar) dans la chambre de travail et un vide secondaire poussé (10^{-9} mbar) pour le canon d'électrons;
- Des détecteurs permettant la production d'images à l'aide d'un dispositif de traitement d'image.

L'écriture des motifs

Pour effectuer la lithographie, le faisceau d'électrons focalisé doit être piloté de manière à reproduire le motif dans la résine. Pour ce faire, la colonne MEB est associée à d'autres éléments qui participent à l'exposition du motif dans la résine : le *beam blanker*, la platine porte-échantillon, une cage de Faraday et un système de communication.

- Un *beam blanker* permettant de « couper » le faisceau (avec un système de plaques qui permettent une déviation électrostatique) pour contrôler le temps d'exposition du faisceau sur la résine et ne pas insoler la résine lors des déplacements du faisceau;
- Une platine porte-objet qui supporte l'échantillon et permet son déplacement dans les directions x, y et z. Ce porte-échantillon est associé à un interféromètre laser qui permet un déplacement extrêmement précis. Le déplacement z est la distance entre le faisceau et l'échantillon. C'est ce déplacement qui permet de régler la distance de travail;
- La cage de Faraday permettant la mesure du courant du faisceau d'électrons pour exposer la résine avec la dose adéquate;
- Un système de communication qui permet la conversion des données numériques de l'ordinateur en informations analogiques exploitables par le MEB et inversement.

3.2. Lithographie électronique

Les éléments participant à l'écriture du motif sont les bobines de déflexions, le *beam blanker* et la platine porte-échantillon. L'ensemble de ces éléments sont reliés via un système de communication à un logiciel sur un ordinateur. Le balayage du faisceau sur les axes x et y est assuré par des bobines de déflexions qui sont commandées par une tension analogique gérée par le système de lithographie avec un déplacement précis du faisceau pour dessiner le motif. D'autre part, un *beam blanker* permet de « couper » le faisceau pour contrôler le temps d'exposition du faisceau sur la résine.

Conception des motifs

Un logiciel constituant l'interface avec l'utilisateur sert à préparer les motifs et à exécuter l'exposition. La partie CAO (Conception Assistée par Ordinateur) du logiciel permet la conception des motifs à exposer (format GDSII). Le dessin du motif doit être numérisé pour être transmis au MEB via les CNA (*digital analogic converter*).

Pour cela, il est nécessaire de définir la taille du champ d'exposition. Le choix de la taille du champ d'exposition définit la taille d'un pixel et donc la précision avec laquelle le dessin va être exécuté. En effet, la largeur d'un pixel est égale à la taille du champ d'écriture ($x \mu\text{m}$) divisé par le nombre de pixel (dans notre cas, le nombre de pixel est de 2^{16}) soit une taille de pixel égale à $x \mu\text{m} / 2^{16}$. Plus le champ d'écriture est petit, plus la taille du pixel est petite. Sachant que le pixel est le plus petit élément adressable du champ d'écriture, sa taille fixe une limite de résolution dans le motif.

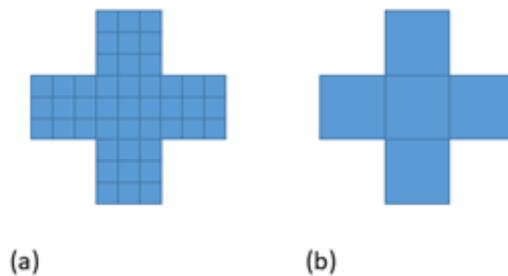


FIGURE 3.2 – Dessin CAO avec des champs d'exposition différents. La taille de champ sur l'image (a) est trois fois plus petite que la taille de champ de l'image (b).

Pour l'exposition de grandes surfaces, il est nécessaire de juxtaposer plusieurs champs d'exposition. Le balayage d'un champ d'exposition est assuré par les bobines de déflexion du faisceau. Quand il s'agit de juxtaposer plusieurs champs d'exposition, c'est le porte substrat motorisé qui se déplace pour assurer l'exposition du champ suivant. Il est alors impératif que ce déplacement soit très précis pour permettre un raccord entre les champs (*field stitching*). Cela est assuré par :

- Une platine utilisant un système d'interférométrie laser ;

- Une procédure de calibration des champs utilisés (*write field alignment*).

Exposition des motifs

Pour réaliser l'exposition des motifs, il faut pouvoir « couper » la source qui émet en continu les électrons. C'est le rôle du *beam blanker*. Composé de plaques, il permet une déviation électrostatique du faisceau, le faisceau est alors « coupé » et n'atteint pas la surface. L'insolation consiste à exposer la résine au faisceau électron pendant un certain temps (le *dwell time*) sur un pixel, puis le faisceau est coupé par le *beam blanker* et se déplace d'une certaine distance (le *step size*). La résine est à nouveau exposée pendant cette même durée (le *dwell time*) sur un autre pixel, et ainsi de suite jusqu'à l'écriture complète du motif.

Dose d'exposition de la résine

L'exposition de la résine électrosensible au faisceau d'électrons engendre des modifications chimiques de celle-ci, localement. Lors de l'exposition, les électrons progressent dans la résine et subissent des collisions qui diminuent leur énergie et modifient leur trajectoire. L'énergie dissipée dans la résine modifie localement ces propriétés en termes de structure du polymère :

- Dans le cas d'une résine positive, le faisceau d'électrons induit une scission des liaisons carbonées de la chaîne de polymère, diminuant ainsi la masse molaire moyenne des macromolécules;
- Dans le cas d'une résine négative, le faisceau d'électrons crée des liaisons entre les macromolécules, augmentant ainsi la masse molaire moyenne des macromolécules.

Lors de l'étape de développement, l'échantillon recouvert de résine est plongé dans une solution alcaline. Le développement a pour but de révéler les variations de masse moléculaire de la couche de résine afin de différencier les zones exposées des zones non exposées. Il est basé sur le principe de solubilité, c'est-à-dire la vitesse de dissolution d'un polymère dans un solvant. Et celle-ci dépend du poids moléculaire du polymère. En effet, il est plus facile pour les molécules d'un solvant de s'infiltrer et de dissoudre l'enchevêtrement d'une macromolécule de petite taille qu'une longue macromolécule donc plus le poids moléculaire est faible, plus la vitesse de dissolution est rapide. Ainsi, pour une résine positive, la solution de développement dissout les résines exposées jusqu'à ce que la résine disparaisse, tandis que pour la résine négative, ce sont les zones de résine non-exposées qui vont se dissoudre.

Un des paramètres principaux de l'étape de lithographie électronique est la dose c'est-à-dire la charge par unité de surface envoyée sur la résine (en $\mu C/cm^2$). Elle est reliée à la quantité d'énergie absorbée par la résine, et est proportionnelle à la fraction de modifications induites par le faisceau dans la résine. En général, la dose optimale est celle pour laquelle les motifs transférés dans la résine ont les dimensions les plus proches du dessin initial. Cette dose peut dépendre de nombreux paramètres en fonction des situations : du type de résine et de sa sensibilité, de l'épaisseur de la résine, de la taille du motif, du rappro-

3.2. Lithographie électronique

chement des motifs, de l'effet de rétrodiffusion dans le substrat.

Il est nécessaire de mesurer le courant de la sonde avec une cage de Faraday (se trouvant sur le porte-échantillon), de connaître la dose optimale (déterminée par essai-erreur) et de définir le *step size* pour calculer le *dwell time* qui définit le temps nécessaire que le faisceau doit rester sur chaque pixel d'insolation pour induire suffisamment de modifications chimiques.

Rétrodiffusion et effets de proximité

Dans le cas de la réalisation des cristaux photoniques, les motifs dessinés dans la résine sont très rapprochés les uns des autres, ce qui induit le phénomène de rétrodiffusion : les électrons subissent des diffusions aux petits angles lorsqu'ils pénètrent dans la résine. Ce phénomène augmente le diamètre théorique du faisceau d'électrons. Après avoir traversé la résine, les électrons poursuivent leur chemin dans le substrat. Ils peuvent y subir des diffusions aux grands angles et sont rétrodiffusés vers la résine. Ce phénomène conduit à une exposition supplémentaire de la résine (Fig. 3.3). Cette exposition est bien moins résolue que le faisceau initial et engendre des effets de proximité.

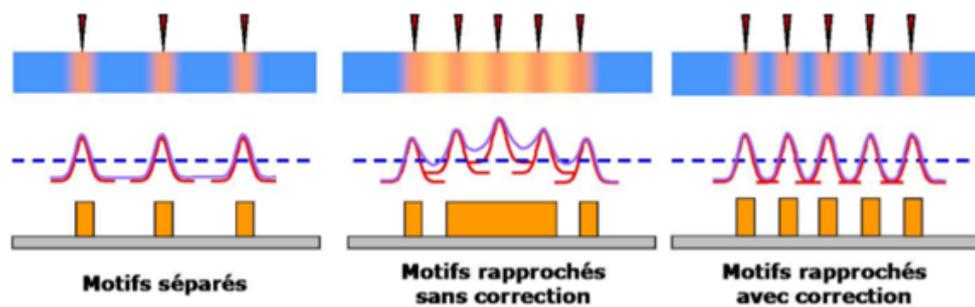


FIGURE 3.3 – Schéma explicatif des effets de proximité dans le cas d'une résine négative. La couche de résine est représentée en bleue et les zones insolées en rose. Le résultat de la lithographie est représenté sur le schéma du bas.

3.2.2 Caractéristiques et paramètres de l'ebeam pour notre application

Le système de lithographie électronique à balayage utilisé pendant cette thèse (voir Fig. 3.4) est un système Pioneer (Raith) dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 3.2. Le type de filament utilisé par notre système est un filament TFEG et le faisceau généré par le système est un faisceau cylindrique gaussien qui présente donc une distribution gaussienne de la densité de courant (centrée sur le faisceau). Le mode d'exposition est le mode *vector scan*.

Nous avons choisi les réglages MEB suivant :

Chapitre 3. Fabrication et caractérisation de cristaux photoniques dans une couche mince d'ITO

Source	TFEG
Tension d'accélération	De 0, 3 à 30 kV
Résolution	5nm (à 30 kV)
Détecteurs	Inlens et SEII
Grandissement	jusqu'à 500000x
Déplacement porte-échantillon	X50 mm Y50 mm Z26 mm

TABLE 3,2 – Caractéristiques du système Raith Pioneer.

- Tension d'accélération de 30 kV, le maximum du système de lithographie, pour minimiser les effets de rétrodiffusion;
- Un diaphragme de 15 μm , un compromis entre un courant d'électrons élevé pour insoler la résine dans toute son épaisseur et une bonne résolution pour le dessin des motifs à réaliser;
- Une distance de travail de 6, 7 cm, la plus petite accessible, compte-tenu de la configuration du MEB pour augmenter la résolution;
- Le courant de la sonde obtenu (dépendant de la tension accélératrice et du diaphragme) est de l'ordre de 70 à 90 pA.

Pour l'écriture et l'exposition du motif, c'est le balayage vectoriel qui est utilisé, c'est-à-dire que le faisceau ne balaie que les zones à exposer et est coupé par le beam blanker pour se déplacer d'une zone à l'autre.

Les motifs de cristaux photoniques ont été réalisés grâce au logiciel de dessin installé par Raith sur notre système, le logiciel Nanosuite version 13.2. Les paramètres géométriques pour la réalisation d'un cristal photonique permettant d'obtenir une bande interdite dans la gamme du visible dans le matériau ITO ont été déterminés dans le chapitre 2. Il s'agit d'un réseau hexagonal de trous d'air dont le pas du réseau est de 290 nm et le diamètre des trous est de 220 nm.

Pour la réalisation du motif du cristal photonique, il est nécessaire dans un premier temps de définir la taille des pixels avec laquelle nous allons travailler pour ensuite concevoir des motifs avec des dimensions et des espacements égaux à un nombre entier de pixels et éviter ainsi de ne pas générer d'erreurs de conversion ou de distorsion et décalage de la taille des motifs obtenus.

Le réseau de trous est un réseau hexagonal qui nécessite que certains cercles soient dis-

3.2. Lithographie électronique



FIGURE 3.4 – Photographie du système de lithographie électronique à balayage RAITH de la Centrale de Proximité en Nanotechnologies de Paris Nord.

tants d'un multiple de $\sqrt{3}$. Nous allons donc choisir une taille de pixel qui permet d'obtenir un entier en le multipliant par $\sqrt{3}$. La taille du pixel choisi est de 0.577 nm et nous avons défini la taille du champ comme :

$$\text{Taille champ} = 2^{16} \times 0,57735 = 37,837 \mu\text{m} \quad (3.1)$$

La résine utilisée est une résine négative, la partie insolée pour obtenir un trou est donc le pourtour du trou. La maille élémentaire définie pour la réalisation du masque est représentée figure 3.5.

Le cristal photonique est défini sur un seul champ de taille $37,837 \mu\text{m} \times 37,837 \mu\text{m}$ pour éviter les raccords de champs. Néanmoins, pour pouvoir caractériser optiquement le cristal photonique passivement afin de déterminer la bande photonique interdite sur un banc optique dédié, il est nécessaire d'intégrer le cristal photonique à un guide optique pour guider la lumière de part et d'autre du cristal. Ce guide optique peut être également défini par la technique de lithographie électronique. Il est donc nécessaire de l'intégrer au dessin du cristal photonique (voir Fig. 3.5).

Les réglages pour la réalisation du guide et le cristal photonique ne seront pas identiques. En effet, le dessin du guide ne nécessite pas la même précision que les motifs du cristal photonique. La largeur du guide sera identique à la largeur du cristal photonique et sa longueur correspond à la largeur de l'échantillon avec lequel nous travaillons (environ

17 mm). Pour la réalisation de ce guide, une ouverture de diaphragme plus large ($30\ \mu\text{m}$) est utilisée et un step size également plus élevé.

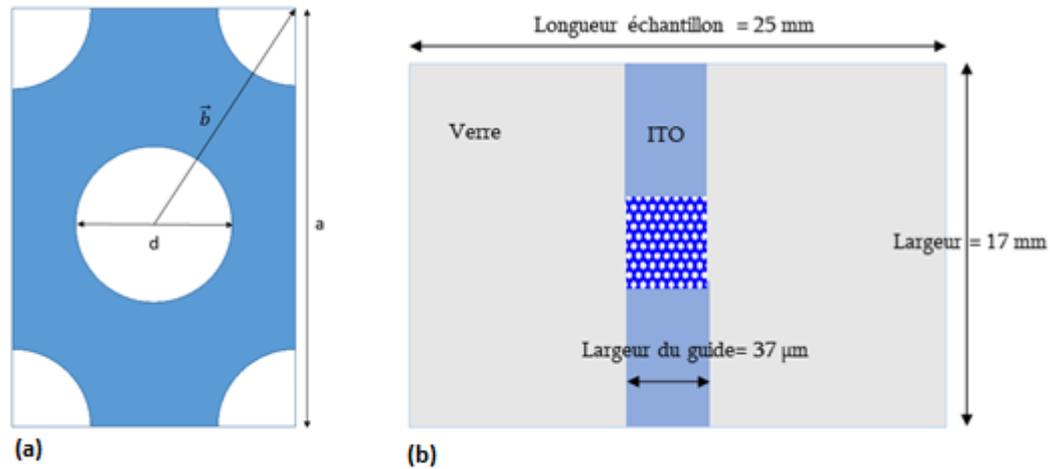


FIGURE 3.5 – Schéma représentant (a) la maille élémentaire avec d , le diamètre du trou, a , le pas du réseau et \vec{b} le vecteur de translation $(1/2, a\sqrt{3}/2)$ (b) le cristal photonique inséré dans le guide sur l'échantillon.

3.2.3 La résine négative hydrogen silsequioxane (HSQ)

Propriétés des résines adaptées à la lithographie électronique

Pour le procédé technologique de fabrication de cristaux photoniques, la résine a un double rôle :

- Elle permet, en étant sensible aux électrons, d'enregistrer le motif défini par le faisceau d'électrons et de transcrire ce motif dans l'épaisseur de la résine lors de l'étape du développement;
- Elle permet de protéger sélectivement certaines zones du matériau lors de l'étape de transfert du masque de résine dans la couche inférieure. Dans notre cas, la technique de transfert est la gravure plasma et le matériau dans lequel on souhaite transférer le motif de cristal photonique est l'ITO.

Son choix est donc important et conditionne les limitations du procédé concernant la résolution du motif obtenu et sa résistance à la gravure (lié à l'épaisseur sur laquelle il est possible de transférer le motif dans le matériau). Les propriétés caractéristiques d'une résine pour la fabrication de cristaux photoniques sont :

- La sensibilité de la résine : c'est sa faculté à se modifier sous l'action du faisceau d'électron. On peut définir une valeur de la sensibilité G comme étant la dose pour laquelle

3.2. Lithographie électronique

la résine possède une épaisseur équivalente à 30 % de l'épaisseur initiale. Plus la résine est sensible, plus cette valeur est faible. C'est-à-dire qu'il faut une dose faible pour transformer la résine;

- Le contraste du couple résine-développeur : le contraste est la variation de la vitesse de développement de la résine dans la solution de développement. Plus le contraste est élevé, plus la solution de développement est capable de révéler une petite variation de dose.

Les paramètres de contraste et de sensibilité sont déterminés expérimentalement et sont spécifiques aux conditions du procédé c'est-à-dire, les propriétés de la résine, le type de substrat, la solution de développement et les conditions du développement, les conditions de recuit.

- La résolution de la résine : correspond à la taille de la plus petite structure de résine obtenue après le développement. Elle dépend notamment de la taille des macromolécules constituant la résine. Plus la taille des macromolécules est petite plus la taille de structure obtenue est susceptible d'être petite. La grandeur caractérisant la taille des macromolécules d'une résine est la masse molaire moyenne ou poids moléculaire moyen;
- La résistance au plasma : les résines ne résistent pas de la même façon à la gravure plasma. Le choix d'une résine peut dépendre de sa faculté à résister au plasma. L'épaisseur (et donc la résolution des motifs obtenus) de la résine dépend de sa résistance au plasma.

Le choix de la résine HSQ

Il existe un grand nombre de résines électrosensibles sur le marché. Pour effectuer le choix de la résine, rappelons les caractéristiques physiques que doit avoir un cristal photonique :

- Un profil des trous vertical pour que la bande photonique interdite ne soit pas modifiée;
- La totalité de l'épaisseur de l'ITO (150 nm) doit être gravée pour assurer le confinement de la lumière dans la couche d'ITO;
- Le cristal photonique est intégré dans un guide optique réalisé pendant l'étape de lithographie.

Ce dernier critère nous contraint à travailler avec une résine négative. En effet la réalisation du guide n'est possible qu'avec une résine négative (l'utilisation d'une résine positive nous obligerait à insoler une trop grande partie de l'échantillon).

L'obtention d'un profil vertical dans l'ITO dépend de deux choses :

- Les flancs des trous dans la résine doivent être verticaux également, il faut donc choisir une résine avec un contraste élevé;
- La composante physique de la gravure plasma est principalement utilisée puisqu'elle est anisotrope. Il s'agit du bombardement ionique. Cela signifie que le masque (la résine) est bombardé d'ions pendant la gravure et va donc être érodé rapidement. C'est le type de gravure pour laquelle il y a le moins de sélectivité, l'épaisseur de résine déposée doit donc être importante pour supporter le bombardement ionique.
- Le cristal photonique est intégré dans un guide optique réalisé pendant l'étape de lithographie.

Ces conditions nous indiquent que nous devons choisir une résine épaisse, négative, bien résistante à la gravure et dont le contraste avec le développeur est élevé.

Parmi les résines négatives du marché (maN, ZEP...), la résine HSQ est connue pour être une résine particulièrement résistante au plasma puisque sa particularité est sa faculté à se transformer sous le faisceau d'électrons en une structure qui ressemble à celle de la silice (SiO_x). D'autre part, elle est également intéressante pour son excellente résolution, sa faible rugosité et sa haute résistance mécanique. C'est une résine qui présente également un très bon contraste. Cette résine réunit donc l'ensemble des critères que nous avons défini précédemment.

Spécificité de la résine HSQ

La résine HSQ est une résine négative inorganique constituée des éléments silicium, hydrogène et oxygène, très largement utilisée dans la communauté scientifique. Un grand nombre de publications traite du développement de son procédé, illustrant la complexité d'utilisation de cette résine [92], [93], [94], [95], [96] etc.

Cette résine a été initialement utilisée comme couche intermédiaire de diélectrique dans les circuits intégrés. En 1998, l'équipe de Namatsu et al. [97] découvre que celle-ci peut être utilisée comme résine négative pour la lithographie électronique, suggérant que les liaisons Si-H (plus faibles que les liaisons Si-O) peuvent être brisées pendant l'irradiation avec le faisceau d'électrons et converties en groupe silanol Si-OH avec la présence d'humidité dans le film. Ces groupes silanol sont instables, se condensent et finissent par casser les molécules en formation de « cage » pour former un réseau linéaire, appelé réseau « network » (voir Fig. 3.6). La résine HSQ a donc une structure de « cages » de forme et de taille inhomogènes. Ces structures de cages $(HSiO_{3/2})_{2n}$ sont ouvertes sous l'irradiation du faisceau d'électrons pour former une structure en réseau, « network ». La structure en réseau « network » obtenue s'apparente à la structure du SiO_2 ce qui explique sa bonne résistance à la gravure. La structure en réseau network forme des macromolécules plus longues et donc de poids moléculaire plus élevé que le réseau « cage » permettant ainsi lors du développement une différenciation entre les zones exposées et les zones non exposées.

3.2. Lithographie électronique

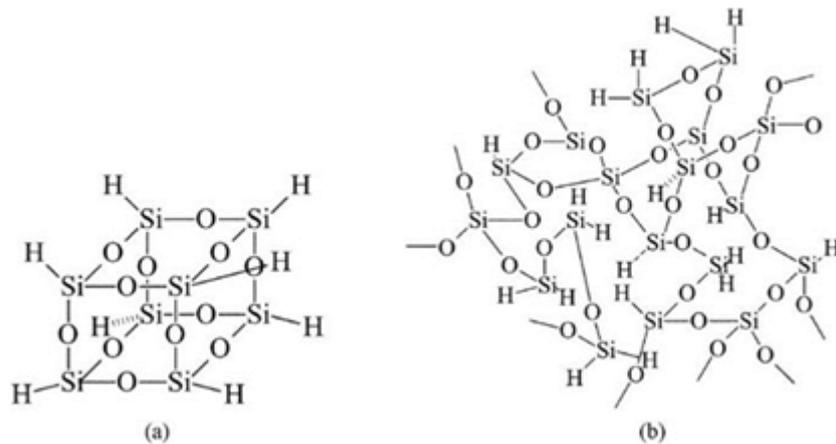


FIGURE 3.6 – Transformation de la structure en forme de cage (a) en structure en forme de network (b) sous l'irradiation d'un faisceau d'électron [98].

Bien qu'intéressante pour une utilisation en lithographie électronique, cette résine présente l'inconvénient d'être assez instable chimiquement, c'est-à-dire que les structures « cage » et « network » se modifient facilement et pas uniquement sous l'action du faisceau d'électrons. En effet, il a été démontré que la résine HSQ est sensible :

- Au vieillissement [99]. Il est important de la conserver dans de bonnes conditions c'est-à-dire à basse température et pendant une période inférieure à 6 mois sinon la sensibilité de la résine augmente au détriment du contraste et de la résolution ;
- Au temps passé à l'air (pendant les délais entre les différentes étapes), pouvant modifier la dose d'insolation ou bien la taille des motifs obtenus [100], [101] ;
- Au traitement thermique, des liaisons sont brisées et des recombinaisons ont lieu simultanément [102], favorisant une transition vers la structure « network ». Des liaisons Si-H sont brisées et de l'hydrogène diffuse hors du matériau. Les liaisons Si-O étant plus fortes que les liaisons Si-H, la présence d'oxygène pendant le recuit augmente la probabilité de scission des liaisons Si-H ainsi que la formation d'une structure « network » ;
- A l'irradiation avec un faisceau d'électrons, le même principe a lieu que pendant le recuit. L'augmentation de l'énergie permet une transition plus rapide de la structure de « cage » à « network ». Après l'exposition, la résine HSQ a une structure proche de la silice amorphe.

D'autre part, l'étape de développement est celle pour laquelle le nombre de papiers est le plus important [95], [103], [104], [105], etc., prouvant que la maîtrise de cette étape est fondamentale pour la réussite du procédé de lithographie électronique. En effet, les propriétés de la résine (contraste, rugosité, etc...) se révèlent une fois le développement terminé.

L'ensemble de ces travaux montrent que cette résine possède des propriétés particulièrement intéressantes mais qu'elle nécessite une grande précaution dans son emploi et surtout une adaptation des conditions de procédé pour notre application en particulier.

3.2.4 Optimisation de la structuration pour un cristal photonique avec la résine HSQ

Les conditions de procédé de cette résine vont dépendre :

- De son épaisseur;
- De la taille des motifs;
- De la densité des motifs.

Nous devons donc optimiser les paramètres des différentes étapes du procédé complet pour obtenir, après l'étape de développement, une résine d'environ 300 nm d'épaisseur, structurée avec les motifs du cristal photonique c'est-à-dire un réseau hexagonal de trous dans la résine dont les flancs sont verticaux. Le choix des 300 nm d'épaisseur de résine correspond aux expériences préliminaires de gravure de l'ITO. La sélectivité du procédé se situe autour de 0,5, c'est-à-dire qu'il faut doubler l'épaisseur de résine par rapport à l'épaisseur d'ITO que l'on souhaite graver.

Le schéma (Fig. 3.7) définit l'ensemble des étapes à optimiser pour le procédé de la résine HSQ.

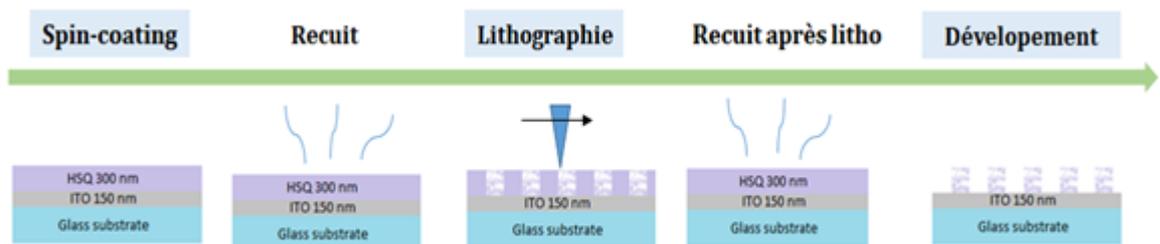


FIGURE 3.7 – Schéma du procédé de structuration de la HSQ.

De manière à pouvoir observer et caractériser plus facilement les structures et afin d'avoir une meilleure visibilité des effets des variations des différents paramètres sur le procédé de fabrication, nous avons choisi de travailler, durant l'optimisation du procédé, avec des dimensions plus grandes que celles calculées dans le chapitre précédent. Pendant la phase d'optimisation, la taille du rayon des trous est de 210 nm et le pas du réseau est de 548 nm. Les motifs dans la résine sont caractérisés grâce à un microscope à force atomique (AFM,

3.2. Lithographie électronique

Brucker D3100) sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et la hauteur moyenne des trous est calculée via le logiciel Nanoscope Analysis. Des images MEB viennent compléter l'analyse grâce au microscope électronique à balayage (SEM, Raith Pioneer system). Les images sont prises sous un angle de 45° de l'échantillon.

L'optimisation d'un procédé comprenant plusieurs étapes et plusieurs paramètres est souvent délicate car la modification d'un paramètre entraîne la nécessité d'optimiser les autres paramètres, en effet l'ensemble des paramètres sont interdépendants. Par exemple, une modification du recuit entraîne une modification de la dose optimale et du temps de développement. Il n'est pas possible de faire varier un seul paramètre à la fois. L'idéal dans ce cas est de procéder à un plan d'expérience qui permet de réduire le nombre d'expériences dans le cas où les variables (appelées facteurs) sont interdépendantes. Nous n'avons pas mis en place de plan d'expérience mais nous avons néanmoins réussi à dissocier les effets des différentes étapes car :

- L'épaisseur de la couche mince d'ITO a été maintenue constante;
- Pour chaque modification d'un paramètre, un test de dose est effectué, c'est-à-dire sur un même échantillon (subissant les mêmes conditions de procédé) la dose est variée (dessin de plusieurs structures identiques avec des doses différentes);
- La bibliographie est étudiée systématiquement sur l'étape concernant l'optimisation.

Nous avons ainsi réussi à optimiser les principales étapes ayant une influence sur le résultat de structuration, à savoir : l'étape de recuit et l'étape de développement. Le critère de qualité qu'il convient d'améliorer pour notre application est le contraste de la résine. C'est-à-dire que l'on cherche à augmenter au maximum le contraste de la résine pour deux raisons :

- L'obtention de flancs verticaux dans la résine, pour réaliser par la suite le transfert du motif via une gravure anisotrope;
- La réduction au maximum des effets de proximité qui ont lieu pendant l'étape d'insolation du fait de la taille et la densité des motifs. Une résine trop sensible sera sensible aux électrons rétrodiffusés et sera insolée à l'intérieur des trous tandis qu'une résine contrastée ne sera pas sensible à ces électrons rétrodiffusés.

