HAL
open science

Transport non-linéaire et génération Terahertz dans des systèmes bidimensionnels sous forte irradiation optique

Simon Huppert

To cite this version:

Simon Huppert. Transport non-linéaire et génération Terahertz dans des systèmes bidimensionnels sous forte irradiation optique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066217 . tel-01083628v2

HAL Id: tel-01083628

https://theses.hal.science/tel-01083628v2

Submitted on 17 Nov 2014

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

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

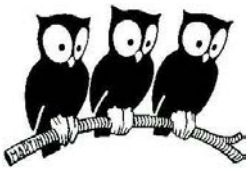
THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité: **Physique de la Matière Condensée**

Ecole Doctorale: **389**

préparée au **Laboratoire Pierre Aigrain**

Département de physique de l'Ecole Normale Supérieure



présentée par

Simon HUPPERT

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet de thèse:

Transport non-linéaire et génération Terahertz dans des systèmes bidimensionnels sous forte irradiation optique

qui sera présentée le 29 septembre 2014 devant le jury composé de:

M.	Henri-Jean DROUHIN	Rapporteur
M.	Xavier MARIE	Rapporteur
M.	Alberto BRAMATI	Examinateur
Mme	Angela VASANELLI	Examinatrice
Mme	Juliette MANGENEY	Invitée
M.	Robson FERREIRA	Directeur de thèse

Résumé

Cette thèse traite de comportements non-linéaires dans deux types de systèmes bidimensionnels différents : les hétérostructures semiconductrices ainsi qu'un matériau monocouche, le graphène. Elle comporte deux axes principaux : l'étude de la quantification de Wannier-Stark dans les super-réseaux de puits quantiques biaisés électriquement, et la modélisation d'effets nouveaux pour la génération de rayonnement électromagnétique dans le domaine Terahertz.

Dans les super-réseaux de puits quantiques soumis à une tension externe, le champ électrique induit un confinement bidimensionnel des porteurs de charge nommé quantification de Wannier-Stark. On modélise deux conséquences originales de cette quantification : d'une part, les fortes non-linéarités de photocourant dans un super-réseau placé entre deux barrières tunnel épaisses, et d'autre part, la possibilité de contrôler électriquement le couplage lumière-matière et le gain dans la gamme Terahertz dans un super-réseau biaisé couplé à une microcavité planaire.

Dans un second temps, on étudie quantitativement deux effets non-linéaires nouveaux pour la génération Terahertz. Le premier est l'exaltation de l'émission Terahertz dans un système polaritonique en régime de laser à polaritons. On modélise précisément cet effet et on propose un nouveau dispositif utilisant une microcavité double et permettant de réduire très significativement les pertes par diffusion. Le second effet étudié est le transfert d'impulsion photonique dans le graphène sous excitation impulsionnelle. On construit un modèle microscopique prédictif de ce phénomène qui permet de déterminer les paramètres importants pour l'optimisation de l'impulsion Terahertz générée.

Ce travail théorique a été mené en étroite collaboration avec plusieurs équipes expérimentales.

Abstract

This thesis treats of nonlinear behaviors in two different types of bidimensional systems : semiconductor heterostructures as well as a monolayer material, graphene. It consists into two main parts : the study Wannier-Stark quantification in electrically biased quantum well superlattices, and the modelling of new effects for electromagnetic wave generation in the Terahertz range.

In quantum well superlattices under an external voltage, the electric field induces bidimensional confinement of the charge carriers, this effect is known as Wannier-Stark quantification. We examine two interesting consequences of this confinement : the strong photocurrent nonlinearities induced when the superlattice is placed between thick tunnel barriers, and the possibility to control light-matter coupling as well as Terahertz gain in superlattices coupled to a semiconductor microcavity.

In a second part of this work, we study quantitatively two new nonlinear effects for Terahertz generation. The first one is Terahertz emission exaltation in a polaritonic system reaching the polariton lasing regime. We model precisely this effect and suggest a new scheme using a double microcavity and providing very significant reduction of the diffusion losses. The second effect is photon drag in graphene under pulsed excitation. We build a microscopic and predictive model for this phenomenon which provides a comprehensive insight on the relevant parameters for the optimisation of the Terahertz generation.

This theoretical work was done in tight collaboration with several experimental groups.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Super-réseaux de puits quantiques et non-linéarités de photocourant **5**
Introduction 6
1.1 Puits quantiques et super-réseaux de semiconducteurs 7
1.1.1 Puits quantiques 7
1.1.2 Super-réseaux de puits quantiques 9
1.1.3 Super-réseaux sous champ électrique 13
1.1.4 Champ magnétique et quantification de Landau 14
1.2 Absorption linéaire des super-réseaux 16
1.2.1 Transitions bande à bande 16
1.2.2 Transitions excitoniques 21
1.3 Accumulation de charge et photocourant non-linéaire 30
1.3.1 Spectre d'absorption à basse intensité et écrantage du champ interne 31
1.3.2 Excitation monochromatique et processus d'accumulation de charge 35
1.3.3 Déformation des pics excitoniques et bistabilité du photocourant . . 40
1.3.4 Inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark 44
Conclusion 46

2 Hétérostructures en régime de couplage fort : contrôle électrique dans les super-réseaux et amplification bosonique de l'émission THz **47**
Introduction 48
2.1 Super-réseau en couplage fort : description des états polaritoniques 49
2.1.1 Microcavité planaire et couplage fort 49
2.1.2 Super-réseau sous champ magnétique, polaritons bande à bande . . . 51
2.1.3 Polaritons excitoniques 59
2.1.4 Super-réseau en couplage fort et génération THz 62
2.2 Amplification bosonique de l'émission THz en régime de laser à polaritons . 65
2.2.1 Amplification bosonique de l'émission spontanée 65
2.2.2 Processus de pertes 72
2.2.3 Amplification bosonique en cavité multiple 75
Conclusion 82

3 Génération THz par transfert d'impulsion photonique dans le graphène **83**
Introduction 84
3.1 Structure électronique du graphène : modèle des liaisons fortes 86
3.1.1 Etats stationnaires du modèle 86
3.1.2 Calcul de l'absorption interbande du graphène 89
3.2 Effets optiques non-linéaires dans le graphène 92
3.2.1 Symétrie par inversion et non-linéarités du graphène 92
3.2.2 Transfert d'impulsion photonique : modèle phénoménologique 93
3.2.3 Symétries du graphène : analyse détaillée 95
3.3 Interprétation des résultats expérimentaux : modèle monocouche 98

3.3.1 Principe et montage expérimental 98
3.3.2 Signatures du transfert d'impulsion photonique 101
3.4 Modèle microscopique du transfert d'impulsion 104
3.4.1 Présentation du modèle 105
3.4.2 Symétrie électron-trou 106
3.4.3 Modélisation de la réponse électro-optique 109
3.4.4 Temps de relaxation et décalage en fréquence 111
3.4.5 Comparaison avec les mesures et discussion critique du modèle . . . 114
3.4.6 Optimisation de l'effet 115
Conclusion 118

Conclusion générale et perspectives 119

A Super-réseaux de puits quantiques : méthodes de calcul 121
A.1 Validité des approximations 121
A.2 Effet du champ magnétique 125
A.3 Super-réseau de taille finie et modification des dispersions 127

B Modèle des liaisons fortes pour le graphène : approximation aux deuxièmes voisins 131
B.1 Etats stationnaires 131
B.2 Eléments de matrice de courant 134

C Dynamique des porteurs dans le graphène : formalisme de la matrice densité 137

Introduction générale

Les systèmes bidimensionnels, dans lesquels les porteurs de charge sont fortement confinés suivant une direction, font l'objet d'une activité de recherche très intense depuis plusieurs décennies. Les plus répandus sont les hétérostructures semiconductrices planaires formées par l'assemblage de fines couches de matériaux semiconducteurs dont l'épaisseur et la composition sont ajustées en fonction des propriétés électroniques ou optiques recherchées. Les techniques de fabrication perfectionnées, comme l'épitaxie par jet moléculaire [1, 2] ou le dépôt chimique en phase vapeur [3], permettent un contrôle à la monocouche atomique près de la croissance de ces structures, qui sont utilisées dans un grand nombre de dispositifs, parmi lesquels les transistors à haute mobilité [4], les diodes électroluminescentes [5] ou encore les diodes laser [6, 7]. La recherche fondamentale sur ces systèmes est également très active, et a mis en évidence des effets étonnants. Par exemple, lorsqu'une hétérostructure mince est placée dans une microcavité planaire résonante, le confinement simultané des électrons et du champ électromagnétique donne lieu à un fort couplage qui produit des particules mixtes lumière-matière - les polaritons - qui possèdent des propriétés quantiques fascinantes [8, 9].

Plus récemment, l'isolement du graphène en 2004, et la mise en évidence de ses propriétés de transport exceptionnelles [10, 11] ont ouvert la voie à l'étude d'un nouveau type de systèmes bidimensionnels : les matériaux cristallins monocouches. Ce domaine est aujourd'hui florissant et ces nouveaux matériaux, utilisés seuls ou combinés, sont très prometteurs, tant sur le plan de la physique fondamentale que des applications [12]. Par exemple, l'association du graphène avec du nitrure de Bore monocouche (ou de quelques couches atomiques d'épaisseur) utilisé comme isolant est étudiée pour le développement de dispositifs exploitant la dynamique relativiste des électrons dans le graphène [13, 14].

Cette thèse porte sur la modélisation de comportements non-linéaires dans différents types de systèmes bidimensionnels et s'articule suivant deux axes principaux. Le premier est l'étude de la quantification de Wannier-Stark dans les super-réseaux biaisés et de ses conséquences, d'une part, sur le photo-transport non-linéaire, et d'autre part, sur le comportement des polaritons. Le deuxième axe est l'étude de deux effets nouveaux pour la génération de rayonnement dans la gamme de fréquence Terahertz (THz) : l'amplification bosonique de l'émission dans les puits quantiques asymétriques en couplage fort avec une microcavité et le transfert d'impulsion photonique dans le graphène sous excitation impulsionnelle.

La quantification de Wannier-Stark apparait lorsqu'un super-réseau de puits quantiques est soumis à un champ électrique statique suivant l'axe de croissance. Le champ induit un confinement des porteurs de charge suivant cette direction, tandis que le mouvement dans le plan des couches reste libre. Les états électroniques s'organisent alors en une échelle de niveaux discrets [15, 16], ce qui se traduit notamment dans l'absorption optique interbande des super-réseaux biaisés, qui présente une série de pics excitoniques régulièrement espacés. La particularité de ce type de structures est que le confinement bidimensionnel des porteurs est directement induit par le champ appliqué (à champ nul, les porteurs sont délocalisés). La nature même des états de Wannier-Stark, leur écart en énergie, ainsi que leur force d'oscillateur, sont contrôlés par la tension appliquée. Cette thèse étudie plus

particulièrement deux effets qui sont reliés à cette dépendance complexe :

(a) Tout d'abord, on modélisera les non-linéarités de photocourant extrêmement marquées qui apparaissent lorsqu'un super-réseau biaisé est placé entre deux barrières épaisses qui s'opposent à la collection des porteurs.

(b) Par la suite, on proposera de mettre à profit le transfert de force d'oscillateur entre les niveaux de Wannier-Stark en fonction du champ électrique afin de réaliser un dispositif nouveau fonctionnant en régime de couplage fort lumière-matière et dans lequel l'intensité du couplage serait contrôlable par le biais de la tension externe appliquée.

Le deuxième axe de cette thèse est l'étude d'effets nouveaux pour la génération THz. La gamme de fréquence située entre 0,3 et 30 THz est souvent désignée par le terme de "fossé THz" en raison de l'absence de sources compactes et puissantes de rayonnement cohérent. Les applications potentielles de ce type d'émetteurs sont pourtant nombreuses, notamment pour les télécommunications, l'imagerie ou encore la reconnaissance d'espèces chimiques par spectroscopie. Plusieurs méthodes sont utilisées pour tenter de combler ce "fossé" technologique. La première approche est la génération directe par des lasers THz, mais ces dispositifs sont difficilement utilisables en dehors du cadre de la recherche fondamentale, en raison de leur encombrement (laser à électron libre, par exemple), ou de leur température de fonctionnement. C'est le cas notamment des lasers à cascade quantique [17, 18], dans lesquels l'émission résulte de transitions inter-sousbandes dans des hétérostructures semiconductrices et dont l'utilisation dans le domaine THz est limitée, jusqu'à présent, aux températures cryogéniques. Une seconde approche pour la génération THz cohérente consiste à étendre les technologies électroniques haute-fréquences vers le domaine THz, par exemple, par multiplication de fréquence à partir d'une source GHz [19]. Une autre démarche encore, repose sur la génération de la différence de fréquences par rectification optique dans un cristal non-linéaire ou une antenne photoconductrice sous excitation optique [20]. Cette thèse explore deux effets non-linéaires encore peu étudiés, et prometteurs pour l'émission THz cohérente à partir d'une source optique ou proche infrarouge :

(c) L'amplification de l'émission THz dans un puits quantique asymétrique en couplage fort avec une microcavité planaire, lorsque le système atteint le régime de laser à polaritons.

(d) Le transfert d'impulsion photonique dans le graphène sous excitation impulsionnelle à incidence oblique, qui produit un rayonnement THz par différence de fréquences.

Le **chapitre 1** présente plusieurs méthodes de modélisation des états électroniques d'un super-réseau de puits quantiques, dans le but d'étudier leurs propriétés optiques. On développera notamment un procédé de calcul par diagonalisation numérique sur une base tronquée qui permet une description quantitative très précise de l'absorption résultant de la discrétisation de Wannier-Stark dans un super-réseau biaisé. Cette modélisation a été utilisée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe d'*Optoélectronique Terahertz* de l'*Institut d'Electronique Fondamentale* à Orsay et l'équipe de *Spectroscopie Terahertz* du *Laboratoire Pierre Aigrain* (LPA), et elle a permis de comprendre l'origine des comportements non-linéaires inattendus observés lors de mesures du photocourant d'un super-réseau GaAs/AlGaAs enterré entre deux barrières d'AlGaAs. Dans cette configuration, la collection des porteurs de charges photocréés est freinée par les barrières et ceux-ci s'accumulent aux bornes de l'échantillon, en écrantant ainsi le champ électrique appliqué. Du fait de la quantification de Wannier-Stark le photocourant du super-réseau est extrêmement sensible au champ auquel celui-ci est soumis, le processus d'accumulation et l'écrantage qu'il induit provoquent par conséquent des effets non-linéaires spectaculaires : lorsque l'intensité d'ex-

citation augmente, les pics de photocourant se décalent vers les hautes tensions appliquées et se déforment fortement. Sous irradiation monochromatique très intense, des zones de bistabilité apparaissent, et certains niveaux de Wannier-Stark sont si déformés que leur pente s'inverse. On présentera un modèle quantitatif du transport dans la structure étudiée, qui reproduit avec une très bonne précision l'ensemble des effets non-linéaires observés.

Le **chapitre 2** traite du couplage fort lumière-matière dans les hétérostructures placées en microcavité planaire. Il se divise en deux parties (points (b) et (c) de la description ci-dessus). La première explore une application intéressante de la quantification de Wannier-Stark : le contrôle électrique du couplage lumière-matière. Dans les hétérostructures usuelles, ce couplage est fixé par les paramètres de croissance et il est peu accordable. Dans les super-réseaux biaisés, au contraire, la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark varie largement avec le champ électrique appliqué et il est possible de moduler le couplage entre ces niveaux et le mode photonique confiné. De plus, on montrera que le régime de couplage fort permet de contourner l'impossibilité d'obtenir du gain THz dans les super-réseaux biaisés, et que ce gain peut également être contrôlé par le champ électrique.

La deuxième partie traite de façon quantitative la génération THz par un effet non-linéaire : l'amplification bosonique de l'émission spontanée dans un puits quantique asymétrique fortement couplé à une cavité planaire en régime de laser à polaritons. Dans cet effet, qui n'a pas été observé expérimentalement jusqu'à présent, l'émission THz est amplifiée par l'accumulation cohérente des polaritons dans l'état de plus basse énergie, lorsque le seuil du régime de laser à polaritons est atteint. On présentera les calculs effectuées dans le cadre d'une collaboration avec les équipes de *Spectroscopie Terahertz* et d'*Optique Cohérente et Non-linéaire* du LPA ainsi que d'*Optique quantique* du *Laboratoire Kastler Brossel* et d'*Elaboration et Physique des Structures Epitaxiées* du *Laboratoire de Photonique et de Nanostructures* dans le but de réaliser expérimentalement cette amplification. Notre étude montre le rôle déterminant des processus de diffusion non-radiative, qui entrent en compétition avec la génération THz et réduisent considérablement l'émission. On proposera un nouveau dispositif utilisant une microcavité double et permettant une nette amélioration de l'efficacité de l'effet recherché.

Le **chapitre 3** traite de la génération THz par un effet non-linéaire du second ordre dans le graphène : le transfert d'impulsion photonique. Le travail présenté est issu d'une collaboration avec l'équipe de *Spectroscopie Terahertz* du LPA, les mesures effectuées dans cette équipe mettent en évidence une émission THz par un effet du second ordre dans du graphène excité à incidence oblique par une impulsion infrarouge. L'existence de non-linéarités optiques du second ordre, généralement absentes dans les matériaux centrosymétriques, est inattendue dans le cas du graphène et nécessite un effort particulier de modélisation. Dans un premier temps, on développera une analyse qualitative des résultats expérimentaux obtenus au LPA et on montrera que le rayonnement THz observé est dû au transfert de l'impulsion des photons incidents vers les électrons du graphène. Ce transfert brise l'isotropie planaire du système et induit un courant transitoire qui est responsable de l'émission THz mesurée en champ lointain. Dans un second temps, on s'appuiera sur l'interprétation qualitative des mesures pour construire un modèle microscopique quantitatif et prédictif de l'effet non-linéaire. Un des aspects essentiels de cette étude est qu'elle montre que le courant de transfert d'impulsion s'annule dans le formalisme le plus largement utilisé pour décrire les états électroniques du graphène, celui des liaisons fortes aux premiers voisins. La modélisation du rayonnement observé nécessite donc un traitement plus précis de la

structure électronique du graphène, tenant compte de deux effets fins : la légère dissymétrie entre la bande de conduction et la bande de valence, et la faible différence entre la dynamique de relaxation des trous et celle des électrons. Le modèle microscopique finalement construit présente un bon accord avec les mesures, et permet de déterminer les paramètres optimaux pour l'émission THz. Pour ne pas alourdir le corps du chapitre, une part importante du développement théorique est exposée dans les annexes B et C.

1

Super-réseaux de puits quantiques et non-linéarités de photocourant

Dans ce chapitre, on étudiera les super-réseaux de puits quantiques de type I et leurs propriétés optiques. Les deux premières sections seront consacrées à la description des méthodes de calcul des états électroniques et de l'absorption linéaire des super-réseaux sous champ électrique statique. On décrira notamment une méthode de diagonalisation numérique sur une base tronquée permettant de modéliser avec précision l'absorption excitonique. Dans la troisième section, on présentera les résultats d'une collaboration avec Juliette Mangeney et Fanqi Meng, alors à l'*Institut d'électronique fondamentale* à Orsay, portant sur l'étude du photocourant d'un super-réseau enterré entre deux barrières épaisses (couches tampon). De fortes non-linéarités seront mises en évidence : l'existence d'un champ interne d'écrantage dû à l'accumulation des porteurs de charge aux bornes du super-réseau ; d'importants déplacements des pics d'absorption avec les variations de l'intensité d'excitation ; l'apparition d'une bistabilité dans les caractéristiques photocourant-tension et l'inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark. On développera un modèle phénoménologique pour décrire l'accumulation des porteurs de charge et le courant tunnel à travers les couches tampon. Grâce à ce modèle et au calcul de l'absorption par diagonalisation numérique, on pourra simuler avec une très bonne précision le photocourant mesuré et expliquer l'ensemble des comportements non-linéaires observés.

Sommaire

Introduction **6**
1.1 Puits quantiques et super-réseaux de semiconducteurs **7**
1.1.1 Puits quantiques 7
1.1.2 Super-réseaux de puits quantiques 9
1.1.3 Super-réseaux sous champ électrique 13
1.1.4 Champ magnétique et quantification de Landau 14
1.2 Absorption linéaire des super-réseaux **16**
1.2.1 Transitions bande à bande 16
1.2.2 Transitions excitoniques 21
1.3 Accumulation de charge et photocourant non-linéaire **30**
1.3.1 Spectre d'absorption à basse intensité et écrantage du champ interne 31
1.3.2 Excitation monochromatique et processus d'accumulation de charge 35
1.3.3 Déformation des pics excitoniques et bistabilité du photocourant 40
1.3.4 Inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark 44
Conclusion **46**

Introduction

Depuis la première proposition d'Esaki et Tsu en 1970 [21], de nombreuses études, expérimentales et théoriques ont été menées sur les super-réseaux de puits quantiques. Il s'agit d'hétérostructures semiconductrices périodiques dont la période la composition peuvent être contrôlées avec une grande précision et ajustées suivant les propriétés recherchées. La cellule élémentaire d'un super-réseau a une taille de quelques nanomètres, un à deux ordres de grandeur supérieure aux paramètres de maille des matériaux cristallins usuels. Cette propriété en fait un terrain d'expérimentation idéal pour explorer certains phénomènes quantiques inobservables dans les cristaux.

Deux effets de transport électronique, suggérés dans l'article original d'Esaki et Tsu ont été particulièrement étudiés. Le premier est l'existence d'une région de conductivité différentielle négative [22], souvent associée à des processus complexes d'accumulation de charge qui aboutissent à la formation de domaines de champ électrique [23, 24]. Le deuxième effet remarquable est le phénomène d'oscillations de Bloch, étudié notamment pour son application possible à la génération THz : les porteurs de charge d'un super-réseau biaisé oscillent périodiquement à une fréquence déterminée par la période du super-réseau et par le champ appliqué [25, 26].

Dans ce chapitre, on étudiera les propriétés optiques linéaires et non-linéaires des super-réseaux sous champ électrique statique. Ces propriétés découlent d'un autre effet original résultant de la périodicité de la structure : la discrétisation de Wannier-Stark. L'étude des états quantiques des électrons dans un super-réseau biaisé montre que chaque minibande d'énergie se scinde en une série de niveaux discrets régulièrement espacés, appelée échelle de Wannier-Stark. Du fait de cette discrétisation, le spectre d'absorption optique présente une suite de pics excitoniques dont la position et la hauteur varient avec le champ appliqué [15, 16]. Ces variations peuvent induire des effets non-linéaires marqués sous certaines conditions d'excitation [27, 28].

Dans la section 1.1, on introduira la méthode de la fonction enveloppe qui sera utilisée dans la suite de cette thèse pour le calcul des états électroniques des hétérostructures, et on l'appliquera aux super-réseaux de puits quantiques. La section 1.2 sera consacrée au calcul de l'absorption optique des super-réseaux par une méthode analytique approximée puis par une méthode numérique de diagonalisation sur une base tronquée qui permet de prendre en compte l'interaction électron-trou. Enfin, dans la section 1.3, on confrontera l'absorption simulée aux mesures de photocourant effectuées par Juliette Mangeney et Fanqi Meng à l'*Institut d'électronique fondamentale* à Orsay sur un super-réseau GaAs/AlGaAs enterré entre deux barrières d'AlGaAs. On montrera ainsi clairement l'importance des processus d'accumulation de charge dépendants de l'intensité d'excitation qui induisent des effets non-linéaires très prononcés : l'écrantage du champ interne, la déformation et le déplacement des pics d'absorption, la bistabilité des caractéristiques photocourant-tension et l'inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark. Tous ces phénomènes seront modélisés avec une très bonne précision dans le cadre d'un modèle phénoménologique de l'accumulation des porteurs de charge aux bords de l'échantillon.

1.1 Puits quantiques et super-réseaux de semiconducteurs

Le formalisme le plus largement utilisé pour modéliser les hétérostructures planaires est celui de la fonction enveloppe, dans lequel les variations des fonctions d'onde à l'échelle atomique sont moyennées et les états sont décrits par une fonction enveloppe lentement variable dont la dynamique est régie par des paramètres effectifs (masse effective, décalage de bande, etc). Dans cette section, on utilisera le modèle de la fonction enveloppe à une bande de Ben Daniel-Duke [29], pour décrire les propriétés électroniques des super-réseaux de puits quantiques. Il a été montré que ce modèle simple décrit de façon satisfaisante les états de basse énergie des électrons et des trous lourds dans les hétérostructures GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ qui seront étudiées dans la suite de cette thèse [30].

1.1.1 Puits quantiques

Un puits quantique est formé par une fine couche semiconductrice **A** (matériau puits) placée entre deux couches d'un semiconducteur **B** (matériau barrière). Dans le formalisme de la fonction enveloppe, le hamiltonien d'une telle structure s'écrit [30] :

$$H = E_b + V(z) - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\mu(z)}\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\hbar^2}{2m_\perp}\nabla_\perp^2,$$

où l'énergie de bande E_b est nulle pour la bande de valence, et vaut $E_b = E_g$, la largeur de la bande interdite du matériau massif **B**, pour la bande de conduction ; et $m_\perp$ est la masse effective dans le plan des couches (dont on néglige la dépendance en z) et $\mu(z)$ la masse effective dans la direction de croissance z :

$$\mu(z) = \begin{cases} m_A \text{ dans le matériau } \mathbf{A} \\ m_B \text{ dans le matériau } \mathbf{B}. \end{cases}$$

$V(z)$ est le potentiel du puits quantique, représenté en figure 1.1 :

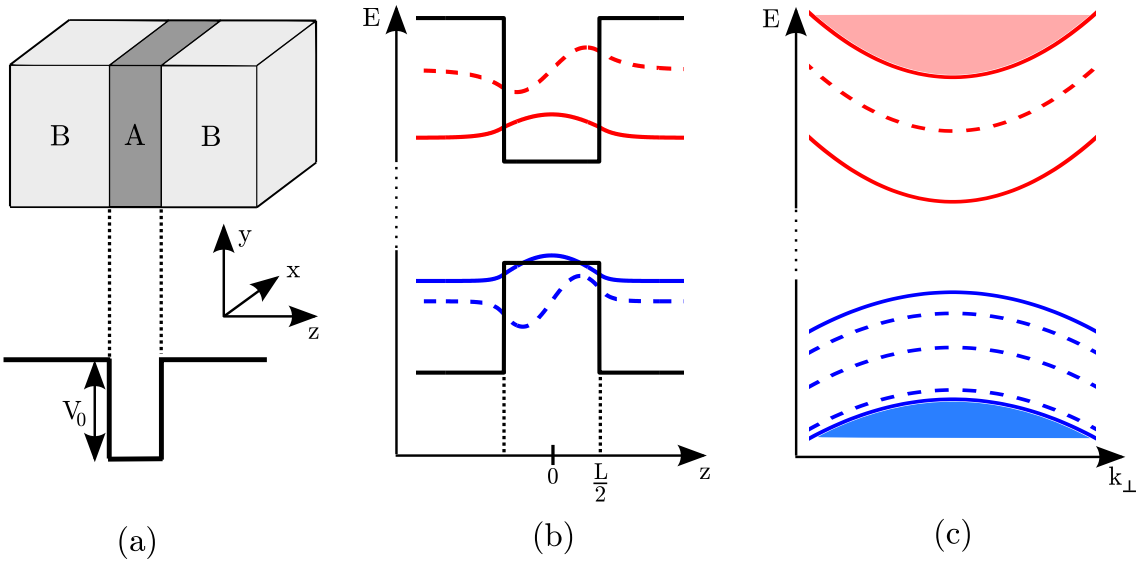


FIGURE 1.1 – (a) Représentation schématique d'un puits quantique et du potentiel résultant. (b) Structure de bande d'un puits quantique GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ et tracé des fonctions d'onde des deux premiers états confinés pour les électrons et les trous lourds. (c) Allure des relations de dispersion du puits quantique (b), en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}_\perp$ dans le plan des couches.

$$V(z) = \begin{cases} V_0 \text{ dans le matériau } \mathbf{A} \\ 0 \text{ dans le matériau } \mathbf{B}. \end{cases}$$

La figure 1.1.a représente un puits quantique, avec le potentiel $V(z)$ résultant. Le potentiel de l'hétérostructure étant indépendant de x et y, on peut rechercher les états propres électroniques sous forme séparable :

$$\psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{ik_x x + ik_y y}\ \phi(z).$$

La fonction d'onde ϕ est alors solution de l'équation aux valeurs propres :

$$H_z\phi(z) = \left[V(z) - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\mu(z)}\frac{\partial}{\partial z}\right]\phi(z) = E_z\phi(z), \text{ avec } E_z = E - E_b - \hbar^2\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_\perp}.$$

Dans la suite de cette thèse, on étudiera plus spécifiquement le cas des puits de GaAs avec des barrières d'$Al_xGa_{1-x}As$, pour lesquels l'approximation de la fonction enveloppe est particulièrement adaptée car les mailles élémentaires des deux matériaux ont des symétries et des dimensions très similaires. Pour ce type de puits, $V_0^c < 0$ et $V_0^v > 0$, par conséquent la bande de conduction et la bande de valence comportent toutes deux des états localisés au voisinage du matériau puits. Il s'agit des états d'énergie négative, $E_z < 0$, pour la bande de conduction et des états d'énergie positive, $E_z > 0$, pour la bande de valence car la masse effective de valence est négative. La figure 1.1.b représente la structure de bande d'un puits quantique GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$, ainsi que l'allure des fonctions d'onde des états localisés. Pour calculer ces fonctions d'onde, on pose $k_A = \frac{\sqrt{2m|E_z - V_0|}}{\hbar}$ et $k_B = \frac{\sqrt{2m|E_z|}}{\hbar}$. Le potentiel $V(z)$ étant pair, les fonctions propres sont paires ou impaires :

$$\phi(z) = \begin{cases} \alpha\cos(k_A z) \text{ si } |z| < \frac{L}{2} \\ \beta e^{-k_B|z|} \text{ si } |z| > \frac{L}{2}, \end{cases}$$

pour les états pairs, et

$$\phi(z) = \begin{cases} \alpha \sin(k_A z) \text{ si } \ |z| < \frac{L}{2} \\ \beta e^{-k_B z} \text{ si } \ z > \frac{L}{2} \\ -\beta e^{k_B z} \text{ si } \ z < -\frac{L}{2}, \end{cases}$$

pour les états impairs. De plus, ϕ et $\frac{1}{\mu(z)}\frac{d\phi}{dz}$ sont continues aux interfaces entre **A** et **B**. Cette condition n'est vérifiée que pour un ensemble discret de valeurs de l'énergie E_z. On note E_n ces valeurs et $|\mathbf{k}_\perp, n\rangle$ les états propres correspondants, avec $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y)$ le vecteur d'onde dans le plan des couches. La figure 1.1.c montre la relation de dispersion du puits quantique. A chaque niveau localisé n correspond une dispersion parabolique,

$$E = E_b + E_n + \hbar^2 \frac{\mathbf{k}_\perp^2}{2m_\perp}.$$

Les états tels que $E_z > 0$ pour la bande de conduction et $E_z < 0$ pour la bande de valence sont délocalisés suivant z et forment un continuum d'énergie, également représenté en figure 1.1.c.

1.1.2 Super-réseaux de puits quantiques

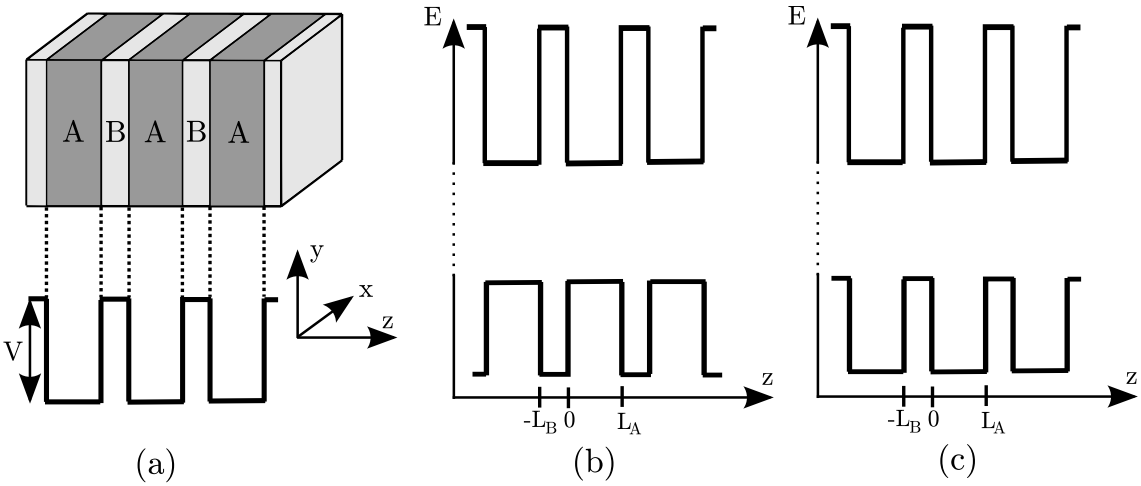


FIGURE 1.2 – (a) Représentation schématique d'un super-réseau de puits quantiques.
(b) Structure de bande d'un super-réseau de type I.
(c) Structure de bande d'un super-réseau de type II.

Un super-réseau est un assemblage périodique de puits quantiques accolés (cf. figure 1.2.a). Suivant les matériaux utilisés, le super-réseau est de type I (structure de bande en figure 1.2.b) si $V_0^c > 0$ et $V_0^v < 0$, auquel cas les électrons et les trous sont confinés dans le semiconducteur **A**, ou de type II (structure de bande en figure 1.2.c), les électrons étant alors confinés dans un matériau et les trous dans l'autre. Dans cette étude, on s'intéressera aux super-réseaux de type I, et plus particulièrement aux super-réseaux $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$.

Comme pour le puits quantique, les fonctions propres sont séparables et on écrit :

$$H_z\phi(z) = \left[V(z) - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\mu(z)}\frac{\partial}{\partial z}\right]\phi(z) = E_z\phi(z),$$

où cette fois, le potentiel $V(z)$ est périodique de période $d = L_A + L_B$. En choisissant des conditions aux limites périodiques $\phi(z + Nd) = \phi(z)$, avec N le nombre total de périodes, on peut appliquer le théorème de Bloch et rechercher les états propres sous la forme $\phi^B_{K_z}(z) = e^{iK_z z} u_{K_z}(z)$, avec u_{K_z} d-périodique. Les fonctions de Bloch peuvent être déterminées par un calcul direct, ou par un calcul approché utilisant l'approximation des liaisons fortes.

Calcul direct

Par le calcul direct, il est suffisant de déterminer $\phi^B_{K_z}(z)$ sur l'intervalle $[0, d]$. Comme pour le puits quantique, on décompose :

$$\phi^B_{K_z}(z) = \begin{cases} \alpha_c \ \cos(k_A z) + \alpha_s \ \sin(k_A z) \text{ si } \ z < L_A \\ \beta_+ \ e^{-k_B(z-L_A)} + \beta_- \ e^{k_B(z-L_A)} \text{ si } \ z > L_A. \end{cases}$$

La continuité à l'interface impose :

$$\phi(L_A^-) = \phi(L_A^+), \text{ et } m_B \left.\frac{d\phi}{dz}\right)_{L_A^-} = m_A \left.\frac{d\phi}{dz}\right)_{L_A^+}.$$

De plus, par périodicité de u_{K_z},

$$\phi(d^-) = \phi(0^+) e^{iK_z d}, \text{ et } m_A \left.\frac{d\phi}{dz}\right)_{d^-} = m_B \left.\frac{d\phi}{dz}\right)_{0^+} e^{iK_z d}.$$

Ces 4 égalités fournissent 4 équations pour les variables α_c, α_s, β_+, β_-. Celles-ci n'ont des solutions non-nulles que pour certaines valeurs discrètes de l'énergie, $E_z = E_n(K_z)$. L'ensemble des états K_z pour un niveau n donné est appelé minibande, car pour N grand, il s'agit d'un quasi-continuum d'états.

Approximation des liaisons fortes

Dans le cas où la barrière est opaque (largeur L_B grande, ou fraction x d'Aluminium importante), il existe une autre méthode de calcul des états des minibandes, utilisant l'approximation des liaisons fortes. Pour ce calcul, on décompose :

$$\begin{aligned} H_z &= -\frac{\hbar^2}{2m_B}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \sum_p H_{loc}(z - pd), \text{ avec} \\ H_{loc}(z) &= \begin{cases} V_0 - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\mu(z)} - \frac{1}{m_B}\right)\frac{\partial}{\partial z} \text{ si } \ 0 \leqslant z \leqslant L_A \\ 0 \text{ sinon.} \end{cases} \end{aligned}$$

Grâce au théorème de Bloch, on développe :

$$\phi^{B,n}_{K_z}(z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{ipdK_z} \phi^{loc}_n(z - pd),$$

où ϕ^{loc}_n est la fonction d'onde du n-ième état localisé d'un puits isolé de largeur L_A. A chaque état localisé n du puits isolé correspond une minibande d'énergie du super-réseau. Dans la suite, on omettra l'indice n pour simplifier l'écriture. La fonction ϕ^{loc} vérifie :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_B}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + H_{loc}(z)\right] \phi^{loc}(z) = E_0 \phi^{loc}(z),$$

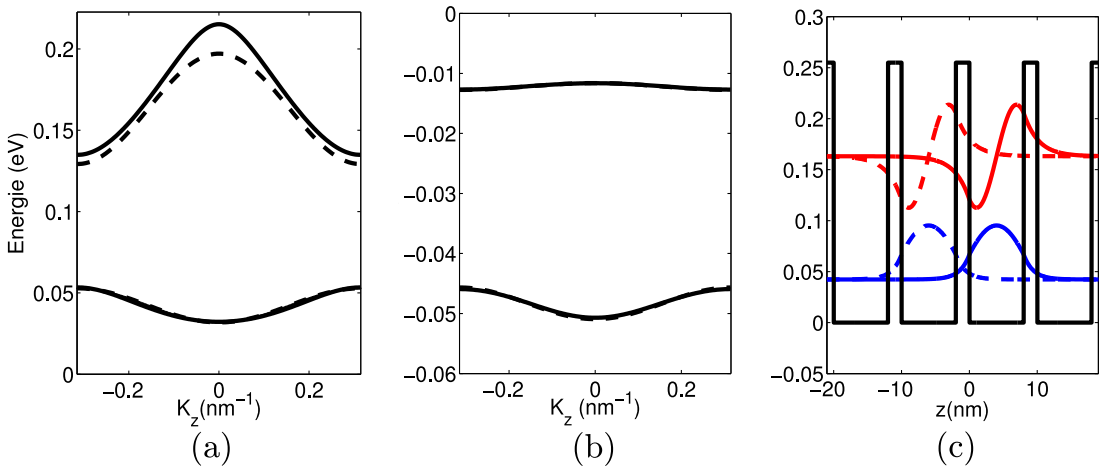


FIGURE 1.3 – Relations de dispersion des états électroniques d'un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 2$ nm. Les dispersions sont calculées avec la méthode exacte (trait plein) ou en utilisant l'approximation des liaisons fortes (tirets). La figure (a) représente l'énergie des états de la bande de conduction mesurée par rapport au bas de la bande de conduction du GaAs massif. La figure (b) représente l'énergie des états de la bande de valence (trous lourds) mesurée par rapport au haut de la bande de valence du GaAs massif. (c) Profil de la bande de conduction du super-réseau (trait plein noir), et fonctions d'ondes localisées dans des puits voisins pour le premier et le deuxième niveau confiné.

L'équation aux valeurs propres $H_z\phi_{K_z} = E_z\phi_{K_z}$ se réécrit donc :

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_p e^{ipdK_z}\left(E_0\phi^{loc}(z-pd) + \sum_{p'\neq p} H_{loc}(z-p'd)\phi^{loc}(z-pd)\right) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_p e^{ipdK_z}E_z\phi^{loc}(z-pd) \tag{1.1}$$

On projette ensuite l'équation (1.1) sur $\phi_{loc}(z)$, en faisant l'approximation des liaisons fortes aux plus proches voisins :

$$\begin{aligned}\langle\phi^{loc}(z-p_0d)|\phi^{loc}(z-pd)\rangle &= \delta_p^{p_0}\\ \langle\phi^{loc}(z-p_0d)|H_{loc}(z-p'd)|\phi^{loc}(z-pd)\rangle &= \delta_{p'}^{p_0}\ (\delta_p^{+1}+\delta_p^{-1})\ \frac{\Delta}{4},\end{aligned}$$

où dans la deuxième ligne on suppose $p \neq p'$. On en déduit la relation de dispersion de la minibande :

$$E_z = E_0 + \frac{\Delta}{2}\cos(K_z d). \tag{1.2}$$

La minibande d'énergie a donc une largeur $|\Delta|$ et si $\Delta < 0$, l'énergie est minimale en $K_z = 0$ et maximale pour $K_z = \pm\frac{\pi}{d}$. La figure 1.3 montre une comparaison entre les dispersions calculées par ces deux méthodes pour un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$. La formule (1.2) est une très bonne approximation pour la bande de valence (trous lourds) ainsi que pour la première minibande de conduction. L'accord est nettement moins bon pour la deuxième minibande de conduction pour laquelle les états localisés se recouvrent largement (cf. figure 1.3.c), ce qui affaiblit l'approximation des liaisons fortes. On peut

voir également sur cette figure que $\Delta < 0$ pour la première minibande et $\Delta > 0$ pour la deuxième, ce qui explique que les deux dispersions soient inversées.

Fonctions de Wannier

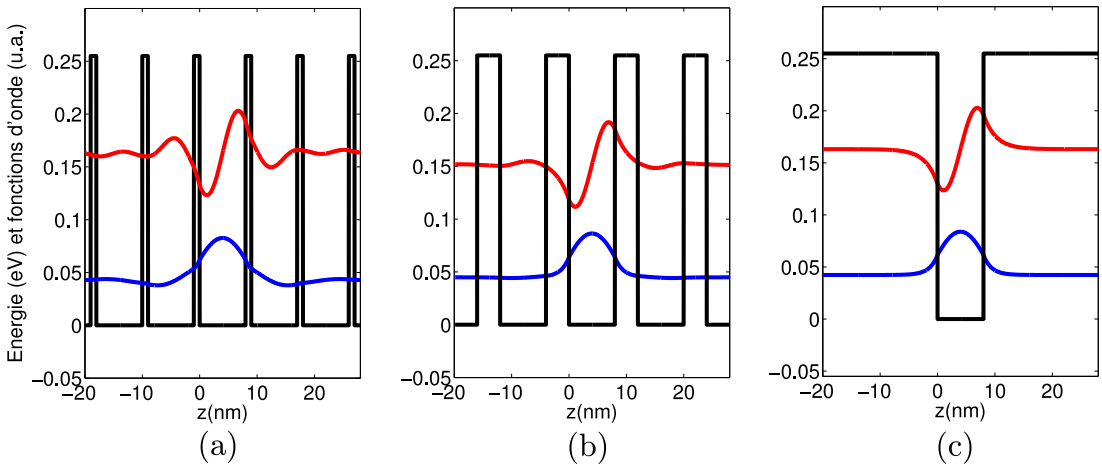


FIGURE 1.4 – Fonctions de Wannier des deux premières minibandes d'un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 1$ nm (a) ou L_B =4 nm (b). Fonctions d'onde localisées pour un puits isolé de même largeur (c).

Une fois les fonctions de Bloch $\phi_{K_z}^{B,n}$ connues (n est l'indice de la minibande), on définit les fonctions de Wannier $\phi_p^{W,n}$, comme :

$$\phi_p^{W,n}(z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{K_z} e^{iK_z pd} \phi_{K_z}^{B,n}(z). \tag{1.3}$$

Les fonctions de Wannier sont toutes identiques à une translation près :

$$\phi_p^{W,n}(z) = \phi_0^{W,n}(z - pd).$$

De plus, elles forment une base orthonormée de la minibande d'indice n, c'est pourquoi elles seront utilisées dans la section 1.2.2 pour définir la base de diagonalisation pour le calcul de l'absorption optique des super-réseaux. Les fonctions de Bloch $\phi_{K_z}^{B,n}$ sont définies à une phase près. Dans la définition (1.3) la phase est choisie de telle sorte que $\phi_{K_z}^{B,n}(0)$ soit réel positif pour les minibandes d'indice pair et imaginaire pur pour les minibandes d'indice impair [31]. Dans ce cas, les fonctions de Wannier sont réelles et localisées exponentiellement autour du puits d'indice p. Elles sont localement paires pour les minibandes d'indice pair et impaires pour celles d'indice impair. Si les fonctions de Bloch sont calculées dans l'approximation des liaisons fortes, les fonctions de Wannier sont identiques aux fonctions des puits isolés :

$$\phi_p^{W,n}(z) = \phi_n^{loc}(z - pd).$$

La figure 1.4 représente les fonctions de Wannier des deux premières minibandes de conduction d'un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec des puits de 8 nm et deux valeurs différentes de largeur de barrière. Comme attendu, lorsque la barrière est large, l'approximation des liaisons fortes devient très précise, et les fonctions de Wannier se rapprochent des fonctions du puits isolé, représentées en figure 1.4.c.

1.1.3 Super-réseaux sous champ électrique

Lorsqu'un champ électrique F est appliqué à un super-réseau, le spectre d'énergie change radicalement. Au lieu du quasi-continuum des états de Bloch, chaque minibande se scinde en une série discrète d'états localisés, appelée échelle de Wannier-Stark. Afin de mettre en évidence ce phénomène bien connu, on utilisera le modèle des liaisons fortes introduit dans la section précédente. En présence de champ électrique, le hamiltonien s'écrit [32] :

$$H_z = -\frac{\hbar^2}{2m_B}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \sum_p H_{loc}(z - pd) + eFz$$

On développe les états propres (indexés par ν) sur la base des états localisés :

$$\phi_\nu^{WS}(z) = \sum_p a_{p\nu}\phi^{loc}(z - pd),$$

Puis on projette l'équation aux valeurs propres $H_z\phi_\nu^{WS} = E_{z,\nu}\phi_\nu^{WS}$ sur l'état $\phi^{loc}(z-pd)$:

$$\sum_p a_{p\nu}\left([E_0 + eFz]\,\phi^{loc}(z - pd) + \sum_{p'\neq p} H_{loc}(z - p'd)\phi^{loc}(z - pd)\right) \quad = \quad \sum_p a_{p\nu}E_{z,\nu}\phi^{loc}(z - pd). \tag{1.4}$$

Avec l'approximation $\langle\phi^{loc}(z - pd)|z|\phi^{loc}(z - p'd)\rangle = pd\delta_p^{p'}$, on en déduit :

$$a_{p\nu}\left[E_0 + eFpd\right] - \frac{\Delta}{4}\left[a_{(p+1)\nu} + a_{(p-1)\nu}\right] \quad = \quad a_{p\nu}E_{z,\nu}. \tag{1.5}$$

Cette égalité est une relation de récurrence caractéristique des fonctions de Bessel. Elle est satisfaite en posant :

$$E_{z,\nu} = E_0 + eF\nu d \text{ et} \tag{1.6}$$

$$a_{p\nu} = J_{p-\nu}(Z), \text{ avec } Z = \frac{-\Delta}{2eFd}, \tag{1.7}$$

où J_p désigne les fonctions de Bessel de première espèce [1].

Les fonctions d'onde ϕ_ν^{WS} ainsi obtenues, appelées fonctions de Wannier-Stark, sont délocalisées sur un petit nombre de périodes, au voisinage de $z = \nu d$. Tous les niveaux de l'échelle de Wannier-Stark sont identiques, à une translation près : $\phi_\nu^{WS}(z) = \phi_0^{WS}(z-\nu d)$. De plus, les états sont d'autant plus localisés que le champ électrique est fort, comme le montre la figure 1.5. Pour $2eFd \gg \Delta$, les états de Wannier-Stark deviennent identiques aux états localisés : $\phi_\nu^{WS}(z) = \phi^{loc}(z - \nu d)$. Cependant dans la limite des champs forts, l'approximation des liaisons fortes telle qu'elle a été introduite cesse d'être valide, d'une part, parce que les éléments de matrice de z entre des états localisés voisins ne sont plus négligeables, et d'autre part parce que le potentiel eFz couple de façon significative les états de la première minibande aux états des minibandes supérieures. Ce couplage entre minibandes est notamment responsable de l'effet Stark intra-puits [33] et de l'effet Zener [34, 35] qui sont discutés en annexe A.

1. On notera que ces expressions reposent implicitement sur l'approximation d'un super-réseau formé d'un grand nombre de puits (super-réseau quasi-infini).