Optimisation de l'étape de recuit

Une bibliographie sur les développements de traitement de la résine HSQ épaisse nous a guidée pour choisir les températures et les temps de recuit. Nous présentons les principaux essais regroupés dans le tableau 3.3. Certains articles proposent des procédés avec des recuits à 200°C [106] ou font varier la température de recuit entre 90°C et 220°C [92]. L'article de Kim et al. [107] préconise quant à lui la réalisation d'un recuit de 2 min à 195°C après l'exposition au faisceau d'électrons (associé à un développement à 50°C). Plusieurs

Chapitre 3. Fabrication et caractérisation de cristaux photoniques dans une couche mince d'ITO

articles précisent que le recuit a pour effet d'augmenter la sensibilité de la résine et propose la suppression de cette étape pour augmenter le contraste de la résine [108], [102], [109].

L'ensemble des recuits ont été réalisé sur plaque chauffante (*Präzitherm*) stabilisée en température.

Substrat	Verre et film mince d'ITO (150 nm)
Enduction	6000 tr/min (acc. 60000 tr/min.s)
Soft-bake	Pas de recuit 5 min à 85°C 10 min à 85°C 10 min à 150°C
Exposition	de 400 à 1500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Recuit après exposition	Pas de recuit
Post exposure baking (PEB)	5 min à 85°C 10 min à 150°C 2 min à 195°C
Développement	20 min TMAH 2, 5 % - NaCl 4 %

TABLE 3.3 – Paramètres des essais pour l'étape de recuit.

Les mesures AFM (Tab. 3.4) montrent qu'il n'y a pas de réelle différence entre le soft bake et le post exposure bake (PEB). Le PEB à 195°C développé à 50°C ne donne pas de bons résultats du tout (les structures apparaissent rugueuses et abimées). L'absence de recuit permettrait d'obtenir le meilleur contraste mais alors la résine se décolle lors de l'étape de développement (Fig. 3.8 a). Certaines équipes proposent alors l'utilisation d'un séchage spécifique : l'utilisation de fluides supercritiques pour remplacer le séchage classique au pistolet à azote [110].

Ces expériences confirment que l'augmentation du temps et de la température de recuit augmente la sensibilité de la résine, corroborant les travaux de Henschel et Georgiev sur les changements induits par le soft-bake [92], [111]. La résine devient sensible aux électrons rétrodiffusés et l'intérieur des trous est alors insolé par ces derniers. La profondeur des trous diminue, ce qui par la suite diminue la profondeur de gravure. Ces effets de proximité sont particulièrement prononcés au centre du motif et pourraient être corrigés par correc-

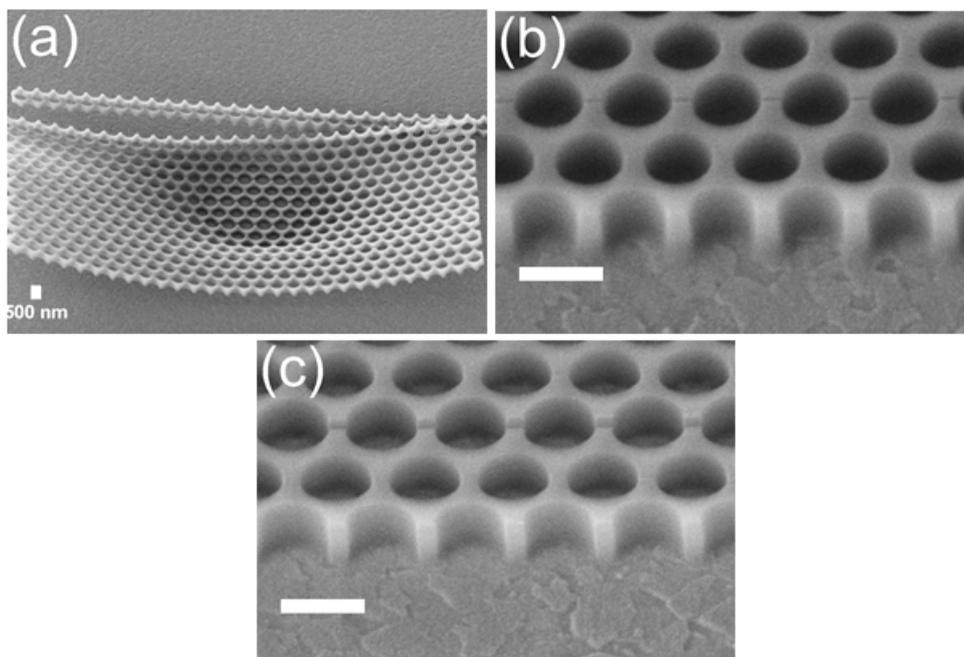


FIGURE 3.8 – Images MEB des structures de cristaux photoniques dans la résine HSQ pour différents recuits (a) sans recuit (b) recuit après exposition (PEB) à 150°C pendant 10 min, l'intérieur des trous est insolé (c) recuit softbake à 85°C pendant 5 min. La hauteur moyenne mesurée par AFM est de 215 nm pour (b) et 304 nm pour (c).

Type de recuit	Mesure AFM
Pas de recuit	Décollement des structures insolées
Soft-bake 5 min à 85°C	304 nm
Soft-bake 10 min à 85°C	260 nm
Soft-bake 10 min à 150°C	210 nm
PEB 5 min à 85°C	301 nm
PEB 10 min à 150°C	215 nm
PEB 2 min à 195°C	152 nm

TABLE 3.4 – Valeurs des mesures AFM obtenues sur les hauteurs moyennes des trous sur une surface de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ au centre du cristal photonique pour l'optimisation de l'étape de recuit de la résine HSQ.

tion d'effet de proximité. Néanmoins, l'optimisation du procédé nous a permis de rendre le couple résine/développeur suffisamment contrasté pour ne pas avoir recours à une correction d'effet de proximité.

Ces résultats confirment que l'étape de recuit dans le cas de la HSQ est une étape identique à une étape d'insolation, c'est-à-dire que des liaisons se modifient pendant l'étape de recuit, transformant la structuration du polymère, en passant de la structuration de type « cage » à la structuration de type « network ». Cette étape de recuit augmente la fraction de structures de type « network » sur toute la surface ainsi que la sensibilité de la résine.

Après les différents essais, nous en avons conclu qu'il est nécessaire de recuire un minimum la résine (le minimum de temps et le minimum de température) pour que celle-ci ne se décolle pas lors de l'étape de développement. Ce temps et cette température dépendent de l'épaisseur de la résine, de la taille de la structure finale et des motifs. Pour notre application, les paramètres idéaux pour le recuit sont de 5 min à 85°C, que ce soit en soft bake ou bien post exposure bake (PEB). Si le recuit n'est pas suffisant, la résine se décolle, si le recuit est trop élevé, la résine perd du contraste.

Optimisation du développement

L'étape de développement s'effectue en immergeant l'échantillon dans une solution alcaline. Plusieurs paramètres peuvent être contrôlés :

- La température de la solution [112] [95];

3.2. Lithographie électronique

- L'agitation assistée par ultra-son ou non [112];
- Le type de solution [113] [103];
- La concentration de la solution [113] [103].

De même que l'étape de recuit, nous nous sommes basé sur la bibliographie concernant cette étape du procédé de la résine HSQ pour définir les valeurs des paramètres à faire varier détaillés dans le tableau 3.5.

Substrat	Verre et film mince d'ITO (150 nm)	
Enduction	6000 tr/min (acc. 60000 tr/min.s)	
Recuit	5 min à 85°C	
Exposition	de 400 à 1500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	
Développement	solution 1	TMAH 2, 5 %
	solution 2	NaOH
	solution 3	TMAH 2, 5 %/ NaCl 4 %
	solution 4	TMAH 2, 5 %/ NaCl 6 %
	temps d'immersion	1 min à 30 min
	T° de la solution	de T = 20°C à T = 50°C

TABLE 3.5 – Paramètres des essais pour l'étape de développement.

Les développeurs alcalins du type hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH) ou hydroxide d'ammonium tetramethyl (TMAH) provoque un processus d'ionisation des molécules de résine non-exposées comparable à une réaction acide dont la réaction pour le cas du TMAH est la suivante :



Cependant, dans une solution de base aqueuse, les groupes silanol créés peuvent réagir davantage et se condenser en liaisons Si – O – Si. Ce processus de réticulation n'est pas intentionnel et doit être évité car il crée une structure de type « network » qui ralentit le développement et finit par former un film insoluble qui stoppe le développement.

Plusieurs articles relatent des solutions pour augmenter le contraste et supprimer ce film insoluble, notamment par l'augmentation de la température, l'augmentation de la concentration des solutions alcalines et également l'ajout de sel à différentes concentrations. En effet, l'ajout de sel (NaCl) permet d'affaiblir la liaison Si-O, permettant d'éviter la réticulation et la formation d'un film insoluble de type « network ».

Parmi tous les essais effectués, le plus efficace a été l'addition de sel. Nous avons réussi à améliorer de façon conséquente le contraste de la résine HSQ en ajoutant du sel (NaCl) dans la solution de développement TMAH. L'addition de sel permet un développement continu durant tout le temps du développement, évitant la formation de ce film insoluble.

En comparant les motifs obtenus avec une solution de TMAH (0, 25N) (Fig. 3.9 a) avec les motifs obtenus avec la solution de TMAH/NaCl (0, 25/0, 4N), de meilleurs résultats sont clairement obtenus avec la solution salée. La profondeur moyenne des trous est de 304 nm avec le développeur additionné de sel par rapport à une hauteur moyenne des trous de 162 nm pour l'utilisation d'une solution sans sel.

Le temps d'immersion a également été optimisé, en le faisant varier de 3 à 30 min. Un temps de développement de 3 min n'est pas suffisant (Fig. 3.9 c) tandis qu'un temps de développement de 30 min est trop long (la résine se décolle du substrat). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un temps de développement de 20 min.

Ce développement est fortement dépendant du temps et de la température de recuit, il dépend également de l'épaisseur de résine, de la taille de la structure et de la densité des motifs.

Le procédé développé ici est optimal pour notre application, néanmoins il est fortement probable qu'il nécessite des ajustements quant à ces paramètres pour d'autres applications.

3.3 Gravure Plasma

La lithographie est l'étape permettant de définir des motifs dans une couche de résine. Il convient ensuite de transférer ces motifs dans le matériau que l'on souhaite structurer. Dans notre cas, les motifs inscrits dans la résine HSQ sur une épaisseur de 300 nm doivent être transférés de manière sélective et anisotrope dans le film mince d'ITO de 150 nm d'épaisseur par la technique de gravure. La structure se forme dans l'ITO par enlèvement de matière (technique de transfert soustractive) *via* les ouvertures du masque de résine HSQ par attaque chimique et/ou physique.

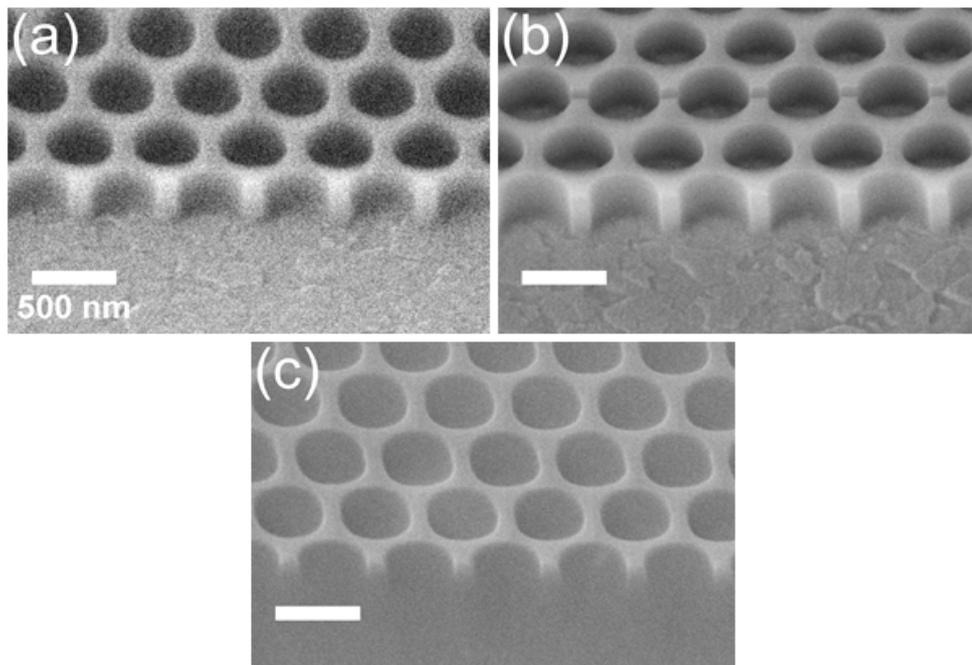


FIGURE 3.9 – Images MEB des structures de cristaux photoniques dans la résine HSQ pour différents développements (a) 20 min de développement dans une solution de TMAH (b) 20 min de développement dans une solution de TMAH/NaCl (c) 3 min de développement dans une solution de TMAH/NaCl. La hauteur moyenne mesurée par AFM est de 162 nm pour (a) 304 nm pour (b) 39 pour (c).

3.3.1 Caractéristiques d'une gravure

Sélectivité

La sélectivité d'un procédé de gravure définit son aptitude à attaquer différemment 2 matériaux différents. Elle s'exprime comme le rapport entre les vitesses de gravure d'un matériau A et d'un matériau B.

$$Selectivite = \frac{Vitesse\ de\ gravure\ du\ materiau}{Vitesse\ de\ gravure\ du\ masque} \quad (3.3)$$

Cette grandeur permet d'estimer la consommation du masque pendant la gravure. Le masque permettant de répliquer le motif tout en protégeant les parties masquées, on recherche généralement une forte sélectivité entre le masque de résine et le matériau à graver. La connaissance de la sélectivité aide à déterminer l'épaisseur initiale du masque nécessaire.

Isotropie / Anisotropie

Suivant la direction dans laquelle s'opère la gravure à travers un masque de résine, on définit 2 processus (Fig. 3.10) :

- La gravure isotrope qui correspond à une vitesse de gravure identique dans toutes les directions de l'espace. Dans ce cas, le profil du matériau gravé présente une sous gravure sous le masque. Celle-ci contribue à élargir latéralement la structure par rapport au motif défini dans la résine. Ce type de gravure est caractéristique d'une gravure chimique (sèche ou humide);
- La gravure anisotrope qui s'effectue suivant une direction privilégiée lié au procédé de gravure (en général dans la direction verticale) caractéristique de la gravure physique. Les flancs de gravure peuvent être caractérisés par leur pente.

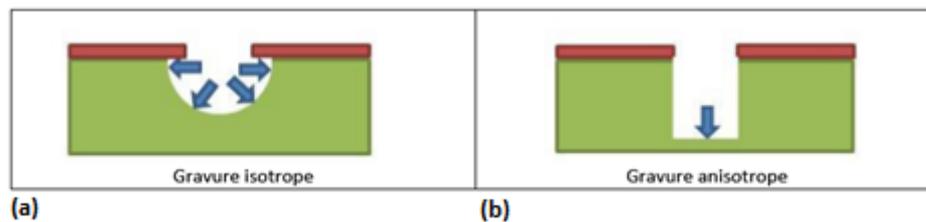


FIGURE 3.10 – Schéma représentant (a) une gravure isotrope dans toutes les directions de l'espace (b) une gravure anisotrope dans la direction verticale.

Cette caractéristique de la gravure est mesurée par le degré d'anisotropie, obtenu par la décomposition de la vitesse de gravure en une composante verticale et une composante horizontale selon la relation :

3.3. Gravure Plasma

$$A = 1 - \frac{\text{Vitesse de gravure laterale}}{\text{Vitesse de gravure verticale}} \quad (3.4)$$

Une gravure est considérée comme anisotrope si $A = 1$, c'est-à-dire quand il n'y a pas de composante latérale dans la gravure.

Rapport d'aspect

Les dimensions des motifs ont une grande influence sur leur vitesse de gravure. Le rapport d'aspect est défini comme étant le rapport de la largeur du motif à graver sur la profondeur gravée, par exemple des motifs étroits mais profonds ont un grand rapport d'aspect. Il rend compte, en fait, de la difficulté qu'ont les espèces à s'écouler jusqu'au fond des motifs. De ce fait, plus le rapport d'aspect est grand, plus faible sera la vitesse de gravure comparativement à des motifs de faible rapport d'aspect.

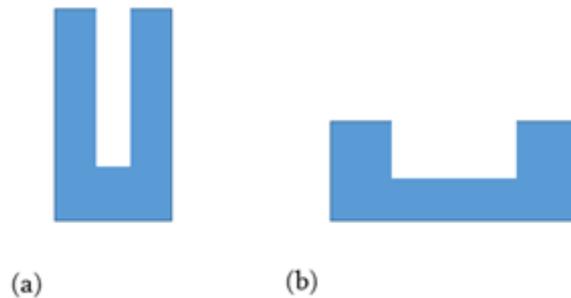


FIGURE 3.II – Schéma représentant une ouverture avec un rapport d'aspect élevé (a) et un rapport d'aspect faible (b).

3.3.2 Gravure plasma ICP-RIE

Il existe plusieurs de techniques de gravure qui peuvent être catégorisées comme suit :

- La gravure humide : attaque chimique en solution qui donne lieu à une gravure isotrope, non adaptée à notre application ;
- La gravure sèche : attaque en milieu gazeux par plasma qui permet un contrôle du degré d'anisotropie et de sélectivité.

Principe de la gravure plasma

Les techniques de gravure par plasma font partie des gravures qualifiées de « sèche » (en phase gazeuse) par opposition à la gravure dite « humide » (en phase liquide).

Le principe de la gravure plasma est de mettre à profit les propriétés des plasmas pour produire des espèces chimiques actives et ioniques réagissant avec le matériau à graver en le

décomposant et en produisant des espèces stables et volatiles. Les mécanismes d'interaction peuvent être :

- De nature physique (pulvérisation de la surface par le bombardement d'ions énergétiques). Les ions non réactifs créés dans le plasma bombardent la surface du matériau et sous certaines conditions énergétiques (énergie des ions incidents doit être supérieur au seuil de pulvérisation du matériau), provoquent sa pulvérisation physique. La pulvérisation est le résultat d'une cascade de collisions engendrées par les ions percutant la surface du matériau à graver. Afin d'éviter le re-dépôt de matériaux pulvérisés sur la surface, il est nécessaire d'opérer à très basse pression. Dans ces conditions, le flux d'ions est très directionnel, les ions ont une direction perpendiculaire à la surface et la gravure est anisotrope. La pulvérisation permet de graver tous les matériaux, notamment ceux pour lesquels il n'existe pas de procédé chimique. Sa sélectivité est donc médiocre, et le risque d'érosion du masque est élevé;
- De nature chimique (réactions surface-particules avec production de produits de gravure volatils). La fonction du plasma est de fournir des espèces chimiquement actives, les neutres (molécules, atomes, radicaux), nécessaires à la gravure chimique. Celles-ci, après diffusion dans le milieu et adsorption sur la surface du matériau, participent à de multiples réactions et conduisent à la formation d'un composé volatil. La désorption de la surface de ce dernier achève le mécanisme de gravure chimique. Le mécanisme de gravure chimique comporte ainsi plusieurs étapes :
 - * Génération des espèces réactives dans le plasma;
 - * Diffusion des espèces réactives jusqu'à la surface du matériau à graver;
 - * Adsorption des espèces réactives à la surface du matériau;
 - * Réaction chimique en surface avec formation de produits volatils;
 - * Désorption des produits volatils;
 - * Diffusion des produits désorbés dans le volume de l'enceinte de gravure et évacuation par pompage.

La gravure chimique ne peut se faire que si la réaction entre le matériau et les espèces réactives forment des produits volatils et stables. Dans le cas contraire, les produits de réactions restent à la surface, ou se re-décomposent, et forment un dépôt sur la surface de l'échantillon et/ou les parois de l'enceinte, et bloquent, ou gênent, la poursuite de la gravure. Il existe de nombreuses techniques de gravure plasma qui peuvent être classées par catégorie suivant le type de gravure privilégié, selon qu'elle soit physique, chimique ou bien la combinaison des deux mécanismes.

Principe de la gravure plasma ICP-RIE

De manière générale, un bâti de gravure de type ICP-RIE est constitué d'une enceinte

3.3. Gravure Plasma

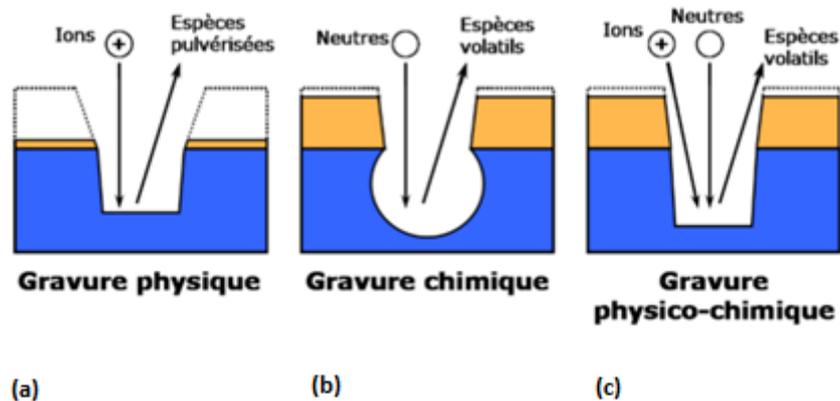


FIGURE 3.12 – Schéma représentant les différents mécanismes de gravure lors d'une gravure plasma, le masque est représenté en orange et le matériau en bleu (a) la gravure physique par mécanisme de bombardement ionique érode fortement le masque (b) la gravure chimique par réaction chimique entre les espèces neutres du plasma et le matériau entraîne une gravure isotrope sélective qui érode peu le masque (c) la gravure physico-chimique combinant les deux mécanismes permet une gravure anisotrope et sélective.

basse pression, équipée d'un système d'introduction des gaz avec pour chaque gaz un contrôleur de débit, d'un dispositif de pompage et d'un dispositif de génération du plasma.

Dans notre cas, la source plasma de type ICP est réalisée grâce à une antenne hélicoïdale (sous la forme d'une inductance) excitée grâce à un générateur radiofréquence (RF). La cathode est également polarisée grâce à un autre générateur RF. Les parois constituent l'anode.

Les gaz introduits dans la chambre sous basse pression forment un plasma sous l'effet du champ électrique entre la cathode et l'anode, ce plasma est dense, pas très fort et les ions n'ont pas beaucoup d'énergie. L'injection d'un courant RF dans l'antenne hélicoïdale induit un champ magnétique dans le plasma permettant de densifier le plasma et d'augmenter la quantité d'espèces réactives à l'intérieur du plasma. Les puissances des deux générateurs RF sont transmises via deux boîtes d'accord qui permettent de conserver stable la charge (le plasma est considéré comme une charge, il est caractérisé par une impédance dépendant de la constitution du réacteur, ses dimensions, etc...) vue par les générateurs et ainsi réguler et maîtriser la puissance transmise au plasma.

Le plasma est un milieu hors équilibre thermodynamique qui requiert un apport d'énergie permanent, assuré par les deux générateurs RF. Il est le lieu d'une multitude de réactions (dissociation, ionisation...) qui donnent naissance à des particules diverses : électrons, ions positifs et négatifs, particules neutres stables (atomes, molécules) et radicalaires. L'ensemble de ces particules forment un gaz ionisé globalement neutre : la densité de particules positives est égale à la densité de particules négatives.

Celles-ci interagissent avec la surface et provoquent son attaque. Les gaz sont choisis de telle sorte que les espèces formées réagissent avec le solide à graver et forment des produits volatils. Ces derniers sont évacués lors du pompage. La gravure du matériau résulte donc de la combinaison d'actions chimique, énergétique et mécanique des composants du plasma sur le matériau : la gravure chimique est essentiellement assurée par les espèces neutres fournies par le plasma, la gravure physique est provoquée par le bombardement des ions sur la surface de l'échantillon. Dans le cas de la gravure RIE (*reactive ion etching*), les deux actions peuvent se compléter, on parle de gravure chimique assistée par les ions : les mécanismes de gravure chimique (chimisorption de l'agent de gravure, formation d'un produit volatil, désorption du produit de surface) peuvent être exaltés sous l'effet des ions. Cette combinaison des mécanismes de gravure chimique et physique permet de favoriser l'anisotropie de gravure. On peut parler également de bombardement ionique assisté chimiquement.

L'intérêt de l'utilisation d'une génération du plasma par couplage inductif (ICP-RIE) vis-à-vis d'une génération par polarisation seule (RIE) est :

- L'antenne hélicoïdale qui permet d'obtenir une densité électronique importante, de l'ordre de 10^{11} à $10^{12} e/cm^3$. Plus le plasma est dense, plus le flux d'espèces actives est élevé, permettant d'obtenir une vitesse de gravure plus importante;
- De contrôler indépendamment la production du plasma (ionisation du gaz de la décharge) et l'action de bombardement des ions du plasma. Contrairement au cas de génération par polarisation seule où la décharge sert à produire le plasma et à accélérer les ions;
- De travailler à des pressions plus basses : la pression de travail peut varier de 1 à 10 mTorr pour l'ICP-RIE, elle est de 20 à 50 mTorr pour la RIE. Ce qui permet d'obtenir une gravure plus anisotrope.

Equipement de gravure ICP-RIE

Le réacteur de gravure utilisé en salle blanche est un réacteur 200IL du fabricant Corial (Fig. 3.13 et 3.14), ce système est équipé de :

- Un réacteur en aluminium de 20 cm;
- Une antenne hélicoïdale;
- Un générateur RF à 2 MHz, de puissance maximale de 1000 W relié à l'antenne hélicoïdale via une boîte d'accord;
- Un générateur RF à 13,56 MHz de puissance maximale 280 W relié à la cathode via une deuxième boîte d'accord;
- Un sas et un robot de chargement automatique de l'échantillon;
- Un circuit de refroidissement à eau pour réguler la température de la cathode, l'hélium est utilisé pour optimiser le transfert thermique entre la cathode et l'échantillon;

3.3. Gravure Plasma

- Un détecteur de fin d'attaque par interférométrie laser ($\lambda = 672, 2 \text{ nm}$).

Les gaz disponibles sont : O_2 , H_2 , Ar, C_2H_4 , CHF_3 , Cl_2 , BCl_3 ;

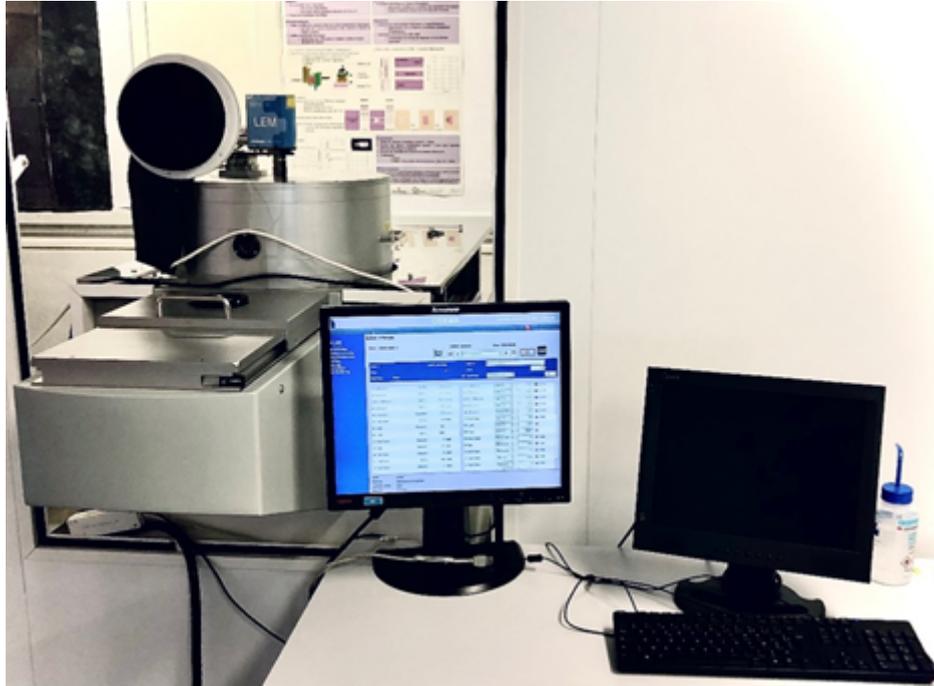


FIGURE 3.13 – Photographie de l'équipement de gravure plasma ICP-RIE CORIAL de la Centrale de Proximité en Nanotechnologies de Paris Nord.

3.3.3 Optimisation de la gravure par ICP-RIE de l'ITO

Le choix des paramètres doit permettre une gravure anisotrope (c'est à dire présenter une vitesse de gravure verticale largement supérieure à la vitesse de gravure horizontale afin de conserver la dimension définie par l'étape de lithographie) mais également sélective c'est-à-dire que le masque ne doit pas être attaqué trop rapidement pour permettre la gravure de la totalité de l'épaisseur du matériau. Les paramètres pouvant agir sur le profil de gravure sont présentés dans les paragraphes suivants.