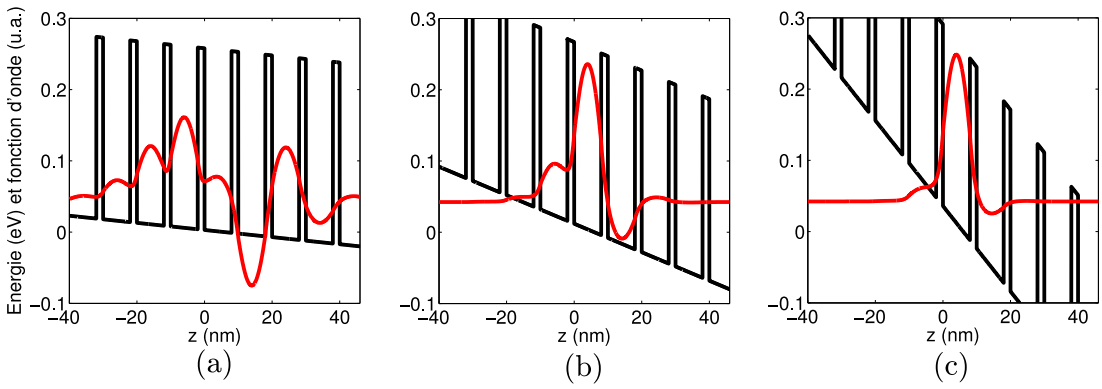


FIGURE 1.5 – Fonctions de Wannier-Stark obtenues par l'approximation des liaisons fortes pour la première minibande de conduction du super-réseau de la figure 1.3, et pour les champs électriques $F = -5$ kV/cm (a), $F = -20$ kV/cm (b), $F = -60$ kV/cm (c).

1.1.4 Champ magnétique et quantification de Landau

Dans le chapitre 2, on étudiera la possibilité d'appliquer un champ magnétique fort suivant la direction de croissance d'une hétérostructure planaire, dans le but de renforcer le couplage lumière-matière. Un tel champ induit une discrétisation du continuum d'énergie associé au mouvement dans le plan des couches, suivant le principe de la quantification de Landau [36]. On négligera les effets de spin, car la levée de dégénérescence de Zeeman induite par le champ magnétique est généralement trop faible pour être observée dans les structures étudiées dans cette thèse.

On modélise le champ magnétique statique $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ dans la jauge de Landau, par le vecteur potentiel $\mathbf{A}(x) = Bx\ \mathbf{e}_y$. Le hamiltonien à une bande s'écrit alors :

$$\begin{aligned} H &= E_b + V(z) - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\mu(z)}\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{2m_\perp}\left(-i\hbar\nabla_\perp - e\mathbf{A}\right)^2 \\ &= E_b + V(z) - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\mu(z)}\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\hbar^2}{2m_\perp}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2m_\perp}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y} - eBx\right)^2 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Le hamiltonien reste donc séparable entre le mouvement suivant z qui n'est pas affecté par le champ magnétique, et le mouvement dans le plan des couches. Suivant le type de structure étudié, on peut déterminer les fonctions propres $\phi_\alpha(z)$ du hamiltonien en z par l'une des méthodes exposées dans les paragraphes précédents. De plus, l'opérateur $\hat{p}_y = i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$ commute avec H et on peut donc rechercher les états propres sous la forme :

$$\Psi_{\alpha,k_y,n}(x,y,z) = \phi_\alpha(z)\ \frac{e^{ik_y y}}{\sqrt{L_y}}\ \psi_{k_y,n}(x). \tag{1.9}$$

La fonction $\psi_{k_y,n}(x)$ est solution de l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\perp}\frac{\partial}{\partial x}\psi_{k_y,n} + \frac{1}{2m_\perp}\left(\hbar k_y - eBx\right)^2\psi_{k_y,n} = E_n\psi_{k_y,n}. \tag{1.10}$$

On reconnait dans ce problème aux valeurs propres l'expression caractéristique d'un oscillateur harmonique quantique par rapport à la variable $x - x_0$, avec $x_0 = \frac{\hbar k_y}{eB}$. Les solutions

sont les fonctions de Hermite χ_n :

$$\psi_{k_y,n}(x) = \chi_n\left(x - \frac{\hbar k_y}{eB}\right), \quad \text{d'énergie} \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c \text{ avec } \omega_c = \frac{eB}{m_\perp}.$$

L'énergie est donc indépendante de k_y et on obtient une échelle discrète de niveaux fortement dégénérés et séparés par l'énergie cyclotron $\hbar\omega_c$. Pour évaluer la dégénérescence de chaque niveau, on suppose des conditions aux limites périodiques suivant y, k_y est alors un multiple de $\frac{2\pi}{L_y}$, et d'après la condition $0 \leqslant x_0 \leqslant L_x$, on déduit le nombre d'états de chaque niveau de Landau macroscopiquement dégénéré :

$$N_c = \frac{L_x L_y eB}{2\pi\hbar}.$$

Ce résultat est résumé schématiquement en figure 1.6, qui représente la relation de dispersion en k_y, pour un état $\phi_\alpha(z)$ donné et pour différentes valeurs du champ magnétique. A champ magnétique nul, la dispersion est parabolique, et les états forment un continuum. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le continuum se discrétise en une série de niveaux de Landau équidistants. La dégénérescence de ces niveaux ainsi que leur écartement augmente proportionnellement à B.

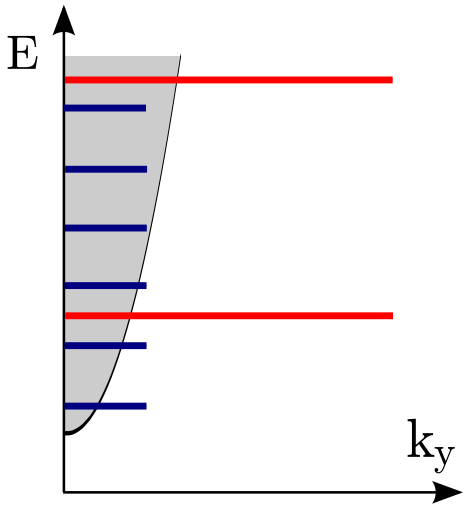


FIGURE 1.6 – Dispersion schématique en k_y, associée à un état $\phi_\alpha(z)$ donné, à champ magnétique nul (grisé), à champ B modéré (bleu) et à fort champ B (rouge).

1.2 Absorption linéaire des super-réseaux

Cette section traite des propriétés optiques linéaires des super-réseaux de puits quantiques. On calculera l'absorption interbande d'un puits quantique unique puis d'un super-réseau, dans le formalisme de la fonction enveloppe à deux bandes. Dans un premier temps, on négligera l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou photocréés, puis on présentera une méthode de diagonalisation numérique sur une base tronquée qui permet d'obtenir le spectre d'absorption complet, en tenant compte des effets excitoniques.

1.2.1 Transitions bande à bande

Couplage dipolaire

On modélise la réponse d'une hétérostructure à une excitation optique caractérisée par une onde plane monochromatique :

$$\boldsymbol{\epsilon}(t) = \mathbf{E}_o\ e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}-i\omega t} + \mathbf{E}_o^* e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}+i\omega t}.$$

Le champ électrique induit un couplage dipolaire V_{dip} entre les états de conduction et les états de valence de l'hétérostructure, et provoque des transitions interbandes. Dans un premier temps, on évaluera la probabilité de transition par absorption d'un photon dans l'approximation bande à bande, c'est-à-dire en négligeant l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou photocréés. Puis dans le paragraphe 1.2.2, on présentera une méthode numérique permettant de tenir compte de ce couplage.

Dans le formalisme de la fonction enveloppe, on décrit l'interaction dipolaire entre un état de valence $|i\rangle$ et un état de conduction $|f\rangle$ par la formule [30] :

$$\langle f|V_{dip}|i\rangle = \frac{e}{m_0\omega}\left(\mathbf{E}_o.\mathbf{p}_{cv}\right)\langle\psi_f|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\psi_i\rangle e^{-i\omega t} + c.c., \tag{1.11}$$

où m_0 est la masse de l'électron dans le vide, ψ_i, ψ_f sont les fonctions enveloppe des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$, et $\mathbf{p}_{cv}$ est l'élément de matrice de $\hat{\mathbf{p}}$ entre les fonctions atomiques de conduction et de valence. Il s'agit d'une constante caractéristique du matériau. De plus, la longueur d'onde du champ électromagnétique est très grande devant la largeur des puits quantiques, on peut donc négliger les variations spatiales du champ.

La probabilité d'absorption par unité de temps s'obtient alors par la règle d'or de Fermi, en traitant V_{dip} en perturbation :

$$P_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{e^2}{m_0^2\omega^2}\left|\mathbf{E}_o.\mathbf{p}_{cv}\right|^2 \sum_{|i\rangle,|f\rangle} \left|\langle\psi_f|\psi_i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \tag{1.12}$$

Puits quantique

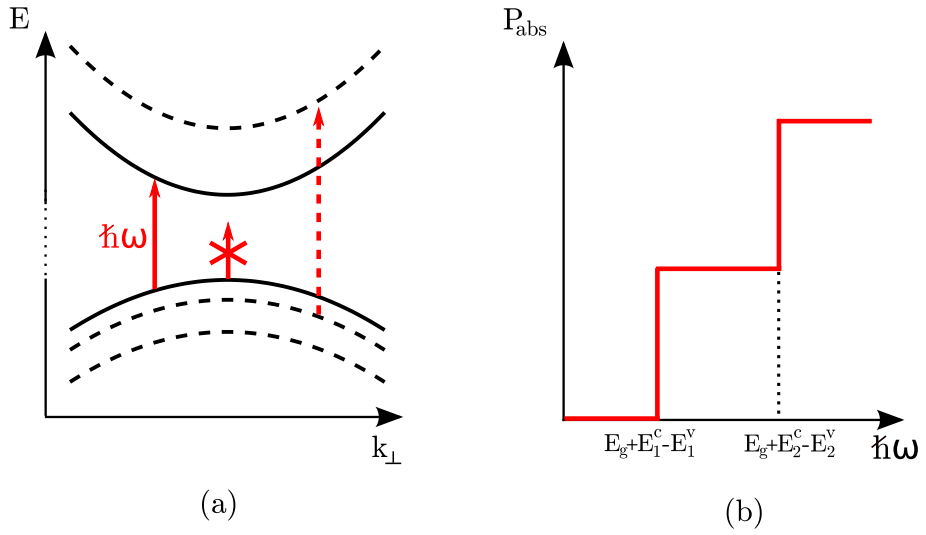


FIGURE 1.7 – (a) Représentation schématique de la dispersion d'un puits quantique avec les transitions interbandes provoquées par le couplage dipolaire. (b) Allure de la probabilité d'absorption interbande du puits quantique en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents. L'absorption varie par saut chaque fois que l'énergie passe un seuil $E_g + E_n^c - E_n^v$.

Une représentation schématique de de la dispersion des états localisés d'un puits quantique est représentée en figure 1.7.a.

Il est évident d'après la figure que pour $\hbar\omega < E_g + E_1^c - E_1^v$, la conservation de l'énergie ne peut être satisfaite et que l'absorption est nulle. Pour $\hbar\omega > E_g + E_1^c + E_1^v$, on obtient :

$$\begin{aligned} P_{abs} &\propto \sum_{|i\rangle,|f\rangle} |\langle\psi_f|\psi_i\rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &= \sum_{\mathbf{k}_\perp, n_c, n_v} |\langle\phi_{n_c}^c|\phi_{n_v}^v\rangle|^2 \, \delta\left[E_g + E_{n_c}^c(\mathbf{k}_\perp) - E_{n_v}^v(\mathbf{k}_\perp) - \hbar\omega\right]. \end{aligned}$$

De plus, la densité d'état à deux dimensions est constante, égale à $\rho_\perp = \frac{S\mu_\perp}{\pi\hbar^2}$, avec $\mu_\perp = \frac{m_\perp^c |m_\perp^v|}{m_\perp^c + |m_\perp^v|}$ la masse réduite de la paire électron-trou. Finalement on obtient :

$$P_{abs} \propto \sum_{n_c, n_v} |\langle\phi_{n_c}^c|\phi_{n_v}^v\rangle|^2 \, \rho_\perp \, \Theta(\hbar\omega - E_g - E_{n_c}^c + E_{n_v}^v).$$

où Θ est la fonction échelon. De plus, dans une bonne approximation, $\langle\phi_{n_c}^c|\phi_{n_v}^v\rangle = \delta_{n_c}^{n_v}$ et l'absorption progresse par saut successifs de hauteur identiques, à chaque fois que $\hbar\omega$ dépasse un seuil $E_g + E_n^c - E_n^v$. Cette dépendance est représentée schématiquement en figure 1.7.b.

Super-réseau

On s'intéresse maintenant aux transitions optiques entre la première minibande de conduction et la première minibande de valence d'un super-réseau de type I. Dans le formalisme des liaisons fortes, on peut faire l'approximation :

$$\langle \phi^{loc,c}(z-pd)|\phi^{loc,v}(z-p'd)\rangle \simeq \delta_p^{p'}.$$

Par conséquent, en l'absence de champ électrique,

$$\langle \phi_{K_z}^{B,c}|\phi_{K_z'}^{B,v}\rangle \simeq \delta_{K_z}^{K_z'}.$$

D'où :

$$\begin{aligned} P_{abs} &\propto \sum_{K_z} \rho_\perp\, \Theta\left[\hbar\omega - E_g - E^c(K_z) + E^v(K_z)\right], \\ &= \rho_\perp \frac{N}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{d}} dK_z\, \Theta\left[\hbar\omega - E_g - E_0^c + E_0^v - \frac{1}{2}(\Delta_c - \Delta_v)\cos(K_z d)\right]. \end{aligned}$$

Par conséquent si on définit $\Delta_{cv} = \Delta_v - \Delta_c > 0$, et $\Delta_\omega = \hbar\omega - E_g - E_0^c + E_0^v$, on obtient :

$$\begin{cases} P_{abs} = 0 \text{ pour } \Delta_\omega < -\frac{1}{2}\Delta_{cv} \\ P_{abs} \propto \rho_\perp \frac{N}{\pi}\ \cos^{-1}\left(-\frac{2\Delta_\omega}{\Delta_{cv}}\right) \text{ pour } -\frac{1}{2}\Delta_{cv} < \Delta_\omega < \frac{1}{2}\Delta_{cv} \\ P_{abs} \propto N\rho_\perp = cste \text{ pour } \frac{1}{2}\Delta_{cv} < \Delta_\omega. \end{cases}$$

L'allure de l'absorption est tracée en noir sur la figure 1.8.a. Au voisinage du seuil d'absorption ($\Delta_\omega = -\frac{1}{2}\Delta_{cv}$), les transitions optiques ont lieu entre les états du haut de la minibande de valence et ceux du bas de la minibande de conduction. Dans cette zone, la dispersion en K_z est quadratique, et on retrouve une dépendance du type $P_{abs} \propto \sqrt{\Delta_\omega + \frac{1}{2}\Delta_{cv}}$, caractéristique des matériaux tridimensionnels massifs.

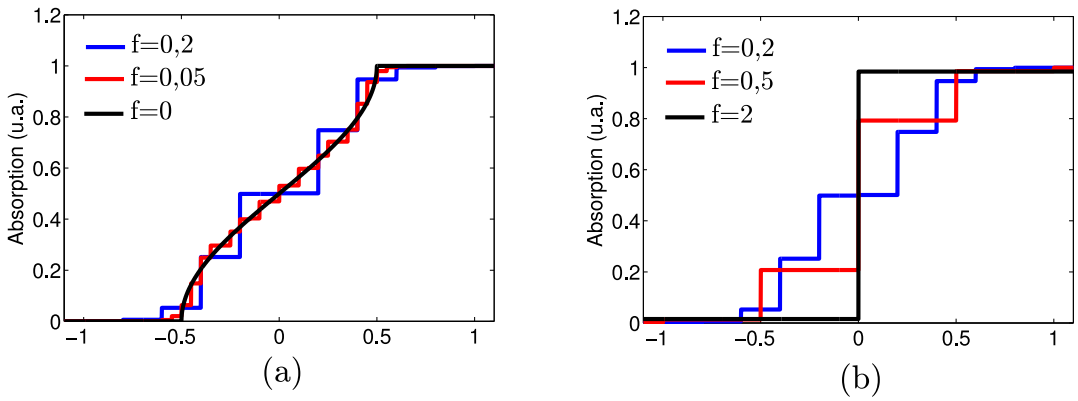


FIGURE 1.8 – Tracé de l'absorption d'un super-réseau en fonction du désaccord normalisé $\delta = \frac{\Delta_\omega}{\Delta_{cv}}$ pour différentes valeurs du paramètre sans dimension $f = \frac{eFd}{\Delta_{cv}}$.

En présence d'un champ électrique statique, les états électroniques sont décrits par la formule (1.7) et le produit scalaire entre deux états de Wannier-Stark vaut :

$$\begin{aligned}\langle\phi_\nu^{WS,c}|\phi_\mu^{WS,v}\rangle &= \sum_p J_{p-\nu}(Z_c)J_{p-\mu}(Z_v)\\ &= J_{\nu-\mu}(Z_v - Z_c),\end{aligned}$$

la dernière égalité provenant d'une identité remarquable des fonctions de Bessel J. Ainsi, des transitions sont possibles entre des niveaux de Wannier-Stark d'indices différents. En effet ces niveaux sont délocalisés sur quelques périodes, et le recouvrement entre un état de conduction et un état de valence centrés dans des puits différents, mais proches, est donc non nul. Par conséquent,

$$\begin{aligned}P_{abs} &\propto \sum_{\nu,\mu} J_{\nu-\mu}(Z_{cv})^2\ \rho_\perp\ \Theta\left[\hbar\omega - E_g - E_0^c + E_0^v + eF(\nu-\mu)d\right],\\ &= N\rho_\perp \sum_\nu J_\nu(Z_{cv})^2\ \Theta[\Delta_\omega + eF\nu d].\end{aligned}$$

L'absorption résultante est représentée en figure 1.8, pour différentes valeurs du champ statique F. Elle varie par sauts de hauteur $J_\nu(Z_{cv})^2$, à chaque seuil d'énergie $E_g - E_0^c + E_0^v + \nu E_B$, où $E_B = eFd$ est l'énergie de Bloch. Lorsque $eFd \ll \Delta_{cv}$, l'absorption tend vers l'absorption de champ nul représentée en noir sur la figure 1.8.a. Lorsque $eFd \gg \Delta_{cv}$, chaque état de Wannier-Stark se localise dans un des puits, et l'absorption tend vers un échelon unique, comme pour un système de N puits quantiques découplés.

Absorption de Landau

En l'absence de champ magnétique, la forme du spectre d'absorption bande à bande est essentiellement déterminée par le potentiel de l'hétérostructure suivant l'axe z : à chaque transition autorisée entre un état de valence $\phi^v_{\alpha_v}(z)$ et un état de conduction $\phi^c_{\alpha_c}(z)$ est associé un échelon d'absorption.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le spectre d'absorption est discrétisé par quantification de Landau. En effet, la probabilité d'absorption s'écrit :

$$\begin{aligned}P_{abs} &\propto \sum_{|i\rangle,|f\rangle} |\langle\psi_f|\psi_i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\\ &= \sum_{\alpha_c,\alpha_v,n_c,n_v,k_c,k_v} |\langle\Psi_{\alpha_c,k_c,n_c}|\Psi_{\alpha_v,k_v,n_v}\rangle|^2\delta\left(E_g + E^c_{\alpha_c,n_c} - E^v_{\alpha_v,n_v} - \hbar\omega\right),\end{aligned}$$

où les indices n_v et n_c désignent les niveaux de Landau respectifs de l'état initial et de l'état final, et k_v et k_c leurs vecteurs d'onde suivant la direction y. On démontre aisément la règle de sélection suivante[2] :

$$\langle\Psi_{\alpha_c,k_c,n_c}|\Psi_{\alpha_v,k_v,n_v}\rangle = \langle\phi_{\alpha_c}|\phi_{\alpha_v}\rangle\ \delta^{k_v}_{k_c}\ \delta^{n_v}_{n_c}.$$

2. La règle de sélection sur l'indice de Landau n est exacte, à la différence de la règle de sélection approchée sur les niveaux d'un puits quantique. En effet, elle provient de l'orthonormalité des fonctions de Hermite et du fait que la masse effective $m_\perp$ n'apparait ni dans la définition de x_0 ni dans l'équation de l'oscillateur harmonique (la masse peut être simplifiée de l'équation (1.10), et elle n'apparait alors plus que dans l'énergie cyclotron $\hbar\omega_c$).

Pour finir, l'absorption s'écrit donc :

$$P_{abs} \quad \propto \quad N_c \sum_{\alpha_c,\alpha_v,n} |\langle\phi_{\alpha_c}|\phi_{\alpha_v}\rangle|^2 \delta\left(E_g + E_{\alpha_c} - E_{\alpha_v} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega_c - \hbar\omega\right),$$

avec $\Omega_c = \frac{eB}{\mu}$ la fréquence cyclotron à deux bandes. Ce résultat est schématisé en figure 1.9 pour une transition suivant z donnée (α_c et α_v fixés) : l'échelon d'absorption est remplacé par une série de pics de Landau, séparés par l'énergie $\hbar\Omega_c$.

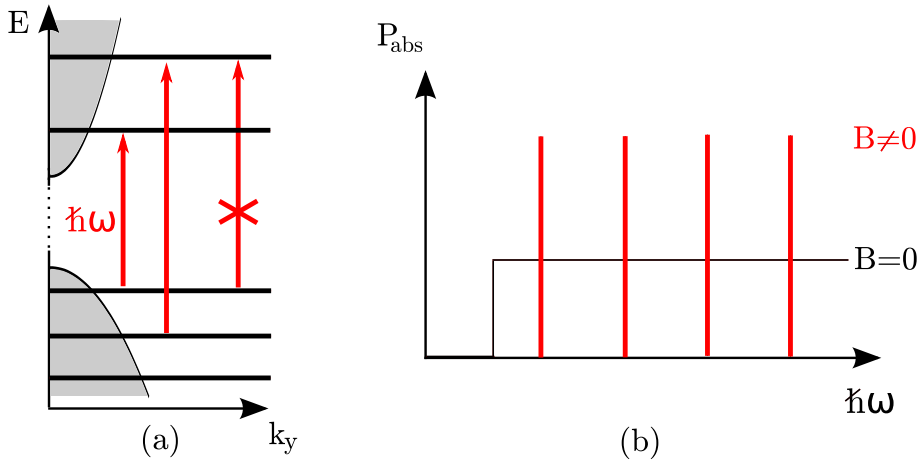


FIGURE 1.9 – Illustration des règles de sélection sur les niveaux de Landau. (a) Représentation schématique de la dispersion en k_y à α_c et α_v fixés en présence ou non d'un champ magnétique suivant l'axe de croissance. (b) Allure de la probabilité d'absorption interbande associée en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents.

1.2.2 Transitions excitoniques

Excitons

Lors d'une transition interbande, l'électron et le trou photocréés sont couplés par l'attraction coulombienne. Cette interaction modifie le profil d'absorption, en autorisant notamment des transitions optiques à des énergies inférieures à la largeur de la bande interdite, qui correspondent à la création de paires électron-trou liées, appelées excitons. La figure 1.10.a montre les dispersions paraboliques inversées caractéristiques de la bande de conduction et de la bande de valence d'un puits quantique. Dans le formalisme à une particule, l'absorption d'un photon induit une transition entre un état de conduction et un état de valence de même vecteur d'onde $\mathbf{k}_\perp$. Dans le formalisme à deux particules, la transition a lieu entre l'état fondamental $|0\rangle$ dans lequel la bande de conduction est vide et la bande de valence pleine, et un état de paire électron-trou. La dispersion des états à deux particules est représentée en figure 1.10.b, en fonction du vecteur d'onde du centre de masse $\mathbf{K}_\perp = \mathbf{k}^c_\perp - \mathbf{k}^v_\perp$. Pour chaque valeur de $\mathbf{K}_\perp$, il existe un ensemble discret d'états liés $1S$, $2S$, ... , et un continuum d'états délocalisés. De plus, les transitions optiques conservent le vecteur d'onde donc l'état final final vérifie $\mathbf{K}_\perp = 0$.

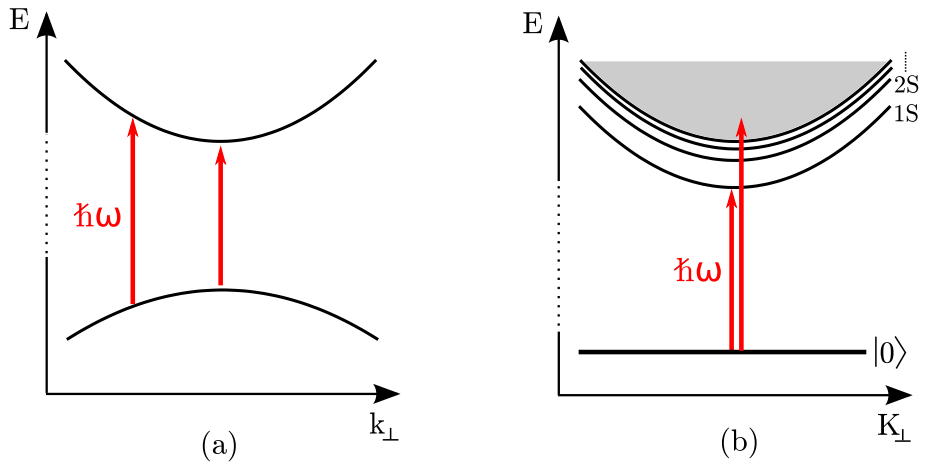


FIGURE 1.10 – (a) Représentation schématique de la dispersion d'un puits quantique avec les transitions interbandes provoquées par le couplage dipolaire. (b) Dispersion dans le formalisme à deux particules en fonction du vecteur d'onde du centre de masse $\mathbf{K}_\perp$.

Calcul des états à deux particules

Pour le calcul de l'absorption excitonique, on utilisera un programme de diagonalisation numérique sur une base tronquée développé dans le cadre de cette thèse sur le principe exposé par Yang *et al.* [37]. Le mouvement dans le plan des couches se décompose entre mouvement relatif et mouvement du centre de masse. Les états à deux particules sont décrits par la fonction enveloppe :

$$\Psi(\mathbf{r}_{\perp,e}, \mathbf{r}_{\perp,t}, z_e, z_t) = \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, z_e, z_t),$$

avec $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\perp,e} - \mathbf{r}_{\perp,t}$ (position relative) et $\mathbf{R} = \frac{m_\perp^c \mathbf{r}_{\perp,e} - m_\perp^v \mathbf{r}_{\perp,t}}{m_\perp^c - m_\perp^v}$ (position du centre de masse du système électron-trou). On définit de plus la masse totale $M = m_\perp^c - m_\perp^v$ ($m_\perp^v < 0$) et la masse réduite $\mu_\perp = \frac{m_\perp^c |m_\perp^v|}{M}$.

Dans le formalisme à deux particules, le hamiltonien pour une paire électron-trou se décompose comme :

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}, z_e, z_h) = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + H_z(z_e, z_h) + H_\perp(r, z_e, z_h), \text{ avec} \tag{1.13}$$

$$H_z(z_e, z_h) = -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z_e}\frac{1}{\mu_c(z_e)}\frac{\partial}{\partial z_e} + \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z_t}\frac{1}{\mu_v(z_t)}\frac{\partial}{\partial z_t} + V_{SR}(z_e) - V_{SR}(z_t) + eF(z_e - z_t), \tag{1.14}$$

$$H_\perp(\mathbf{r}, z_e, z_t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_\perp}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon\sqrt{\mathbf{r}^2 + (z_e - z_t)^2}}. \tag{1.15}$$

Seul le premier terme de (1.13) fait intervenir le mouvement du centre de masse $\mathbf{R}$ car le système est invariant par translation dans le plan des couches. On peut donc chercher les états propres sous forme séparable :

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, z_e, z_t) = \frac{1}{\sqrt{S}}\, e^{i\mathbf{K}_\perp.\mathbf{R}}\, \psi(\mathbf{r}, z_e, z_t).$$

Comme il a été noté précédemment, l'absorption d'un photon crée une paire électron-trou de vecteur d'onde nul : $\mathbf{K}_\perp = 0$. On diagonalise donc le hamiltonien H sur la base tronquée constituée des états suivants [3] :

$$|p_e, p_t, k\rangle = \frac{1}{\sqrt{S}}\, \phi_{p_e}^{W,c}(z_e)\phi_{p_t}^{W,v}(z_t)\; g_k(r),$$

où les $\phi^{W,c}$, $\phi^{W,v}$ sont les fonctions de Wannier de la première minibande de conduction et de la première minibande de valence, respectivement. Les fonctions g_k sont les fonctions propres de la partie cinétique du hamiltonien $H_\perp$, défini sur un disque de confinement de rayon R_0, c'est-à-dire, avec la condition aux limites $g_k(R_0) = 0$. On vérifiera numériquement que la valeur de R_0 choisie est suffisamment grande pour que le spectre d'absorption n'en dépende pas. Ces fonctions [4] s'écrivent $g_k(r) = N_k J_0(kr)$ avec la constante de normalisation $N_k = \frac{\sqrt{2}}{R_0|J_1(kR_0)|}$, et elles vérifient :

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 g_k(r) = -k^2 g_k(r).$$

3. La validité de ce choix de base est discutée en annexe A.

4. Le hamiltonien H ne dépend que de la norme r de $\mathbf{r}$, le moment angulaire du mouvement relatif est donc un bon nombre quantique du problème. On ne considère ici que les états propres de moment angulaire nul, décrits par les fonctions g_k, car ce sont les seuls à contribuer à l'absorption [37].

On effectue ensuite une diagonalisation numérique du hamiltonien H sur cette base tronquée pour obtenir les états propres excitoniques :

$$H|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle.$$

La probabilité d'absorption à la fréquence ω est exprimée grâce à la règle d'or de Fermi [38] :

$$P_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n |\langle 0|V_{dip}|\Phi_n\rangle|^2 \ \delta(E_n - \hbar\omega). \tag{1.16}$$

Cette somme est calculée à partir des éléments de matrice du potentiel dipolaire sur la base tronquée :

$$\langle 0|V_{dip}|p_e, p_t, k\rangle \propto \sqrt{S}\ g_k(r=0) \int dz\ \phi_{p_e}^{W,c}(z)\ \phi_{p_t}^{W,v}(z).$$

En réalité, les pics excitoniques d'absorption sont élargis par les interactions non inclues dans le modèle ci-dessus, comme l'interaction des porteurs de charge avec les phonons, l'interaction coulombienne entre excitons, ou encore l'interaction avec le désordre dans une structure réelle. Pour comparer les spectres d'absorption calculés aux mesures de photocourant de la section 1.3 les pics de Dirac de l'expression (1.16) sont donc remplacés par des fonctions gaussiennes dont la largeur est ajustée pour reproduire les résultats expérimentaux.

Spectre d'absorption excitonique

Les figures 1.11.a et 1.11.b montrent la comparaison des spectres d'absorption obtenus par la méthode de diagonalisation numérique (courbes pleines) et par le calcul de la probabilité de transition bande à bande de la section 1.2.1, qui néglige l'attraction coulombienne électron-trou (tirets). Pour les énergies de photon supérieures au haut de la minibande (environ 1,58 eV pour le super-réseau de la figure 1.11), l'absorption est constante et les deux méthodes donnent le même résultat. Pour les énergies plus basses, l'absorption bande à bande présente une progression en "marches d'escalier", chaque seuil d'absorption correspondant à un niveau de Wannier-Stark. Le spectre excitonique présente également des plateaux successifs, mais chacun est précédé d'un pic qui marque l'exciton $1S$ du niveau de Wannier-Stark correspondant. Sa hauteur est proportionnelle à la hauteur du plateau qui le suit, et son énergie de liaison varie pour le super-réseau étudié entre 5 et 10 meV suivant l'indice de l'état considéré. Pour chaque niveau de Wannier-Stark, il existe également des excitons $2S$, $3S$,..., mais ceux-ci ont des énergies très proches du seuil d'absorption bande à bande et se confondent avec lui, leur présence se traduit seulement par un léger décalage vers le rouge de ce seuil.

Par ailleurs, la prise en compte de l'interaction coulombienne redistribue la force d'oscillateur entre les différents niveaux de Wannier-Stark : l'absorption bande à bande est caractérisée par des "marches d'escalier" de même hauteur pour les transitions $-\nu$ et $+\nu$ (correspondant aux seuils $E_0 - \nu E_B$ et $E_0 + \nu E_B$). Au contraire le calcul complet montre que le pic excitonique ainsi que le plateau d'absorption qui le suit sont bien plus marqués pour les indices négatifs que pour les indices positifs, pour lesquels ils sont presque inexistants.

Les graphiques (c), (d), (e) et (f) de la figure 1.11 représentent le spectre complet d'absorption en fonction du champ électrique statique F pour deux super-réseaux différents composés d'un assemblage $GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$. Sur ces deux exemples, on reconnait la limite d'absorption de minibande, à champ faible, et d'absorption de puits isolé à champ fort. Pour les champs intermédiaires, on identifie les pics excitoniques de Wannier-Stark, dont l'énergie varie linéairement avec F. Pour le super-réseau des graphiques (e) et (f), la barrière est large et les puits voisins sont peu couplés. Quel que soit F, l'absorption résultante est donc très proche de l'absorption d'un puits isolé : à champ faible, la minibande est étroite, à champ intermédiaire, seuls les niveaux $\nu = \pm 1$ sont visibles, et le régime de champ fort est rapidement atteint.

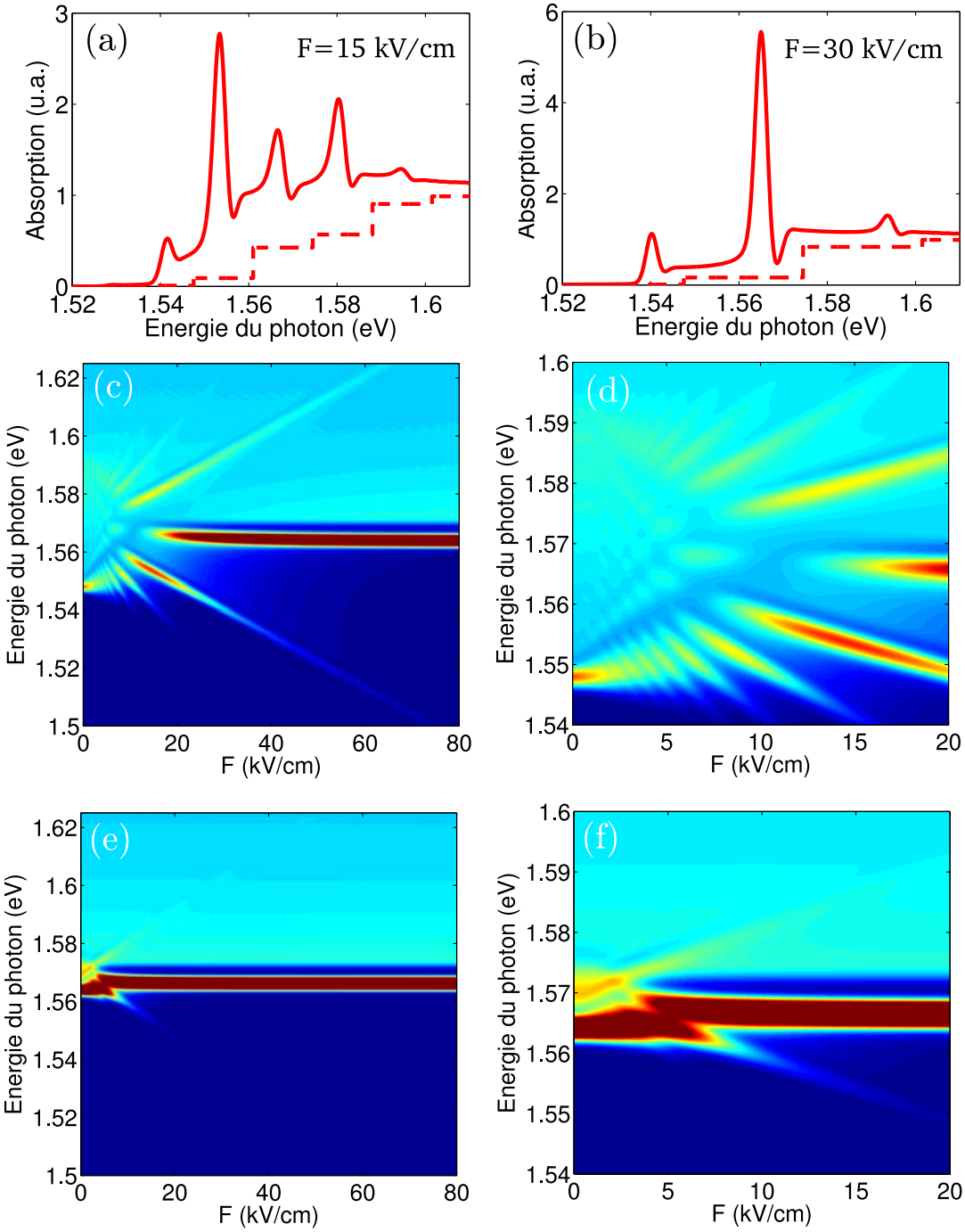


FIGURE 1.11 – Comparaison du spectre d'absorption excitonique (trait plein) et bande à bande (tirets) d'un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 1$ nm sous champ électrique F =15 kV/cm (a) et $F = 30$ kV/cm (b). Spectres complets d'absorption excitonique en fonction du champ électrique statique, pour le même super-réseau (c,d) et pour $L_B = 3$ nm (e,f). L'échelle de couleur est linéaire, le bleu foncée indique une absorption nulle, les pics les plus élevée apparaissent en rouge vif.

Epaisseur du super-réseau et saturation du taux d'absorption total

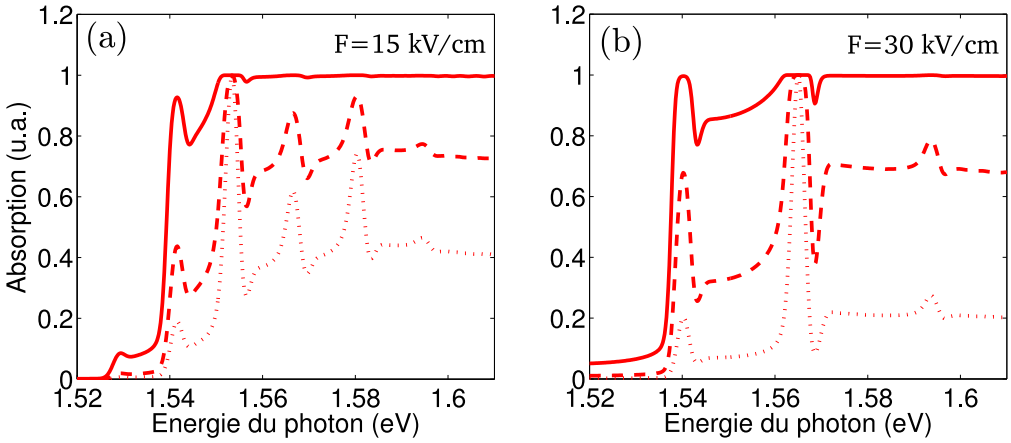


FIGURE 1.12 – Spectre normalisé du taux d'absorption total pour un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 1$ nm sous champ électrique F =15 kV/cm (a) et $F = 30$ kV/cm (b). La courbe pointillée représente le cas d'un super-réseau fin ($\alpha_c L \ll 1$), les tirets celui d'un super-réseau d'épaisseur modéré ($\alpha_c L = 1$), et la courbe en trait plein correspond à une structure épaisse et quasiment opaque ($\alpha_c L = 5$).

Dans les super-réseaux comportant un grand nombre de puits, comme celui étudié dans la section 1.3, une part importante du rayonnement incident est absorbée. Dans ce cas, l'intensité lumineuse I n'est pas homogène dans tout le super-réseau et diminue le long de l'axe z, ce qui induit une saturation du taux d'absorption total (car l'intensité absorbée ne peut évidemment pas être supérieure à l'intensité reçue). Pour les structures GaAs/AlGaAs, la probabilité d'absorption par puits quantique est faible, et l'échelle typique de variation de I est grande devant l'épaisseur des puits. On peut alors utiliser la loi de Beer-Lambert [38] :

$$I(z) = I_L \, e^{-\alpha z},$$

avec I_L l'intensité incidente et $\alpha \propto P_{abs}$ le coefficient d'absorption. L'intensité totale absorbée à la pulsation ω est alors donnée par la formule :

$$I_{abs} = \int_0^L \alpha(\omega) dz \; I_L \, e^{-\alpha(\omega) z} = I_L \left[1 - e^{-\alpha(\omega) L} \right], \tag{1.17}$$

où I_L est l'intensité incidente à la pulsation ω et L est l'épaisseur du super-réseau. On notera $r(F, \omega)$ le taux d'absorption total du super-réseau ou taux de photocréation :

$$r(F, \omega) = 1 - e^{-\alpha(F,\omega) L}.$$

Pour les super-réseaux fins ($\alpha L \ll 1$), r est proportionnel à α :

$$r(F, \omega) \simeq \alpha(F, \omega) L.$$

Mais pour les super-réseaux épais, une part importante du rayonnement est absorbée, ce qui induit une saturation du taux r. Cette saturation déforme le spectre d'absorption, comme

illustré sur la figure 1.12, qui montre le taux d'absorption total du super-réseau étudié précédemment pour différentes valeurs du paramètre $\alpha_c L$, où α_c est le coefficient d'absorption dans le continuum. Pour les super-réseaux-fins, on retrouve la profil de la probabilité d'absorption P_{abs}, telle qu'elle a été calculée précédemment, mais lorsque L augmente, les pics excitoniques se "tassent" sous l'effet de la saturation jusqu'à devenir presque indistinguables dans la limite $\alpha_c L \gg 1$. Dans ce cas, la structure devient entièrement opaque aux fréquences pour lesquelles le coefficient α est significatif.

Magnéto-excitons

Dans le cas où un champ magnétique est appliqué suivant la direction de croissance z, on peut montrer par un changement de variable explicité en annexe A, que le hamiltonien acquiert les termes supplémentaires :

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}, z_e, z_h) = H_{B=0}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, z_e, z_h) + \frac{e}{M}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}).\hat{\mathbf{P}} + e\left[\frac{1}{2m_\perp^c} - \frac{1}{2m_\perp^v}\right]\hat{\mathbf{L}}.\mathbf{B} + \frac{e^2B^2r^2}{8\mu}, \tag{1.18}$$

où $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{R}}$ est l'opérateur impulsion du centre de masse et $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ est l'opérateur moment cinétique associé au mouvement relatif. De plus $\hat{\mathbf{P}}$ commute avec H, quelque soit la valeur de B, et le vecteur d'onde du centre de masse $\mathbf{K}_\perp$ reste donc un bon nombre quantique du problème en présence de champ magnétique. Or on a noté précédemment que seuls les états de vecteur d'onde $\mathbf{K}_\perp \simeq 0$ sont couplés à la lumière. Pour le calcul de l'absorption, on peut donc négliger le deuxième terme de l'équation (1.18), et ne prendre en compte que les états $\mathbf{K}_\perp = 0$. De plus, le moment cinétique $\hat{\mathbf{L}}$ commute avec les deux termes restant du hamiltonien, c'est donc également un bon nombre quantique du problème. Or seuls les états de moment cinétique nul (c'est-à-dire de symétrie S) sont optiquement actifs. On peut donc également négliger le troisième terme de l'équation (1.18), et effectuer la même diagonalisation numérique que précédemment, en ajoutant simplement le potentiel quadratique :

$$V_{magn} = \frac{e^2B^2r^2}{8\mu}.$$

La figure 1.13 montre le résultat du calcul de l'absorption sous champ magnétique d'un super-réseau composé d'un assemblage GaAs/AlGaAs, et présente une comparaison entre l'approche bande à bande de la section 1.2.1, et le calcul complet par diagonalisation numérique, qui inclut le couplage de Coulomb entre l'électron et le trou. Pour $B = 1$ T (figures 1.13.a et 1.13.e), les spectres sont presque identiques à ceux obtenus en l'absence de champ magnétique, et la quantification de Landau se manifeste seulement par de légères oscillations de l'absorption, avec une périodicité $\hbar\Omega_c$. A fort champ magnétique, au contraire, les continua d'absorption sont totalement discrétisés, et on observe une succession de pics correspondant au niveaux de Wannier-Stark-Landau.

Ainsi, sur la figure 1.13.b, on observe les niveaux de Wannier-Stark d'indices -1, 0 et 1, qui sont périodiquement répétés avec une séparation correspondant à l'énergie cyclotron à deux bandes $\hbar\Omega_c$. Le spectre bande à bande (tirets) et le spectre des magnéto-excitons (trait plein) présentent une structure assez similaire, mais l'absorption est décalée vers le rouge lorsque l'interaction électron-trou est prise en compte, avec une énergie de liaison d'environ 15 meV à $B = 20$ T. De plus, la force d'oscillateur est redistribuée des niveaux de Wannier-Stark d'indice positif vers ceux d'indice négatif et l'absorption du premier niveau de Landau est renforcée.

Tous ces éléments sont également visibles dans la comparaison des spectres complets calculés par les deux méthodes pour $B = 20$ T et présentés sur les figures 1.13.c et 1.13.d. On y reconnait la forme caractéristique de l'échelle de Wannier-Stark qui est répétée périodiquement. Cette ressemblance est d'autant plus notable que, bien que calculée ici pour un super-réseau particulier (largeur et composition des puits et des barrières bien définies), l'absorption obtenue dans l'approche bande à bande a un caractère universel : à une renormalisation des axes près, l'allure des spectres ne dépend que du rapport sans dimension $\frac{\hbar\Omega_c}{\Delta_{cv}}$ (environ 1 sur la figure 1.13.c, et $0,25$ sur la figure 1.13.e).

Les figures 1.13.e et 1.13.f montrent les spectres d'absorption calculés par diagonalisation numérique à champ magnétique modéré ($B = 5$ T) et faible ($B = 1$ T). Cette dernière figure est très semblable à la figure 1.11.c, obtenue pour le même super-réseau à $B = 0$.

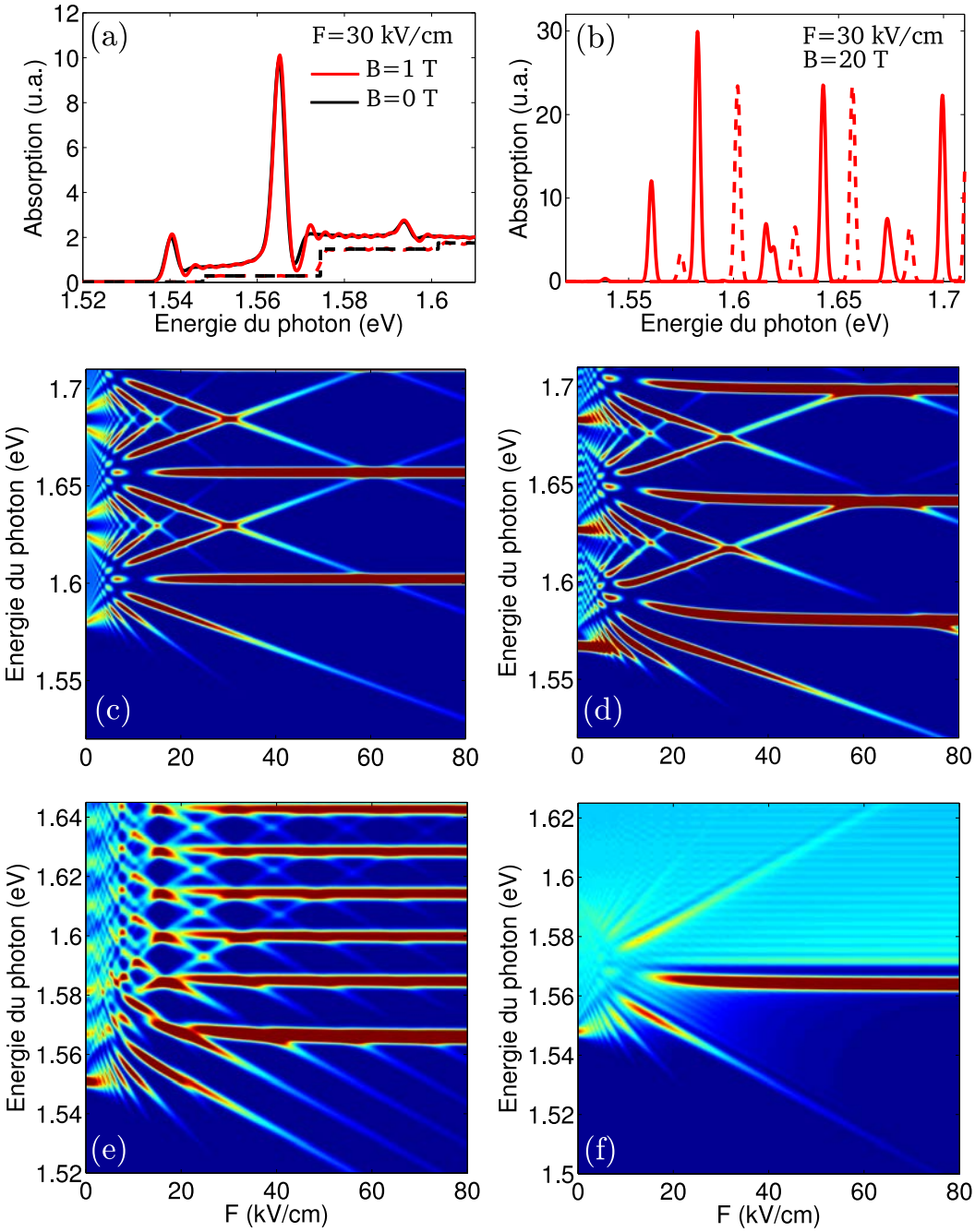


FIGURE 1.13 – Comparaison du spectre d'absorption excitonique (trait plein) et bande à bande (tirets) d'un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 1$ nm sous champ électrique F =30 kV/cm, et champ magnétique $B = 1$ T (en rouge sur la figure a), $B = 0$ T (en noir sur la figure a) et $B = 20$ T (figure b). Spectres complets d'absorption bande à bande (c) et excitoniques (d,e,f) en fonction du champ électrique statique, pour le même super-réseau et pour les champs magnétiques $B = 20$ T (c,d), $B = 5$ T (e) et $B = 1$ T (f). L'échelle de couleur est linéaire, le bleu foncée indique une absorption nulle, les pics les plus élevée apparaissent en rouge vif.