Chimie du plasma

Pour définir la composition chimique du plasma il faut choisir des gaz réactifs avec le matériau à graver, avec ou sans assistance ionique et la réaction doit produire un composant volatil. Il est possible d'ajouter des additifs neutres qui permettent d'optimiser le procédé. La proportion de chacun des gaz joue un rôle dans la prépondérance de l'action physique ou chimique.

Plusieurs publications scientifiques portent sur la gravure plasma de l'ITO par cou-

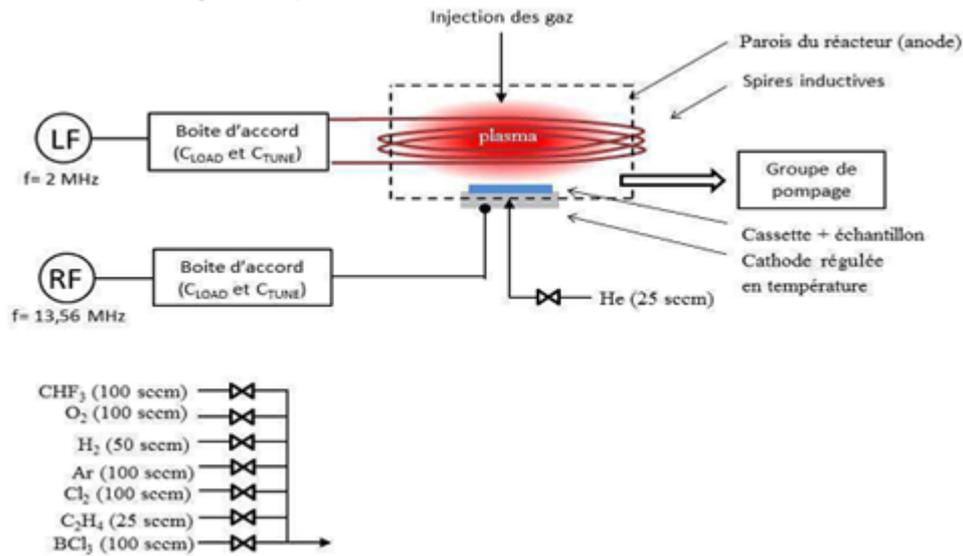


FIGURE 3.14 – Synoptique de l'équipement de gravure ICP-RIE.

plage inductif utilisant différentes combinaisons de gaz :

- Plasmas chlorés :
 - BCl_3/Cl_2 [114], [115];
 - BCl_3/Ar [116];
 - Cl_2/HBr [113].
- Plasma fluoré :
 - CF_4/Ar [117];
- Plasma hydrogéné :
 - $CH_4/H_2/Ar$ [118].

Des premiers essais ont été effectués avec un plasma à base de $Cl_2/C_2H_4/Ar$ (30 / 7 / 50 sccm), une pression de la chambre de 10 m Torr, une puissance RF = 200 W et une puissance de l'antenne LF = 300 W, la recette a été introduite par le fabricant de l'équipement. Mais des résidus de carbone et une forte augmentation de la rugosité nous ont fait abandonner cette composition de plasma.

Après différents essais, nous nous sommes arrêtés sur la composition de plasma suivante : un mélange de BCl_3 et Cl_2 . Le mécanisme de gravure de l'ITO est décrit par Y. Kuo [119]. Ce mécanisme a lieu en deux étapes :

- Le bombardement physique de l'ITO par les ions lourds de BCl_3 qui brisent les liaisons métal-oxygène (In_2O_3 et SnO_2) et réduit l'ITO à du métal d'indium (In) et d'étain (Sn);

3.3. Gravure Plasma

- La formation de sous-produit de faible volatilité : $InCl_x$ et $SnCl_x$ en réagissant avec les radicaux de chlore et leur désorption aidée par le bombardement des ions BCl_3 permettant leur évacuation.

D'après l'étude menée par Andagana et al. [114], la gravure de l'ITO est dominée par la gravure physique puisque les composés $InCl_x$ et $SnCl_x$ ont une faible volatilité et nécessitent la présence d'un bombardement ionique pour être évacués. Néanmoins, la présence de chlore est importante pour assister chimiquement le bombardement ionique et aider à la décomposition de l'ITO. Le choix des débits des deux gaz utilisés sont donc de 16 sccm pour le BCl_3 et de 4 sccm pour le chlore. Cette chimie de plasma nous permet d'obtenir une bonne anisotropie, une vitesse de gravure élevée et pas de modification de la rugosité de surface de l'ITO après gravure. Elle sera maintenue constante durant l'optimisation des valeurs des autres paramètres.

Pression de la chambre

La pression de la chambre est déterminée par le rapport entre le débit des gaz injectés dans le réacteur et la vitesse de pompage de l'enceinte. Elle affecte la concentration des espèces présentes dans le plasma et a un impact sur la quantité de collisions subie par les ions donc sur le flux, l'énergie et la dispersion angulaire des ions incidents.

Lorsque la pression augmente, la concentration d'espèces augmente alors que le bombardement ionique en surface diminue. Il en résulte une gravure plus chimique isotrope et sélective. Lorsque la pression diminue, la concentration en espèces diminue et les ions incidents subissant moins de collisions sont plus énergétiques et ont une faible dispersion angulaire. La gravure devient plus physique, anisotrope et non sélective.

Nous faisons varier la pression entre 5 et 30 mTorr, les autres paramètres sont conservés constants (puissance appliquée à l'antenne 800 W, puissance appliquée à la cathode 200 W, et débit des gaz BCl_3/Cl_2 16/4 sccm). A faible pression (5 mTorr), le mécanisme dominant est le bombardement ionique par les ions BCl_3^- . La densité de radicaux Cl est trop faible pour enlever l'indium et l'étain de la surface et des résidus restent sur la surface (Fig. 3.15 a). L'augmentation de la pression dans la chambre permet d'augmenter la densité de Cl, modifiant le mécanisme dominant de bombardement ionique à bombardement ionique assisté chimiquement. A 20 mTorr, le profil vertical est sans rugosité et droit (Fig. 3.15 b). En augmentant encore la pression, les nombreuses collisions conduisent à une baisse de la réactivité des ions Cl (fig. 3.15 c).

Puissance du générateur de la cathode

La puissance délivrée par le générateur de la cathode a une influence directe sur la tension d'accélération, communément appelée bias. C'est la différence de potentiel utilisée pour accélérer les espèces chargées vers l'échantillon à graver. Plus cette puissance est élevée, plus l'énergie des ions positifs est importante. Il en résulte une augmentation de la composante physique : gravure plus anisotrope et moins sélective.

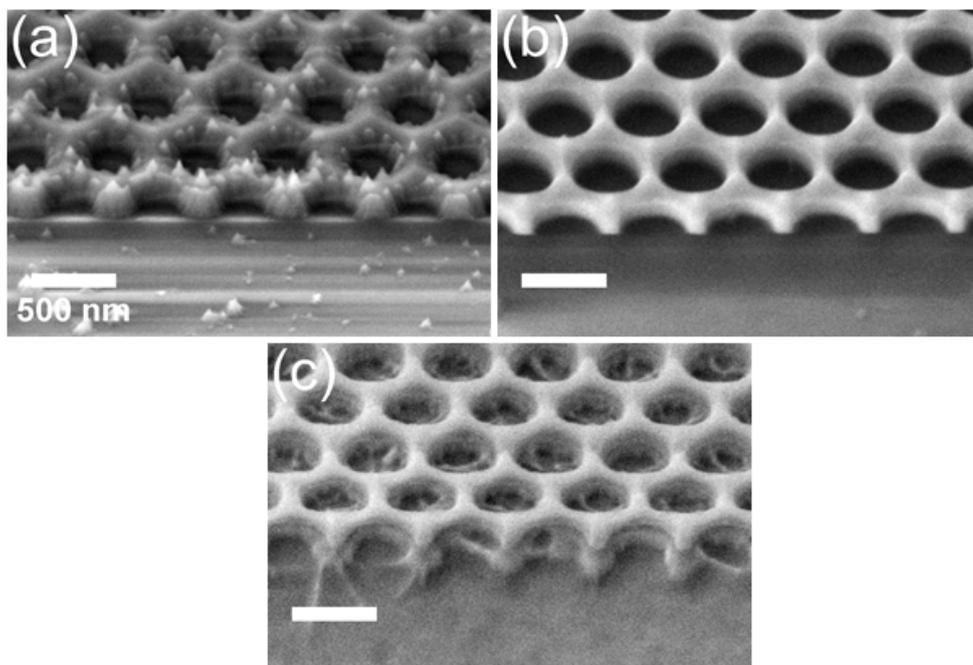


FIGURE 3.15 – Images MEB des structures de cristaux photoniques dans la couche d'ITO pour différentes pressions (a) 5 m Torr, (b) 20 m Torr, et (c) 30 m Torr. Les autres paramètres sont conservés constants : puissance appliquée à l'antenne 800 W, puissance appliquée à la cathode 200 W, et débit des gaz BCl_3/Cl_2 16/4 sccm.

3.3. Gravure Plasma

L'effet de la puissance RF appliquée à la cathode c'est-à-dire le porte-échantillon est étudié ici en la faisant varier entre 50 W et 250 W et en conservant les autres paramètres constants (puissance appliquée à l'antenne 800 W, pression de l'enceinte 20 mTorr, et débit des gaz $B\text{Cl}_3/\text{Cl}_2$: 16/4 sccm). L'élévation de la puissance augmente l'énergie des ions arrivant sur la surface ce qui entraîne une meilleure efficacité pour casser les liaisons de l'ITO et augmenter la désorption des sous-produits de gravure présents sur la surface pour permettre leur évacuation. A faible puissance RF (Fig. 3.16) la rugosité des flancs est élevée car la dispersion angulaire des ions est grande, la composante verticale est moins importante, les flancs obtenus ne sont pas verticaux ni lisses. En augmentant la puissance RF, la composante verticale des ions est de plus en plus importante, les flancs obtenus deviennent de plus en plus droits et lisses (Fig. 3.16). Du coup, la gravure est de moins en moins sélective, provoquant pour une puissance de 250 W une érosion trop rapide du masque.

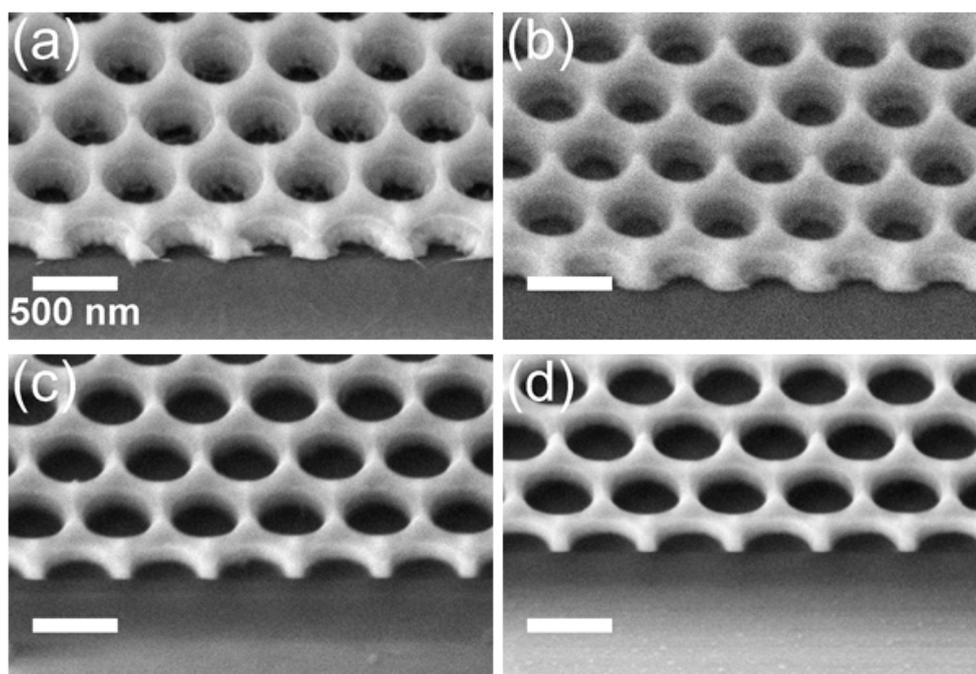


FIGURE 3.16 – Images MEB des structures de cristaux photoniques dans la couche d'ITO pour différentes puissances RF (a) 50 W, (b) 150 W, (c) 200 W, et (d) 250 W. Les autres paramètres sont conservés constants : puissance appliquée à l'antenne 800 W, pression de l'enceinte 20 mTorr, et débit des gaz $B\text{Cl}_3/\text{Cl}_2$: 16/4 sccm.

Puissance du générateur de l'antenne

La présence d'une antenne est un des principaux atouts d'un équipement ICP-RIE. L'antenne crée un champ magnétique qui permet de contrôler la densité du plasma, indépendamment de l'énergie des ions arrivant sur la surface (contrôlé par le générateur RF de la cathode). L'élévation de la puissance de l'antenne permet d'augmenter la concentration d'espèces présentes dans le plasma et donc augmenter la vitesse de la gravure.

Nous faisons varier la puissance appliquée à l'antenne de 600 W à 1000 W, les autres paramètres sont maintenus constants (puissance appliquée à la cathode 200 W, pression de l'enceinte 20 mTorr, et débit des gaz BCl_3/Cl_2 : 16/4 sccm).

En élevant la puissance ICP, la profondeur des trous augmente car la concentration d'espèces chimiquement actives et d'ions énergétiques est plus importante (Fig. 3.17 (a) et (b)). Néanmoins, à 1000 W, la vitesse de gravure devient trop importante, le substrat de verre commence à être gravé, laissant des dépôts de produits non volatils partout sur la surface (Fig. 3.17 c).

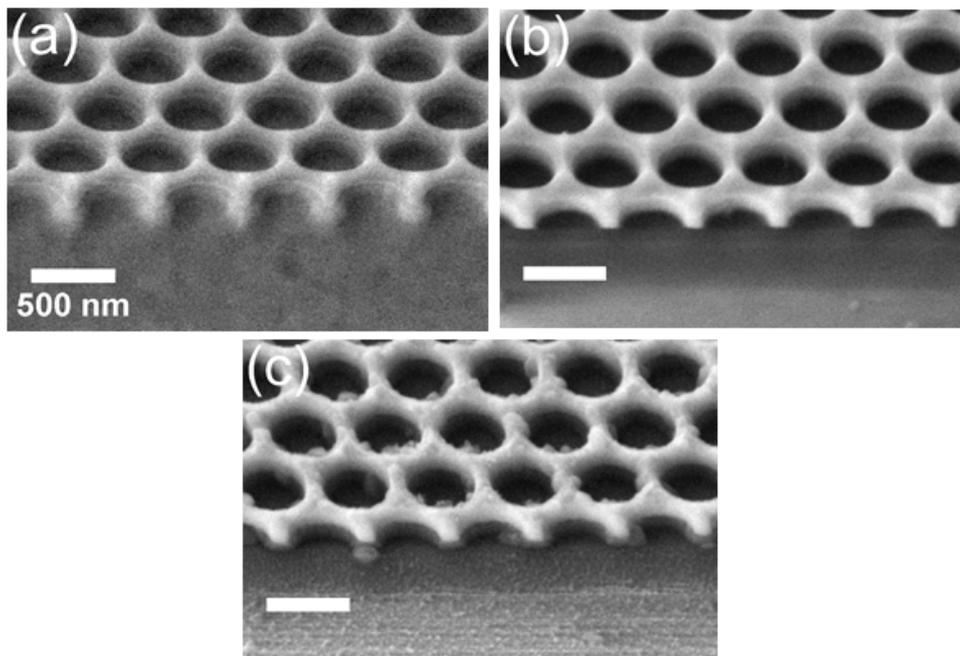


FIGURE 3.17 – Images MEB des structures de cristaux photoniques dans la couche d'ITO pour différentes puissances ICP (a) 600 W, (b) 800 W, and (c) 1000 W. Les autres paramètres sont conservés constants : puissance appliquée à la cathode 200 W, pression de l'enceinte 20 mTorr, et débit des gaz BCl_3/Cl_2 : 16/4 sccm.

Ces études nous donnent les conditions optimales du plasma ICP pour obtenir des flancs de gravure verticaux et lisses dans l'ITO : un plasma composé de 16 sccm de BCl_3 et 4 sccm de Cl_2 , une pression de 20 mTorr, une puissance appliquée à la cathode de 200 W, et enfin une puissance de l'antenne de 800 W.

3.4 Caractérisation passive des cavités à cristaux photoniques

Les cristaux photoniques sont non seulement compliqués à fabriquer, ils sont également compliqués à caractériser. L'objectif de cette caractérisation optique, dans notre cas,

3.4. Caractérisation passive des cavités à cristaux photoniques

est de s'assurer de l'existence d'une bande photonique interdite qui est l'intérêt même des cristaux photoniques.

Il existe plusieurs techniques de caractérisation optiques des cristaux photoniques : les techniques de caractérisation actives qui permettent de caractériser une cavité insérée dans le cristal photonique. Ces techniques utilisent une source interne de photoluminescence pour venir sonder les modes de cavité [120], [121] ou bien la rétro-réflexion en polarisation croisée [122], [123] qui consiste à exciter les modes résonnants de la cavité à l'aide d'un faisceau d'incidence verticale. L'utilisation de polariseurs croisés permettant de réduire le rapport signal sur bruit de la mesure. La caractérisation de type passive des structures photoniques 2D, la plus commune, consiste à mesurer le spectre de transmission d'un cristal photonique inséré dans un guide optique [124], [125], [126]. C'est le type de caractérisation le plus approprié. Néanmoins, les pertes lors du couplage avec le guide et les pertes hors plan dégradent fortement les propriétés et les effets du cristal photonique. Ces pertes sont à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats. A cette étape du travail, la caractérisation que l'on souhaite faire du cristal photonique est une caractérisation qualitative et non quantitative donc une caractérisation passive est tout à fait appropriée.

3.4.1 Principe

Le dispositif expérimental du banc de caractérisation en transmission est présenté sur la figure 3.18. Une source lumineuse à large bande spectrale est injectée dans le guide d'ITO par la tranche polie de l'échantillon grâce à un objectif de microscope. La lumière transmise par les structures photoniques est collectée également via un objectif de microscope. Le spectre de transmission est mesuré par un spectromètre. Une caméra CCD permet l'observation en temps réel et l'alignement du guide avec les objectifs.

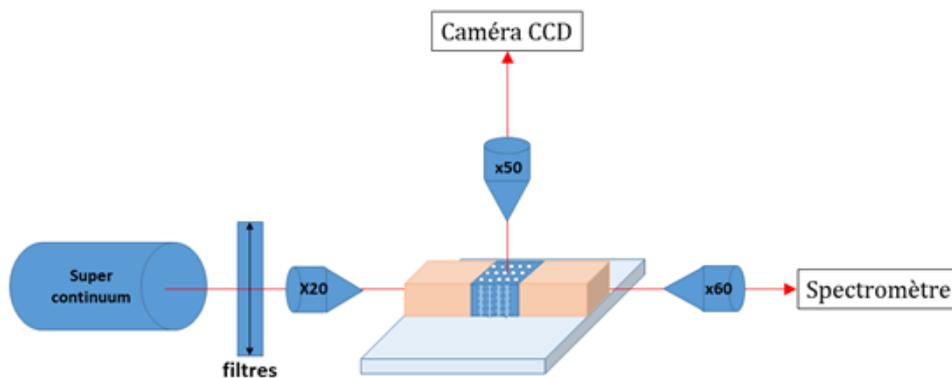


FIGURE 3.18 – Schéma du dispositif expérimental pour la caractérisation en transmission des structures photoniques.

La source lumineuse utilisée est une source de type Super Continuum (LEUKOS-

SM-8) dont la bande spectrale varie de 340 nm à 1100 nm. L'avantage d'une telle source est sa large bande spectrale permettant de caractériser le cristal photonique dans toute la gamme du visible. Des filtres sont utilisés pour couper les fréquences correspondant aux infrarouges et à l'ultraviolet pour obtenir une bande spectrale variant de 400 nm à 1000 nm.

La lumière émise est focalisée sur la tranche du guide d'ITO par un objectif x20 (ON = 0.4). La section du guide d'ITO mesure 37 μm de largeur sur 150 nm de hauteur (voir Fig. 3.5). Pour faciliter l'injection dans le guide, la tranche de l'ITO est polie de chaque côté et les éléments optiques sont montés sur des platines de translation micrométriques. L'échantillon est approché à la distance focale de l'objectif du microscope. Une caméra CDD associée à un objectif x50 de grande longueur focale permet de s'assurer de l'injection de la source dans le guide.

Les 150 nm d'ITO peuvent être considéré comme un guide optique pour guider la lumière jusqu'au cristal photonique. Pour cette épaisseur, le mode fuit en parti dans le substrat (voir la figure 2.2 du chapitre 2). En sorti du guide, le signal est collecté par un autre objectif (x60, ON = 0.85) puis couplé à une fibre optique et envoyé sur un analyseur de spectre (USB 2000+, Ocean Optics). La largeur de la plage spectrale du spectromètre est de 300 nm à 950 nm.

Pour confirmer la présence d'une bande interdite photonique dans les structures réalisées, nous fabriquons un guide d'ITO au sein duquel se trouve des structures photoniques avec les paramètres déterminés dans le chapitre 2 pour obtenir une bande interdite centrée autour de 650 nm, c'est-à-dire des trous d'un diamètre de 220 nm et un pas de réseau triangulaire de 290 nm.

Les images MEB de la figure 3.19 présente l'objet fabriqué et caractérisé. Un échantillon d'ITO de 150 nm d'épaisseur sans cristal photonique est utilisé comme référence.

3.4.2 Mesure en transmission

La figure 3.20 montre les spectres de transmission obtenus dans le cas d'un guide d'onde d'ITO sans cristal photonique (trait en pointillé rouge) qui constitue la référence et dans le cas d'un guide d'onde d'ITO dans lequel a été inséré un cristal photonique (trait plein noir).

Une bande d'atténuation apparait entre 600 nm et 800 nm. Les prédictions de la simulation annoncent une bande interdite photonique entre 605 nm et 707 nm. Cette différence entre les simulations et la mesure réelle peut s'expliquer par l'inhomogénéité de la taille et de la forme des trous, provoquant un élargissement effectif de la bande interdite photonique. En effet, les trous définis dans la couche mince d'ITO n'ont pas de profils parfaitement droits. L'image obtenue par la technique d'AFM (Atomic Force Microscopy) montre bien des profils obliques obtenus (voir Fig. 3.20 a et b). Sur la figure 3.20 c) nous

3.4. Caractérisation passive des cavités à cristaux photoniques

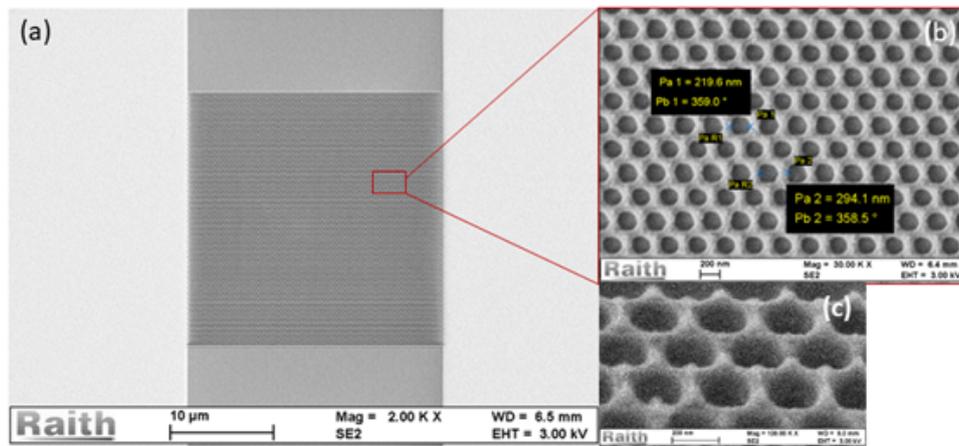


FIGURE 3.19 – Images MEB (a) du cristal photonique intégré dans un guide ITO (b) agrandissement des structures pour préciser les mesures obtenues (c) image vue du dessus à 45 degrés.

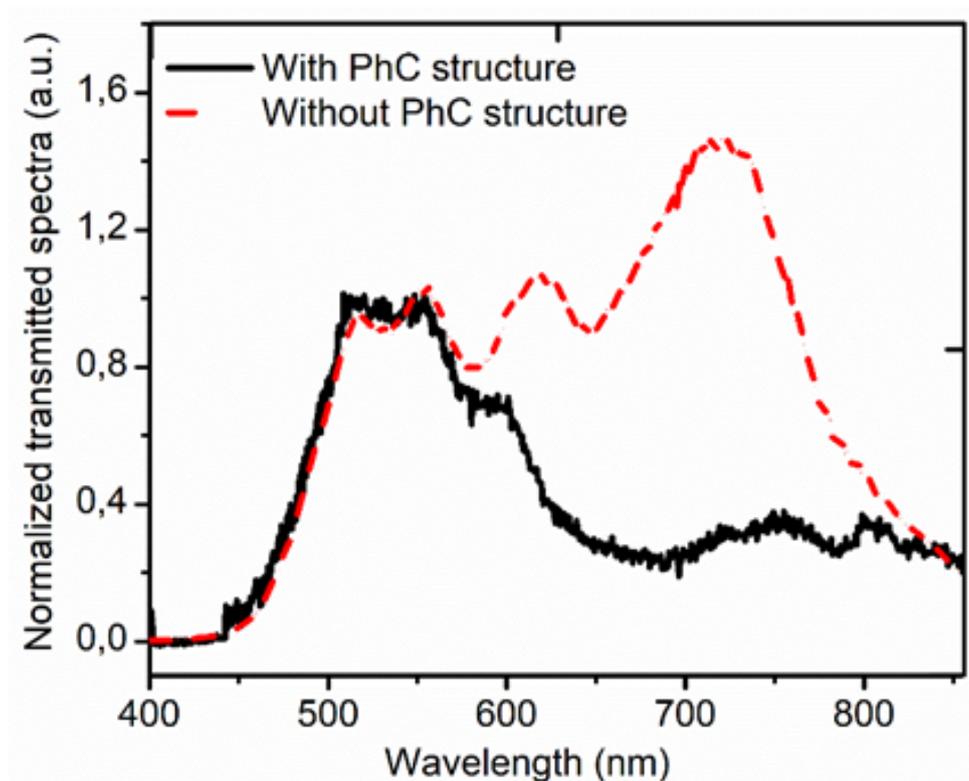


FIGURE 3.20 – Spectres de transmission mesurés obtenus pour un guide d'onde d'ITO dans lequel a été inséré un cristal photonique 2D planaire (trait plein noir) et pour un guide d'onde d'ITO sans cristal photonique qui constitue la référence (trait en pointillé rouge).

avons rapporté la variation de la taille du rayon des trous sur le gap map effectué dans le chapitre 2, nous pouvons évaluer un élargissement théorique de la bande photonique interdite engendré par les profils obliques, celle-ci est comprise entre 585 nm et 784 nm.

D'autre part, l'atténuation de la lumière transmise dans la bande interdite est relativement faible par rapport à ce que l'on peut attendre d'une structure photonique 2D. Cela est également expliqué par plusieurs facteurs : (1) les pertes par diffusion de la lumière sur les imperfections de fabrication des structures (2) le faible indice de réfraction ($n_{ITO} = 1,8$) et l'épaisseur ($e_{ITO} = 150nm$) de la couche ITO conduisant à un faible confinement de la lumière dans le guide d'ondes planaire ITO.

Ces effets de pertes ont été rapportés dans plusieurs articles [127], [128], notamment l'article de Ferrini et al. [129] qui analyse numériquement les effets engendrés par les pertes liées à la profondeur finie d'un cristal photonique et à la forme oblique du profil des trous.