1.3 Accumulation de charge et photocourant non-linéaire

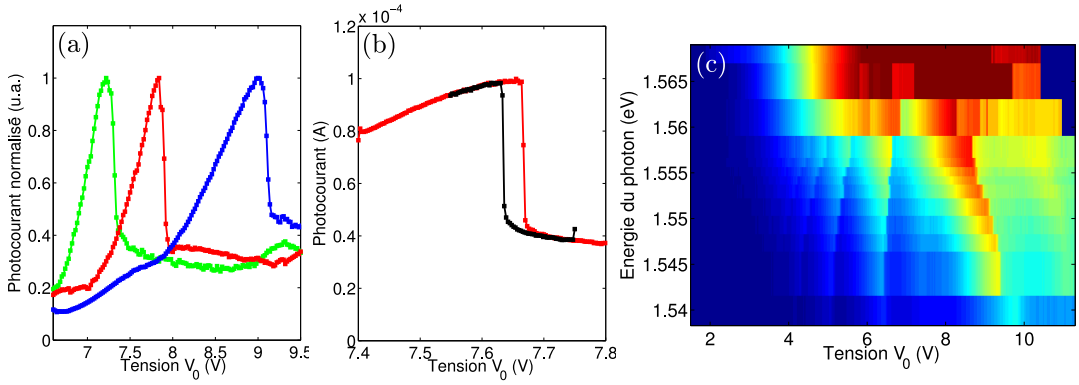


FIGURE 1.14 – Caractéristiques photocourant-tension du super-réseau étudié par J. Mangeney et F. Meng, illustrant les différents effets non-linéaires observés. (a) Photocourant normalisé en fonction de la tension appliquée V_0, au voisinage du pic excitonique de Wannier-Stark d'indice -1, sous illumination laser monochromatique à 1,552 eV, et aux puissances 0,1 mW (en vert), 1 mW (en rouge) et 10 mW (en bleu). Le pic de photocourant se décale vers les hautes tensions appliquées lorsque la puissance incidente augmente. (b) Photocourant au voisinage de pic excitonique de Wannier-Stark d'indice -1, sous illumination à 1,556 eV à une puissance de 4 mW et pour une tension appliquée V_0 croissante (en rouge) ou décroissante (en noir). On observe une hystérésis qui dénote la présence d'une bistabilité. (c) Spectre complet du photocourant sous illumination intense (10 mW), les pics excitoniques de Wannier-Stark d'indices -6 à -1 sont visibles. Contrairement au résultat attendu (cf. figure 1.11), les niveaux -6 à -3 ont une pente positive, et le niveau -2 a une pente quasi-infinie.

Dans la section précédente, on a étudié les propriétés optiques des super-réseaux, et exposé plusieurs méthodes de calcul de la probabilité d'absorption interbande. Cette probabilité varie linéairement avec l'intensité optique incidente. Cependant, l'approche présentée ne tient pas compte la dynamique des porteurs photocréés, qui peut être à l'origine de non-linéarités. En effet, si les porteurs de charge ne se répartissent pas de façon homogène dans le super-réseau, l'excitation optique peut conduire à l'apparition de domaines soumis à des champs électriques différents. Dans ces conditions, l'absorption devient très fortement non-linéaire et le système peut devenir bistable. Ces effets sont notamment exploités dans les détecteurs électro-optiques appelés SEED (pour *Self Electro-optic Effect device* [39, 40]).

Dans cette section, on présentera quatre séries de mesures du photocourant d'un super-réseau, effectuées par Juliette Mangeney et Fanqi Meng, à l'*Institut d'Electronique Fondamentale* à Orsay. Ces expériences mettent en évidence des comportements inattendus et fortement non-linéaires avec l'intensité d'excitation, dont les plus marqués sont illustrés en figure 1.14 : la déformation et le décalage vers les fortes tensions appliquées des pics excitoniques de photocourant (fig. 1.14.a), l'apparition d'une région de bistabilité du système (fig. 1.14.b) et l'inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark (fig. 1.14.c). Ces effets s'expliquent par la structure spécifique de l'échantillon étudié : le super-réseau est compris entre deux couches tampon qui constituent des barrières pour les porteurs photocréés, et

induisent une accumulation de charge aux bords du super-réseau. Cette accumulation tend à écranter le champ électrique appliqué, et elle est à l'origine des non-linéarités de photocourant. La méthode de calcul de l'absorption par diagonalisation numérique, associée à un modèle phénoménologique du courant à travers les couches tampon nous permettra de décrire l'ensemble des comportements non-linéaires observés de façon quantitative et avec une très bonne précision.

Dans un premier temps, dans la section 1.3.1, on analysera les mesures effectuées à basse intensité d'excitation à l'aide d'un interféromètre à transformée de Fourier, afin de mettre en évidence l'écrantage du champ électrique appliqué. Puis dans la section 1.3.2 on présentera le modèle phénoménologique du courant à travers les couches tampon et on montrera que c'est le processus d'accumulation de charge qui est à l'origine des déformations spectaculaires des caractéristiques photocourant-tension obtenues sous illumination monochromatique (cf. figure 1.14.a). Enfin dans les sections 1.3.3 et 1.3.4, on utilisera notre modèle du processus d'accumulation des porteurs pour expliquer les deux autres effets non-linéaires originaux qui apparaissent aux excitations intenses : la bistabilité et l'inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark.

1.3.1 Spectre d'absorption à basse intensité et écrantage du champ interne

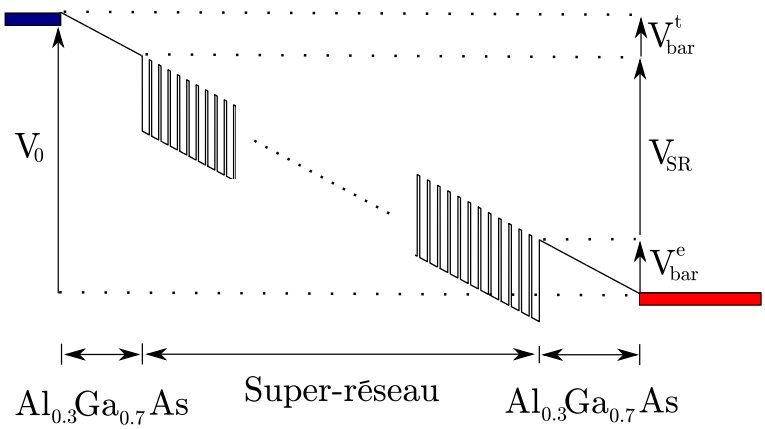


FIGURE 1.15 – Représentation schématique de l'échantillon et du profil de la bande de conduction du super-réseau et des couches tampon en présence d'un champ électrique statique mais sans excitation optique.

L'échantillon étudié est un super-réseau non-dopé, constitué de 130 puits de GaAs de largeur 6,7 nm et séparés par des barrières de 1,4 nm d'$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$. Des couches tampon d'$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ de 300 nm et 200 nm d'épaisseurs respectives sont ajoutées aux extrémités haute et basse du super-réseau. La tension est appliquée au dispositif au moyen d'une électrode semi-transparente de Cr/Au (1 nm/5 nm), pour l'extrémité haute, et d'une couche fortement dopée de GaAs ($n = 1 \times 10^{18} cm^{-3}$) au contact d'une électrode constituée d'un alliage NiGeAu, pour l'extrémité basse. Le profil de bande de l'échantillon est représenté en figure 1.15, dans le cas où une tension est appliquée en l'absence d'excitation optique. Le champ électrique statique est alors uniforme dans toute la partie intrinsèque du dispositif.

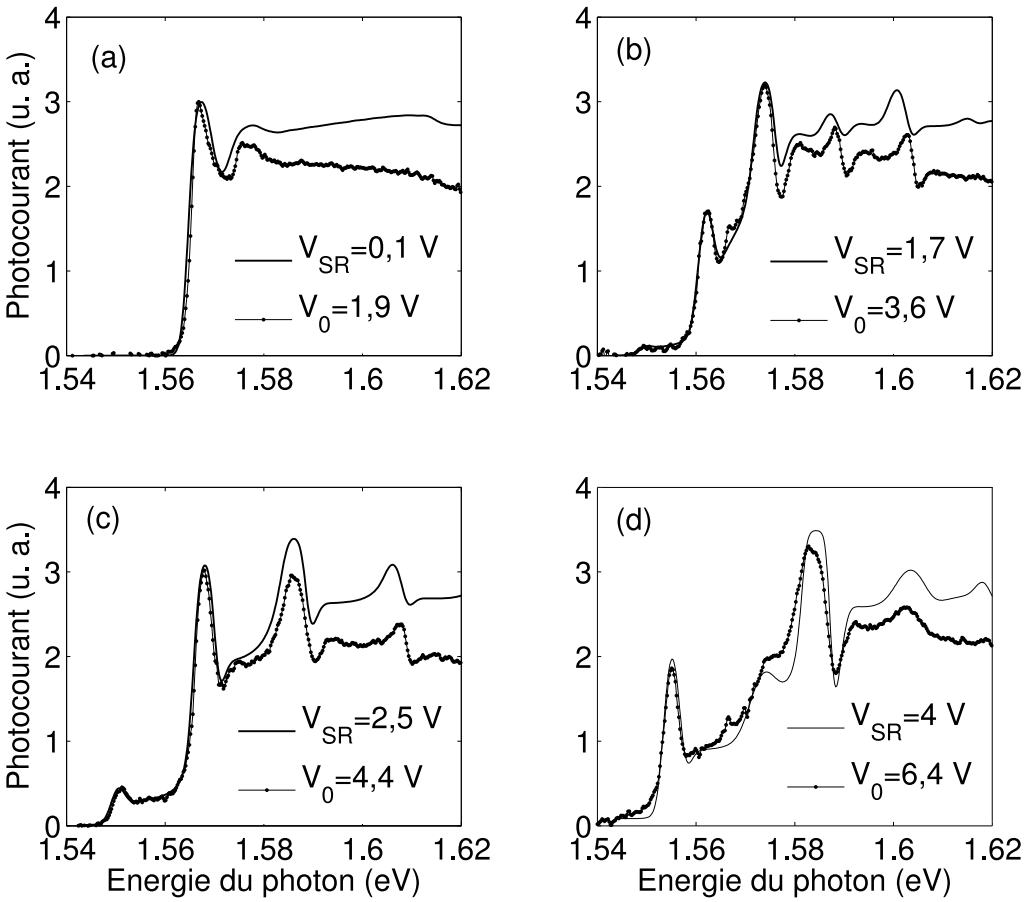


FIGURE 1.16 – Comparaison entre les spectres de photocourant calculés (ligne lisse) et mesurés (ligne pointée) pour quatre valeurs différentes de la tension appliquée V_0. Pour chaque graphique, la tension V_{SR} utilisé pour la courbe théorique est également indiquée. Ces valeurs sont incompatibles avec l'hypothèse d'un champ homogène dans toute l'hétérostructure (super-réseau et zones tampon).

Dans un premier temps, le spectre de photocourant est mesuré à basse intensité d'excitation à l'aide d'un interféromètre à transformée de Fourier pour différentes tensions appliquées V_0 [5]. La comparaison avec les spectres issus de la diagonalisation sur une base tronquée est représentée en figure 1.16 pour 4 valeurs différentes de V_0 [6]. Pour chacune des valeurs de la tension appliquée V_0 pour lesquelles la mesure a été effectuée, il existe un champ électrique statique F_{SR} pour lequel le calcul théorique reproduit avec précision le spectre du photocourant mesuré. La tension aux bornes du super-réseau correspondante, $V_{SR} = F_{SR}.L$, est indiquée sur les graphiques de la figure 1.16. Ces valeurs de V_{SR} sont re-

5. V_0 désigne ici la tension réellement appliquée à la structure, on a donc soustrait de la valeur nominale la différence de travail de sortie entre les deux métaux utilisés comme électrodes, soit environ 0,6 V.

6. Comme le super-réseau comporte un grand nombre de puits, il est important de tenir compte de la saturation de l'absorption dûe à l'inhomogénéité de l'intensité lumineuse le long de l'échantillon (cf. section 1.2.2). La déformation du spectre dûe à cette saturation est discutée en annexe A

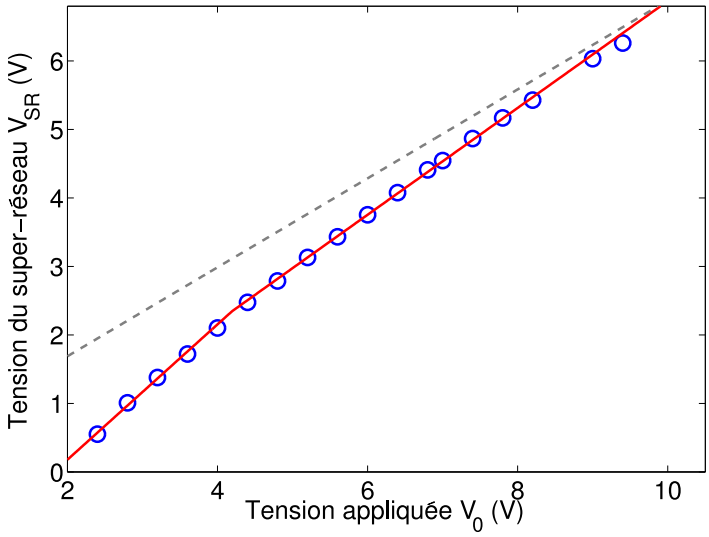


FIGURE 1.17 – Tracé des valeurs de la différence de potentiel V_{SR}, pour lesquelles on observe le meilleur accord entre les spectres théoriques et les spectres mesurés (cercles bleus). La courbe rouge représente la dépendance obtenue en supposant $V_{bar}^{e} = 0,7$ V et $V_{bar}^{t} = 1,1$ V, avec la condition supplémentaire $F_{bar}^{e,t} \geqslant F_{SR}$. La courbe en tirets gris correspond à un champ électrique homogène dans toute l'hétérostructure.

portées par des cercles bleus en figure 1.17. Les tirets gris représentent la tension attendue aux bornes du super-réseau si le champ était homogène dans toute la structure (cf. figure 1.15). Dans ce cas, on aurait :

$$V_{SR} = V_0 \frac{L}{L_{tot}},$$

avec L et L_{tot} l'épaisseur du super-réseau et l'épaisseur totale de l'échantillon (super-réseau et couches tampon), respectivement 1 µm et 1,5 µm. En réalité, la tension V_{SR} pour laquelle le spectre simulé coïncide avec les mesures est toujours inférieure à $V_0 \frac{L}{L_{tot}}$. Pour expliquer ce résultat inattendu, il est nécessaire de modéliser plus précisément la dynamique des porteurs de charge dans l'échantillon. En effet, les couches tampon constituent des barrières qui arrêtent les porteurs photocréés et empêchent leur collection aux contacts. Il se crée ainsi deux couches d'accumulation de charge, l'une positive et l'autre négative aux deux extrémités du super-réseau. Ces régions chargées marquent une séparation entre trois domaines qui sont représentés en figure 1.18. Du fait de l'accumulation, le champ électrique statique diminue dans le super-réseau et augmente dans les couches tampon, ce qui réduit la largeur effective des barrières et stimule ainsi le courant tunnel vers les contacts. Un point d'équilibre dynamique stable est atteint lorsque le courant tunnel est égal au taux de génération des porteurs. En effet dans ce cas, un léger accroissement de la charge accumulée à une des extrémités induit un rétrécissement de la barrière (champ plus élevé dans la couche tampon), ce qui augmente le courant tunnel et dépeuple ainsi la zone d'accumulation. Le système est donc ramené vers son point d'équilibre qui est stable.

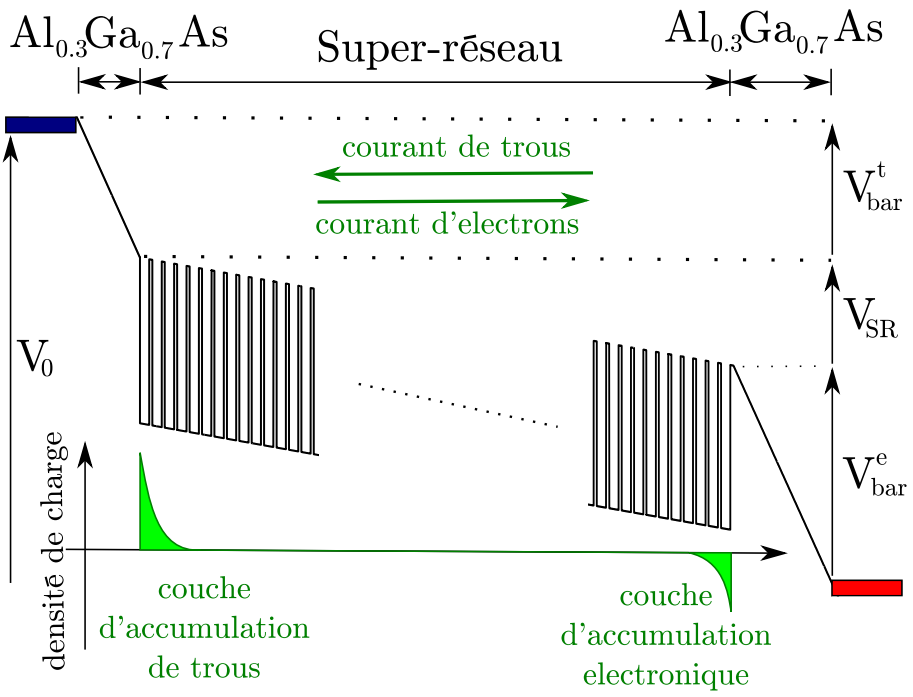


FIGURE 1.18 – Représentation schématique du profil de la bande de conduction en régime d'accumulation et des notations utilisées dans le texte.

On note L^e_{bar} et L^t_{bar} l'épaisseur des couches tampon agissant comme barrière pour les électrons et pour les trous (respectivement 300 nm et 200 nm), et on note F^e_{bar}, V^e_{bar}, F^t_{bar} et V^t_{bar} le champ électrique et la tension auxquels sont soumises ces mêmes couches. La courbe rouge de la figure 1.17 a été obtenue en supposant que la chute de potentiel dans les barrières (au point d'équilibre) est déterminée par les relations suivantes :

$$V^e_{bar} = \begin{cases} 0,7 \text{ V si } F_{SR} < \frac{0,7\text{V}}{L^e_{bar}} \\ F_{SR}.\ L^e_{bar} \text{ sinon} \end{cases} \tag{1.19}$$

$$V^t_{bar} = 1,1 \text{ V}. \tag{1.20}$$

La distinction introduite pour V^e_{bar} est nécessaire pour assurer la condition $F^e_{bar} \geqslant F_{SR}$, qui est toujours valide car le cas contraire correspondrait à une inversion du sens de dérive des porteurs, ce qui est impossible. C'est cette condition qui explique la brisure de pente à $V_0 = 4,5$ V. En effet, pour cette valeur, on a :

$$F_{SR} = \frac{V_{SR}}{L} = \frac{V_0 - 0,7\text{V} - 1,1\text{V}}{L} = \frac{0,7\text{V}}{L^e_{bar}} = F^e_{bar}.$$

Pour des tensions appliquées supérieures à $4,5$ V, la probabilité d'échappement des électrons à travers la couche tampon devient très grande, et les charges négatives cessent de s'accumuler. Le champ électrique est alors identique dans le super-réseau et dans la barrière d'échappement des électrons $V^e_{bar} = F_{SR}.\ L^e_{bar}$. La couche d'accumulation de trous, au contraire, subsiste jusqu'à $V_0 = 10$ V (si l'on suppose $V^t_{bar} = 1,1$ V), au-delà de la limite des mesures effectuées.

La courbe obtenue par les relations (1.20) et (1.19) suit très précisément les points expérimentaux, on peut donc modéliser les spectres d'interférométrie par transformée de Fourier en supposant que les chutes de potentiel dans les couches tampon sont indépendantes de V_0 (en ajoutant simplement la condition $F_{bar}^{e,t} \geqslant F_{SR}$). Ceci s'explique par la nature de la source utilisée : l'excitation est large bande et sa puissance est fixe et faible, on peut donc supposer que le courant total généré ne dépend que peu de la tension appliquée, et que le point d'équilibre est toujours le même.

Dans la section suivante, on présentera des mesures effectuées sous irradiation monochromatique à plus haute intensité. Dans ce cas, le point d'équilibre dépend fortement des conditions d'excitation (fréquence et puissance du laser) et de nouveaux effets non-linéaires apparaissent.

1.3.2 Excitation monochromatique et processus d'accumulation de charge

Une seconde série d'expériences a été menée, dans laquelle la caractéristique photocourant-tension du super-réseau a été mesurée sous illumination monochromatique à incidence normale par un laser titane-saphir avec une puissance réglable de 10 µW à 10 mW. Dans ces conditions, les caractéristiques courant-tension du super-réseau varient de façon non-linéaire avec la puissance du laser et il est indispensable de disposer d'un modèle quantitatif de l'accumulation des charges pour les analyser.Deux domaines d'excitation seront plus particulièrement explorés : l'excitation à haute fréquence, c'est-à-dire à $\hbar\omega$ (énergie des photons incidents) au-dessus du bord supérieur de la minibande d'absorption, et l'excitation à basse fréquence à $\hbar\omega$ proche du bord inférieur de la minibande. Dans le premier cas, l'absorption dépend peu de la tension interne V_{SR}, tandis que dans le second, la dépendance en V_{SR} est importante, avec des pics excitoniques très marqués.

Modèle d'accumulation des porteurs de charge

On suppose que le courant collecté, qui résulte de la transmission tunnel des électrons et des trous photocréés à travers les couches tampon, vérifie la relation suivante :

$$I = \gamma\ e^{-\frac{A}{V_{bar}^{e}+V_{bar}^{t}}} = \gamma\ e^{-\frac{A}{V_0-V_{SR}}}. \tag{1.21}$$

En effet, la probabilité de transmission tunnel T à travers une barrière triangulaire, comme celle constituée par chaque couche tampon, est de la forme $T \propto e^{-a/F}$ où F est le champ électrique dans la barrière et a une constante [32]. Comme il est impossible d'avoir accès expérimentalement à V_{bar}^{e} et V_{bar}^{t} de façon indépendante, on postule l'expression (1.21), qui fait apparaître la différence de potentiel totale dans les deux barrières, car cette quantité, elle, peut être déduite des mesures. Les paramètres ajustables A et γ sont déterminés dans les prochains paragraphes, par comparaison avec les résultats expérimentaux. Le bon accord des caractéristiques photocourant-tension calculées grâce à la formule (1.21) avec les mesures justifie à posteriori l'utilisation de cette expression (cf. figure 1.21).

Par ailleurs, le courant photogénéré s'écrit :

$$I_{ph} = \eta I_L\ r(V_{SR}, \omega), \tag{1.22}$$

avec I_L la puissance lumineuse en sortie du laser d'excitation, $r(V_{SR}, \omega)$ le taux de photocréation (cf. section 1.2.2), et η une constante ajustée à l'expérience qui inclut notamment

l'effet des pertes par absorption ou par réflexion le long du trajet optique en amont du super-réseau.