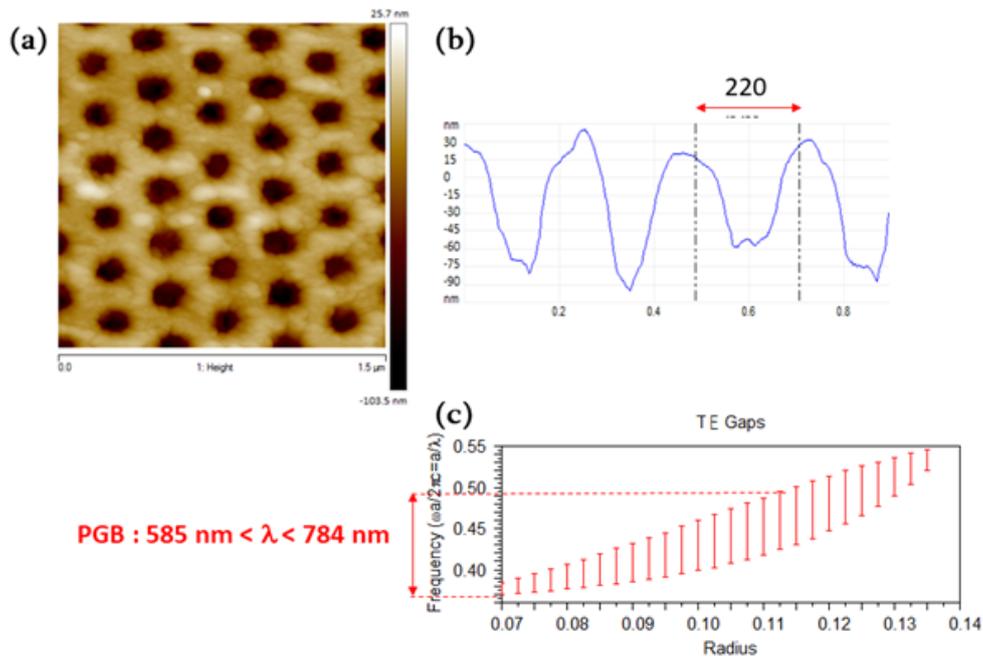


FIGURE 3.21 – (a) et (b) Caractérisation par AFM de la structure photonique (a) image par AFM à deux dimensions $1,5\mu m \times 1,5\mu m$ (b) profil des trous. (c) Evaluation de l'élargissement de la bande photonique interdite grâce au gap map calculé dans le chapitre 2.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques de fabrication développées pour la réalisation d'un cristal photonique dans l'ITO. Un procédé optimisé de la résine HSQ a été mis en place au sein de la salle blanche de l'Université Sorbonne Paris Nord, pour obte-

3.5. Conclusion

nir les structures denses avec un haut facteur de forme dans une épaisseur de HSQ de 300 nm. L'étape de gravure de l'ITO est également optimisée pour obtenir des structures photoniques avec un profil de gravure verticaux et lisse sur la profondeur de la couche mince de l'ITO. La caractérisation passive de la structure photonique montre qu'il existe qualitativement une bande photonique interdite dans les longueurs d'onde du visible souhaitées, c'est à dire entre 600 et 800 nm.

Chapitre 4

Pompage optique des microcavités à cristal photonique planaire dans l'ITO

Sommaire

- 4.1 Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP**
 - 4.1.1 Système de masquage et préparation des échantillons
 - 4.1.2 Optimisation du masquage d'aluminium et de PMMA
 - 4.1.3 Optimisation de la gravure du SiO_x
 - 4.2 Dépôt des matériaux organiques**
 - 4.2.1 Choix de la technique de dépôt et des matériaux organiques
 - 4.2.2 Technique d'évaporation sous vide
 - 4.2.3 Dépôt des matériaux organiques sur le cristal photonique d'ITO
 - 4.3 Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique**
 - 4.3.1 Présentation du banc de caractérisation
 - 4.3.2 Résultats et interprétations
 - 4.4 Conclusion**
-

Dans le domaine des lasers, les matériaux organiques ont été dans un premier temps utilisés comme matériaux à gain pour tester de nouveaux systèmes lasers. En effet, leur mise en œuvre est très simple (colorant en solution ou évaporation à faible température). Ainsi, les propriétés des nouvelles architectures lasers (comme les DFB [130], DBR [131], microdisques à mode de galeries [132], microcavités planaires [133] ont pu être étudiées.

De cette manière apparaissent les premiers lasers organiques utilisant les cristaux photoniques. Dans un premier temps le cristal photonique est utilisé comme l'équivalent d'un résonateur DFB (distributed Feed Back) [134], [42], [135] c'est-à-dire qu'il n'y a pas de microcavité. Les auteurs utilisent les points de repliement des modes en bord de zone de Brillouin sur le diagramme de bande. Pour ces points spécifiques deux particularités ont lieu. La première particularité concerne le fait que la vitesse de groupe des photons, suivant certaines directions de symétrie, tend vers zéro. Cette vitesse de groupe faible permet un temps d'interaction plus long entre l'onde et le milieu à gain [136]. La seconde particularité porte sur le fait que le repliement du mode en bord de la zone de Brillouin correspond à une divergence de la densité d'état et entraîne l'apparition d'un pic dans la densité d'état des modes électromagnétiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (paragraphe 2.2), ce sont ces pics locaux de densité d'état des modes qui génèrent une modification de l'émission spontanée. Ces deux particularités de certains points de repliement dans le diagramme de bande permettent une exaltation de l'émission spontanée et donc la diminution du seuil laser. Dans l'article de Meier [134], le seuil obtenu est de 50 kW/cm^2 . D'après les auteurs, ce seuil est plus élevé qu'une structure équivalente réalisée avec un DFB 1D. En effet, les divergences liées aux singularités de Van Hove pour le cas d'un DFB 1D divergent plus rapidement, entraînant la possibilité d'un seuil laser plus faible. En 2008, Dong et al. proposent l'utilisation du matériau SiN à la place du SiO₂ jusque-là utilisé pour augmenter le contraste d'indice et ainsi diminuer le seuil, qu'ils obtiennent à $0,65 \text{ kW/cm}^2$ [137].

L'utilisation de cristaux photoniques associés à une microcavité avec des matériaux organiques est réalisée pour la première fois par l'équipe de Kitamura au Japon en 2005 [138]. Ils utilisent une membrane de silice structurée sur laquelle est déposé le matériau organique. La cavité est de type H1 avec un ajustement des trous en bord de cavité pour augmenter le facteur de qualité. Celui obtenu est évalué à 1000. Puis Murshidy et al. [139] réitèrent l'expérience en 2010 avec une cavité de type L3 et une membrane de SiN structurée, le facteur de qualité obtenu est estimé, en fonction des paramètres, entre 450 et 1200. Les travaux de thèse de Gourdon, dans notre équipe en 2012, porte sur la réalisation d'une cavité H2 dans un cristal photonique à base de SiN déposé sur un substrat. Le seuil obtenu par pompage optique est de $9,7 \mu\text{J/cm}^2$. En 2014, Deotare et al. [140] du MIT (Massachusetts Institute of Technology) proposent une membrane de SiO₂ avec une cavité de type « nanobeam » (voir Fig. 4.1) permettant d'obtenir un seuil de pompage optique de $4,2 \mu\text{J/cm}^2$.

Ce dernier chapitre de thèse porte sur la réalisation et le pompage optique de cavités à cristaux photoniques dans l'ITO pour être compatible avec le pompage électrique. Le travail de ce chapitre porte principalement sur la recherche de l'obtention de l'effet laser par

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

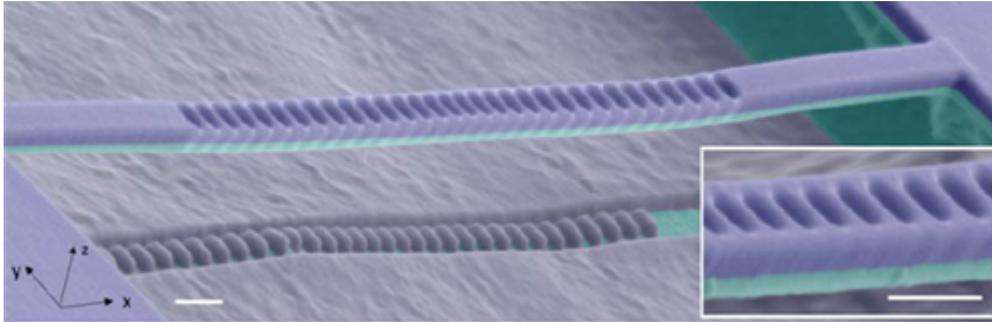


FIGURE 4.1 – Image de la cavité type « nanobeam ». L'échelle sur l'image et l'insert est de 400 nm. La partie bleue claire correspondant à la résine HSQ c'est-à-dire le SiO_2 , la partie violette correspond au dépôt du matériau organique à base d' AlQ_3/DCM [140].

pompage optique avec les cavités à cristaux photoniques fabriquées. L'étude est portée sur les effets liés au procédé de fabrication, les effets liés à la géométrie du réseau et les effets liés à la géométrie de la cavité sur la réponse de la cavité pompée optiquement. Le but étant de diminuer les pertes liées aux imperfections dues au procédé de fabrication.

La première partie de ce chapitre développe les essais sur l'optimisation du procédé de fabrication des cavités à cristaux photoniques. La deuxième partie traite du dépôt par évaporation des matériaux organiques. La dernière partie concerne le pompage optique des cavités à cristaux photoniques contenant une couche active de matériaux organiques.

Malheureusement, à cause de la situation sanitaire et du confinement, nous n'avons pas pu mener à terme cette partie du travail.

4.1 Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

La technique de fabrication développée dans le chapitre 3 nous a permis de fabriquer un cristal photonique à travers un guide d'ITO d'une épaisseur de 150 nm. Le guide d'onde nous a permis de caractériser le cristal photonique passivement, sans couche active en transmission. Or les premiers essais de pompage optique d'une telle structure incluant une cavité ne se sont pas montrés très concluants. Pour obtenir un meilleur confinement optique nous avons choisi d'augmenter l'épaisseur de gravure dans la couche mince d'ITO.

Nous avons donc développé une autre technique de structuration avec l'utilisation de trois masques pour graver une couche mince d'ITO de 340 nm d'épaisseur. Il aurait été possible d'envisager d'augmenter l'épaisseur de la résine de HSQ, néanmoins celle-ci est difficile à manipuler et peu économique.

Les trois masques sont déposés successivement sur la couche d'ITO :

- Un masque de SiO_2 déposé par pulvérisation cathodique (équipement disponible dans la salle blanche), la sélectivité est d'environ 1 avec l'ITO;
- Un masque d'aluminium déposé également par pulvérisation cathodique, ce masque permet l'ouverture du masque de silice, sachant que la PMMA ne présente pas de résistance suffisamment importante à la gravure du SiO_2 ;
- - Un masque de résine PMMA pour définir les motifs de cavités à cristaux photoniques par lithographie électronique à balayage et ouvrir le masque d'aluminium.

4.1.1 Système de masquage et préparation des échantillons

Les cavités à cristaux photoniques pour le pompage optique sont réalisées à partir de substrats, commercialisés par Lumtec, de verre sodocalcique de taille 17 mm x 25 mm d'épaisseur 0,7 mm sur lesquels une couche mince d'ITO de 340 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique magnétron. La figure 4.2 détaille les différentes étapes.

La première étape consiste à nettoyer le substrat de verre/ITO pour éliminer tous les contaminants présents sur la surface de l'échantillon. Pour le nettoyage, l'échantillon est plongé dans une solution d'acétone pendant 10 min pour éliminer les traces de graisses et sous ultra-son pour ajouter un nettoyage mécanique. L'échantillon est ensuite plongé pendant 10 min dans une solution d'isopropanol pour nettoyer les résidus organiques laissés par la solution d'acétone et enfin il est plongé pendant 10 min dans de l'eau désionisée toujours sous ultra-son pour éliminer les contaminants inorganiques ainsi que les poussières restantes. Par la suite, l'échantillon est séché à l'aide d'un pistolet à azote et stocké dans une étuve à 80°C pour éviter la présence d'eau à la surface de l'échantillon pour l'étape suivante.

Il est ensuite placé dans une enceinte sous vide secondaire ($1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) pour effectuer les dépôts des masques de silice non stœchiométrique (SiO_x) et d'aluminium par pulvérisation cathodique (voir Fig. 4.3). Un débit d'argon est introduit dans l'enceinte, réglé autour de 7,5 sccm (standard centimètre cube par minute), pour obtenir une pression de $8 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ (pas de vanne de régulation). L'application d'un champ électrique via un générateur RF entre la cible et l'échantillon permet d'ioniser le gaz d'argon présent dans la chambre et de générer un plasma (voir Fig. 4.4). La cathode qui correspond à la cible contenant le matériau à déposer exerce une attraction des ions du plasma qui viennent pulvériser les atomes de la cible. Les particules pulvérisées se déposent par physisorption sur l'échantillon placé au niveau de l'anode. La puissance appliquée par l'intermédiaire d'une boîte d'accord est de 100 W. Cette boîte d'accord permet de régler automatiquement les deux capacités «load» et «tune» de manière à ce qu'il n'y ait pas de signal réfléchi et que l'impédance soit accordée. La taille de la cible est de deux pouces, cela permet d'obtenir un dépôt homogène sur les substrats. Une cible de SiO_2 est utilisée dans un premier temps pour faire le dépôt de silice dont l'épaisseur, mesurée au profilomètre (AlphaStep IQ, KLA Tencor) est de l'ordre de 300 nm. Les dépôts de silice obtenus ne sont pas stœchiométriques puisque l'absence de gaz d'oxygène pendant le dépôt entraîne des lacunes d'oxygène

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

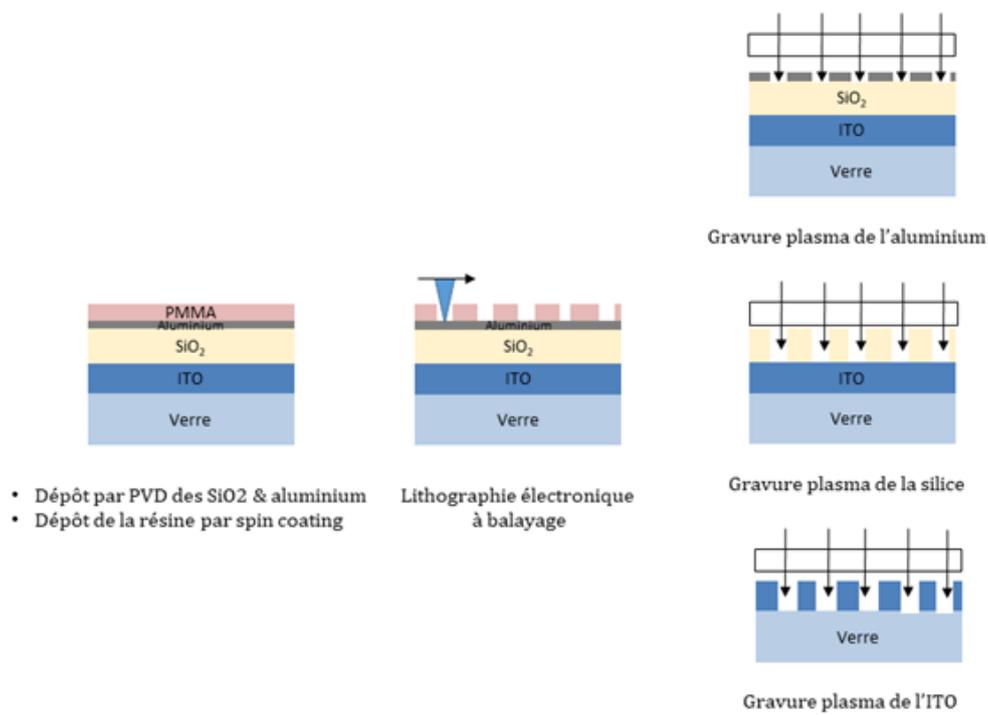


FIGURE 4.2 – Diagramme du procédé de fabrication des cavités à cristaux photoniques dans l'ITO grâce à trois masques déposés successivement : un masque de résine PMMA, un masque métallique d'aluminium et un masque dur de silice.

dans la maille de la silice, nous parlerons donc de SiO_x . Puis, le deuxième dépôt consiste en une couche mince d'aluminium grâce à la cible d'aluminium, différentes épaisseurs seront déposées.



FIGURE 4.3 – Photographie du système de pulvérisation cathodique ALLIANCE CONCEPT de la Centrale de Proximité en Nanotechnologies de Paris Nord.

La résine utilisée est préparée en salle blanche. Il s'agit d'une résine positive, le poly (méthacrylate de méthyle), PMMA. Le PMMA, présenté sous forme de poudre (du fournisseur Sigma Aldrich), dont le poids moléculaire est de $M_w = 350000$, est dilué dans une solution d'anisole (pureté 99,7 % du fournisseur Sigma Aldrich), la concentration de la dilution est de 50 g/L. Le poids moléculaire élevé de la résine permet d'augmenter son contraste par rapport à un poids moléculaire faible et permet ainsi d'augmenter la verticalité des profils obtenus. Le dépôt est effectué par spin-coating avec différentes vitesses pour obtenir différentes épaisseurs. Un recuit de 2 min à 180°C est effectué sur plaque chauffante pour évaporer toute trace de solvant avant l'introduction du substrat dans la chambre sous vide secondaire du bâti de lithographie électronique à balayage.

Le motif du réseau de trous formant la cavité à cristal photonique est inscrit dans la résine PMMA par lithographie électronique (présentée dans le chapitre 3). La tension d'accélération utilisée est de 30 kV, le diaphragme d'ouverture est de $15\ \mu\text{m}$ pour un courant d'électrons entre 70 pA et 90 pA. L'échantillon est ensuite plongé pendant 1min30 dans une solution de développement de MIBK (Methyl IsoButyl Ketone) / IPA (isopropanol) aux proportions 1 : 3 (préparée par le fournisseur Dow Chemical) puis rincé dans une solution d'isopropanol pendant 1 min.

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

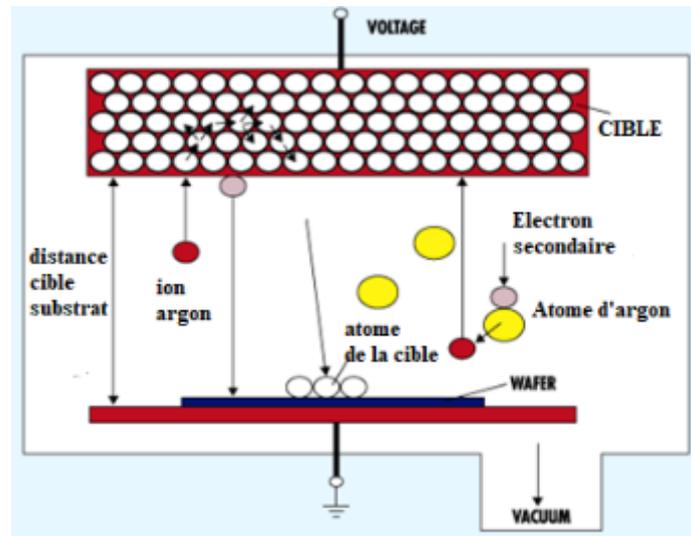


FIGURE 4.4 – Principe de fonctionnement de la technique de pulvérisation cathodique.

Les trois dernières étapes consistent à transférer le motif défini dans la résine PMMA par différentes gravures plasma. La couche d'aluminium est gravée à travers le masque de PMMA par gravure ICP-RIE (technique décrite dans le chapitre 3) à base de gaz chlorés, la couche de SiOx est gravée dans le même bâti avec une composition de plasma à base de gaz CHF_3 et enfin la couche d'ITO est gravée, toujours dans le même bâti de gravure avec la recette optimisée du chapitre 3 à base de gaz chlorés.

L'enjeu de cette partie est de définir les bonnes épaisseurs des différents masques et les conditions optimales de gravure pour obtenir une gravure profonde et anisotrope de la couche d'ITO dans laquelle est inscrite la cavité à cristal photonique.

Pour chaque essai de gravure, nous avons réalisé sur un même échantillon l'écriture d'une série de structures en faisant varier la dose de la résine, le rayon des trous et le pas du réseau (Tab. 4.1).

En effet, pour un procédé identique la vitesse de gravure dépend de la taille des nanostructures, engendrant des différences importantes. La figure 4.5 illustre l'importance de la variation de ces paramètres sur un même échantillon. La comparaison est effectuée avec la variation d'un seul paramètre à la fois, l'ensemble des autres paramètres est maintenu constant.

4.1.2 Optimisation du masquage d'aluminium et de PMMA

La sélectivité d'un procédé de gravure (c'est-à-dire le rapport des vitesses de gravure décrit au chapitre 3) détermine la profondeur de gravure du matériau sous le masque, sachant que l'épaisseur du masque est limitée. L'épaisseur de PMMA pouvant être structurée

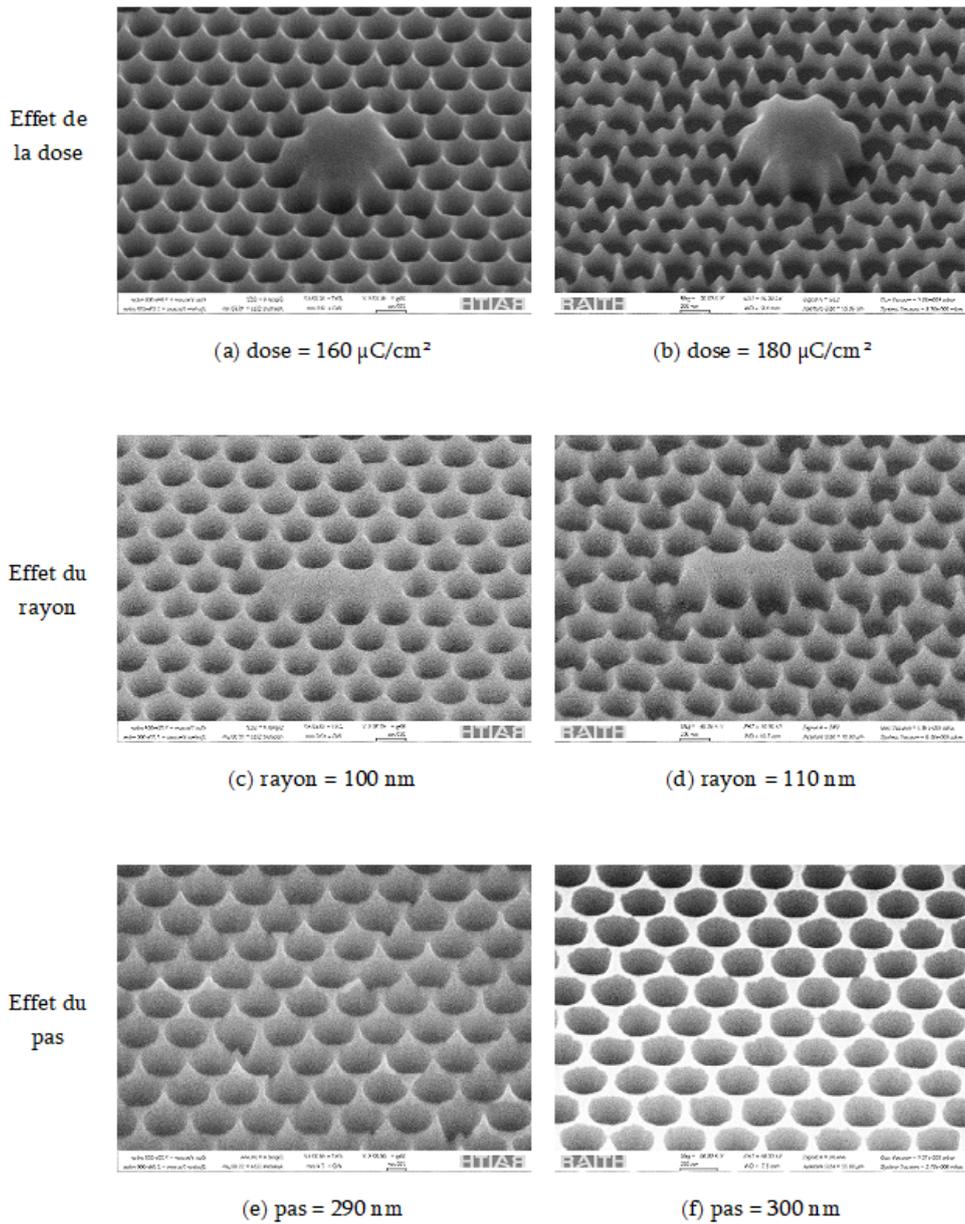


FIGURE 4.5 – Images MEB inclinées à 45° illustrant les effets des paramètres. Les résultats varient en fonction de ces paramètres.

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

Pas de réseau	Rayon 1	Rayon 2	Rayon 3
Pas 1	$r_1 = 110 \text{ nm}$ $p_1 = 290 \text{ nm}$	$r_2 = 100 \text{ nm}$ $p_1 = 290 \text{ nm}$	$r_3 = 90 \text{ nm}$ $p_1 = 290 \text{ nm}$
Pas 2	$r_1 = 110 \text{ nm}$ $p_2 = 300 \text{ nm}$	$r_2 = 100 \text{ nm}$ $p_2 = 300 \text{ nm}$	$r_3 = 90 \text{ nm}$ $p_2 = 300 \text{ nm}$

Variation de dose de $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $240 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ par pas de $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Plusieurs cavités sont testées : H₂, H₂ modifiée, L₃, L₃ modifiée

TABLE 4.1 – Présentation de l'ensemble des structures testées sur un même échantillon.

avec des motifs denses de cristaux photoniques est limitée à environ 200 nm (pour le cas de l'utilisation d'un faisceau d'électrons à 30 kV) avant que des déformations de la résine interviennent. D'autre part, la résine PMMA résiste mal aux plasmas fluorés.

Pour augmenter la sélectivité de la gravure du SiO_x par rapport au PMMA, un masque fin (dans un premier temps 40 nm) métallique d'aluminium est introduit entre la couche de SiO_x et le PMMA. Le masque d'aluminium résiste particulièrement bien au plasma à base de CHF_3 et permet d'augmenter significativement la sélectivité de gravure (voir Fig. 4.6).

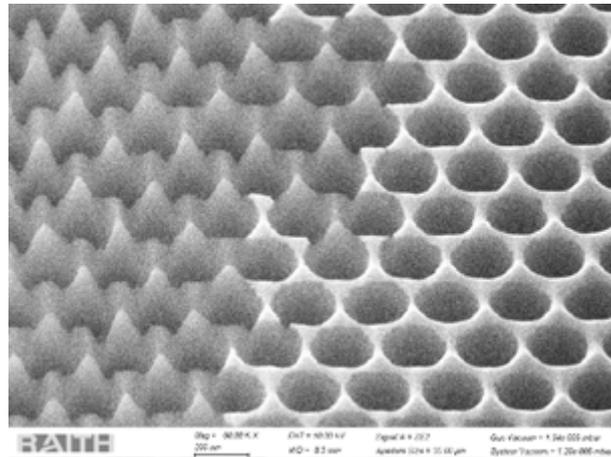


FIGURE 4.6 – Image MEB inclinée à 45° d'un échantillon après l'étape de gravure de la silice. Sur la partie gauche, le masque métallique a disparu et la silice commence à être dégradée par le plasma. Sur la partie droite, l'aluminium permet d'augmenter la sélectivité de la gravure.

L'aluminium peut être facilement gravé grâce à des plasmas chlorés [141], [142]. La recette utilisée pour graver le masque d'aluminium est la suivante :

Pression	Débit BCl_3	Débit Cl_2	Puissance RF	Puissance antenne	Temps de gravure
20 mTorr	16 sccm	4 sccm	100 W	600 W	6 secondes

TABLE 4.2 – Paramètres de la gravure d'aluminium.

Pour améliorer la sélectivité de la gravure de SiO_x , deux empilements sont testés avec des épaisseurs de PMMA et d'aluminium variées. Le temps de recuit du PMMA avant les étapes de gravure est également varié.

L'empilement 2 montre une meilleure définition des motifs du cristal photonique dans la couche d'aluminium (Fig. 4.7). C'est cet empilement qui sera choisi pour la réalisation des cristaux photoniques dans la couche d'ITO.

4.1.3 Optimisation de la gravure du SiO_x

L'utilisation du SiO_2 comme masque dur est commun dans les procédés de fabrication en microélectronique et peut être gravé par attaque acide ou gravure plasma avec des gaz fluorocarbonnés tels que le CF_4 , le C_2F_6 , le CHF_3 ou le C_3F_8 [143].

Le gaz disponible sur notre bâti de gravure CORIAL pour graver le SiO_2 est le CHF_3 (voir chapitre 3). Avec ce gaz, le mécanisme de gravure est le suivant :

- Dissociation : $CHF_3 \rightarrow CHF_2 + F$;
- Action mécanique des ions CHF_2 : rupture des liaisons $Si - O \rightarrow Si \dots O$;
- Action chimique :
 - Adsorption dissociative de CHF_3 : $CHF_2 \rightarrow C + H + 2F$;
 - Formation du produit volatil : $Si \dots O + 4F \rightarrow SiF_4 + O$.

La formation du produit volatil n'est possible que si la liaison Si-O a été rompue par l'action mécanique des ions.

L'addition de gaz neutres dans le plasma permet de modifier les caractéristiques du plasma, par exemple :

- L'ajout d'oxygène (O_2) peut capturer l'hydrogène et le carbone ($H + O \rightarrow OH$ et $C + O \rightarrow CO_x$) diminuant la quantité de produits non volatils de type C_xF_y et augmentant la quantité de fluor libres permettant une augmentation de la gravure chimique [144].

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

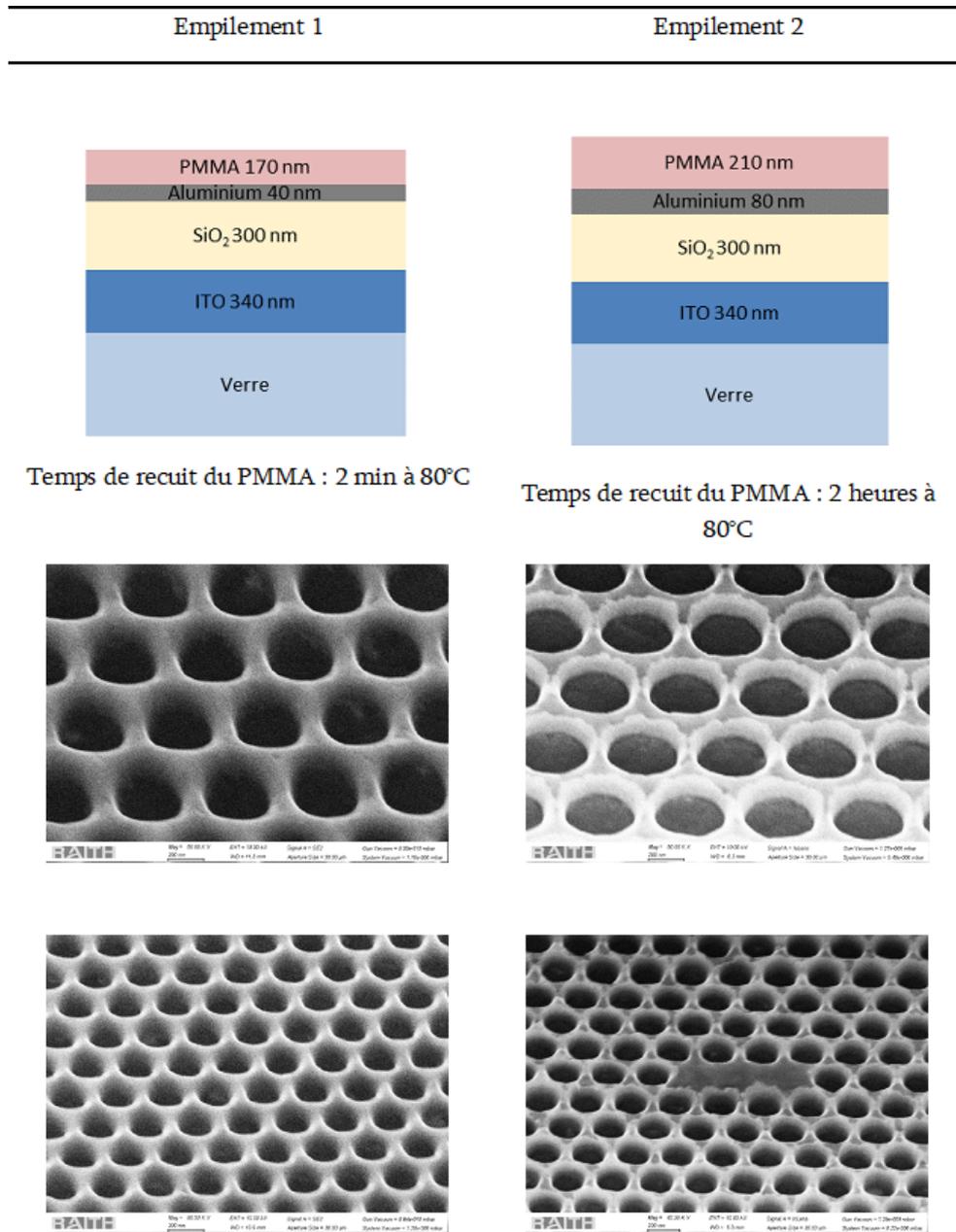


FIGURE 4.7 – Image MEB inclinée à 45° illustrant la différence entre l’empilement 1 et l’empilement 2 sur la gravure d’aluminium.

- L'ajout d'argon (Ar) permet une augmentation du bombardement ionique [145].

La réalisation de structures photoniques dans le SiO_2 via l'utilisation de PMMA comme résine a souvent été effectué comme étape intermédiaire pour développer des cristaux photoniques dans les matériaux III-V comme l'InP [146], [147]. Ainsi, le masque de silice est utilisé comme masque dur pour graver l'InP par plasma. Néanmoins, peu de détails apparaissent dans les articles sur les paramètres utilisés.

Trois types de gravure ont été testées :

- Des gravures avec un plasma de type ICP-RIE (voir chapitre 3) : l'avantage de ce type de gravure est son anisotropie, son inconvénient est sa faible sélectivité;
- Des gravures avec un plasma de type RIE (voir chapitre 3) : de nombreux articles utilisent la gravure RIE pour la réalisation de structures photoniques dans le SiO_2 [146], [147], [138], [148];
- Des gravures avec un plasma de type ICP-RIE cyclique : le temps total de gravure est divisé en plusieurs cycles de gravure courts associés à un refroidissement réalisé en injectant dans le bâti de l'argon à une pression de 5 mTorr pour permettre de refroidir l'échantillon.

4.1.3.1 Optimisation de la gravure du SiO_x

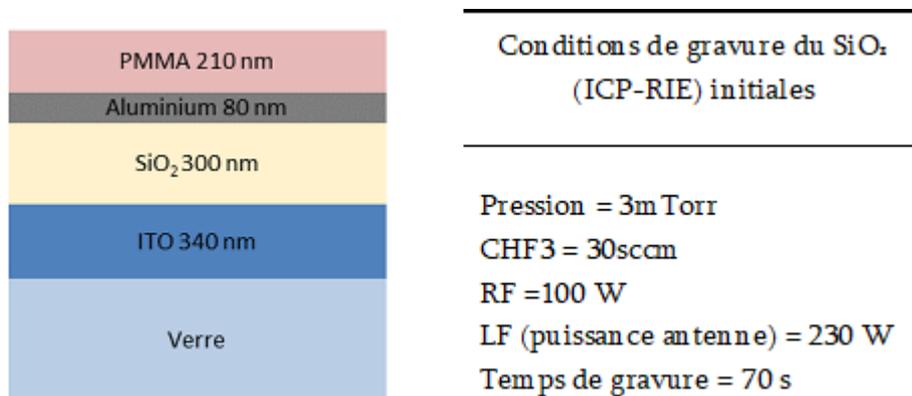


FIGURE 4.8 – Description de la structure avec laquelle sont réalisées les recettes ICP-RIE pour graver le SiO_x et informations sur les conditions de gravure de départ.

Globalement, le bombardement ionique est très intense et dégrade rapidement le masque de SiO_x (Fig 4.9 a) donc l'ITO est ensuite mal protégé et sa gravure peu profonde (voir Fig 4.9 b). Des essais ont été portés sur le temps de gravure (entre 30 s et 80 s par pas de 10 s) et la puissance du bombardement ionique (variation entre 50 W et 100 W par pas de 25 W), sans améliorations notables. La profondeur de gravure avec un plasma de type ICP-RIE est évaluée grâce à l'observation MEB à environ 145 nm.

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

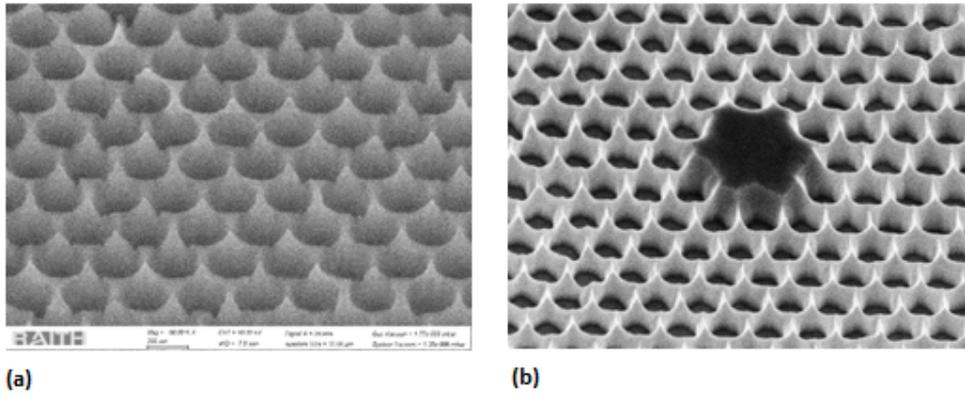


FIGURE 4.9 – Images MEB tiltées à 45° (a) gravure ICP-RIE du SiO_x (b) gravure de l'ITO avec la recette optimisée du chapitre 3.

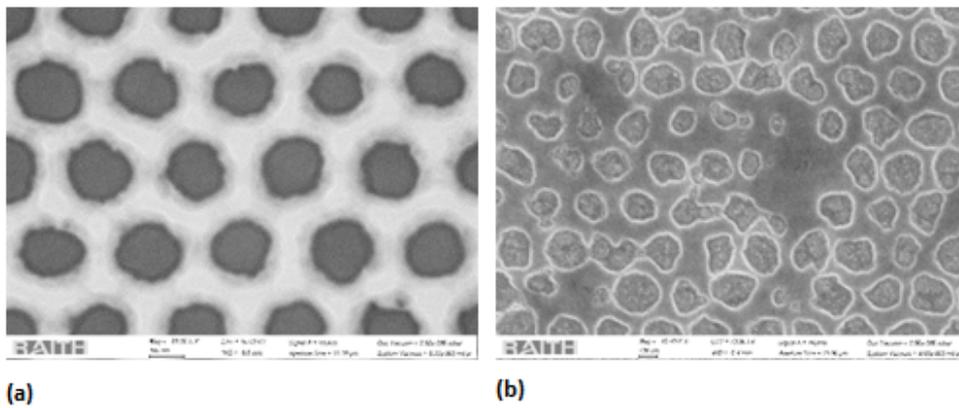


FIGURE 4.10 – Images MEB tiltées à 45° (a) Ajout de 15 sccm d'argon, RF=20 W et LF=500 W (b) Ajout de 15 sccm d'argon, RF=20 W et LF (puissance antenne)=400 W.

L'ajout d'argon avec des conditions de gravure très différentes a été également étudié (voir Fig. 4.10) Au vu des structures obtenues, la piste est abandonnée.

La technique ICP-RIE grave de manière trop « agressive » le SiO_x et détériore le masque. Pour y remédier, nous sommes passés à la gravure RIE.

4.1.3.2 Recettes à base de gravure RIE

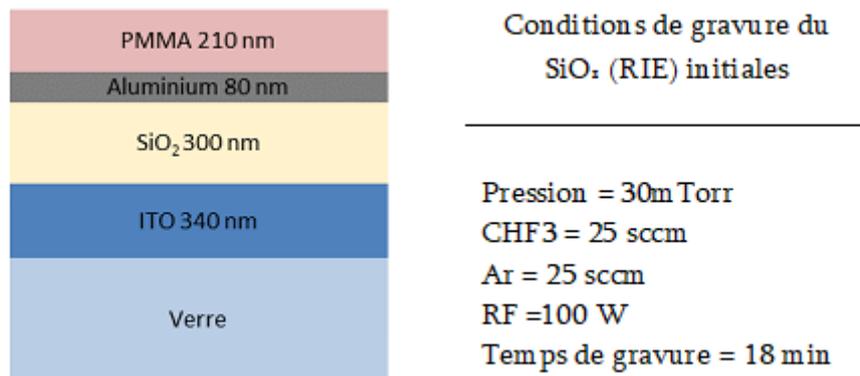


FIGURE 4.11 – Description de la structure avec laquelle sont réalisées les recettes RIE et informations sur les conditions de gravure de départ.

Avec la gravure de type RIE, la gravure du masque SiO_x obtenue n'est pas assez anisotrope. Les flancs des structures photoniques dans la silice présentent une inclinaison importante (Fig. 4.12 a) qui est transférée dans la couche d'ITO lors de la gravure de l'ITO (Fig. 4.12 b).

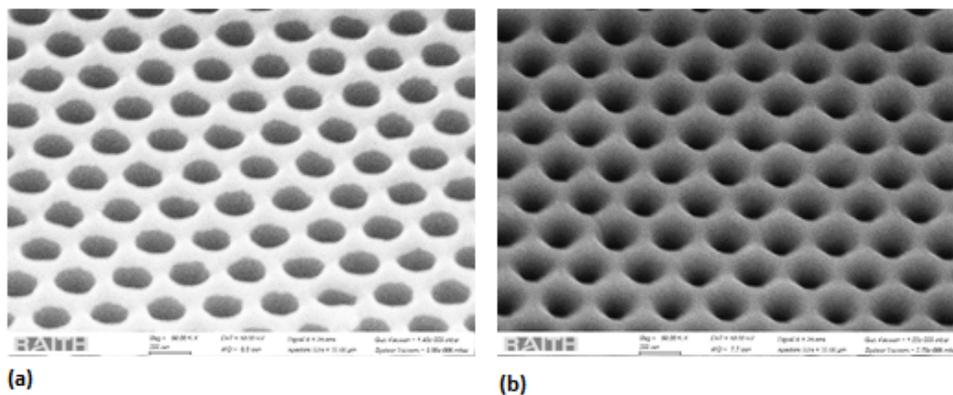


FIGURE 4.12 – Images MEB inclinées à 45° (a) Gravure RIE de SiO_x (b) Gravure de l'ITO avec la recette optimisée du chapitre 3.

Des essais sont réalisés en ajoutant de l'oxygène (5 sccm) et en faisant varier la puissance

4.1. Optimisation du procédé de fabrication des cavités à CP

RF (entre 100 et 200 W par pas de 25 W), mais ces essais ne sont pas concluants (voir Fig. 4.13).

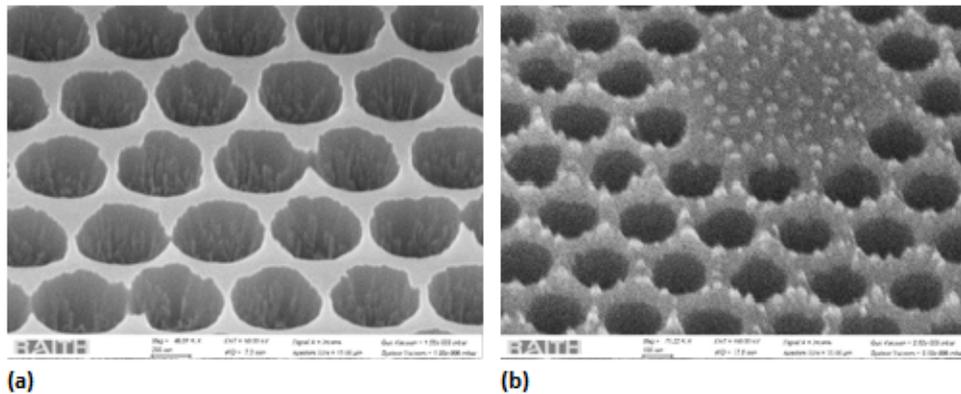


FIGURE 4.13 – Images MEB inclinées à 45° de différents essais de gravure RIE : (a) ajout d'oxygène (5 sccm) qui génère des rugosités très importantes sur les flancs de gravure (b) puissance RF à 200 W, trop élevée qui endommage le masque d'aluminium.

Pour trouver un compromis entre la gravure ICP-RIE et la gravure RIE, une alternative est essayée : la gravure ICP-RIE cyclique.

4.1.3.3 Recettes à base de gravure ICP-RIE cyclique

L'utilisation d'un procédé ICP-RIE cyclique permet d'éviter l'élévation de température de l'échantillon pendant la gravure plasma et la consommation trop rapide des masques d'aluminium et de PMMA. En effet, la vitesse de gravure de la résine PMMA augmente quand la température de l'échantillon devient élevée ($>100^{\circ}\text{C}$) [149]. En fonction des conditions de gravure, la gravure plasma ICP-RIE peut porter l'échantillon à des températures supérieures à 150°C . Les transferts thermiques associés à l'échantillon pendant la gravure sont : (1) la conduction thermique entre le porte-échantillon et l'échantillon (2) le rayonnement thermique du plasma [Visser1989]. Le refroidissement du porte échantillon par un gaz caloporteur comme l'hélium dont est équipé le bâti de gravure est nécessaire mais pas suffisant. Pour limiter l'échauffement par rayonnement thermique, le temps de gravure est divisé en un certain nombre de cycles. Dans notre cas, la durée totale de gravure est divisée en 7 cycles de gravure de 10 secondes au lieu d'un seul cycle de 70 secondes. Entre 2 cycles, une purge de 60 secondes avec un flux d'argon à 5mTorr permet à l'échantillon de redescendre en température.

Les résultats obtenus permettent une gravure plus profonde qu'avec la gravure ICP-RIE car le masque de silice est moins abimé. La profondeur de gravure obtenue est évaluée à 210 nm soit environ 40 % de plus qu'une recette ICP-RIE non cyclée.

Il est encore possible d'améliorer le procédé de fabrication pour continuer d'augmenter

PMMA 210 nm	Conditions de gravure du SiO _x (ICP-flush) initiales Pression = 3m Torr CHF3 = 30sccm Ar = 3 sccm RF =50 W LF = 230 W Temps de gravure = 10 s	Purge d'argon
Aluminium 80 nm		Pression = 5m Torr
SiO ₂ 300 nm		Ar = 50 sccm
ITO 340 nm		Temps de purge = 30 s
Verre		

FIGURE 4.14 – Description de la structure avec laquelle sont réalisées les recettes ICP-RIE cyclique et informations sur les conditions de gravure de départ.

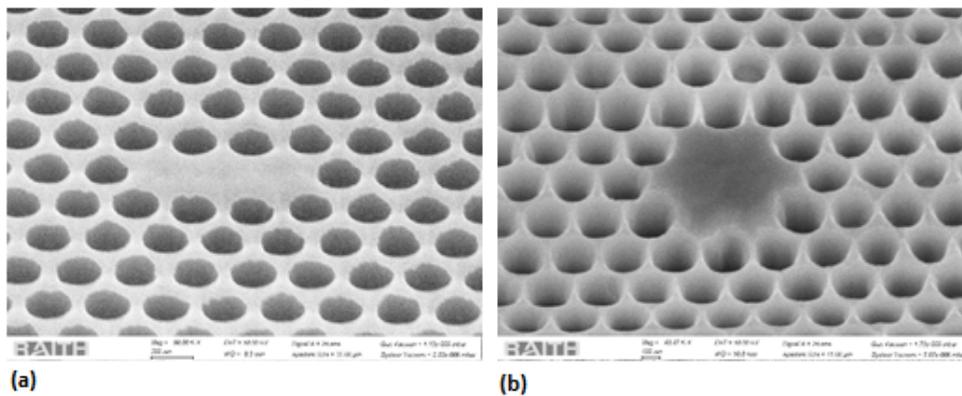


FIGURE 4.15 – Images MEB inclinées à 45 degrés (a) gravure ICP-RIE cyclique du SiO_x (b) gravure de l'ITO avec la recette optimisée du chapitre 3.

4.2. Dépôt des matériaux organiques

la profondeur de gravure de l'ITO. L'augmentation de l'épaisseur de SiO_x associé à l'ajustement de l'ensemble des paramètres permettra d'augmenter la profondeur des trous dans la couche mince d'ITO.

L'étape suivante avant de procéder au pompage optique des cavités à cristaux photoniques est le dépôt de la couche active organique. C'est ce qui est abordé dans le paragraphe suivant.

4.2 Dépôt des matériaux organiques

Cette partie détaille le choix des matériaux organiques et de la technique de dépôt pour obtenir l'effet laser. La technique d'évaporation sous vide est présentée ainsi que les caractéristiques du dépôt des matériaux organiques sur la structure photonique.

4.2.1 Choix de la technique de dépôt et des matériaux organiques

Les matériaux organiques semi-conducteurs adaptés à l'effet laser se présentent globalement sous trois formes différentes : cristaux organiques, polymères ou petites molécules. A chaque forme est associée une ou plusieurs techniques de dépôts. Les cristaux organiques de type anthracène ou pentacène s'obtiennent par croissance en solution ou sublimation [150]. Les conditions de croissance sont difficiles à obtenir et contrôler, cette forme de matériau n'est pas adaptée à notre application. Le choix se pose principalement entre (1) un dépôt de polymère par spin-coating ou dip coating, et (2) un dépôt par évaporation sous vide de petites molécules, sachant que l'aspect fondamental des lasers à semi-conducteurs organiques est applicable de la même façon pour les deux cas.

Le choix entre ces deux techniques dépend de considérations géométriques. En effet, ces deux types de dépôts ne présentent pas les mêmes profils. La technique de spin-coating (ou dip-coating) produit un dépôt « conforme », c'est-à-dire que le polymère se dépose de manière à peu près uniforme sur toute la surface. La technique d'évaporation sous vide, quant à elle, produit un dépôt « non-conforme » c'est-à-dire que le dépôt se fait de manière anisotrope (il n'est pas uniforme sur la surface).

La figure 4.16 illustre les profils de dépôt par spin-coating et par évaporation. Dans le cas de l'utilisation du spin-coating, la géométrie du cristal photonique n'est pas conservée et donc les propriétés du cristal photoniques seront dégradées. Seul le dépôt par évaporation sous vide de petites molécules organiques (sous forme de poudre) est convenable pour notre application.

L'utilisation des petites molécules organiques avec des propriétés semi-conductrices est à l'origine des progrès fulgurants associés à la commercialisation des OLED. Néanmoins la plupart des colorants organiques souffrent des interactions entre les molécules du colorant

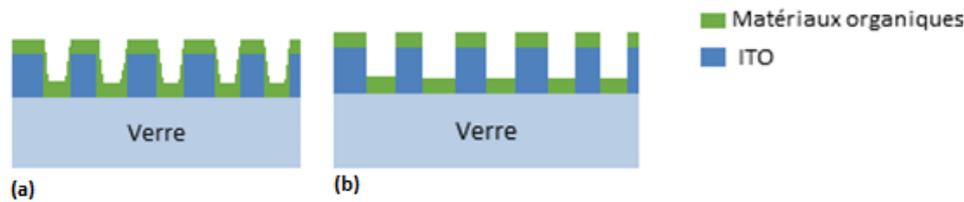


FIGURE 4.16 – Profils des dépôts obtenus par (a) spin-coating : le dépôt est « conforme » (b) évaporation sous vide : le dépôt est « non-conforme ».

ce qui conduit à l'extinction (quenching) des excitons singulets (singulet-singulet quenching). C'est un mécanisme de perte qui a pour conséquence directe une diminution de la fluorescence et qui empêche l'effet laser. Une des techniques pour réduire le quenching est la séparation physique des molécules émettrices les unes des autres dans la couche émettrice. Cette distanciation des molécules émettrices est réalisée en introduisant le dopant (les molécules émettrices) dans une matrice hôte. Les molécules de la matrice jouent alors le rôle des bras espaceurs dans la structure moléculaire afin d'isoler les molécules dopantes. Ce système composé de la matrice et du dopant est connu sous le nom du système « Guest :Host ». La concentration en dopant est généralement inférieure à 5 %. La matrice tient un rôle actif dans le processus laser qui a lieu dans ce type de structure. En effet, la matrice a pour rôle d'absorber le rayonnement du pompage optique et de transférer son énergie aux molécules émettrices (le dopant) *via* un mécanisme de transfert d'énergie de type Förster (voir chapitre 1 paragraphe 3.1).

Pour pouvoir réaliser un système guest :host performant, deux conditions doivent être satisfaites pour assurer un transfert d'énergie efficace entre les molécules de la matrice « guest » et les molécules du dopant « host » :

- Le spectre d'émission de la molécule hôte doit se chevaucher avec le spectre d'absorption du dopant. Plus le chevauchement est important, plus le transfert d'énergie est efficace ;
- La concentration du dopant doit être bien ajustée. Une faible concentration conduit à un transfert d'énergie peu efficace, cependant une concentration élevée peut augmenter dramatiquement l'extinction des excitons (singlet-singlet quenching) et diminuer ainsi l'efficacité de l'émission.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le choix du système guest :host s'est porté sur une matrice à base l'Alq₃ (Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium) et un dopant à base DCJTb (4-(dicyanométhylène)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tétraméthyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran) à 2%.

Sur la figure 4.17 sont représentés les spectres d'absorption et d'émission des matériaux Alq₃ et DCJTb pour un dopage à 2 %. On peut constater un bon recouvrement entre le spectre d'émission de l'Alq₃ et le spectre d'absorption du DCJTb caractérisé par le chevauchement spectral sur la figure. Après une excitation optique des molécules d'Alq₃, l'énergie

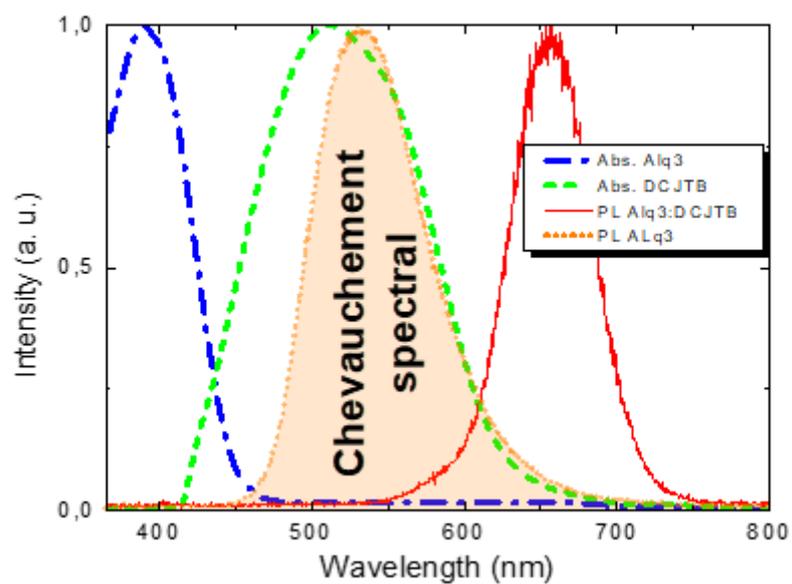


FIGURE 4.17 – Spectres d'absorption pour l'Alq₃ et le DCJT B (respectivement trait bleu et trait vert) et spectre d'émission d'une couche d'Alq₃ et de DCJT B (respectivement trait orange et trait rouge) [43].

est transférée aux molécules de DCJTb de manière non radiative par transfert de Förster. Après le processus de transfert d'énergie, les molécules de dopant émettent loin de la zone d'absorption de l'Alq₃. Le décalage de Stokes est ainsi augmenté ce qui permet de réduire l'absorption du milieu à gain à la longueur d'onde de résonance souhaitée entre 600 nm et 700 nm.

L'Alq₃, largement utilisée en tant que matrice absorbant dans le bleu et émettant dans le vert (dans les OLEDs et les lasers organiques), a les caractéristiques suivantes :

- Bonne mobilité des électrons ce qui permet la recombinaison des porteurs de charge et la formation efficace des excitons;
- Coefficient d'absorption élevé ($k_{abs} \sim 5.10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 380 nm);
- Energie de triplet élevée (2 eV) pour réduire l'absorption des singulets du dopant par les triplets de la matrice;
- Une bonne stabilité face à l'oxygène et l'humidité et bonne photostabilité (faible photoblanchiment).

Le choix du DCJTb est lié aux caractéristiques suivantes :

- Bonne photostabilité par rapport au DCM (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(diméthylaminostyryl)-4H-pyran couramment utilisé pour la réalisation des lasers rouges;
- Rendement de fluorescence qui est proche de 1.

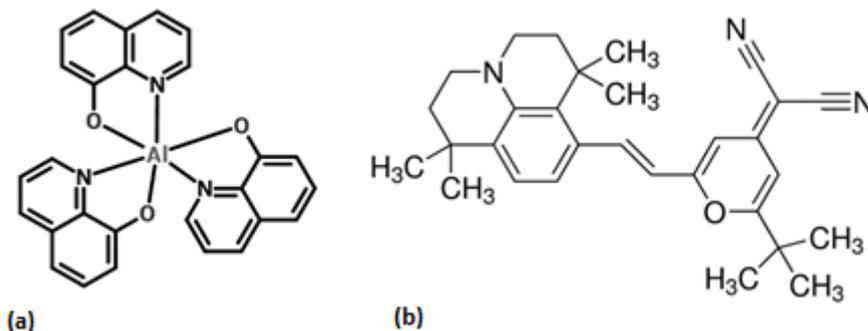


FIGURE 4.18 – (a) structure moléculaire de l'Alq₃ utilisée comme matrice (b) structure moléculaire du DCJTb utilisée comme dopant.

4.2.2 Technique d'évaporation sous vide

La technique d'évaporation sous vide consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer dans des conditions de température et de pression de vapeur favorable à son évaporation ou à sa sublimation. La matière évaporée va ensuite venir se condenser à l'état solide sur le substrat pour former une couche mince (voir Fig. 4.19 b). Le vide secondaire du bâti permet

4.2. Dépôt des matériaux organiques

un libre parcours moyen des particules très élevé, supérieur à la distance entre le creuset et l'échantillon. Les particules ne subissent que très peu de collisions et arrivent sur la surface de l'échantillon avec leur énergie cinétique de départ dépendant de la température de la cible permettant un dépôt anisotrope du matériau.