Deux régimes sont alors possibles, suivant la valeur de la tension appliquée. Si V_0 est faible :

$$\gamma e^{-\frac{A}{V_0}} < \eta I_L \; r(V_{SR} = 0, \hbar\omega), \tag{1.23}$$

le système est dans le régime (i) où toute la chute de potentiel a lieu dans les couches tampon. En effet l'inégalité (1.23) signifie que tous les porteurs photocréés ne peuvent pas être collectés, certains d'entre eux se recombinent donc (de façon radiative ou non-radiative) et ne contribuent pas au courant. Le photocourant mesuré est alors limité par la transmission des barrières :

$$\begin{cases} I = \gamma e^{-\frac{A}{V_0}} \\ V_{bar}^e + V_{bar}^t = V_0 \\ V_{SR} \simeq 0. \end{cases}$$

Si V_0 est suffisamment forte (si l'inégalité (1.23) n'est pas vérifiée), le système entre dans le régime (ii) où une chute de potentiel apparait dans le super-réseau. L'équilibre dynamique décrit dans la section précédente est alors atteint et on suppose que la totalité du courant photogénéré est collectée : $I = I_{ph}$. D'après les formules (1.21) et (1.22), les courants I et I_{ph} dépendent de la tension interne V_{SR}, et ne coïncident que pour une valeur précise de V_{SR}, qui détermine le point d'équilibre stable. Dans ce régime, le courant est donc limité par le taux de création de porteurs.

Excitation à haute fréquence et validation du modèle

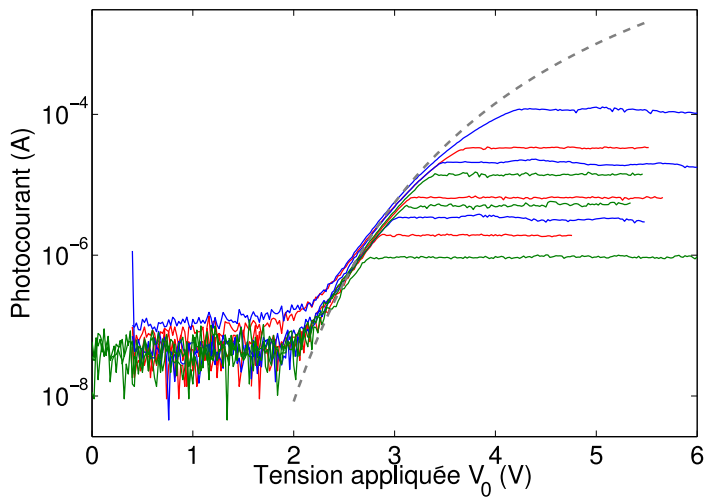


FIGURE 1.19 – Caractéristique photocourant pour une excitation monochromatique à haute fréquence : $\hbar\omega$=1,771 eV (rouge), $\hbar\omega$=1,621 eV (vert), ou $\hbar\omega$ =1,590 eV (bleu). Trois puissances différentes de l'excitation laser ont été utilisées pour chaque énergie du photon. La ligne en tirets gris représente la dépendance attendue de l'équation (1.21) dans le régime (i) pour lequel le photocourant est limité par la transmission à travers la barrière.

On observe de façon nette la transition entre les régimes (i) et (ii) sur les résultats présentés en figure 1.19. Le photocourant est mesuré sous illumination continue à une fréquence élevée (au-dessus du bord supérieur de la minibande d'absorption). Pour ces fréquences, le taux de création $r(\omega, V_{SR})$ est quasiment indépendant de la tension aux bornes du super-réseau V_{SR}. Pourtant le photocourant dépend fortement de V_0. Pour V_0 faible, il augmente avec la tension, suivant la loi exponentielle $I = \gamma e^{-\frac{A}{V_0}}$, caractéristique du régime (i) et reproduite en tirets gris (au dessous de $V_0 = 2,5$ V environ, le courant devient inférieur au bruit et n'est plus détectable). Au-delà d'une valeur seuil de V_0 (qui dépend de I_L et de $\hbar\omega$), la condition $I = I_{ph}$ se vérifie et le système bascule dans le régime (ii). Le photocourant atteint alors un plateau dont la hauteur augmente avec l'intensité d'excitation I_L. Dans ce régime, la chute de potentiel dans les barrières est fixée par la condition

$$\gamma e^{-\frac{A}{V_{bar}^e + V_{bar}^t}} = I_{ph},$$

et toute augmentation de V_0 au-delà du seuil se reporte intégralement sur V_{SR}.

Excitation à basse fréquence et échelle de Wannier-Stark

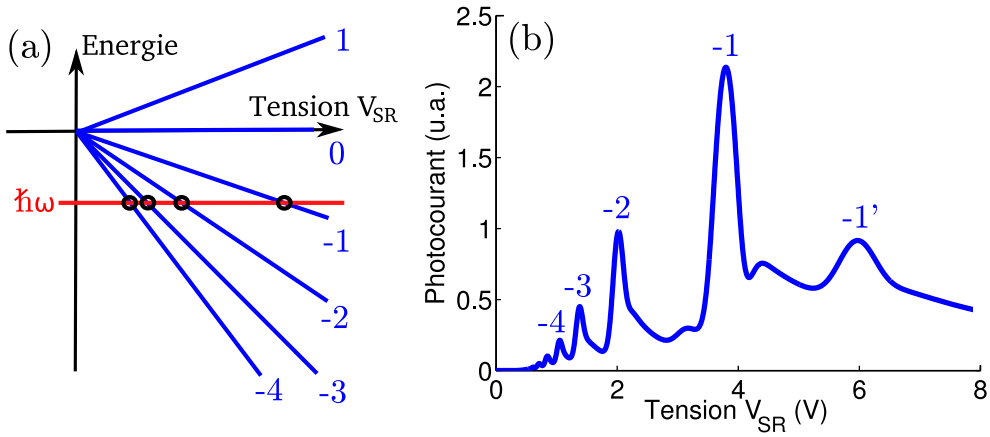


FIGURE 1.20 – (a) Représentation schématique des niveaux excitoniques de l'échelle de Wannier-Stark (en bleu) et de leurs intersections (cercles noirs) avec l'énergie du photon (ligne horizontale rouge), en fonction de la différence de potentiel V_{SR} aux bornes du super-réseau. (b) Taux de photocréation $r(V_{SR}, \omega)$ calculé pour $\hbar\omega = 1.556$ eV, les pics excitoniques des trous lourds sont indexés par leur indice de Wannier-Stark. Le pic d'indice -1 de l'échelle excitonique des trous légers est également visible, et noté $-1'$.

Les courbes de la figure 1.19 ont été obtenues dans le cas simple où l'absorption est indépendante de V_{SR}, et permettent de valider le modèle d'accumulation des charges. Une fois ce modèle établi, il est intéressant d'étudier le comportement du dispositif pour des fréquences d'excitation proches du bord inférieur de la minibande d'absorption, pour lesquelles le photocourant dépend fortement de V_{SR}.

La fréquence du laser a donc été modulée entre $\hbar\omega = 1,54$ eV et $\hbar\omega = 1,57$ eV. Dans cet intervalle, l'énergie du photon est plus basse que le centre de la minibande d'absorption :

$E_g + E_1^c - E_1^v$. Lorsque le champ électrique dans le super-réseau varie, l'énergie du photon croise donc successivement tous les niveaux excitoniques de Wannier-Stark d'indices négatifs, comme illustré en figure 1.20.a. La caractéristique courant-tension du super-réseau qui en résulte est représentée en figure 1.20.b, le photocourant présente une succession de pics aux valeurs pour lesquelles l'excitation est résonante avec un niveau d'exciton 1S de l'échelle de Wannier-Stark. Dans cette gamme de fréquence, le photocourant dépend donc de façon très marquée de la tension interne V_{SR}, et de légères variations de V_0 peuvent produire de fortes variations du photocourant et de la charge accumulée. Or cette charge modifie la valeur de V_{SR} qui influe en retour sur le taux de création des porteurs. C'est cette rétroaction complexe qui explique les effets non-linéaire spectaculaires observés : la déformation des caractéristiques courant-tension avec les variations de puissance d'excitation, la bistabilité de l'équilibre, ou encore l'inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark.

Comparaison théorie-expérience

La figure 1.21 montre les caractéristiques de photocourant du super-réseau obtenues pour différentes puissances I_L et différentes pulsations d'excitation ω. On observe jusqu'à 5 pics excitoniques correspondant aux niveaux de Wannier-Stark -1 à -5. La position des pics varie avec la fréquence du laser : ceux-ci se resserrent lorsque l'énergie du photon se rapproche du centre de la minibande (cf. figure 1.20.a). Mais elle varie aussi avec la puissance d'excitation : les pics se décalent vers les hautes tensions appliquées lorsque l'intensité du laser augmente. Ce comportement non-linéaire est dû à l'accumulation des porteurs aux extrémités du super-réseau et il est décrit avec précision par le modèle théorique présenté plus haut.

Pour comparer les résultats théoriques aux mesures, il est nécessaire de calibrer préalablement les paramètres ajustables A et γ. Pour cela, on relève la position des pics excitoniques pour différentes puissances et différentes fréquences laser. En effet, pour une énergie du photon donnée, le calcul numérique du spectre d'absorption fournit la valeur de la tension interne V_{SR} correspondant à chacun des pics excitoniques $-1, -2$, etc. Par exemple, pour $\hbar\omega = 1.556$ eV, en utilisant la courbe représentée en figure 1.20.b, on obtient respectivement $V_{SR} = 3.7$ V et $V_{SR} = 2$ V pour les pics -1 et -2. Connaissant la tension appliquée V_0 correspondant à chaque pic, on en déduit la chute de potentiel totale dans les barrières :

$$V_{bar}^e + V_{bar}^t = V_0 - V_{SR}.$$

La figure 1.22 représente la valeur du photocourant en fonction de la chute de potentiel dans les barrières pour les pics -1 et -2, et pour différentes puissances et différentes fréquences d'excitation. La position de ces points suit la loi (1.21), ce qui permet d'ajuster les paramètres A et γ. Le résultat de cet ajustement est représenté en traits pleins sur la figure 1.22, et montre à nouveau la validité de l'expression postulée (1.21). On trouve $A = 55$ V, et $\gamma = 26$ A ou $\gamma = 8.5$ A pour les deux jeux de données de la figure 1.22. Ces deux graphiques correspondent à des mesures effectuées avec des lentilles de focalisation du laser différentes. L'aire illuminée étant différente dans les deux cas, γ, qui est proportionnel à cette surface, est modifié, mais A reste identique.

Une fois ces paramètres déterminés, il est possible de simuler la caractéristique photocourant-tension du super-réseau. Pour cela, pour chaque valeur de V_0, on détermine dans un premier

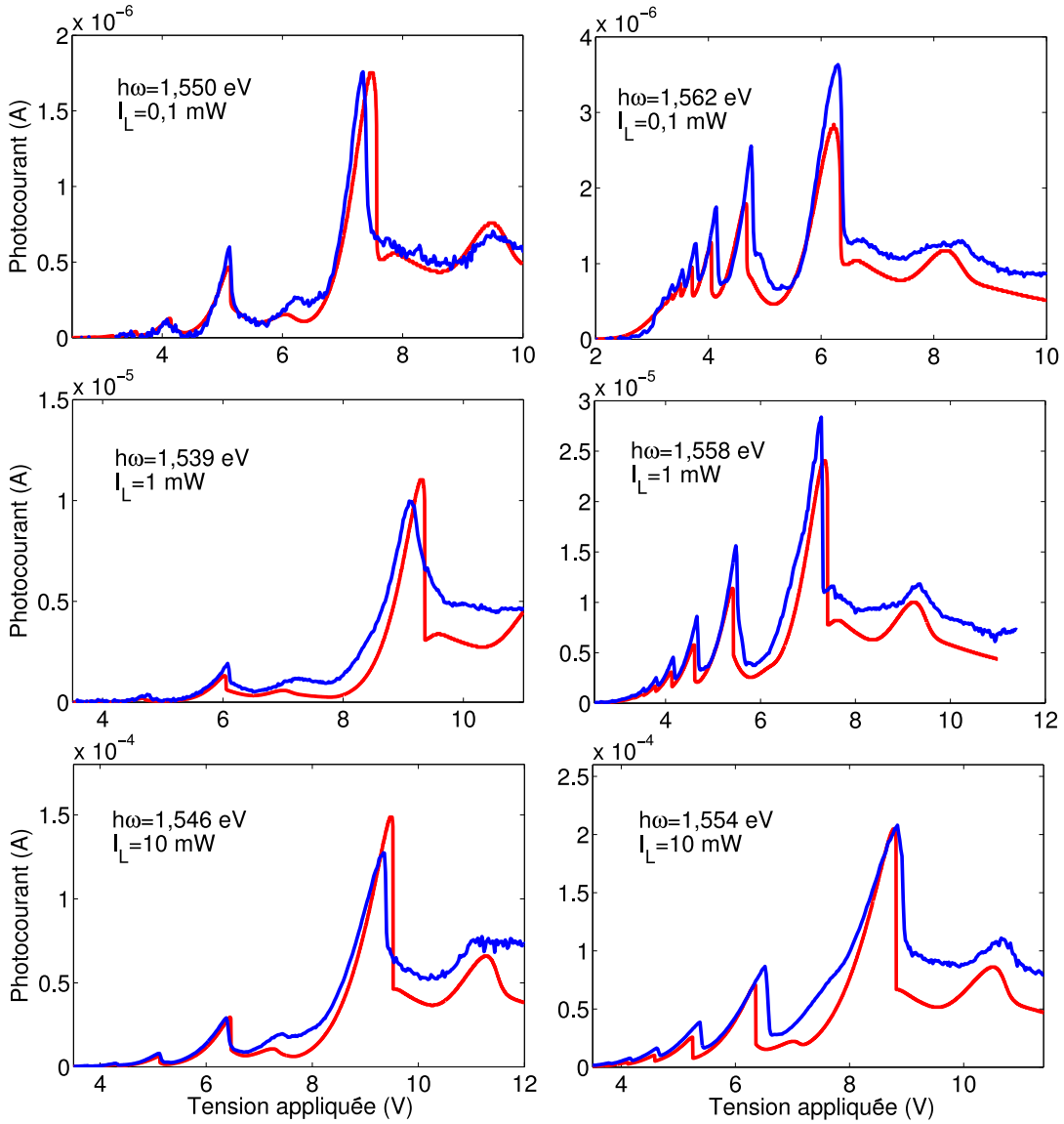


FIGURE 1.21 – Caractéristiques photocourant-tension pour différentes valeurs de $\hbar\omega$ et I_L. Comparaison entre les courbes expérimentales (bleu) et théoriques (rouge).

temps le régime d'accumulation concerné. Si $\gamma\ e^{-\frac{A}{V_0}} < \eta I_L\ r(V_{SR}=0,\omega)$, il s'agit du régime (i) et le photocourant est simplement donné par la formule :

$$I = \gamma\ e^{-\frac{A}{V_0}}.$$

Dans le cas contraire, il s'agit du régime (ii). On détermine alors la tension interne V_{SR} puis le courant I grâce à la relation :

$$I = \gamma\ e^{-\frac{A}{V_0 - V_{SR}}} = \eta I_L\ r(V_{SR},\omega),$$

qui est résolue numériquement. La figure 1.21 présente une comparaison entre les simulations et les mesures, et montre le très bon accord obtenu sur une large gamme de puissance, de 0,1 mW à 10 mW, et une large gamme de fréquences, de $\hbar\omega = 1,54$ eV à $\hbar\omega = 1,57$ eV.

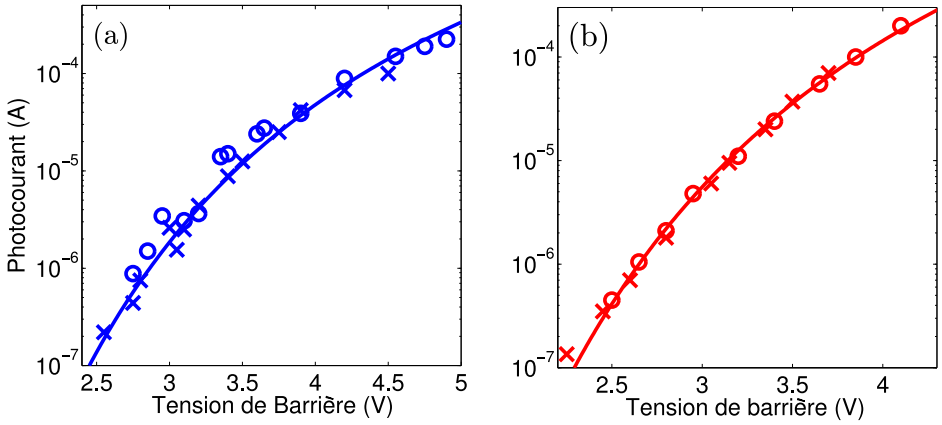


FIGURE 1.22 – Valeur du photocourant aux pics excitoniques d'indices -1 (cercles) et -2 (croix), en fonction de la chute de potentiel dans les barrières $V_{bar}^{e} + V_{bar}^{h}$. (a) $\hbar\omega$ varie entre 1,542 eV et 1,562 eV et I_L entre 0,1 mW et 10 mW. (b) $\hbar\omega = 1{,}556$ eV et I_L varie entre 20 µW et 10 mW. Le meilleur ajustement par l'équation (1.21) est tracé en trait plein, il correspond à $A = 55$ V et $\gamma = 8,5$ A (a) et $\gamma = 26$ A (b).

1.3.3 Déformation des pics excitoniques et bistabilité du photocourant

La figure 1.23 montre un agrandissement des pics de photocourant d'indices -1 et -2 pour une énergie $\hbar\omega = 1,556$ eV et pour différentes puissances d'excitation I_L. Le photocourant présente un comportement non-linéaire très marqué : lorsque la puissance d'excitation augmente, les pics excitoniques se décalent vers les hautes tensions. Ainsi pour $I_L = 4$ mW, le pic d'indice -1 apparait pour une tension appliquée supérieure de plus de 1,5 V à la tension correspondante pour $I_L = 20$ µW. De plus, les résonances excitoniques se déforment lorsque la puissance augmente et deviennent très asymétrique, le photocourant augmentant lentement avec V_0 puis chutant brusquement une fois le maximum atteint. Ce comportement est lié à la dynamique d'accumulation des porteurs et il est très bien reproduit par notre modèle, comme le montre la figure 1.24. En effet, plus la puissance d'excitation est grande, plus la charge accumulée est importante et plus la chute de potentiel dans les barrières est grande, ce qui explique le décalage progressif des pics excitoniques. La déformation des résonances s'interprète de la façon suivante : lorsque le pic de photocourant est atteint, une légère augmentation de V_0 diminue l'absorption, et donc le nombre de porteurs accumulés. Il s'ensuit une diminution de la tension dans les barrières et une augmentation de V_{SR}, ce qui réduit encore d'avantage l'absorption. Il y a donc un effet de rétroaction positive qui entraine le système au bas du pic excitonique, c'est pourquoi le front droit des résonances est abrupt. Sur leur front gauche, au contraire, l'accumulation de charge s'oppose à l'augmentation de V_{SR}, ce qui adoucit la pente du pic de photocourant.

Un autre aspect remarquable de la figure 1.23 est l'hystérésis qui apparaît aux fortes puissances d'excitation : pour V_0 croissante (courbes rouges), le pic d'absorption est décalé vers les hautes tension par rapport au cas où V_0 décroît (courbes noires). Cet effet est également dû à l'accumulation des porteurs de charge aux bornes du super-réseau et il est présent dans les caractéristiques courant-tension simulées (figure 1.24).

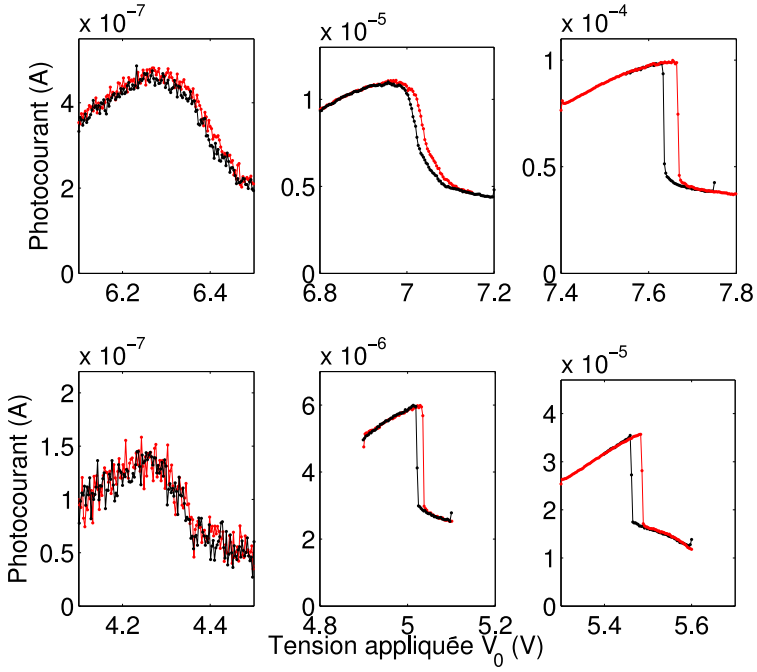


FIGURE 1.23 – Photocourant mesuré pour V_0 croissante (rouge) et décroissante (noir), au voisinage des résonances -1 (haut) et -2 (bas), sous excitation à $\hbar\omega = 1,556$ eV et $I_L = 20$ µW (à gauche), $I_L = 1$ mW (au milieu) ou $I_L = 4$ mW (à droite).

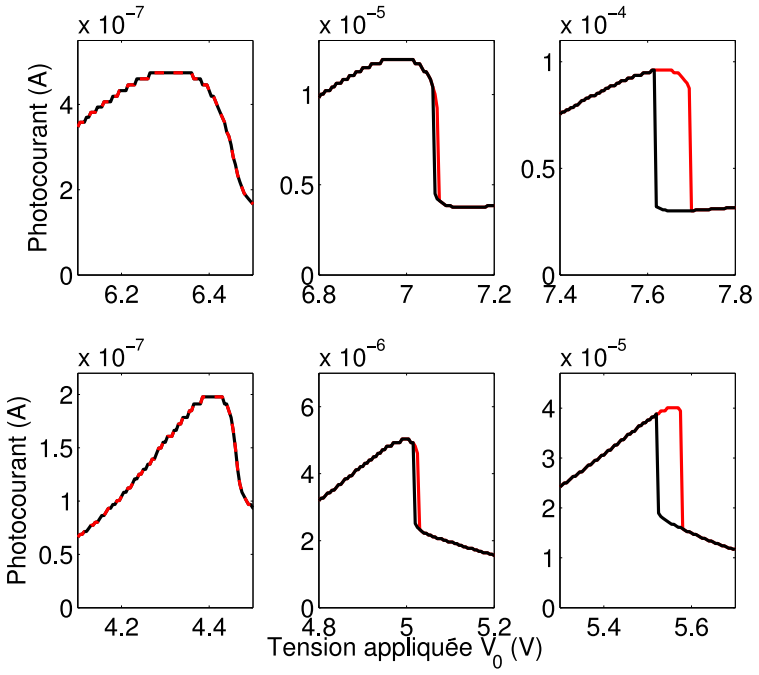


FIGURE 1.24 – Photocourant simulé pour V_0 croissante (rouge) et décroissante (noir), au voisinage des résonances -1 (haut) et -2 (bas), sous excitation à $\hbar\omega = 1,556$ eV, et $I_L = 20$ µW (à gauche), $I_L = 1$ mW (au milieu) ou $I_L = 4$ mW (à droite).

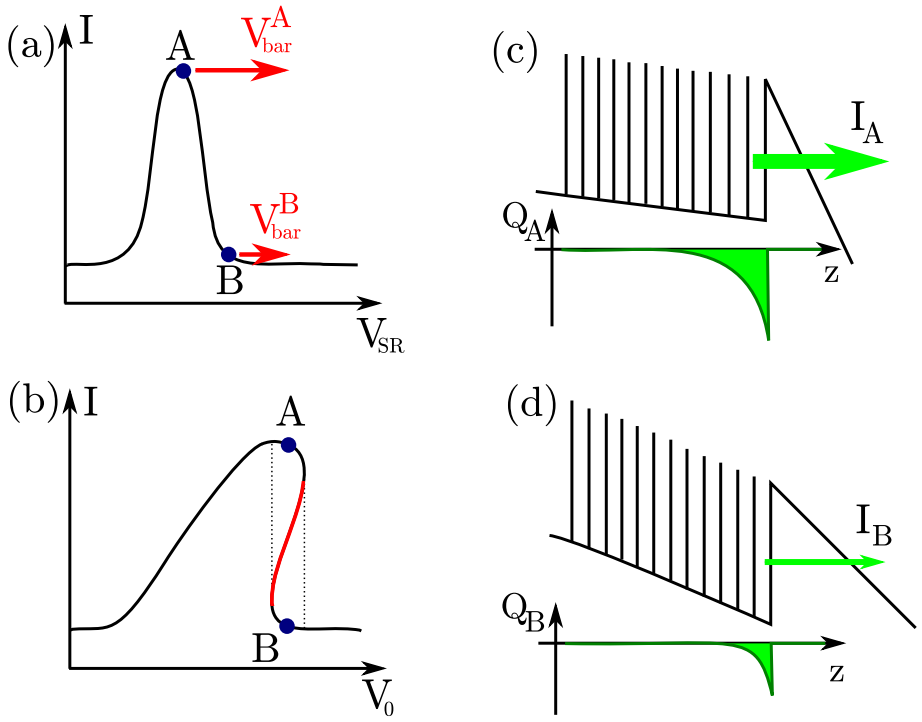


FIGURE 1.25 – Représentation schématique du photocourant en fonction de la tension interne (a) et de la tension appliquée (b). Deux points d'équilibre stable A et B correspondant à une même tension V_0 sont indiqués par des disques bleus, la courbe des points d'équilibre instables est tracée en rouge. Les figures (c) et (d) représentent la structure de bande au voisinage de la barrière des électrons, ainsi que le courant tunnel I et la densité de charge accumulée Q dans les deux configurations A (c) et B (d).