Le bâti utilisé pour évaporer les matériaux organiques est présenté sur la figure 4.19 a. C'est un bâti dédié aux matériaux organiques. Les échantillons sont placés sur les porte-échantillons en partie haute du bâti. Les matériaux à évaporer sous forme de poudre sont chargés dans les creusets en partie basse. Après une mise à vide secondaire de l'enceinte ($10^{-7} mbar$), les deux matériaux sont chauffés (l' Alq_3 s'évapore vers $230^{\circ}C$ et le DCJTb vers $110^{\circ}C$) jusqu'à ce que les pressions de vapeur permettent d'atteindre les vitesses de dépôt souhaitées, ces vitesses sont mesurées grâce à deux balances à quartz. Le cache protégeant les échantillons est ouvert et le chauffage est maintenu jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée.

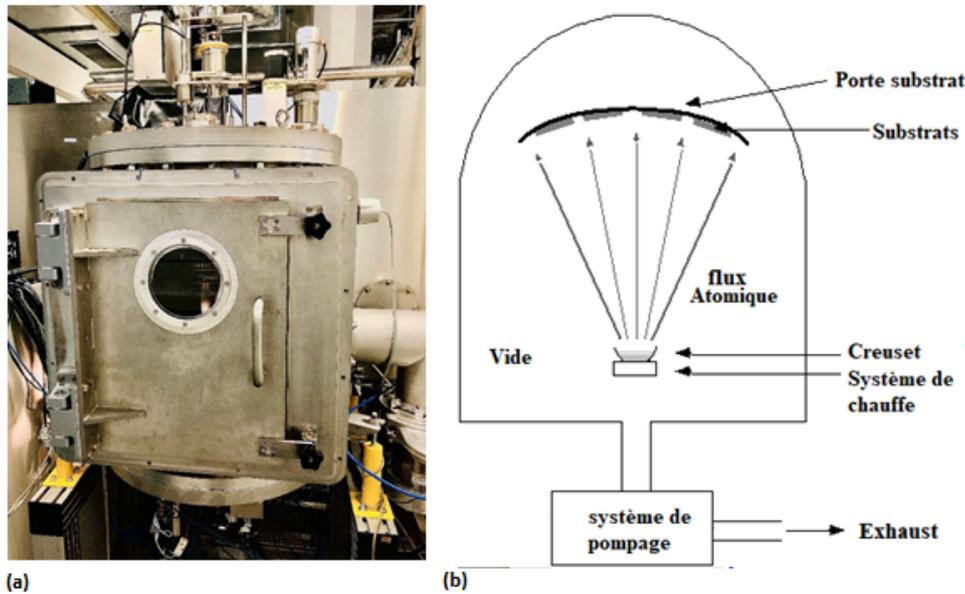


FIGURE 4.19 – Technique d'évaporation sous vide (a) Photographie du bâti d'évaporation sous vide des matériaux organiques (b) Schéma de principe d'un bâti d'évaporation.

4.2.3 Dépôt des matériaux organiques sur le cristal photonique d'ITO

Le dépôt des matériaux organiques n'est pas sans conséquences sur les propriétés du cristal photonique. Ce dépôt engendre :

- Des modifications de la géométrie du cristal photonique;
- Des modifications de l'indice effectif du cristal photonique.

Dans la littérature, les articles [64] et [151] relatent l'importance du contrôle de l'épaisseur du dépôt du matériau organique pour ne pas perdre les propriétés de confinement des structures résonantes. Il convient donc d'ajuster au mieux l'épaisseur du dépôt.

Dans notre cas, l'indice du matériau organique ($n \sim 1,7$) est légèrement plus faible que celui de l'ITO ($n \sim 1,8$), entraînant une baisse du confinement optique. Ces effets ont été pris en compte lors des simulations numériques.

La figure 4.20 compare un cristal photonique sans dépôt organique avec un cristal photonique avec un dépôt d'organique de 150 nm et un dépôt d'organique de 400 nm. On peut constater que le dépôt d'organique de 150 nm dégrade assez peu les propriétés géométriques du cristal photonique mais il y a tout de même une modification. Si l'épaisseur du matériau organique est trop importante, les trous commencent à se remplir.

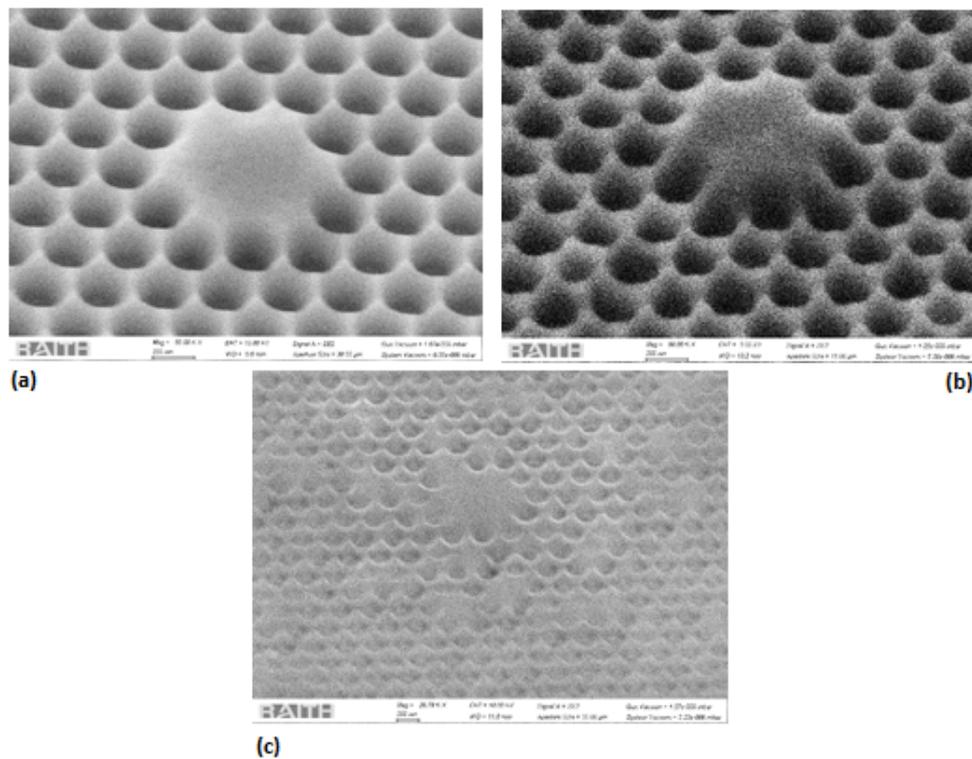


FIGURE 4.20 – Images MEB inclinées à 45° d'un cristal photonique d'ITO (a) sans dépôt d'organique (b) avec un dépôt d'organique de 150 nm (c) avec un dépôt d'organique de 400 nm.

4.3. Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique

4.3 Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique

Le but de cette partie est l'obtention de l'effet laser sous pompage optique avec les cavités fabriquées. Cet effet laser est conditionné par le facteur de qualité de la cavité. Si celui-ci est insuffisant, l'effet laser n'aura pas lieu.

Le facteur de qualité dépend de la configuration de la cavité c'est-à-dire : l'indice du matériau de la cavité, la géométrie du réseau et de la cavité, la configuration planaire etc... Il est calculé grâce aux simulations numériques. Néanmoins, il ne dépend pas uniquement de la configuration définie par le design de la cavité, il est aussi lié aux imperfections de fabrication [84] :

$$1/Q_{exp} = 1/Q_{des} + 1/Q_{imp} \quad (4.1)$$

Avec Q_{exp} correspondant au facteur de qualité expérimental, Q_{des} correspondant au facteur de qualité du design calculé théoriquement et enfin Q_{imp} correspondant au facteur de qualité associé aux imperfections de fabrication. Cet effet est démontré numériquement et expérimentalement dans la littérature [152], [153]. Une variation aussi faible que 1 nm entre le design numérique et la réalisation expérimentale peut entraîner une baisse du facteur de qualité, une variation dans la longueur d'onde de résonance d'émission etc... [154].

Les pertes liées aux imperfections de fabrication peuvent être répertoriées, elles sont dues principalement à :

- La rugosité de surface sur la couche supérieure du cristal photonique ;
- La rugosité de surface des profils des trous ;
- La variation des diamètres des trous ;
- La variation du pas du réseau ;
- L'inclinaison des profils des trous.

Pour cette raison, nous avons fait varier les paramètres suivants, dans le but de trouver la meilleure configuration :

- La technique de fabrication : trois techniques différentes ont été utilisées pour graver le masque de silice, entraînant des résultats très différents sur le profil des trous obtenus dans l'ITO ;
- La géométrie de la cavité : différentes géométries de cavité avec différents facteurs de qualité théoriques obtenus ;
- Le rapport r/a : celui-ci dépend largement des conditions de fabrication.

4.3.1 Présentation du banc de caractérisation

Le banc de caractérisation a été monté au Laboratoire de Physique des Lasers (voir Fig. 4.21).

Les cavités à cristaux photoniques sont excitées optiquement par un laser Minilite Q-switched Nd :YAG triplé en fréquence à une longueur d'onde de 355 nm. Ce laser opère en régime impulsif et délivre des d'une largeur de l'ordre de 12 ns à une cadence de 10 Hz. Deux filtres (visible et IR) permettent de filtrer la lumière résiduelle à 532 nm et 1024 nm du laser Nd-YAG. Une lame $\lambda/2$ associée à un cube polariseur permettent de polariser horizontalement la lumière incidente et servent également d'atténuateur. Une lame de verre est intercalée pour envoyer une partie du faisceau sur un détecteur pour mesurer l'intensité lumineuse. Le faisceau laser est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif (x 40) avec une ouverture numérique de 0,6 en un spot de diamètre de 13 μm .

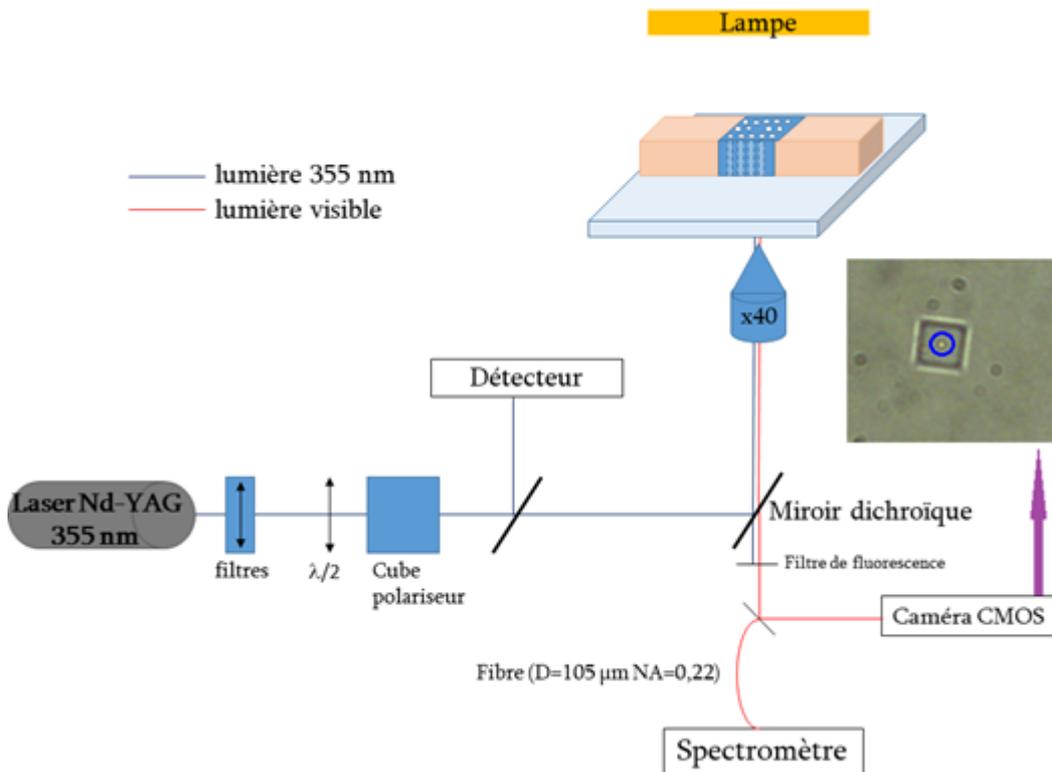


FIGURE 4.21 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la réalisation du pompage optique des cavités à cristaux photoniques. L'image associée à la caméra par la flèche violette correspond au cristal photonique (le carré) et à la zone d'excitation (le cercle bleu).

La matrice d'Alq₃ absorbe le faisceau laser à 355 nm et transfère l'énergie par le mécanisme de Förster au dopant DCJTb qui émet dans le visible entre 600 nm et 650 nm. La luminescence est collectée par le même objectif de microscope puis envoyée sur un mi-

4.3. Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique

roir dichroïque associé à un filtre de fluorescence qui permet de couper le faisceau à 355 nm et récupérer uniquement la lumière visible correspondant à l'émission de l'organique dans une fibre de diamètre 105 μm et d'ouverture numérique 0,22. Cette fibre associée à un sténopé permet le filtrage spatial du système de détection pour ne récupérer que la photoluminescence de la surface de la cavité ($D = 2,6 \mu\text{m}$). Une partie du faisceau est envoyée sur une caméra CMOS (taille de pixel = 9,9 μm). Celle-ci permet l'observation de l'échantillon, le positionnement du spot laser d'excitation sur la cavité (voir la photo dans la figure 4.20) et la vérification de l'alignement entre l'excitation et la détection. Un laser He-Ne est utilisé pour l'alignement entre l'excitation et la détection. L'autre partie du faisceau est envoyée sur un spectromètre à réseau (USB 2000+, Ocean Optics) dont la résolution spectrale est de 4,5 nm.

4.3.2 Résultats et interprétations

Nous présentons les résultats de pompage optique pour trois échantillons avec des conditions de fabrication différentes. Sur chaque échantillon, la géométrie de la cavité (voir Fig. 4.22), le rayon des trous et le pas du réseau ainsi que la dose d'exposition de la résine ont été variés, comme indiqué dans le tableau 4.1.

Les images MEB des différentes cavités réalisées et étudiées sont affichées sur la figure 4.22. Nous avons réalisé et étudié quatre types de cavité. Une cavité H₂, une cavité H₂ modifiée, une cavité L₃ et une cavité L₃ modifiée. Comme il a été souligné précédemment, sur chaque échantillon nous avons réalisé une série de chacune des quatre cavités en changeant la géométrie du réseau et la dose d'exposition.

Pour pouvoir visualiser et comparer l'effet de la cavité, le pompage optique est réalisé systématiquement sur une zone de l'échantillon en dehors de la structure photonique (noté sans cavité sur les figures suivantes) et sur une autre où se trouve une cavité. L'énergie de pompage utilisée a été variée jusqu'à une densité de l'ordre de 350 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. L'ensemble des spectres présentés ci-dessous ont été obtenus à cette densité d'énergie. C'est une énergie de pompage relativement élevée par rapport aux énergies habituellement utilisées pour pomper les cavités lasers organiques. Nous nous sommes assurés visuellement que le matériau organique ne soit pas détérioré par le laser. Cette énergie de pompage élevée devrait nous permettre d'atteindre l'effet laser si le facteur de qualité est suffisant et ainsi détecter facilement une cavité qui puisse laser.

Les trois échantillons mentionnés précédemment ont été réalisés en gravant le masque de SiO_x selon trois techniques de gravure différentes. Le transfert dans la couche d'ITO donne des résultats très différents sur la géométrie et le profil des trous obtenus (voir Fig. 4.23).

Il s'agit ici des premiers résultats de pompage optique des cavités. Sur l'ensemble des cavités testées de l'échantillon obtenu en gravure ICP-RIE (technique de fabrication 1),

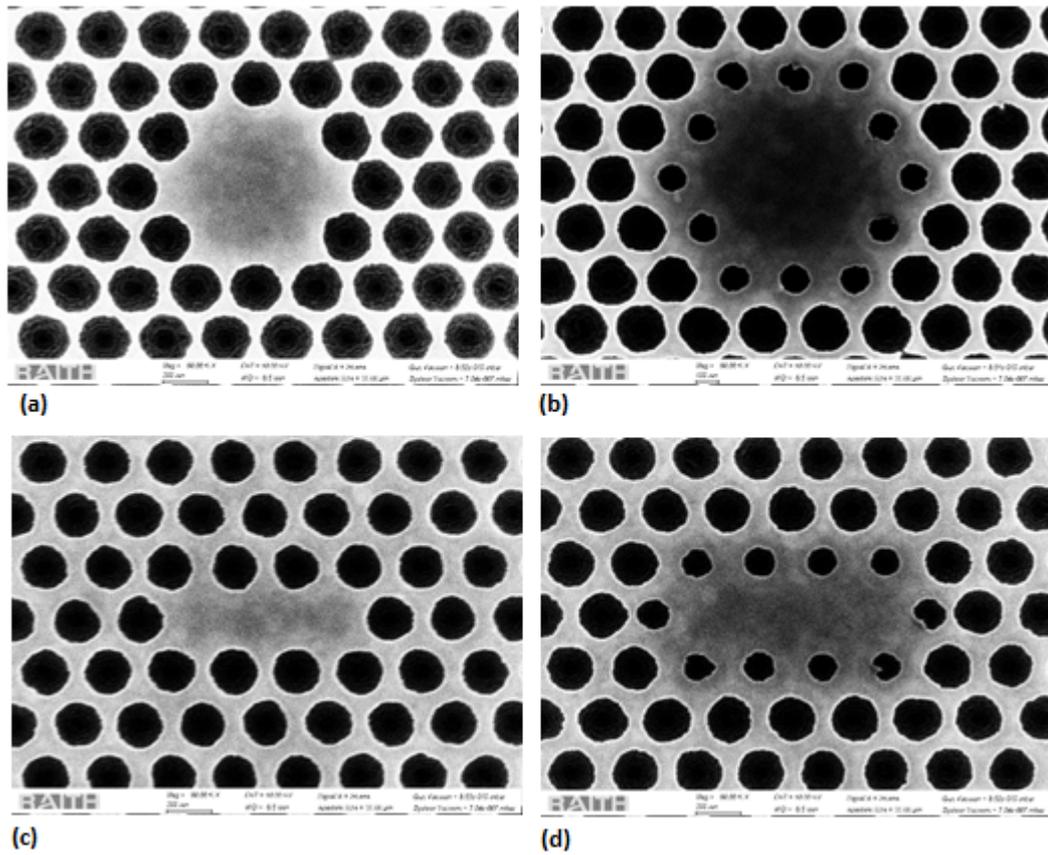


FIGURE 4.22 – Présentation des différentes cavités testées (a) cavité H₂ (b) cavité H₂ modifiée (c) cavité L₃ (d) cavité L₃ modifiée.

4.3. Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique

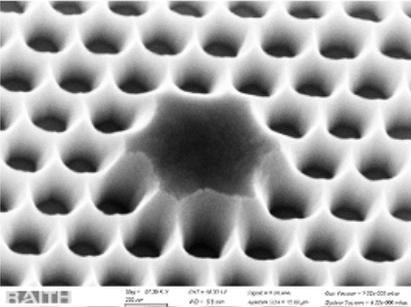
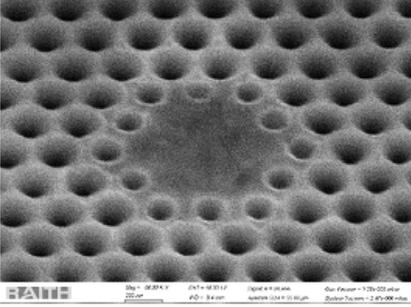
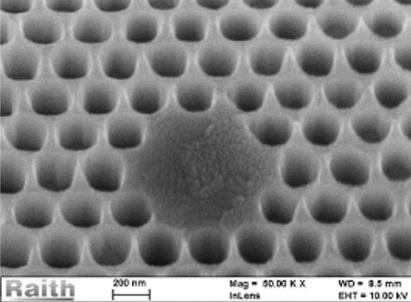
Images MEB inclinées à 60° des cavités	Description de la technique de fabrication
	<p>Technique 1 Gravure du SiO₂ de type ICP-RIE Pression = 3mTorr CHF₃ = 30sccm RF = 100 W LF = 230 W Temps de gravure = 70 s</p>
	<p>Technique 2 Gravure du SiO₂ de type RIE Pression = 30mTorr CHF₃ = 25 sccm Ar = 25 sccm RF = 100 W Temps de gravure = 18 min</p>
	<p>Technique 3 Gravure du SiO₂ de type ICP-RIE cyclique Pression = 3mTorr CHF₃ = 30sccm Ar = 3 sccm RF = 50 W LF = 230 W Temps de gravure = 10 s Associé avec une purge d'argon : Ar = 50sccm et P = 5mTorr</p>

FIGURE 4.23 – Présentation des différentes cavités à CP testées au pompage optique, obtenues avec différentes techniques de fabrication.

nous avons remarqué un décalage entre les spectres d'émission des cavités et ceux obtenus en dehors de la cavité (encart Fig. 4.24). Le niveau de fluorescence des cavités est aussi plus élevé (Fig. 4.24). Ce décalage du pic d'émission est probablement dû à un effet de cavité qui modifie la densité d'état et donc le spectre de la densité spectrale des émetteurs. Ce résultat sera à confirmer prochainement par une étude de la durée de vie des états radiatifs (singulets) des émetteurs à l'intérieur et en dehors de la cavité. Ce banc de caractérisation est disponible dans notre groupe.

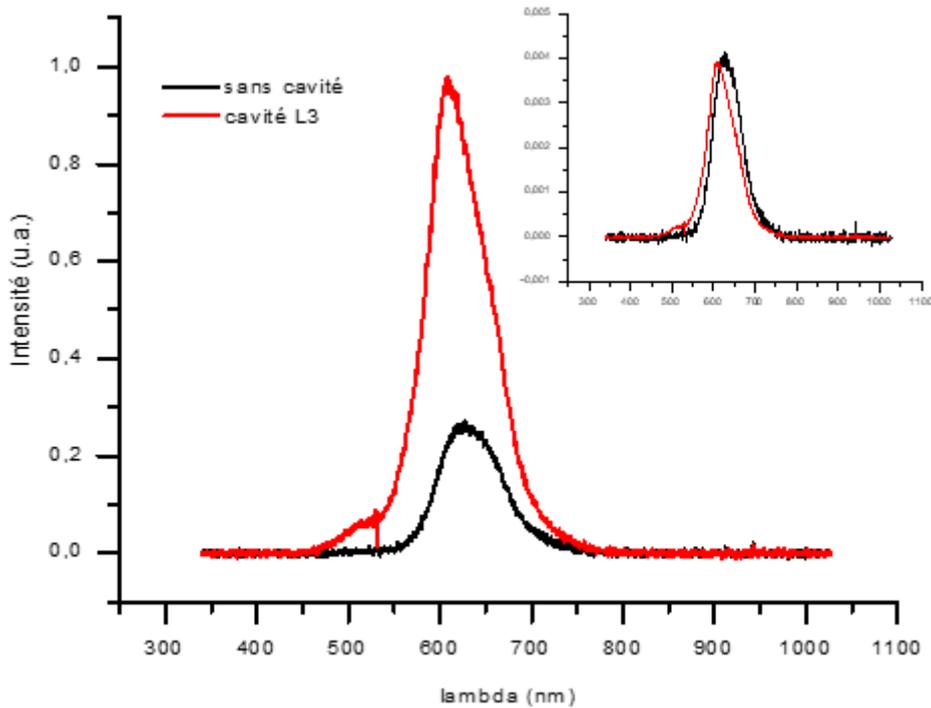


FIGURE 4.24 – Spectre de photoluminescence de l'échantillon obtenu par la technique de fabrication 1 (gravure ICP-RIE du SiOx). La puissance de pompage est de $350 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

La figure 4.25 montre la réponse optique (spectre de fluorescence) d'une cavité H2 réalisée selon la technique 1 (gravure du SiOx de type ICP-RIE). Nous avons ajouté le spectre de fluorescence d'une zone en dehors de la cavité (sans cavité). Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'amélioration de la fluorescence lorsque cette dernière est collectée au niveau de la cavité.

Le résultat du pompage de la cavité H2 modifiée (avec un rapport $r/a = 0,33$) réalisée sur le dernier échantillon obtenu par la technique de fabrication 3 (gravure ICP-RIE cyclique du SiOx) est présenté sur la figure 4.26 en rouge. On constate l'apparition d'un pic à 632 nm au niveau du spectre de fluorescence de cette cavité. L'apparition de ce pic, même de faible intensité, valide cette technique de nanostructuration de la couche d'ITO. En effet, il s'agit ici d'une modification spectrale montrant un effet de filtrage ou d'ASE (amplified spontaneous emission) générée par la cavité.

4.3. Etude de l'émission d'un matériau organique dans une cavité à CP à base d'ITO sous pompage optique

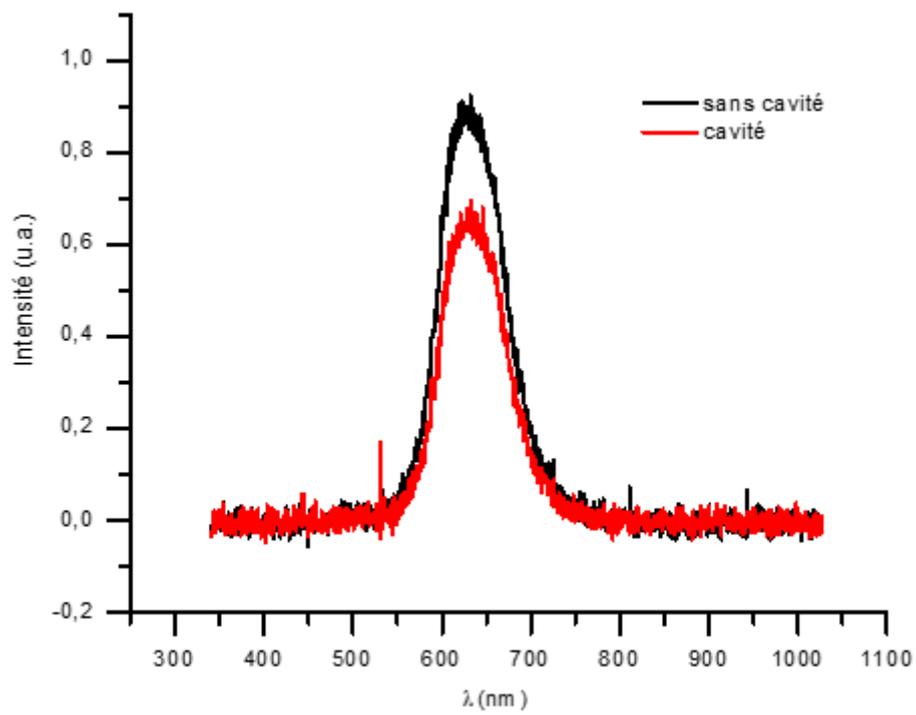


FIGURE 4.25 – Spectre de photoluminescence de l'échantillon obtenu par la technique de fabrication 2 (gravure RIE du SiO_x). La puissance de pompage est de 350 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

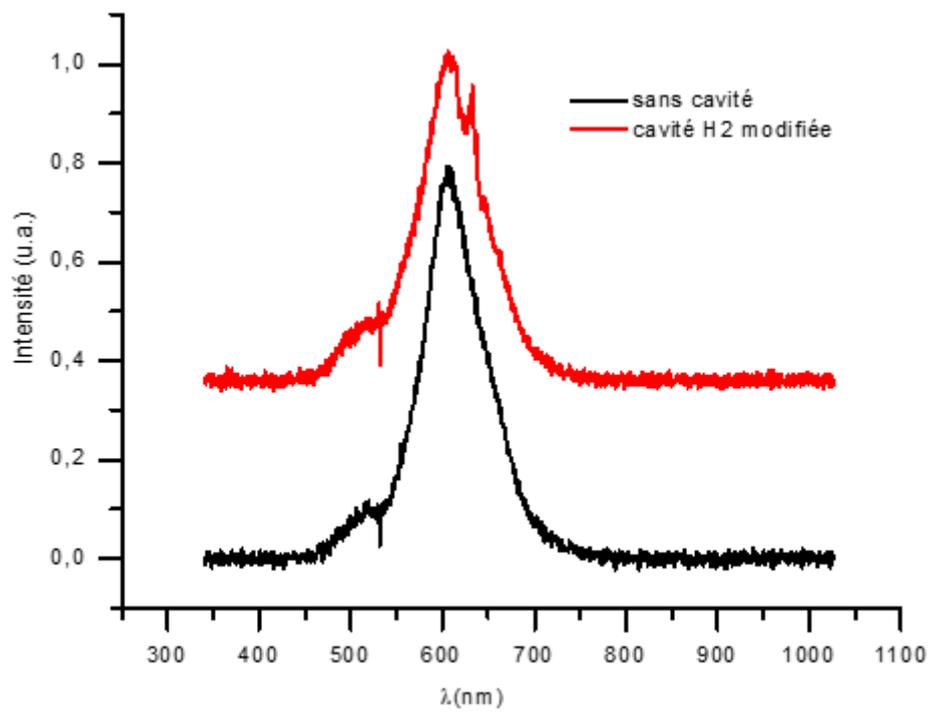


FIGURE 4.26 – Spectre de photoluminescence de l'échantillon obtenu par la technique de fabrication 3 (gravure ICP-RIE cyclique du SiOx). La puissance de pompage est de $350 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

4.4. Conclusion

Néanmoins, le banc de caractérisation optique reste à optimiser. En effet, nous avons constaté qu'un décalage est possible entre la zone de mesure et la zone de détection : le plan optique de détection (au niveau de la fibre optique de détection) et de l'observation (au niveau de la caméra CCD) ne sont pas conjugués. Ces aberrations font que lors des mesures, le système de détection ne se trouve pas forcément bien aligné avec les cavités. Ce qui suppose que nous sommes peut-être passé à côté de certains résultats.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une amélioration de la technique de structuration de l'ITO nous permettant de nous passer de la résine HSQ qui est couteuse et difficile à manipuler. La profondeur de gravure a été augmentée de 40 % par rapport au procédé précédent. Il est encore possible d'améliorer la profondeur des trous en augmentant l'épaisseur de silice et en maîtrisant les autres paramètres notamment les épaisseurs des masques de PMMA et d'aluminium ainsi que la gravure du masque d'aluminium via le masque de PMMA.

Le banc de caractérisation optique des cavités a été monté et optimisé pour permettre le pompage optique des cavités à cristaux photoniques. Une attention particulière a été portée sur la précision du système de détection. Néanmoins, dans le contexte lié au Covid-19 nous n'avons pas pu mener à bien l'ensemble des expérimentations prévues. Les premières mesures de pompage optique donnent des résultats encourageants qu'il est nécessaire d'approfondir. En effet sur les trois échantillons obtenus avec des techniques de fabrication différentes, deux échantillons ont montré, pour certaines cavités, des modifications spectrales de l'émission de fluorescence prouvant des effets de cavité.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la conception, la fabrication et la caractérisation de cristaux photoniques dans l'ITO. L'objectif principal consistait à développer un procédé technologique pour fabriquer des microcavités à cristaux photoniques dans les couches minces d'ITO qui sont utilisées comme anode dans les hétéro-structures OLED. Le but ultime serait d'utiliser cette couche d'ITO structurée comme une anode et une microcavité afin d'étudier l'effet laser sous pompage électrique dans les matériaux organiques.

Après une analyse bibliographique, nous avons mis en place une démarche qui consistait à optimiser la fabrication des cristaux photoniques dans l'ITO en s'appuyant à la fois sur des simulations numériques et des essais de fabrication en salle blanche en variant différents paramètres inhérents à l'obtention d'une structure efficace.

L'utilisation des outils de simulations de FDTD en deux et trois dimensions nous ont permis de déterminer la géométrie du cristal photonique ($r = 110$ nm et $a = 290$ nm) pour obtenir une bande interdite autour de l'émission d'une OLED standard et efficace à base l' $\text{AlQ}_3/\text{DCJTb}$ c'est-à-dire à 650 nm, et d'optimiser le facteur de qualité de différentes cavités.

Le procédé de fabrication a été optimisé en deux étapes :

La première étape a consisté à développer une technique de fabrication pour la réalisation d'un cristal photonique inséré dans un guide d'onde d'ITO d'une épaisseur de 150 nm pour une caractérisation passive en transmission. Ce travail a permis d'optimiser les conditions du procédé de la résine négative HSQ pour obtenir des motifs denses des cristaux photoniques avec un haut facteur de forme dans une épaisseur de HSQ de 300 nm. Les conditions du procédé de gravure de la couche d'ITO ont également été optimisées pour obtenir un profil de gravure vertical et lisse des trous dans la profondeur de l'ITO. La caractérisation passive de la structure photonique a démontré qu'il existait une bande interdite photonique dans les longueurs d'onde du visible souhaité, c'est dire entre 600 et 800 nm.

La deuxième étape de l'optimisation du procédé de fabrication a consisté à travailler avec une épaisseur d'ITO plus élevée (340 nm) pour augmenter le confinement vertical et

donc le facteur de qualité des cavités à cristaux photoniques. Pour augmenter la profondeur de gravure de l'ITO, l'utilisation de trois masques successifs : un masque de PMMA, un masque métallique d'aluminium et un masque dur de SiO_x ont été nécessaires. L'ajustement de l'ensemble des paramètres associés à l'utilisation de la pulvérisation cathodique, de la lithographie électronique à balayage et de la gravure ICP-RIE, nous ont permis d'augmenter de 40 % la profondeur des trous dans la couche d'ITO à 210 nm. Un banc de caractérisation a été réalisé et optimisé au sein du laboratoire pour l'étude de la microphotoluminescence des cavités. Plusieurs paramètres ont été analysés : la technique de fabrication, la géométrie de la cavité et le rapport r/a . Les résultats du pompage optique de certaines cavités ont montré des modifications spectrales de leur spectre de photoluminescence, prouvant un effet de filtrage, ASE ou effet Purcell lié à la présence de la cavité. Ces résultats sont à approfondir.

Outres les améliorations immédiates à réaliser sur le système actuel pour l'obtention d'un effet laser par pompage optique qui sont :

- L'augmentation de la profondeur de gravure des trous dans la couche mince d'ITO;
- L'amélioration de l'alignement du système de détection du banc optique sur la cavité.

Il est possible d'envisager une amélioration de la résonance optique par :

- Un travail de simulations sur les cavités à hétéro-structures et leur réalisation avec les procédés déjà mis en place pour l'obtention d'un facteur de qualité élevé;
- L'utilisation d'un matériau TCF type oxyde de zinc dopé avec un indice plus élevé que l'ITO.

Enfin, il serait possible d'envisager l'étude du pompage électrique d'une hétéro-structure OLED déposée sur une cavité à cristal photonique d'ITO, une fois le procédé technologique optimisé davantage. Les avancées réalisées dans l'équipe PON sur le pompage électrique combinées avec une cavité à cristal photonique performante pourrait permettre d'obtenir cet effet laser sous pompage électrique tant recherché dans les matériaux organiques et rattraper les Japonais qui ont présenté en 2019 la première étude démontrant un effet laser organique par pompage électrique [155].

Bibliographie

- ¹E. YABLONOVITCH, « Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics », en, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059-2062 (1987) 10.1103/PhysRevLett.58.2059 (cf. p. 7).
- ²E. YABLONOVITCH, T. J. GMITTER, R. D. MEADE, A. M. RAPPE, K. D. BROMMER et J. D. JOANNOPOULOS, « Donor and acceptor modes in photonic band structure », en, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3380-3383 (1991) 10.1103/PhysRevLett.67.3380 (cf. p. 7).
- ³J.-M. LOURTIOZ, éd., *Photonic crystals : towards nanoscale photonic devices*, en, OCLC : ocm60613490 (Springer, Berlin, 2005) (cf. p. 8, 22).
- ⁴J. D. JOANNOPOULOS, éd., *Photonic crystals : molding the flow of light*, en, 2nd ed, OCLC : ocn180190957 (Princeton University Press, Princeton, 2008) (cf. p. 8, 14, 50).
- ⁵D. A. MCQUARRIE, « The Kronig-Penney Model : A Single Lecture Illustrating the Band Structure of Solids », en, *Chem. Educator* **1**, 1-10 (1996) 10.1007/s00897960003a (cf. p. 11).
- ⁶S. MCCALL, P. PLATZMAN, R. DALICHAOUCH, D. SMITH et S. SCHULTZ, « Microwave propagation in two-dimensional dielectric lattices », en, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2017-2020 (1991) 10.1103/PhysRevLett.67.2017 (cf. p. 19).
- ⁷S. NODA, A. CHUTINAN et M. IMADA, « Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure », en, *Nature* **407**, 608-610 (2000) 10.1038/35036532 (cf. p. 19).
- ⁸B.-S. SONG, T. ASANO et S. NODA, « Heterostructures in two-dimensional photonic-crystal slabs and their application to nanocavities », en, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 2629-2634 (2007) 10.1088/0022-3727/40/9/S03 (cf. p. 19).
- ⁹G. CROSNIER, D. SANCHEZ, A. BAZIN, P. MONNIER, S. BOUCHOULE, R. BRAIVE, G. BEAUDOIN, I. SAGNES, R. RAJ et F. RAINERI, « High Q factor InP photonic crystal nanobeam cavities on silicon wire waveguides », en, *Opt. Lett.* **41**, 579 (2016) 10.1364/OL.41.000579 (cf. p. 19).
- ¹⁰T. FATHOLLAHI KHALKHALI, B. REZAEI, A. SOLTANI VALA et M. KALAFI, « Design of high-Q polystyrene nonlinear cavity for ultrafast all-optical switching in mid-infrared photonic crystal slabs with cavity-waveguide structure », en, *Optics Communications* **326**, 43-47 (2014) 10.1016/j.optcom.2014.04.020 (cf. p. 19).

- ¹¹Y. AKAHANE, T. ASANO, B.-S. SONG et S. NODA, « Fine-tuned high-Q photonic-crystal nanocavity », en, *Opt. Express* **13**, 1202 (2005) 10 . 1364/OPEX . 13 . 001202 (cf. p. 19, 56, 63).
- ¹²H. TAKANO, Y. AKAHANE, T. ASANO et S. NODA, « In-plane-type channel drop filter in a two-dimensional photonic crystal slab », en, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2226-2228 (2004) 10 . 1063/1 . 1689742 (cf. p. 19).
- ¹³Y. ZHANG, T. WEI, Z. XIONG, Y. CHEN, A. ZHEN, L. SHAN, Y. ZHAO, Q. HU, J. LI et J. WANG, « Enhancing optical power of GaN-based light-emitting diodes by nanopatterning on indium tin oxide with tunable fill factor using multiple-exposure nanosphere-lens lithography », en, *Journal of Applied Physics* **116**, 194301 (2014) 10 . 1063 / 1 . 4901829 (cf. p. 19).
- ¹⁴K. K. MEHTA, J. S. ORCUTT, O. TEHAR-ZAHAV, Z. STERNBERG, R. BAFRALI, R. MEADE et R. J. RAM, « High-Q CMOS-integrated photonic crystal microcavity devices », en, *Sci Rep* **4**, 4077 (2015) 10 . 1038/srep04077 (cf. p. 19).
- ¹⁵HAROCHE, « Cavity Quantum Electrodynamics, Course 13 in fundamental systems in quantum optics », in, Elsevier Science Publisher (New York, 1990) (cf. p. 21, 23).
- ¹⁶E. M. PURCELL, « Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies », in *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*, sous la dir. d'E. BURSTEIN et C. WEISBUCH (Springer US, Boston, MA, 1946), p. 839-839, 10 . 1007/978-1-4615-1963-8_40 (cf. p. 21).
- ¹⁷G. GRYNBERG, A. ASPECT et C. FABRE, « Introduction aux lasers et à l'optique quantique », in, *Ellipses* (1997) (cf. p. 23, 25).
- ¹⁸C. SANTORI, D. FATTAL, J. VUČKOVIĆ, G. S. SOLOMON et Y. YAMAMOTO, « Indistinguishable photons from a single-photon device », en, *Nature* **419**, 594-597 (2002) 10 . 1038/nature01086 (cf. p. 24).
- ¹⁹A. DOUSSE, J. SUFFCZYŃSKI, A. BEVERATOS, O. KREBS, A. LEMAÎTRE, I. SAGNES, J. BLOCH, P. VOISIN et P. SENELLART, « Ultrabright source of entangled photon pairs », en, *Nature* **466**, 217-220 (2010) 10 . 1038/nature09148 (cf. p. 24).
- ²⁰I. S. MAKSYMOM, M. BESBES, J. P. HUGONIN, J. YANG, A. BEVERATOS, I. SAGNES, I. ROBERT-PHILIP et P. LALANNE, « Metal-Coated Nanocylinder Cavity for Broadband Nonclassical Light Emission », en, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 180502 (2010) 10 . 1103/PhysRevLett . 105 . 180502 (cf. p. 24).
- ²¹O PAINTER, R. K. LEE, A SCHERER, A YARIV, J. D. O'BRIEN, P. D. DAPKUS et I KIM, « Two-Dimensional Photonic Band-Gap Defect Mode Laser », en, **284**, 3 (1999) (cf. p. 24, 25, 56).
- ²²M. KHAJAVIKHAN, A. SIMIC, M. KATZ, J. H. LEE, B. SLUTSKY, A. MIZRAHI, V. LOMAKIN et Y. FAINMAN, « Thresholdless nanoscale coaxial lasers », en, *Nature* **482**, 204-207 (2012) 10 . 1038/nature10840 (cf. p. 24).

Bibliographie

- ²³N. TAKEMURA, M. TAKIGUCHI, E. KURAMOCHI, A. SHINYA, T. SATO, K. TAKEDA, S. MATSUO et M. NOTOMI, « Lasing thresholds and photon statistics in high- buried multiple quantum well photonic crystal nanocavity lasers », en, *Phys. Rev. A* **99**, 053820 (2019) 10.1103/PhysRevA.99.053820 (cf. p. 24).
- ²⁴H YOKOYAMA, « Physics and Device Applications of Optical Microcavities », en, **256**, 5 (1992) (cf. p. 25).
- ²⁵B. ELLIS, T. SARMIENTO, M. MAYER, B. ZHANG, J. HARRIS, E. HALLER et J. VUCKOVIC, « Electrically pumped photonic crystal nanocavity light sources using a laterally doped p-i-n junction », en, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 181103 (2010) 10.1063/1.3425663 (cf. p. 25).
- ²⁶B. ADELIN, O. GAUTHIER-LAFAYE, P. DUBREUIL, A. LECESTRE, Y. ROUILLARD, M. BAHRIZ, G. BOISSIER, A. VICET et A. MONMAYRANT, « Electrically pumped all photonic crystal 2nd order DFB lasers arrays emitting at 2.3 μm », en, *APL Photonics* **2**, 036105 (2017) 10.1063/1.4978665 (cf. p. 25).
- ²⁷S. REITZENSTEIN, A. BAZHENOV, A. GORBUNOV, C. HOFMANN, S. MÜNCH, A. LÖFFLER, M. KAMP, J. P. REITHMAIER, V. D. KULAKOVSKII et A. FORCHEL, « Lasing in high-Q quantum-dot micropillar cavities », en, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051107 (2006) 10.1063/1.2266231 (cf. p. 25).
- ²⁸B. SHI, S. ZHU, Q. LI, Y. WAN, E. L. HU et K. M. LAU, « Continuous-Wave Optically Pumped 1.55 μm InAs/InAlGaAs Quantum Dot Microdisk Lasers Epitaxially Grown on Silicon », en, *ACS Photonics* **4**, 204-210 (2017) 10.1021/acsp Photonics.6b00731 (cf. p. 25).
- ²⁹M. LONC \check{A} R, T. YOSHIE, A. SCHERER, P. GOGNA et Y. QIU, « Low-threshold photonic crystal laser », en, **3** (cf. p. 25).
- ³⁰WEI DONG ZHOU, J. SABARINATHAN, P. BHATTACHARYA, B. KOCHMAN, E. BERG, PEI-CHEN YU et S. PANG, « Characteristics of a photonic bandgap single defect microcavity electroluminescent device », en, *IEEE J. Quantum Electron.* **37**, 1153-1160 (2001) 10.1109/3.945320 (cf. p. 25).
- ³¹T. D. HAPP, M. KAMP, A. FORCHEL, J.-L. GENTNER et L. GOLDSTEIN, « Two-dimensional photonic crystal coupled-defect laser diode », en, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4-6 (2003) 10.1063/1.1527703 (cf. p. 25).
- ³²BERNANOSE, ANDRÉ, « Sur le mécanisme de l'électroluminescence organique », *J. Chim. Phys.* **52**, 396-400 (1955) 10.1051/jcp/1955520396 (cf. p. 26).
- ³³C. W. TANG et S. A. VANSLYKE, « Organic electroluminescent diodes », en, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913-915 (1987) 10.1063/1.98799 (cf. p. 26).
- ³⁴T. H. MAIMAN, « Stimulated Optical Radiation in Ruby », *Nature* **187**, 493-494 (1960) 10.1038/187493a0 (cf. p. 26).
- ³⁵P. P. SOROKIN et J. R. LANKARD, « Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine », en, *IBM J. Res. & Dev.* **10**, 162-163 (1966) 10.1147/rd.102.0162 (cf. p. 26).

- ³⁶F. P. SCHÄFER, W. SCHMIDT et J. VOLZE, « ORGANIC DYE SOLUTION LASER », en, Appl. Phys. Lett. **9**, 306-309 (1966) 10 . 1063/1 . 1754762 (cf. p. 26).
- ³⁷N. TESSLER, G. J. DENTON et R. H. FRIEND, « Lasing from conjugated-polymer microcavities », en, Nature **382**, 695-697 (1996) 10 . 1038/382695a0 (cf. p. 26).
- ³⁸F. HIDE, B. J. SCHWARTZ, M. A. DÍAZ-GARCÍA et A. J. HEEGER, « Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals », en, Chemical Physics Letters **256**, 424-430 (1996) 10 . 1016/0009 - 2614 (96) 00450 - 2 (cf. p. 26).
- ³⁹V. G. KOZLOV, V. BULOVIĆ, P. E. BURROWS, M. BALDO, V. B. KHALFIN, G. PARTHASARATHY, S. R. FORREST, Y. YOU et M. E. THOMPSON, « Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films », en, Journal of Applied Physics **84**, 4096-4108 (1998) 10 . 1063/1 . 368624 (cf. p. 26).
- ⁴⁰A. ADAWI et D. LIDZEY, « Enhancing the radiative decay rate of fluorescent organic molecules using micropillar microcavities and optical nanocavities », en, Materials Science and Engineering: B **149**, 266-269 (2008) 10 . 1016/j . mseb . 2007 . 10 . 005 (cf. p. 26).
- ⁴¹M. B. CHRISTIANSEN, A. KRISTENSEN, S. XIAO et N. A. MORTENSEN, « Photonic integration in k-space : Enhancing the performance of photonic crystal dye lasers », en, Appl. Phys. Lett. **93**, 231101 (2008) 10 . 1063/1 . 3040686 (cf. p. 26).
- ⁴²A. MEKIS, M. MEIER, A. DODABALAPUR, R. SLUSHER et J. JOANNOPOULOS, « Lasing mechanism in two-dimensional photonic crystal lasers », en, Applied Physics A: Materials Science & Processing **69**, III-114 (1999) 10 . 1007/s003390050981 (cf. p. 26, 112).
- ⁴³F. GOURDON, M. CHAKAROUN, N. FABRE, J. SOLARD, E. CAMBRIL, A.-M. YACOMOTTI, S. BOUCHOULE, A. FISCHER et A. BOUDRIOUA, « Optically pumped lasing from organic two-dimensional planar photonic crystal microcavity », en, Appl. Phys. Lett. **100**, 213304 (2012) 10 . 1063/1 . 4720178 (cf. p. 26, 49, 71, 129).
- ⁴⁴A. BOUDRIOUA, M. CHAKAROUN et A. FISCHER, « Une introduction aux lasers organiques », in, ISTE Editions (2017) (cf. p. 27, 28, 30, 31, 34, 37).
- ⁴⁵S. FORGET et S. CHÉNAIS, *Organic Solid-State Lasers*, en, t. 175, Springer Series in Optical Sciences (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013), 10 . 1007/978 - 3 - 642 - 36705 - 2 (cf. p. 27).
- ⁴⁶J. A. BARLTROP et J. D. COYLE, « Excited States in Organic Chemistry », in, John Wiley & Sons Ltd (1975) (cf. p. 30).
- ⁴⁷G. R. HAYES, I. D. W. SAMUEL et R. T. PHILLIPS, « Exciton dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy », en, Phys. Rev. B **52**, R11569-R11572 (1995) 10 . 1103/PhysRevB . 52 . R11569 (cf. p. 30).
- ⁴⁸B. VALEUR et M. N. BERBERAN-SANTOS, « Molecular Fluorescence : Principles and Applications », in, John Wiley & Sons, Ltd (2012) (cf. p. 30).

Bibliographie

- ⁴⁹T. FÖRSTER, « Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz », *Annalen der Physik* **437**, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19484370105>, 55-75 (1948) <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105> (cf. p. 33).
- ⁵⁰D. DEXTER, « A Theory of Sensitized Luminescence in Solids », *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836-850 (1953) (cf. p. 33).
- ⁵¹P. P. SOROKIN, J. R. LANKARD, V. L. MORUZZI et E. C. HAMMOND, « Flashlamp-Pumped Organic-Dye Lasers », en, *The Journal of Chemical Physics* **48**, 4726-4741 (1968) 10.1063/1.1668055 (cf. p. 36).
- ⁵²C. GÄRTNER, C. KARNUTSCH, U. LEMMER et C. PFLUMM, « The influence of annihilation processes on the threshold current density of organic laser diodes », en, *Journal of Applied Physics* **101**, 023107 (2007) 10.1063/1.2425003 (cf. p. 36).
- ⁵³M. LEHNHARDT, T. RIEDL, T. WEIMANN et W. KOWALSKY, « Impact of triplet absorption and triplet-singlet annihilation on the dynamics of optically pumped organic solid-state lasers », en, *Phys. Rev. B* **81**, 165206 (2010) 10.1103/PhysRevB.81.165206 (cf. p. 36).
- ⁵⁴N. C. GIEBINK et S. R. FORREST, « Temporal response of optically pumped organic semiconductor lasers and its implication for reaching threshold under electrical excitation », en, *Phys. Rev. B* **79**, 073302 (2009) 10.1103/PhysRevB.79.073302 (cf. p. 36, 39).
- ⁵⁵L. ZENG, « Etude théorique et expérimentale de micro-OLED en régime impulsionnel à très haute densité de courant », thèse de doct. (Université Paris XIII, 2016) (cf. p. 36, 39).
- ⁵⁶M. A. BALDO, R. J. HOLMES et S. R. FORREST, « Prospects for electrically pumped organic lasers », en, *Phys. Rev. B* **66**, 035321 (2002) 10.1103/PhysRevB.66.035321 (cf. p. 39).
- ⁵⁷M. CHAKAROUN, A. COENS, N. FABRE, F. GOURDON, J. SOLARD, A. FISCHER, A. BOUDRIOUA et C. LEE, « Optimal design of a microcavity organic laser device under electrical pumping », en, *Opt. Express* **19**, 493 (2011) 10.1364/OE.19.000493 (cf. p. 39).
- ⁵⁸A. C. CHIME, A. P. A. FISCHER, S. BENSMIDA, J. SOLARD, M. CHAKAROUN et H. NKWAWO, « Analysis of Optical and Electrical Responses of μ -OLED With Metallized ITO Coplanar Waveguide Electrodes Submitted to Nanosecond Electrical Pulses », en, *IEEE Trans. Electron Devices* **66**, 2282-2289 (2019) 10.1109/TED.2019.2905839 (cf. p. 39).
- ⁵⁹K. YEE, « Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media », *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **14**, 302-307 (1966) 10.1109/TAP.1966.1138693 (cf. p. 44).
- ⁶⁰A. TAFLOVE et S. HAGNESS, *Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain*, Artech House (2000) (cf. p. 46).

- ⁶¹J.-P. BERENGER, « A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves », en, *Journal of Computational Physics* **114**, 185-200 (1994) 10 . 1006/j cph . 1994 . 1159 (cf. p. 46).
- ⁶²Y. HU, X. DIAO, C. WANG, W. HAO et T. WANG, « Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering », en, *Vacuum* **6** (2004) /10 . 1016/j . vacuum . 2004 . 01 . 081 (cf. p. 48).
- ⁶³F. CHALLALI, D. MENDIL, T. TOUAM, T. CHAUVEAU, V. BOCKELÉE, A. G. SANCHEZ, A. CHELOUCHE et M.-P. BESLAND, « Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration », en, *Materials Science in Semiconductor Processing* **118**, 105217 (2020) 10 . 1016/j . mssp . 2020 . 105217 (cf. p. 48).
- ⁶⁴G. BARBILLON, F. GOURDON, E. CAMBRIL, N. FABRE, A. M. YACOMOTTI et S. BOUCHOULE, « SiNx/organic photonic crystal microcavity optimization for the fabrication of thin-film micro-laser », en, *Optics Communications* **325**, 15-22 (2014) 10 . 1016/j . opt com . 2014 . 03 . 067 (cf. p. 49, 132).
- ⁶⁵D. ENGLUND, I. FUSHMAN et J. VUČKOVIĆ, « General recipe for designing photonic crystal cavities », en, *Opt. Express* **13**, 5961 (2005) 10 . 1364/OPEX . 13 . 005961 (cf. p. 55).
- ⁶⁶M. FELICI, K. A. ATLASOV, A. SURRENTE et E. KAPON, « Semianalytical approach to the design of photonic crystal cavities », en, *Phys. Rev. B* **82**, 115118 (2010) 10 . 1103/PhysRevB . 82 . 115118 (cf. p. 55).
- ⁶⁷J. JENSEN et O. SIGMUND, « Topology optimization for nano-photonics », en, *Laser & Photon. Rev.* **5**, 308-321 (2011) 10 . 1002/lpor . 201000014 (cf. p. 55).
- ⁶⁸D. WANG, Z. YU, Y. LIU, X. GUO, C. SHU, S. ZHOU et J. ZHANG, « Ultrasmall modal volume and high Q factor optimization of a photonic crystal slab cavity », en, *J. Opt.* **15**, 125102 (2013) 10 . 1088/2040-8978/15/12/125102 (cf. p. 55).
- ⁶⁹P. LALANNE, S. MIAS et J. P. HUGONIN, « Two physical mechanisms for boosting the quality factor to cavity volume ratio of photonic crystal microcavities », en, *Opt. Express* **12**, 458 (2004) 10 . 1364/OPEX . 12 . 000458 (cf. p. 55, 63).
- ⁷⁰Z. ZHANG et M. QIU, « Small-volume waveguide-section high Q microcavities in 2D photonic crystal slabs », en, *Opt. Express* **12**, 3988 (2004) 10 . 1364/OPEX . 12 . 003988 (cf. p. 56).
- ⁷¹M. NOMURA, K. TANABE, S. IWAMOTO et Y. ARAKAWA, « High-Q design of semiconductor-based ultrasmall photonic crystal nanocavity », en, *Opt. Express* **18**, 8144 (2010) 10 . 1364/OE . 18 . 008144 (cf. p. 56).
- ⁷²U. P. DHARANIPATHY, M. MINKOV, M. TONIN, V. SAVONA et R. HOUDRÉ, « High-Q silicon photonic crystal cavity for enhanced optical nonlinearities », en, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 101101 (2014) 10 . 1063/1 . 4894441 (cf. p. 56).

Bibliographie

- ⁷³H. TAKAGI, Y. OTA, N. KUMAGAI, S. ISHIDA, S. IWAMOTO et Y. ARAKAWA, « High Q H_1 photonic crystal nanocavities with efficient vertical emission », en, *Opt. Express* **20**, 28292 (2012) 10 . 1364/OE . 20 . 028292 (cf. p. 56, 58).
- ⁷⁴Y. LAI, S. PIROTTA, G. URBINATI, D. GERACE, M. MINKOV, V. SAVONA, A. BADOLATO et M. GALLI, « Genetically designed L_3 photonic crystal nanocavities with measured quality factor exceeding one million », en, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 241101 (2014) 10 . 1063/1 . 4882860 (cf. p. 56).
- ⁷⁵M. MINKOV et V. SAVONA, « Automated optimization of photonic crystal slab cavities », en, *Sci Rep* **4**, 5124 (2015) 10 . 1038/srep05124 (cf. p. 56).
- ⁷⁶E. KURAMOCHI, M. NOTOMI, S. MITSUGI, A. SHINYA, T. TANABE et T. WATANABE, « Ultrahigh- Q photonic crystal nanocavities realized by the local width modulation of a line defect », en, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041112 (2006) 10 . 1063/1 . 2167801 (cf. p. 56).
- ⁷⁷A. SIMBULA, M. SCHATZL, L. ZAGAGLIA, F. ALPEGGIANI, L. C. ANDREANI, F. SCHÄFFLER, T. FROMHERZ, M. GALLI et D. GERACE, « Realization of high- Q/V photonic crystal cavities defined by an effective Aubry-André-Harper bichromatic potential », en, *APL Photonics* **2**, 056102 (2017) 10 . 1063/1 . 4979708 (cf. p. 56).
- ⁷⁸B.-S. SONG, S. NODA, T. ASANO et Y. AKAHANE, « Ultra-high- Q photonic double-heterostructure nanocavity », en, *Nature Mater* **4**, 207-210 (2005) 10 . 1038/nmat1320 (cf. p. 56).
- ⁷⁹T. ASANO, Y. OCHI, Y. TAKAHASHI, K. KISHIMOTO et S. NODA, « Photonic crystal nanocavity with a Q factor exceeding eleven million », en, *Opt. Express* **25**, 1769 (2017) 10 . 1364/OE . 25 . 001769 (cf. p. 56).
- ⁸⁰M. MINKOV, V. SAVONA et D. GERACE, « Photonic crystal slab cavity simultaneously optimized for ultra-high Q/V and vertical radiation coupling », en, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 131104 (2017) 10 . 1063/1 . 4991416 (cf. p. 57).
- ⁸¹M. BARTH, J. KOUBA, J. STINGL, B. LÖCHEL et O. BENSON, « Modification of visible spontaneous emission with silicon nitride photonic crystal nanocavities », en, *Opt. Express* **15**, 17231 (2007) 10 . 1364/OE . 15 . 017231 (cf. p. 57).
- ⁸²X. GE, M. MINKOV, S. FAN, X. LI et W. ZHOU, « Low index contrast heterostructure photonic crystal cavities with high quality factors and vertical radiation coupling », en, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 141105 (2018) 10 . 1063/1 . 5026433 (cf. p. 57, 58).
- ⁸³N.-V.-Q. TRAN, S. COMBRIÉ et A. DE ROSSI, « Directive emission from high- Q photonic crystal cavities through band folding », en, *Phys. Rev. B* **79**, 041101 (2009) 10 . 1103/PhysRevB . 79 . 041101 (cf. p. 58).
- ⁸⁴T. ASANO, B.-S. SONG et S. NODA, « Analysis of the experimental Q factors (~ 1 million) of photonic crystal nanocavities », en, *Opt. Express* **14**, 1996 (2006) 10 . 1364/OE . 14 . 001996 (cf. p. 63, 133).