Ainsi, lorsque l'intensité est élevée, il existe trois points d'équilibre au voisinage de chaque pic d'absorption, deux stables et le troisième instable. La première position d'équilibre stable, notée A sur la figure 1.25, correspond à une tension V_{SR} proche du pic de résonance, avec une absorption élevée et une charge accumulée Q_A importante, donc une chute de potentiel dans les barrières V_{bar} importante. Le second équilibre stable, noté B, est situé au-delà du pic de résonance ($V_{SR}(B) > V_{SR}(A)$), l'absorption est alors plus basse qu'au point A, la charge Q_B et la tension V_{bar} sont également plus faibles.

Les caractéristiques de photocourant simulées pour une tension croissante ou décroissante sont représentées dans leur ensemble sur les figure 1.26.a et 1.26.b. A haute intensité d'excitation, une hystérésis apparait à chaque pic excitonique, en raison de la variation abrupte du photocourant au voisinage des résonances de Wannier-Stark. Les figures 1.26.c et 1.26.d représentent la tension interne V_{SR} correspondante. La dépendance de V_{SR} par rapport à V_0 est complexe et non-linéaire, chaque zone bistable est associée à un saut de V_{SR}, dont l'amplitude atteint 0,5 V environ pour le niveau d'indice -1.

On note toutefois une déviation entre le modèle et les expériences aux puissances laser les plus élevées : alors que la largeur expérimentale de la zone bistable sature à environ 0,03 V pour les puissances supérieures à 1 mW, l'hystérésis simulée continue de s'étendre indéfiniment si la puissance continue de croître. Cette divergence est probablement dûe à la saturation de l'absorption excitonique, qui apparait sous irradiation très intense en raison

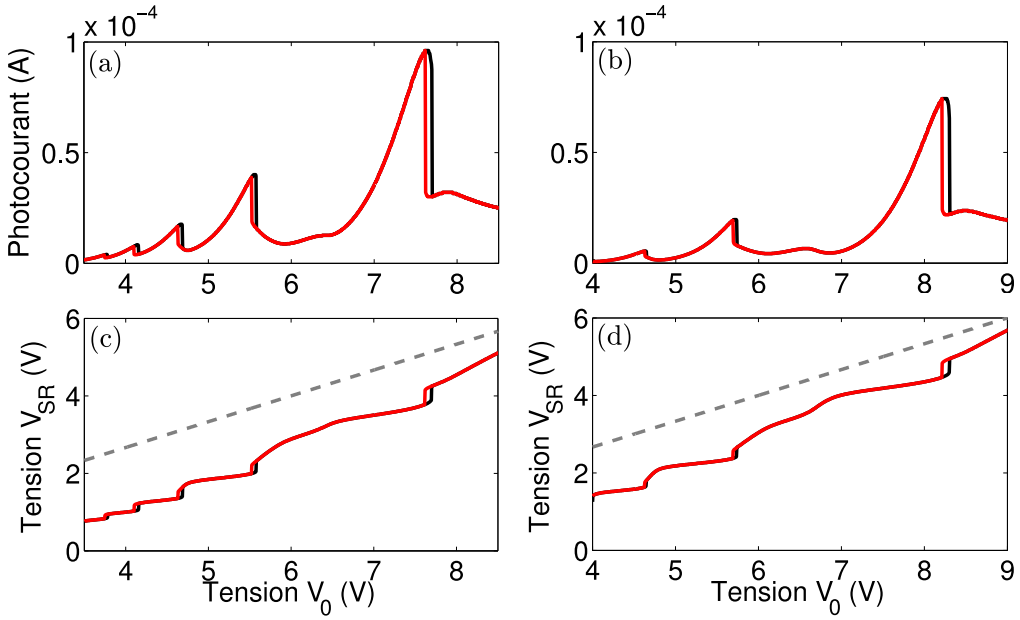


FIGURE 1.26 – Photocourant simulé (a,b) et tension interne V_{SR} correspondante (c,d) pour une tension appliquée V_0 croissante (noir) et décroissante (rouge), à l'énergie $\hbar\omega = 1,556$ eV (a,c) ou $\hbar\omega = 1,55$ eV (b,d) et à la puissance d'excitation $I_L = 4$ mW. Les tirets gris marquent la tension interne attendue si le champ électrique était homogène dans toute la structure.

de l'écrantage du couplage de Coulomb par les porteurs photocrées. Ce mécanisme, qui n'est pas pris en compte dans le modèle, élargit les pics de résonance et réduit l'hystérésis.

1.3.4 Inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark

La figure 1.28.a montre le spectre complet du photocourant mesuré pour la plus haute puissance utilisée : $I_L = 10$ mW. Les niveaux de Wannier-Stark d'indices -1 à -6 sont visibles pour les excitons de trous lourds ainsi que les niveaux de trous légers -1 et -2. Les mesures représentées ont été effectuées à V_0 croissante, et la zone de bistabilité, très étroite par rapport à la gamme de tension explorée, n'apparait pas. Comme on l'a noté précédemment, les pics sont décalés vers les hautes tensions appliquées en raison de l'accumulation des porteurs et le photocourant est très faible pour $V_0 < 3$ V, quelle que soit la fréquence d'excitation.

La dépendance en fréquence des pics de Wannier-Stark de la figure 1.28.a est également modifiée par les effets d'accumulation : la pente apparente de l'état -1 est plus négative que si le champ était homogène dans toute la structure, et celle de l'état -2 est infinie. La pente apparente des niveaux d'indice inférieur à -2 est même positive, à l'inverse du résultat attendu (cf. figure 1.20). Cet effet étonnant est également présent dans le spectre de photocourant simulé reproduit en figure 1.28.b, il est donc induit par l'accumulation de charge et l'écrantage du champ interne.

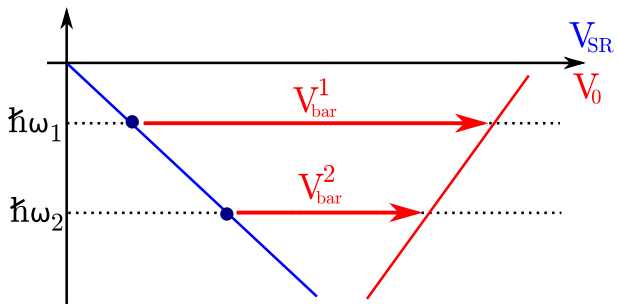


FIGURE 1.27 – Représentation schématique d'un état excitonique de Wannier-Stark en fonction de la tension interne (en bleu) et de la tension appliquée (en rouge). La chute de potentiel dans la barrière V_{bar}, qui explique l'inversion de la pente apparente est également indiquée pour deux valeurs E_1 et E_2 de l'énergie des photons incidents.

L'inversion de pente observée résulte d'un effet différentiel : sous illumination, les pics excitoniques apparaissent à des tensions appliquées d'autant plus élevées que leur force d'oscillateur est importante, car une absorption élevée induit une forte accumulation de charge, et donc une chute de potentiel V_{bar} importante. Or la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark d'indice négatif diminue avec l'énergie des photons incidents. La tension V_{bar} se réduit donc également lorsque la fréquence du laser diminue. Ce phénomène est schématisé sur la figure 1.27, qui représente la position d'un même niveau de Wannier-Stark en fontion de V_{SR} (la pente est alors négative) et en fonction de V_0. Comme le décalage V_{bar} diminue avec l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents, la pente apparente (par rapport à V_0) devient positive. Les effets non-linéaires liés à l'accumulation des porteurs sont donc tellement marqués dans cette structure que le comportement des niveaux de Wannier-Stark s'inverse lorsque l'excitation devient très intense.

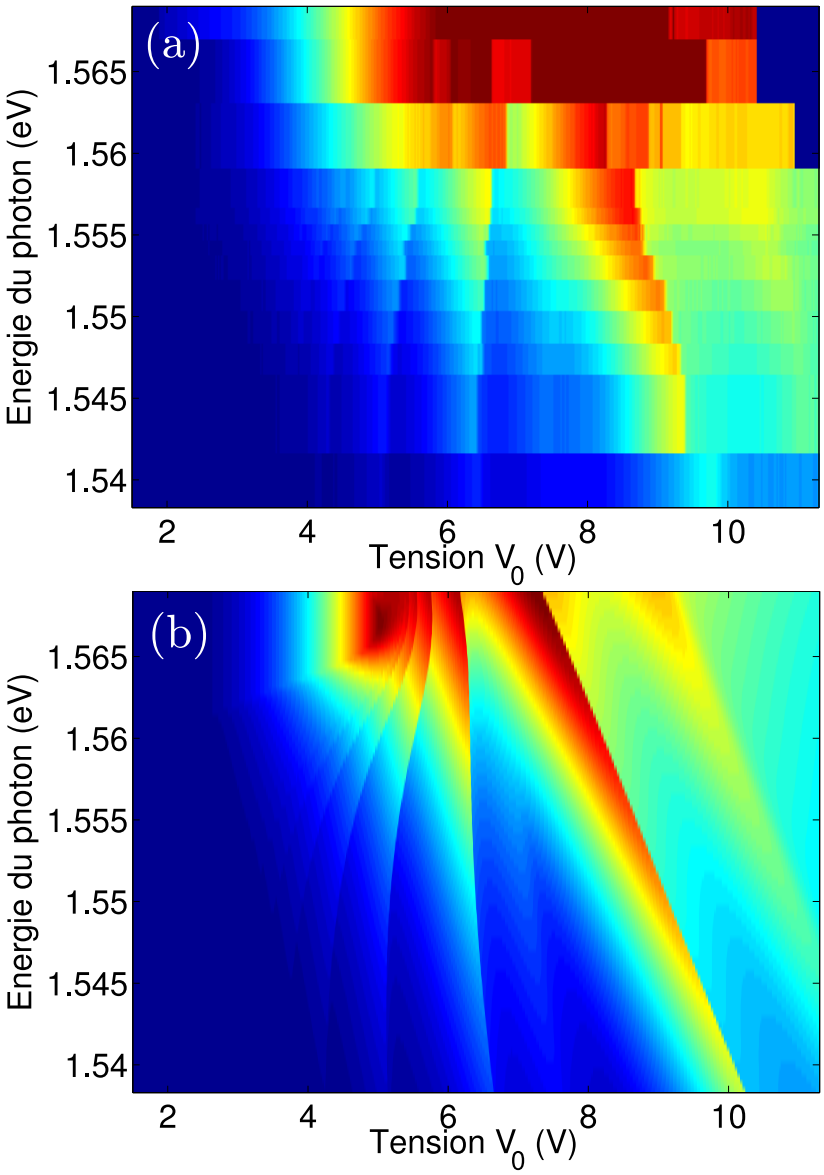


FIGURE 1.28 – Spectres du photocourant mesuré (a) et simulé (b) pour une puissance incidente $I_L = 10$ mW et pour une tension appliquée croissante.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les propriétés électroniques et optiques fondamentales des super-réseaux de type I. En particulier, on a détaillé une méthode numérique de calcul de l'absorption par diagonalisation sur une base tronquée qui permet de traiter simultanément l'effet d'un champ électrique et d'un champ magnétique statiques, en tenant compte également de l'attraction électron-trou, qui modifie le spectre d'absorption de façon déterminante. On montrera dans le prochain chapitre que cette méthode peut aussi être appliquée au cas où le super-réseau est placé dans une microcavité semiconductrice, et qu'elle permet de décrire avec une bonne précision les différents régimes de couplage lumière-matière.

Dans la dernière section, les résultats théoriques obtenus par diagonalisation numérique ont été comparés aux mesures effectuées par Juliette Mangeney et Fanqi Meng sur un super-réseau enterré entre deux couches tampon épaisses. La méthode de calcul offre une bonne description quantitative du photocourant, et a permis de mettre en évidence et de modéliser avec précision l'accumulation des porteurs de charge aux extrémités du super-réseau et l'écrantage du champ appliqué. Ce mécanisme est à l'origine de très fortes non-linéarités sous irradiation intense, et on a analysé son rôle dans les déformations spectaculaires des caractéristiques photocourant-tension, dans l'apparition d'une bistabilité ainsi que dans l'inversion inattendue de la pente des niveaux de Wannier-Stark.

2 Hétérostructures en régime de couplage fort : contrôle électrique dans les super-réseaux et amplification bosonique de l'émission THz

Dans ce chapitre, on étudiera des propriétés non-linéaires des polaritons dans plusieurs types d'hétérostructure en couplage fort avec une microcavité semiconductrice. Dans une première partie, on modélisera le comportement original d'un super-réseau de puits quantiques placé dans une cavité planaire. Les variations de la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark en fonction du champ électrique appliqué permettent de contrôler la force du couplage lumière-matière, ce qui est impossible dans les structures généralement étudiées, pour lesquelles le couplage exciton-photon est fixé par les paramètres de croissance. Les super-réseaux biaisés permettent ainsi d'explorer une grande variété de configurations de couplage à la cavité par la simple modulation de la tension externe appliquée. On montrera également que l'absorption et le gain THz dans ce système peuvent être contrôlés électriquement. Dans une deuxième partie, on présentera les résultats d'une collaboration avec les équipes *Optique Cohérente et Non-linéaire* au *Laboratoire Pierre Aigrain*, *Optique quantique* au *Laboratoire Kastler Brossel* et *Elaboration et Physique des Structures Epitaxiées* au *Laboratoire de Photonique et de Nanostructures*, ayant pour but la réalisation expérimentale d'un effet nouveau, suggéré dans des travaux théoriques récents mais encore jamais observé : l'amplification bosonique de l'émission THz dans un puits quantique en microcavité lorsque le régime de laser à polaritons est atteint. On analysera de façon quantitative ce phénomène afin de mettre en évidence l'importance des pertes par diffusion non-radiative, puis on proposera un nouveau dispositif utilisant une microcavité double, et permettant de réduire très significativement l'efficacité des mécanismes de diffusion.

Sommaire

Introduction **48**
2.1 Super-réseau en couplage fort : description des états polaritoniques **49**
2.1.1 Microcavité planaire et couplage fort 49
2.1.2 Super-réseau sous champ magnétique, polaritons bande à bande 51
2.1.3 Polaritons excitoniques 59
2.1.4 Super-réseau en couplage fort et génération THz 62
2.2 Amplification bosonique de l'émission THz en régime de laser à polaritons **65**
2.2.1 Amplification bosonique de l'émission spontanée 65
2.2.2 Processus de pertes 72
2.2.3 Amplification bosonique en cavité multiple 75
Conclusion **82**

Introduction

Depuis la première observation par Weisbuch *et al.* du régime de couplage fort entre le mode électromagnétique confiné d'une microcavité planaire et l'exciton interbande d'un puits quantique [8], de nombreux travaux ont été consacrés à ces systèmes où l'interaction exciton-photon conduit à l'apparition d'états mixtes lumière-matière. Une des propriétés remarquables de ces particules mixtes, appelées polaritons, est leur tendance à s'accumuler fortement au voisinage de l'état fondamental lorsque l'intensité d'excitation est suffisamment élevée [41, 42]. Ce régime d'accumulation, qui sera désigné dans la suite de cette thèse comme le régime de laser à polaritons présente de fortes similarités avec le régime de condensation de Bose-Einstein dans les gaz d'atomes froids. En effet, les particules mises en jeu, combinaisons d'exciton et de photon, sont des bosons composites. Plusieurs études ont mis en évidence les propriétés exceptionnelles de ces systèmes, qui présentent une cohérence quantique à l'échelle macroscopique. Celle-ci se manifeste notamment par la super-fluidité du gaz de polaritons [43, 44]. Récemment, des études théoriques ont proposé d'utiliser le régime de laser à polaritons pour obtenir une exaltation de l'émission THz dans une hétérostructure en cavité, ce concept fait l'objet de la section 2.2 de ce chapitre.

Avant cela, dans la section 2.1, on introduira les méthodes de calcul utilisées pour modéliser le régime de couplage fort, et on les appliquera aux super-réseaux de puits quantiques biaisés. On montrera que, contrairement au cas des puits quantiques simples pour lesquels le couplage à la cavité et l'énergie des excitons sont fixés par les paramètres de croissance, les super-réseaux biaisés offrent la possibilité originale de contrôler la force du couplage lumière-matière et l'énergie des états excitoniques grâce au champ électrique. Il est ainsi possible d'explorer une grande variété de configurations pour un même dispositif, par la simple modulation de la tension externe appliquée. De plus on montrera que le champ électrique permet également de moduler le gain et l'absorption du système dans le domaine THz. Puis dans la section 2.2, on examinera quantitativement la possibilité d'obtenir une amplification bosonique de l'émission THz dans une hétérostructure asymétrique placée dans une microcavité planaire. On détaillera plusieurs mécanismes de

diffusion non-radiative et on proposera un dispositif de cavité double permettant de réduire considérablement les pertes associées.

2.1 Super-réseau en couplage fort : description des états polaritoniques

Dans cette section, on introduira brièvement la notion de couplage fort lumière-matière puis on présentera les résultats du calcul des états polaritoniques d'un super-réseau dans une microcavité semiconductrice. La dépendance particulière de la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark induit des motifs originaux sur le spectre polaritonique du super-réseau biaisé, le couplage fort pouvant être contrôlé grâce au champ électrique externe. On examinera la possibilité d'appliquer un champ magnétique fort pour renforcer le couplage lumière-matière. Dans ce cas, on pourra utiliser un modèle simplifié de polaritons bande à bande pour décrire les états propres en négligeant l'interaction électron-trou. Dans le cas général, on aura recours à la diagonalisation numérique, déjà présentée et employée pour le calcul de l'absorption excitonique dans le chapitre 1.

2.1.1 Microcavité planaire et couplage fort

Dans le premier chapitre, on a étudié l'absorption optique dans plusieurs hétérostructures planaires : puits quantique isolé et super-réseau de puits quantiques, en présence ou non de champ électrique et de champ magnétique suivant la direction de croissance z. Dans ces calculs, l'onde incidente était décrite par un champ éléctromagnétique oscillant classique, et l'absorption calculée par la règle d'or de Fermi.

Dans ce second chapitre, consacré au phénomène de couplage fort lumière-matière, on utilisera une description quantique du champ électromagnétique, et on étudiera les propriétés du système en interaction constitué du champ optique et des électrons de l'hétérostructure, couplés par le potentiel dipolaire. Le système sera décrit sur la base des états découplés de la forme :

$$|\Psi_c\rangle \otimes |\Psi_{el}\rangle,$$

où $|\Psi_c\rangle = |n_1, n_2, ...\rangle$ est un état propre du champ électromagnétique, avec n_i le nombre de photons présents dans le mode d'indice i du champ quantifié, et $|\Psi_{el}\rangle$ est un état du système électronique. Le chapitre 1 traitait du cas où le champ électromagnétique n'est pas confiné, avec des modes propres décrits par leur vecteur d'onde tridimensionnel $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ et formant un continuum suivant les trois directions de l'espace. Dans ce chapitre, on étudiera le cas où l'hétérostructure est placée dans une cavité planaire, formée de deux miroirs disposés parallèlemment suivant le plan (x, y). La dispersion suivant z est alors quantifiée, les modes propres confinés dans la cavité sont caractérisés par les nombres quantiques (m, q_x, q_y), avec un écart en énergie important entre les niveaux d'indices m différents. Plus précisément, on s'intéressera ici aux microcavités constituées d'une couche semiconductrice placée entre deux miroirs de Bragg, c'est-à-dire des miroirs formés d'un empilement périodique (de période $\lambda/4$, où λ est la longueur d'onde typique du rayonnement étudié) de

deux semiconducteurs d'indices de réfraction différents. Cette technologie permet d'allier une forte réflectivité des miroirs, et un volume de cavité restreint : l'épaisseur interne de la cavité peut être réduite à $\lambda/2$, sa valeur minimale. Les modes confinés sont alors largement séparés en énergie, le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité est très fortement exalté et le couplage aux états électroniques de l'hétérostructure également.

Dans la suite on se limitera aux états à une particule, qui sont de deux types :
- Les états excitoniques : $|n, K_x, K_y\rangle \otimes |0_c\rangle$, dans lesquels aucun photon n'est présent dans la cavité et le système électronique est dans l'état (n, K_x, K_y), où (K_x, K_y) est le vecteur d'onde du centre de masse, et le nombre quantique n caractérise le mouvement relatif et le mouvement suivant l'axe de croissance z.
- Les états photoniques : $|0_{el}\rangle \otimes |m, q_x, q_y\rangle$, dans lesquels un photon est présent dans le mode (m, q_x, q_y), et le système électronique est dans l'état vide $|0_{el}\rangle$, avec la bande de valence entièrement occupée et la bande de conduction entièrement vide.

D'après la règle de sélection associée à l'invariance par translation suivant les directions x et y, les états quantifiés (m, q_x, q_y) ne sont couplés par le potentiel dipolaire qu'aux états excitoniques de vecteur d'onde du centre de masse $(K_x = q_x, K_y = q_y)$. De plus on s'intéressera au cas où les niveaux de la cavité sont largement séparés en énergie, et où seul un mode m_0 se couple significativement aux excitations interbandes.

On distingue deux régimes de couplage :

(i) Le régime de couplage faible si les états excitoniques résonants avec le mode de cavité m_0 forment un continuum : la force d'oscillateur est répartie entre les états de ce continuum, et le couplage de chacun d'entre eux au mode de cavité est faible. Les états propres du système en interaction forment alors également un continuum, dans lequel le mode de cavité est dilué sur une largeur typique égale à l'intensité du couplage [45].

(ii) Le régime de couplage fort si un ou plusieurs états excitoniques discrets interagissent avec le mode de cavité : les états propres du système couplé sont des états mixtes lumière-matière appelés polaritons.

Dans le cas le plus simple, seul un état excitonique $(n_0, K_x = q_x, K_y = q_y)$ est couplé significativement au mode de cavité, le hamiltonien du système en interaction s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} E_c(m_0, q_x, q_y) & g \\ g^* & E_{el}(n_0, K_x, K_y) \end{pmatrix}$$

E_c et E_{el} désignent l'énergie de l'état photonique et de l'état excitonique non perturbés (la dépendance en K de E_{el} est généralement négligeable), et g est l'élément de matrice dipolaire :

$$g = \Big[\langle 0_{el}| \otimes \langle m_0, q_x, q_y|\Big] V_{dip} \Big[|n_0, K_x, K_y\rangle \otimes |0_c\rangle\Big].$$

Lorsque les deux états sont résonants $E_c = E_{el} = E_0$, les énergies propres du système en interaction sont $E_0 \pm |g|$, associés aux états propres polaritoniques liant et anti-liant

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|n_0, K_x, K_y\rangle \otimes |0_c\rangle \pm |0_{el}\rangle \otimes |m_0, q_x, q_y\rangle\Big).$$

L'écart en énergie $\hbar\Omega_R = 2|g|$ est appelé levée de dégénérescence de Rabi, ou énergie de Rabi.