- ⁸⁵K. WU, Y. ZHANG, T. WEI, D. LAN, B. SUN, H. ZHENG, H. LU, Y. CHEN, J. WANG, Y. LUO et J. LI, « Light extraction improvement of InGaN light-emitting diodes with large-area highly ordered ITO nanobowls photonic crystal via self-assembled nanosphere lithography », en, *AIP Advances* **3**, 092124 (2013) 10 . 1063/1 . 4823478 (cf. p. 71, 72).
- ⁸⁶C.-H. TSAI, L.-D. LIAO, Y.-S. LUO, P. C.-P. CHAO, E.-C. CHEN, H.-F. MENG, W.-D. CHEN, S.-K. LIN et C.-T. LIN, « Optimal design and fabrication of ITO/organic photonic crystals in polymer light-emitting diodes using a focused ion beam », en, *Microelectronic Engineering* **87**, 1331-1335 (2010) 10 . 1016/j . mee . 2009 . 12 . 041 (cf. p. 71, 72).
- ⁸⁷K.-J. BYEON, H. PARK, J.-Y. CHO, K.-Y. YANG, J. H. BAEK, G. Y. JUNG et H. LEE, « Fabrication of photonic crystal structure on indium tin oxide electrode of GaN-based light-emitting diodes », en, *phys. stat. sol. (a)* **208**, 480-483 (2011) 10 . 1002 / pssa . 200925565 (cf. p. 71, 72).
- ⁸⁸K. H. LI et H. W. CHOI, « InGaN light-emitting diodes with indium-tin-oxide photonic crystal current-spreading layer », en, *Journal of Applied Physics* **110**, 053104 (2011) 10 . 1063/1 . 3631797 (cf. p. 71, 72).
- ⁸⁹N. VICO TRIVIÑO, G. ROSSBACH, U. DHARANIPATHY, J. LEVRAT, A. CASTIGLIA, J.-F. CARLIN, K. A. ATLASOV, R. BUTTÉ, R. HOUDRÉ et N. GRANDJEAN, « High quality factor two dimensional GaN photonic crystal cavity membranes grown on silicon substrate », en, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 071103 (2012) 10 . 1063/1 . 3684630 (cf. p. 71).
- ⁹⁰M. KHAN, T. BABINEC, M. W. MCCUTCHEON, P. DEOTARE et M. LONČAR, « Fabrication and characterization of high-quality-factor silicon nitride nanobeam cavities », en, *Opt. Lett.* **36**, 421 (2011) 10 . 1364/OL . 36 . 000421 (cf. p. 71).
- ⁹¹N. H. WAN, S. MOURADIAN et D. ENGLUND, « Two-dimensional photonic crystal slab nanocavities on bulk single-crystal diamond », en, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 141102 (2018) 10 . 1063/1 . 5021349 (cf. p. 71).
- ⁹²W. HENSCHL, Y. M. GEORGIEV et H. KURZ, « Study of a high contrast process for hydrogen silsesquioxane as a negative tone electron beam resist », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2018 (2003) 10 . 1116/1 . 1603284 (cf. p. 84, 87, 88).
- ⁹³D. LAUVERNIER, J.-P. VILCOT, M. FRANÇOIS et D. DECOSTER, « Optimization of HSQ resist e-beam processing technique on GaAs material », en, *Microelectronic Engineering* **75**, 177-182 (2004) 10 . 1016/j . mee . 2004 . 05 . 002 (cf. p. 84).
- ⁹⁴Y. MATSUBARA, J. TANIGUCHI et I. MIYAMOTO, « Fabrication of Three-Dimensional Hydrogen Silsesquioxane Resist Structure using Electron Beam Lithography », en, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 5 (2006) <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.5538> (cf. p. 84).
- ⁹⁵S. CHOI, N. JIN, V. KUMAR, I. ADESIDA et M. SHANNON, « Effects of developer temperature on electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resist for ultradense silicon nanowire fabrication », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2085 (2007) 10 . 1116/1 . 2794315 (cf. p. 84, 85, 90).

Bibliographie

- ⁹⁶V. DESAI, M. MELLISH, S. BENNETT et N. C. CADY, « Process development for high resolution hydrogen silsesquioxane patterning using a commercial scanner for extreme ultraviolet lithography », en, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **35**, 021603 (2017) 10.1116/1.4975797 (cf. p. 84).
- ⁹⁷H. NAMATSU, « Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 69 (1998) 10.1116/1.589837 (cf. p. 84).
- ⁹⁸C.-C. YANG et W.-C. CHEN, « The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing », en, 4 10.1039/B107697N (cf. p. 85).
- ⁹⁹F. C. M. J. M. van DELFT, « Delay-time and aging effects on contrast and sensitivity of hydrogen silsesquioxane », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2932 (2002) 10.1116/1.1524980 (cf. p. 85).
- ¹⁰⁰N. CLARK, A. VANDERSLICE, R. G. III et R. R. KRCHNAVEK, « Time-dependent exposure dose of hydrogen silsesquioxane when used as a negative electron-beam resist », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 5 (2006) <http://dx.doi.org/10.1116/1.2366697> (cf. p. 85).
- ¹⁰¹D. A. WESTLY, D. M. TENNANT, Y. AIDA, H. OHKI et T. OHKUBO, « Improved time dependent performance of hydrogen silsesquioxane resist using a spin on top coat », en, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **29**, 06FJ02 (2011) 10.1116/1.3660788 (cf. p. 85).
- ¹⁰²A. E. GRIGORESCU et C. W. HAGEN, « Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art », en, 32 (2009) (cf. p. 85, 88).
- ¹⁰³J. K. W. YANG et K. K. BERGGREN, « Using high-contrast salty development of hydrogen silsesquioxane for sub-10-nm half-pitch lithography », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2025 (2007) 10.1116/1.2801881 (cf. p. 85, 91).
- ¹⁰⁴K. J. HARRY, S. STROBEL, J. K. W. YANG, H. DUAN et K. K. BERGGREN, « In situ study of hydrogen silsesquioxane dissolution rate in salty and electrochemical developers », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **29**, 6 (2011) <http://dx.doi.org/10.1116/1.3644339> (cf. p. 85).
- ¹⁰⁵S. STROBEL, K. J. HARRY, H. DUAN, J. K. W. YANG, V. R. MANFRINATO et K. K. BERGGREN, « Electrochemical development of hydrogen silsesquioxane by applying an electrical potential », en, *Nanotechnology* **22**, 375301 (2011) 10.1088/0957-4484/22/37/375301 (cf. p. 85).
- ¹⁰⁶M. YAN, J. LEE, B. OFUONYE, S. CHOI, J. H. JANG et I. ADESIDA, « Effects of salty-developer temperature on electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resist for ultradense pattern transfer », en, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **28**, C6S23-C6S27 (2010) 10.1116/1.3504497 (cf. p. 87).

- ¹⁰⁷D.-H. KIM, S.-K. KANG, G.-Y. YEOM et J.-H. JANG, « Nanometer-Scale Fabrication of Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Films with Post Exposure Baking », en, *J. nanosci nanotechnol* **13**, 1918-1922 (2013) 10 . 1166/j.nn.2013.6986 (cf. p. 87).
- ¹⁰⁸J. VILA-COMAMALA, S. GORELICK, V. A. GUZENKO, E. FÄRM, M. RITALA et C. DAVID, « Dense high aspect ratio hydrogen silsesquioxane nanostructures by 100 keV electron beam lithography », en, *Nanotechnology* **21**, 285305 (2010) 10 . 1088/0957-4484/21/28/285305 (cf. p. 88).
- ¹⁰⁹S.-W. NAM, M. J. ROOKS, J. K. W. YANG, K. K. BERGGREN, H.-M. KIM, M.-H. LEE, K.-B. KIM, J. H. SIM et D. Y. YOON, « Contrast enhancement behavior of hydrogen silsesquioxane in a salty developer », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 2635 (2009) 10 . 1116/1.3245991 (cf. p. 88).
- ¹¹⁰T. WAHLBRINK, D. KÜPPER, Y. GEORGIEV, J. BOLTEN, M. MÖLLER, D. KÜPPER, M. LEMME et H. KURZ, « Supercritical drying process for high aspect-ratio HSQ nanostructures », en, *Microelectronic Engineering* **83**, 1124-1127 (2006) 10 . 1016/j.mee.2006.01.026 (cf. p. 88).
- ¹¹¹Y. GEORGIEV, W. HENSCHL, A. FUCHS et H. KURZ, « Surface roughness of hydrogen silsesquioxane as a negative tone electron beam resist », en, *Vacuum* **77**, 117-123 (2005) 10 . 1016/j.vacuum.2004.07.080 (cf. p. 88).
- ¹¹²Y. CHEN, H. YANG et Z. CUI, « Effects of developing conditions on the contrast and sensitivity of hydrogen silsesquioxane », en, *Microelectronic Engineering* **83**, 1119-1123 (2006) 10 . 1016/j.mee.2006.01.167 (cf. p. 90, 91).
- ¹¹³J. KIM, W. CHAO, B. GRIEDEL, X. LIANG, M. LEWIS, D. HILKEN et D. OLYNICK, « Understanding the base development mechanism of hydrogen silsesquioxane », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 2628 (2009) 10 . 1116/1.3250261 (cf. p. 91, 100).
- ¹¹⁴H. B. ANDAGANA et X. A. CAO, « Fast and smooth etching of indium tin oxides in BCl₃/Cl₂ inductively coupled plasmas », en, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **28**, 189-192 (2010) 10 . 1116/1.3280919 (cf. p. 100, 101).
- ¹¹⁵Y.-H. JOO, J.-C. WOO, K.-R. CHOI, H.-S. KIM, J.-H. WI et C. I. KIM, « Dry Etching of ITO Thin Films by the Addition of Gases in Cl₂/BCl₃ Inductivity Coupled Plasma », en, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* **13**, 157-161 (2012) 10 . 4313/TEEM.2012.13.3.157 (cf. p. 100).
- ¹¹⁶J.-H. WI, J.-C. WOO, D.-S. UM, J. KIM et C.-I. KIM, « Surface properties of etched ITO thin films using high density plasma », en, *Thin Solid Films* **518**, 6228-6231 (2010) 10 . 1016/j.tsf.2010.03.166 (cf. p. 100).
- ¹¹⁷H.-S. KIM, J.-C. WOO, Y.-H. JOO et C.-I. KIM, « A study of the surface reaction on the etched ITO thin films by using inductively coupled plasma », en, *Vacuum* **93**, 7-12 (2013) 10 . 1016/j.vacuum.2012.11.015 (cf. p. 100).

Bibliographie

- ¹¹⁸D. KIM, J. KO, M. PARK et N.-E. LEE, « Infinitely high etch selectivity during CH₄/H₂/Ar inductively coupled plasma (ICP) etching of indium tin oxide (ITO) with photoresist mask », en, *Thin Solid Films* **516**, 3512-3516 (2008) 10.1016/j.tsf.2007.08.021 (cf. p. 100).
- ¹¹⁹Y. KUO, « Anomalous High Rate Reactive Ion Etching Process for Indium Tin Oxide », *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L629-L631 (1997) 10.1143/JJAP.36.L629 (cf. p. 100).
- ¹²⁰D. LABILLOY, H. BENISTY, C. WEISBUCH, T. F. KRAUSS, R. M. DE LA RUE, V. BARDINAL, R. HOUDRÉ, U. OESTERLE, D. CASSAGNE et C. JOUANIN, « Quantitative Measurement of Transmission, Reflection, and Diffraction of Two-Dimensional Photonic Band Gap Structures at Near-Infrared Wavelengths », en, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4147-4150 (1997) 10.1103/PhysRevLett.79.4147 (cf. p. 105).
- ¹²¹H. BENISTY, D. LABILLOY, C. WEISBUCH, C. J. M. SMITH, T. F. KRAUSS, D. CASSAGNE, A. BÉRAUD et C. JOUANIN, « Radiation losses of waveguide-based two-dimensional photonic crystals : Positive role of the substrate », en, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 532-534 (2000) 10.1063/1.125809 (cf. p. 105).
- ¹²²M. GALLI, D. BAJONI, M. BELOTTI, F. PALEARI, M. PATRINI, G. GUIZZETTI, D. GERACE, M. AGIO, L. ANDREANI, D. PEYRADE et Y. CHEN, « Measurement of photonic mode dispersion and linewidths in silicon-on-insulator photonic crystal slabs », en, *IEEE J. Select. Areas Commun.* **23**, 1402-1410 (2005) 10.1109/JSAC.2005.851164 (cf. p. 105).
- ¹²³M. W. McCUTCHEON, G. W. RIEGER, I. W. CHEUNG, J. F. YOUNG, D. DALACU, S. FRÉDÉRIK, P. J. POOLE, G. C. AERS et R. L. WILLIAMS, « Resonant scattering and second-harmonic spectroscopy of planar photonic crystal microcavities », en, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 221110 (2005) 10.1063/1.2137898 (cf. p. 105).
- ¹²⁴J. S. FORESI, P. R. VILLENEUVE, J. FERRERA, E. R. THOEN, G. STEINMEYER, S. FAN, J. D. JOANNOPOULOS, L. C. KIMERLING, H. I. SMITH et E. P. IPPEN, « Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides », en, **390**, 3 (1997) <https://doi.org/10.1038/36514> (cf. p. 105).
- ¹²⁵P. T. RAKICH, H. SOTOBAYASHI, J. T. GOPINATH, S. G. JOHNSON, J. W. SICKLER, C. W. WONG, J. D. JOANNOPOULOS et E. P. IPPEN, « Nano-scale photonic crystal microcavity characterization with an all-fiber based 1.2 – 2.0 μm supercontinuum », en, **5** (2005) (cf. p. 105).
- ¹²⁶J. KOUBA, S. KISS, M. BARTH, W. EBERHARDT et B. LOECHEL, « Fabrication and optical characterization of Si₃N₄ 2D-photonic crystals for applications in visible range », en, in , sous la dir. d'E. A. DOBISZ et L. A. ELDADA (sept. 2007), p. 664505, 10.1117/12.734011 (cf. p. 105).
- ¹²⁷W. OGAERTS, P. BIENSTMAN, D. TAILLAERT, R. BAETS et D. DE ZUTTER, « Out-of-plane scattering in photonic crystal slabs », en, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **13**, 565-567 (2001) 10.1109/68.924021 (cf. p. 108).
- ¹²⁸P. LALANNE et H. BENISTY, « Out-of-plane losses of two-dimensional photonic crystals waveguides : Electromagnetic analysis », en, *Journal of Applied Physics* **89**, 1512-1514 (2001) 10.1063/1.1331331 (cf. p. 108).

- ¹²⁹R. FERRINI, B. LOMBARDET, B. WILD, R. HOUDRÉ et G.-H. DUAN, « Hole depth- and shape-induced radiation losses in two-dimensional photonic crystals », en, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1009-1011 (2003) 10.1063/1.1545167 (cf. p. 108).
- ¹³⁰H. KOGELNIK et C. V. SHANK, « STIMULATED EMISSION IN A PERIODIC STRUCTURE », en, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 152-154 (1971) 10.1063/1.1653605 (cf. p. 112).
- ¹³¹M. BERGGREN, A. DODABALAPUR et R. E. SLUSHER, « Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer », en, **389**, 4 (1997) <https://doi.org/10.1038/38979> (cf. p. 112).
- ¹³²M. KUWATA-GONOKAMI, S. OZAWA, R. H. JORDAN, A. DODABALAPUR, H. E. KATZ, M. L. SCHILLING et R. E. SLUSHER, « Polymer microdisk and microring lasers », en, *Opt. Lett.* **20**, 2093 (1995) 10.1364/OL.20.002093 (cf. p. 112).
- ¹³³F. D. MARTINI, G. INNOCENTI, G. R. JACOBOWITZ et P. MATALONI, « Anomalous Spontaneous Emission Time in a Microscopic Optical Cavity », en, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2955-2958 (1987) 10.1103/PhysRevLett.59.2955 (cf. p. 112).
- ¹³⁴M. MEIER, A. MEKIS, A. DODABALAPUR, A. TIMKO, R. E. SLUSHER, J. D. JOANNOPOULOS et O. NALAMASU, « Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals », en, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 7-9 (1999) 10.1063/1.123116 (cf. p. 112).
- ¹³⁵S. RIECHEL, C. KALLINGER, U. LEMMER, J. FELDMANN, A. GOMBERT, V. WITTEWITZ et U. SCHERF, « A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure », en, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2310-2312 (2000) 10.1063/1.1310207 (cf. p. 112).
- ¹³⁶K. SAKODA, K. OHTAKA et T. UETA, « Low-threshold laser oscillation due to group-velocity anomaly peculiar to two- and three-dimensional photonic crystals », en, *Opt. Express* **4**, 481 (1999) 10.1364/OE.4.000481 (cf. p. 112).
- ¹³⁷Y. DONG, H. ZHAO, J. SONG, F. GAO, C. CHENG, Y. CHANG, G. DU, M. B. YU et G. Q. LO, « Low threshold two-dimensional organic photonic crystal distributed feedback laser with hexagonal symmetry based on SiN », en, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 223309 (2008) 10.1063/1.2940220 (cf. p. 112).
- ¹³⁸M. KITAMURA, S. IWAMOTO et Y. ARAKAWA, « Enhanced light emission from an organic photonic crystal with a nanocavity », en, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 151119 (2005) 10.1063/1.2103404 (cf. p. 112, 122).
- ¹³⁹M. M. MURSHIDY, A. M. ADAWI, P. W. FRY, D. M. WHITTAKER et D. G. LIDZEY, « The optical properties of hybrid organic-inorganic L₃ nanocavities », en, *J. Opt. Soc. Am. B* **27**, 215 (2010) 10.1364/JOSAB.27.000215 (cf. p. 112).
- ¹⁴⁰P. B. DEOTARE, T. S. MAHONY et V. BULOVIĆ, « Ultracompact Low-Threshold Organic Laser », en, *ACS Nano* **8**, 11080-11085 (2014) 10.1021/nn504444g (cf. p. 112, 113).
- ¹⁴¹P. E. RILEY, « Plasma Etching of Aluminum Metallizations for Ultralarge Scale Integrated Circuits », en, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1518-1522 (1993) 10.1149/1.2221589 (cf. p. 119).

Bibliographie

- ¹⁴²J. W. LUTZE, A. H. PERERA et J. P. KRUSIUS, « Anisotropic Reactive Ion Etching of Aluminum Using Cl_2 , BCl_3 , and CH_4 Gases », en, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 4 (1990) <https://doi.org/10.1149/1.2086376> (cf. p. 119).
- ¹⁴³T. E. F. M. STANDAERT, C. HEDLUND, E. A. JOSEPH, G. S. OEHRLEIN et T. J. DALTON, « Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide », en, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22**, 53-60 (2004) 10.1116/1.1626642 (cf. p. 120).
- ¹⁴⁴G. S. OEHRLEIN, « Reactive Ion Etching », in *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publications (1990) (cf. p. 120).
- ¹⁴⁵Y. X. LI, « Selective reactive ion etching of silicon nitride over silicon using CHF_3 with N_2 addition », en, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2008 (1995) 10.1116/1.588124 (cf. p. 122).
- ¹⁴⁶M. MULOT, S. ANAND, R. FERRINI, B. WILD, R. HOUDRÉ, J. MOOSBURGER et A. FORCHEL, « Fabrication of two-dimensional InP-based photonic crystals by chlorine based chemically assisted ion beam etching », en, 4 (2004) <https://doi.org/10.1116/1.1688353> (cf. p. 122).
- ¹⁴⁷F. POMMEREAU, L. LEGOUÉZIGOU, S. HUBERT, S. SAINSON, J.-P. CHANDOUINEAU, S. FABRE, G.-H. DUAN, B. LOMBARDET, R. FERRINI et R. HOUDRÉ, « Fabrication of low loss two-dimensional InP photonic crystals by inductively coupled plasma etching », en, *Journal of Applied Physics* **95**, 2242-2245 (2004) 10.1063/1.1644630 (cf. p. 122).
- ¹⁴⁸S. NUR, H.-J. LIM, J. ELZERMAN et J. J. L. MORTON, « Silicon photonic crystal cavities at near band-edge wavelengths », en, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 091101 (2019) 10.1063/1.5067358 (cf. p. 122).
- ¹⁴⁹B. C. DEMS et F. RODRIGUEZ, « The role of heat transfer during reactive ion etching of polymer films », en, 6 (1990) <http://dx.doi.org/10.1116/1.584888> (cf. p. 125).
- ¹⁵⁰M. POPE, H. P. KALLMANN et P. MAGNANTE, « Electroluminescence in Organic Crystals », en, *The Journal of Chemical Physics* **38**, 2042-2043 (1963) 10.1063/1.1733929 (cf. p. 127).
- ¹⁵¹F. BENCHEIKH, A. S. D. SANDANAYAKA, T. MATSUSHIMA, J. C. RIBIERRE et C. ADACHI, « Influence of the organic film thickness on the second order distributed feedback resonator properties of an organic semiconductor laser », en, *J. Appl. Phys.* **121**, 233107 (2017) 10.1063/1.4986504 (cf. p. 132).
- ¹⁵²M. MINKOV, U. P. DHARANIPATHY, R. HOUDRÉ et V. SAVONA, « Statistics of the disorder-induced losses of high-Q photonic crystal cavities », en, *Opt. Express* **21**, 28233 (2013) 10.1364/OE.21.028233 (cf. p. 133).
- ¹⁵³H. SEKOGUCHI, Y. TAKAHASHI, T. ASANO et S. NODA, « Photonic crystal nanocavity with a Q-factor of ~9 million », en, *Opt. Express* **22**, 916 (2014) 10.1364/OE.22.000916 (cf. p. 133).

- ¹⁵⁴H. HAGINO, Y. TAKAHASHI, Y. TANAKA, T. ASANO et S. NODA, « Effects of fluctuation in air hole radii and positions on optical characteristics in photonic crystal heterostructure nanocavities », en, *Phys. Rev. B* **79**, 085112 (2009) 10.1103/PhysRevB.79.085112 (cf. p. 133).
- ¹⁵⁵A. S. D. SANDANAYAKA, T. MATSUSHIMA, F. BENCHEIKH, S. TERAKAWA, W. J. POTSCAVAGE, C. QIN, T. FUJIHARA, K. GOUSHI, J.-C. RIBIERRE et C. ADACHI, « Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor », en, *Appl. Phys. Express* **12**, 061010 (2019) 10.7567/1882-0786/ab1b90 (cf. p. 144).

Productions scientifiques

Articles de journaux

[1] N. Decorbie, I. Tijunelyte, S. Gam-Derouich, **J. Solard**, A. Lamouri, P. Decorse, N. Felidj, C. Gauchotte-Lindsay, E. Rinnert, C. Mangeney, N. Lidgi-Guigui, *Sensing polymer/paracetamol interaction with an independent component analysis-based SERS-MIP nanosensor*, *Plamonics*, 15(5) : 1533-1539 (2020) <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01177-9>

[2] W. Safar, M. Lequeux, **J. Solard**, A. P. A. Fischer, N. Felidj, P. G. Gucciardi, M. Edely, M. L. de la Chapelle, *Gold Nanocylinders on Gold Film as a Multi-spectral SERS Substrate*, *Nanomaterials*, 10(5) : 927 (2020) <https://doi.org/10.3390/nano10050927>

[3] A. N. Nguyen, **J. Solard**, H.T.T. Nong, C. Ben Osman, A. Gomez, V. Bockelée, S. Girault, M. Simón-Sorbed, A. E. Carrillo, S. Mercone, *Spin-Coating optimization of hybrid thin films based on PVDF*, *Materials*, 13(6) : 1342 (2020) <https://doi.org/10.3390/ma13061342>

[4] **J. Solard**, M. Chakaroun, A. Boudrioua, *Optimal design and fabrication of ITO photonic crystal using e-beam patterned hydrogen silsesquioxane resist*, *Journal of Vacuum science and technology B*, 38(2) : 022802 (2020) <https://doi.org/10.1116/1.5142533>

[5] A. Chime, A. P. A. Fischer, S. Bensmida, **J. Solard**, M. Chakaroun, H. Nkawawo, *Analysis of Optical and Electrical Responses of micro-OLED With Metallized ITO Coplanar Waveguide Electrodes*, *Nanosecond Electrical Pulses*, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 66(5) : 2282-2289 (2019) <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2905839>

[6] S. Kasmi, **J. Solard**, I. Tijunelyte, A. P. A. Fischer, M. L. de la Chapelle, N. Lidgi-guigui, *Tunable Multilayers of Self-Organized Silica Nanospheres by Spin Coating*, *Journal of Nanomaterials*, 1-6 (2018) <https://doi.org/10.1155/2018/6075610>

Conférences

[1] **J. Solard**, M. Chakaroun, A. Boudrioua, *Fabrication of indium tin oxide photonic crystal using hydrogen silsesquioxane resist*, **Journées Nationales sur les Technologies Emergentes (JNTE2019)**, Grenoble (38) (2019) (Oral)

[2] **J. Solard**, B. Adelin, A. Chime, M. Lee, M. Chakaroun, H. Nkwawo, A. P. A. Fischer, A. Boudrioua, *Design and fabrication of photonic crystal patterns in indium tin oxide electrodes towards organic laser diode*, **European Material Research Society (E-MRS2018)**, Strasbourg (67) (2018) (Oral)

Résumé — Les travaux de cette thèse portent sur la conception, la réalisation et l'étude optique d'une cavité à cristal photonique dans une couche mince d'ITO (Indium Tin Oxide) correspondant à l'anode de l'OLED (Organic Light Emitting Diode). L'objectif à terme est d'utiliser cette architecture originale pour étudier et développer une diode laser organique sous pompage électrique. L'utilisation d'une cavité à cristal photonique devrait permettre de dépasser les limitations qui incombent aux matériaux organiques pour atteindre l'effet laser sous pompage électrique par la combinaison d'un haut facteur de qualité et d'un faible volume modal. La partie conception consiste à optimiser les paramètres géométriques du réseau et de la cavité par des simulations 3D-FDTD dans la couche mince d'ITO en y intégrant la couche mince de matériau organique et le substrat de verre. La réalisation des cavités à cristaux photoniques dans l'ITO a donné lieu à un développement technologique important. La fabrication de trous de profondeur 210 nm dans l'ITO, avec un diamètre de 220 nm et un pas de 290 nm a été obtenue par l'utilisation de trois masques successifs : un masque de PMMA (polyméthacrylate de méthyle), un masque métallique d'aluminium et un masque dur de SiO_x via la combinaison de la pulvérisation cathodique, de la lithographie électronique à balayage et de la gravure ICP-RIE. L'étude optique de ces cavités a montré pour certaines d'entre elles une modification spectrale de leur spectre de fluorescence. Ce résultat encourageant prouve que l'utilisation de cette architecture peut être envisagée pour l'obtention de la diode laser organique sous pompage électrique.

Abstract — This PhD thesis concerns the design, realization and optical study of a photonic crystal cavity in a thin layer of ITO (Indium Tin Oxide) corresponding to the anode of the OLED (Organic Light Emitting Diode). The ultimate goal is to use this original architecture to study and develop an electrically pumped organic laser diode. The use of a photonic crystal cavity should overcome the limitations of organic materials to achieve the electrically pumped laser effect by the combination of high quality factor and low modal volume. The design part consists in optimizing the geometric parameters of the structure and the cavity using 3D-FDTD simulations. The realization of photonic crystal cavities in ITO has given rise to a significant technological development. The fabrication of 210 nm deep holes in the ITO, with a diameter of 220 nm and a pitch of 290 nm was obtained by the use of three successive masks : a PMMA mask (polymethyl methacrylate), a metal mask aluminum foil and a SiO_x hard mask via the combination of sputtering, scanning electron lithography and ICP-RIE etching. The optical study of these cavities have demonstrated for some of them a spectral modification of their emission spectrum due to cavity effect. This encouraging result prove that the utilization of this architecture can be considered to obtain the organic laser diode under electric pumping.