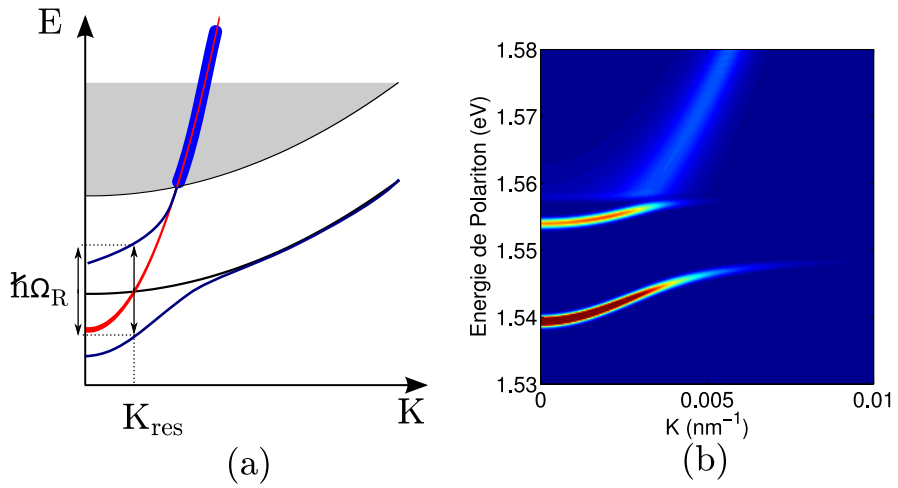


FIGURE 2.1 – (a) Représentation schématique des dispersions photonique (en rouge), excitonique (en noir) et polaritonique (en bleu) pour un puits quantique dans une microcavité planaire. La levée de dégénérescence de Rabi à résonance $\hbar\Omega_R = 2|g|$ est également indiquée. (b) Dispersion polaritonique simulée pour un système de 12 puits quantiques non couplés GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ de 10 nm d'épaisseur dans une microcavité planaire. L'échelle de couleur représente le poids photon des états de polaritons. La méthode de calcul utilisée est détaillée dans la section 2.1.3.

Le régime de couplage fort est illustré sur la figure 2.1.a, qui représente schématiquement la dispersion du mode de cavité m_0 et celle des états excitoniques et polaritoniques correspondants, dans le cas où l'énergie du photon à $q = 0$ est inférieure à celle de l'exciton $1S$ (désaccord négatif). Les deux niveaux deviennent résonants pour une certaine valeur de vecteur d'onde notée K_{res}, et la variation d'énergie induite par le couplage fort lumière-matière est alors maximale. Pour les grands vecteurs d'onde K, le niveau de cavité se situe dans le continuum des états délocalisés, et le système est en régime de couplage faible. Le mode photonique est alors dilué dans le continuum, et cet élargissement est représenté par un épais trait bleu sur la figure 2.1.a.

La figure 2.1.b représente la dispersion polaritonique calculée pour une structure réelle constituée de plusieurs puits quantiques GaAs/AlGaAs découplés placés dans une microcavité. On observe nettement la transition entre les deux régimes de couplage. La méthode de calcul employée est détaillée dans la section 2.1.3, elle tient compte de l'attraction de Coulomb électron-trou et du couplage dipolaire lumière-matière. La structure simulée est identique à celle étudiée expérimentalement par P. Tsotsis *et al.* [46] et le coefficient caractéristique du couplage lumière-matière a été choisi afin de reproduire la valeur expérimentale de la levée de dégénérescence de Rabi, d'environ 15 meV.

2.1.2 Super-réseau sous champ magnétique, polaritons bande à bande

La réalisation du régime de couplage fort lumière-matière nécessite l'interaction entre un mode de cavité discret et une excitation interbande également discrète. Dans un puits quantique, l'exciton $1S$ est isolé du continuum des états non-liés par une énergie de liaison de quelques meV. Il est donc possible d'atteindre le régime de couplage fort entre cet exciton et un mode de cavité discret. Dans le cas du super-réseau biaisé, la situation

est plus complexe, car chaque exciton de Wannier-Stark se situe dans le continuum des niveaux d'indices inférieurs. Afin de contourner cette difficulté, on étudiera le cas d'un super-réseau soumis à un fort champ magnétique suivant l'axe de croissance. Le spectre est alors totalement discrétisé, comme on l'a montré au chapitre 1, et tous les niveaux de Wannier-Stark-Landau peuvent atteindre le régime de couplage fort. De plus, la forte dégénérescence des niveaux de Landau amplifie leur couplage à la lumière et permet d'augmenter l'énergie de Rabi [47, 48].

Dans cette section, on utilisera le modèle bande à bande, en négligeant les effets excitoniques, car cette approximation fournit des expressions analytiques relativement simples pour décrire les états polaritoniques. On montrera ainsi que le champ électrique externe affecte de façon déterminante les énergies propres du système et permet de contrôler électriquement la force du couplage lumière-matière. L'effet de l'attraction électron-trou et la possibilité d'atteindre le régime de couplage fort sans champ magnétique seront examinés dans la section 2.1.3, grâce à la méthode de diagonalisation numérique sur une base tronquée.

Etats polaritoniques

Pour décrire les états de la première minibande d'un super-réseau placé dans une microcavité planaire, on utilisera l'approximation des liaisons fortes développée dans la section 1.1. Les calculs présentés dans cette section sont fondés implicitement sur la supposition que le super-réseau étudié comporte un grand nombre de puits (super-réseau quasi-infini). Cependant, dans le dispositif modélisé dans ce chapitre, le nombre réel de puits est limité par l'épaisseur de la cavité. La validité de l'approximation du super-réseau quasi-infini et les déviations attendues pour un super-réseau de petite taille sont discutées en annexe A.

Le hamiltonien de couplage fort se décompose comme :

$$H = H_{el} + H_{ph} + V_{dip}, \tag{2.1}$$

où H_{el} est le hamiltonien pour une paire électron-trou non couplée à la lumière, H_{ph} est le hamiltonien du champ électromagnétique dans la microcavité vide (sans super-réseau), et V_{dip} le potentiel dipolaire. Comme précédemment, on ne retiendra qu'un seul mode potonique $|m_0, q_x, q_y\rangle$. Les deux états photoniques d'intérêt sont sont donc l'état vide $|0_c\rangle$, d'énergie $E = 0$, et l'état $|1_c\rangle$, d'énergie $E = E_c(q_x, q_y)$, dans lequel un photon est présent dans le mode $|m_0, q_x, q_y\rangle$. On rappelle ici les fonctions propres électroniques calculées dans la section 1.1, qui se décomposent comme :

$$\Psi^{\lambda}_{n,k,\nu}(x, y, z) = \phi^{WS,\lambda}_{\nu}(z)\ \frac{e^{ik.y}}{\sqrt{L_y}}\ \chi_n\left(x - \frac{\hbar k}{eB}\right),$$

où χ_n est la fonction de Hermite d'indice n (indice de Landau), $\phi^{WS,\lambda}_{\nu}$ est la fonction de Wannier-Stark d'indice ν et λ désigne la bande de conduction ou la bande de valence. Les énergies associées à ces fonctions sont

$$\begin{cases} E^c_{n,\nu} = E_g + E^c_1 + \nu\ \hbar\omega_B + n\ \hbar\omega^c_c \ \text{ pour les électrons} \\ E^v_{n,\nu} = E^v_1 - \nu\ \hbar\omega_B + n\ \hbar\omega^v_c \ \text{pour les trous} \end{cases}$$

où $\hbar\omega_B = eFd$ est l'énergie de Bloch et ω_c est la fréquence cyclotron de la bande considérée [1]. On notera $|\mu, n\rangle$ l'état de paire électron-trou défini par :

$$|\mu, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}\sqrt{N_c}} \sum_{k,\nu} |\Psi^v_{n,k,\nu}\rangle \otimes |\Psi^c_{n,k,\nu+\mu}\rangle,$$

où N est le nombre de puits du super-réseau et N_c la dégénérescence cyclotron. Tous les états de cette somme sont dégénérés en énergie :

$$H_{el}|\Psi^v_{n,k,\nu}\rangle \otimes |\Psi^c_{n,k,\nu+\mu}\rangle = \Big(E_0 + \mu\ \hbar\omega_B + n\ \hbar\Omega_c\Big)|\Psi^v_{n,k,\nu}\rangle \otimes |\Psi^c_{n,k,\nu+\mu}\rangle, \tag{2.2}$$

où $\Omega_c = \omega_c^c + \omega_c^v$ est la fréquence cyclotron à deux bandes et $E_0 = E_g + E_1^c + E_1^v$. D'après les règles de sélection dérivées en section 1.2, les $|\mu, n\rangle$ sont les seuls états à deux particules couplés à la lumière [2]. En effet, si on suppose que l'épaisseur du super-réseau est faible devant la longueur d'onde λ de la lumière, on peut considérer que le champ électrique du mode de cavité est uniforme sur l'ensemble du super-réseau, et dans ce cas, seules les paires électron-trou de vecteur d'onde du centre de masse $K_z = 0$ sont couplées à la lumière [3]. Les éléments de matrice du couplage dipolaire s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Big[\langle 0_{el}| \otimes \langle 1_c|\Big] V_{dip} \Big[|\mu, n\rangle \otimes |0_c\rangle\Big] &= \frac{1}{\sqrt{NN_c}} \sum_{k,\nu} \langle \phi_\nu^{WS,v} | \phi_{\nu+\mu}^{WS,c}\rangle \\ &= \sqrt{NN_c}\ g_0\ J_\mu(Z_{cv}),\end{aligned}$$

où $Z_{cv} = \frac{-\Delta_{cv}}{2eFd}$ est le paramètre des fonctions de Bessel défini au chapitre 1, et g_0 est la constante caractéristique du couplage lumière-matière pour un puits unique en l'absence de champ magnétique. Cette constante dépend du champ électrique du mode de cavité donc de l'échantillon particulier considéré et dans la suite de ce chapitre, g_0 est choisi de façon à modéliser la cavité GaAs/AlGaAs à haut facteur de qualité utilisée dans l'étude expérimentale citée plus haut [46] : la valeur de g_0 est ajustée afin de reproduire la levée de dégénérescence de Rabi mesurée (voir figure 2.1.b). L'élément de matrice dipolaire est proportionnel à $\sqrt{N_c} \propto \sqrt{B}$, le couplage lumière-matière augmente donc avec le champ B [47, 48], ce qui permet d'atteindre le régime de couplage fort pour n'importe quel indice μ, pour des valeurs appropriées de F et B.

On a vu dans le chapitre 1 que lorsque le champ magnétique appliqué est fort, les niveaux de Landau sont très écartés, et les échelles de Wannier-Stark correspondantes ne se recouvrent pas. Dans un premier temps, on calculera donc les états polaritoniques en ne considérant que le premier niveau de Landau, $n = 0$. On recherche les états propres du système en interaction (d'énergie E_j) sous la forme :

$$|\Psi_j\rangle = a^j_{ph}\ |0_{el}\rangle \otimes |1_c\rangle + \sum_\mu a^j_\mu\ |\mu, n = 0\rangle \otimes |0_c\rangle.$$

1. E_1^c et E_1^v sont les énergies propres du premier niveau de Landau pour un puits isolé, elles dépendent donc du champ magnétique appliqué : $E_1^\lambda(B) = E_1^\lambda(0) + \frac{\hbar}{2}\omega_c^\lambda$.

2. On peut supposer sans perte de généralité que l'axe x est choisi suivant la direction du vecteur d'onde du photon, de telle sorte que $q_y = 0$, c'est pourquoi les modes brillants $|\mu, n\rangle$ font intervenir des états d'électron et de trou de même vecteur d'onde k.

3. Lorsque cette condition n'est pas vérifiée et que l'amplitude du champ de cavité n'est pas identique pour tous les puits du super-réseau, l'expression des états brillants et de leur couplage au mode photon est plus complexe (le couplage est plus faible que pour un champ homogène). Cependant une fois le couplage déterminé, la suite du calcul n'est pas modifiée, à condition que la distance μd reste négligeable devant λ pour les niveaux de Wannier-Stark couplés de façon significative à la lumière.

Les coefficients a^j sont solution du système d'équations :

$$\begin{cases} a^j_{ph}\ (E_c - E_j) + \sum_\mu a^j_\mu\ gJ_\mu(Z_{cv}) = 0 \\ a^j_\mu\ (E_0 + \mu\hbar\omega_B - E_j) + g^*\ J_\mu(Z_{cv})a^j_{ph} = 0 \end{cases}$$

où l'on note $g = \sqrt{NN_c}\ g_0$ le paramètre de couplage lumière-matière [4]. Les énergies propres sont donc les solutions de l'équation implicite suivante :

$$E_j = E_c + \sum_\mu \frac{|g|^2 J_\mu(Z_{cv})^2}{E_j - E_0 - \mu\hbar\omega_B}, \tag{2.3}$$

Et les coefficients correspondants sont obtenus numériquement grâce aux relations :

$$\begin{aligned} a^j_{ph} &= \left(1 + \sum_\mu \frac{|g|^2 J_\mu(Z_{cv})^2}{(E_j - E_0 - \mu\hbar\omega_B)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \\ a^j_\mu &= a^j_{ph}\frac{g^*\ J_{-\mu}(Z_{cv})}{E_j - E_0 - \mu\hbar\omega_B} \end{aligned}$$

Contrôle électrique du couplage

La figure 2.2 représente plusieurs spectres des énergies de polariton obtenues par la méthode ci-dessus pour un super-réseau GaAs/AlGaAs. On notera toutefois que les graphiques obtenus sont universels, au sens où, quelles que soient la structure et la composition du super-réseau, l'allure du spectre est entièrement déterminée (à une renormalisation des axes près) par les deux paramètres sans dimension suivants : le désaccord relatif de la cavité $\delta_c = \frac{Ec - E_0}{g}$ et la largeur de minibande normalisée $A = \frac{\Delta_{cv}}{g}$.

Sur les figure 2.2.a et 2.2.c, les niveaux polaritoniques à $\mathbf{K} = 0$ du super-réseau en couplage fort sont représentés dans le cas où la cavité est résonante avec le niveau central de l'échelle de Wannier-Stark ($\mu = 0$). Dans ce cas (désaccord nul), le spectre est symétrique autour de l'énergie E_0 (dans la limite considérée ici où les niveaux de Landau sont très écartés). La dépendance en champ électrique est complexe et non monotone : les niveaux polaritoniques proches de la résonance avec le mode de cavité présentent des oscillations d'énergie dont l'amplitude varie, et qui deviennent de plus en plus rapides et intriquées lorsque F tend vers 0. Les états d'indice μ élevé, plus éloignés de la résonance, sont moins affectés. Ce comportement original provient du fait que la force d'oscillateur du niveau d'indice μ est proportionnelle à

$$J_\mu(Z_{cv})^2 = J_\mu\left(\frac{\Delta_{cv}}{2eFd}\right)^2.$$

Ces fonctions de Bessel oscillent avec le champ électrique, et de plus en plus rapidement lorsque F tend vers 0. On peut l'observer en particulier pour le niveau central ($\mu = 0$) qui est résonant avec le mode de cavité quel que soit F. La force du couplage entre ces

4. La dégénérescence cyclotron N_c est proportionnelle à la surface de l'échantillon dans le plan des couches, notée S, et le couplage g_0 est proportionnel à $S^{-\frac{1}{2}}$, en raison de la normalisation du champ électrique du mode de cavité. Le paramètre g est donc indépendant de l'aire du système.

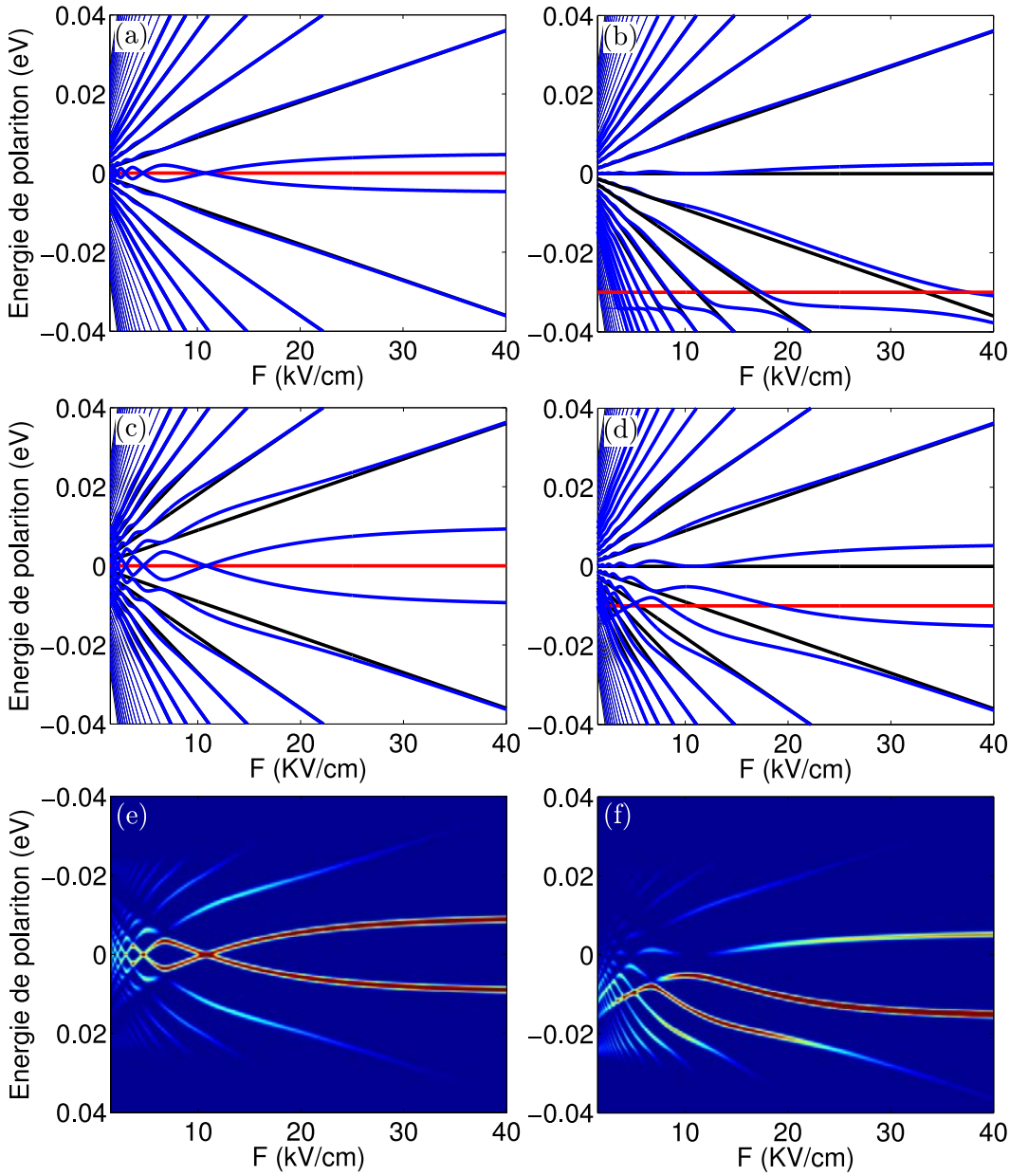


FIGURE 2.2 – Spectres des polaritons bande à bande à $\mathbf{K} = 0$ en fonction du champ électrique F, et sous champ magnétique fort. Le super-réseau est constitué de puits de GaAs de 8 nm d'épaisseur séparés par des barrières de 1 nm de $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$. Le couplage lumière-matière g est de 5 meV pour la figure (a), ce qui correspond par exemple à $N = 10$ et $B = 8$ T, et de 10 meV pour les figures (b), (c), (d), (e) et (f). L'énergie de polariton est indiquée par rapport au centre de la première échelle de Wannier-Stark-Landau (énergie E_0) et le désaccord est de 0 meV (a,c,e), -10 meV (d,f) ou -30 meV (b). Sur les figures (a), (b), (c) et (d), les niveaux de Wannier-Stark-Landau non perturbés sont représentés en noir, le mode de cavité en rouge, et les énergies polaritoniques en bleu. Sur les figures (e) et (f), l'échelle de couleur représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états représentés en figures (c) et (d).

deux niveaux et par conséquent la levée de dégénérescence de Rabi sont proportionnelles à $J_0(Z_{cv})^2$, elles varient donc fortement avec le champ électrique appliqué et s'annulent aux points tels que $J_0(Z_{cv}) = 0$. Pour ces configurations particulières, les deux états sont entièrement découplés et restent donc dégénérés. Lorsque le couplage est doublé de $g = 5$ meV en figure 2.2.a (cette valeur correspond, par exemple, à $N = 10$ et $B = 8$ T), à $g = 10$ meV en figure 2.2.c, l'amplitude des oscillations augmente, mais les points de dégénérescence restent fixes.

Le transfert de force d'oscillateur entre les différents niveaux de Wannier-Stark, en fonction du champ électrique est particulièrement visible sur la figure 2.2.e, qui représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états de la figure 2.2.c : on y observe l'alternance que subit chaque état de Wannier-Stark, qui devient successivement noir puis brillant, en fonction du champ électrique appliqué. Le poids photon est relié aux coefficients de réflexion et de transmission de la lumière incidente sur la microcavité, qui sont des grandeurs directement accessibles expérimentalement.

Dans la limite des champs forts, les états de Wannier-Stark deviennent très localisés et se rapprochent des états de puits isolé (pour F grand, $J_0(Z_{cv}) \simeq 1$ et $J_{\mu\neq 0}(Z_{cv}) \simeq 0$). L'énergie de Rabi est alors égale à $2g$, elle double donc entre les figures 2.2.a et 2.2.c. Dans la limite des faibles champs appliqués, les niveaux de Wannier-Stark se resserrent et leur force d'oscillateur diminue pour former une minibande continue à $F = 0$. Le système est alors en couplage faible et le mode de cavité est dilué dans le quasi-continuum d'états sur une largeur en énergie égale à g (voir figure 2.2.e à F faible).

Dans la configuration présentée sur les figures 2.2.a, 2.2.c et 2.2.e, le niveau électronique central et le mode de cavité sont toujours résonants, mais la force du couplage peut être modulée, jusqu'à être supprimée complètement, par la simple modification d'un paramètre externe au système : le champ F. Contrairement au cas des puits quantiques simples pour lesquels le couplage est fixé par les paramètres de croissance et dépend peu du champ électrique statique, les super-réseaux biaisés en régime de couplage fort offrent donc la possibilité originale de contrôler électriquement le couplage lumière-matière.

Le contrôle du couplage par le champ électrique est également observable dans les spectres représentés sur les figures 2.2.d et 2.2.f, pour un désaccord de -10 meV. Comme précédemment, la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark varie avec le champ électrique, mais leur énergie varie également, ce qui produit des motifs plus complexes. Dans la configuration désaccordée, le champ F permet donc de moduler le couplage lumière-matière et la nature des états résonants avec le mode de cavité. Lorsque le désaccord est grand (figure 2.2.b), et que l'énergie de la cavité non perturbée se situe à l'extérieur de la minibande ($A > \frac{1}{2}$), le système est en régime de couplage faible, et le spectre est peu modifié par l'interaction lumière-matière, qui se manifeste seulement par l'apparition de légers anticroisements aux intersections du mode photonique avec les niveaux de Wannier-Stark.

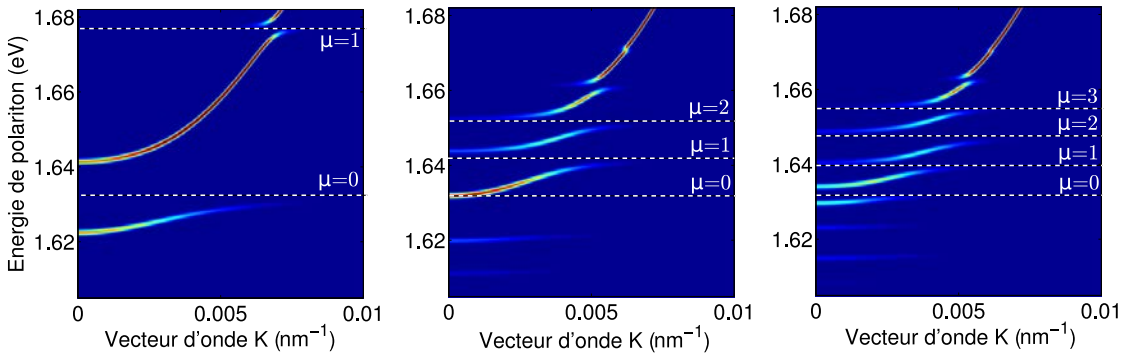


FIGURE 2.3 – Dispersions des polaritons bande à bande en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{K}$ pour le super-réseau de la figure 2.2 sous champ magnétique fort, avec $g = 10$ meV et pour les champs électriques $F = 50$ kV/cm (a), $F = 10,8$ kV/cm (b) et $F = 8,5$ kV/cm (c). Le désaccord de cavité est nul à $\mathbf{K} = 0$. L'échelle de couleur représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états polaritoniques.

Une autre illustration du contrôle électrique du couplage lumière-matière est fournie en figure 2.3, qui représente la dispersion des états polaritoniques en fonction de leur vecteur d'onde K dans le plan des couches pour trois valeurs du champ électrique. Le mode de cavité est résonant à $\mathbf{K} = 0$ avec le niveau central de l'échelle de Wannier-Stark. Dans la gamme de vecteur d'onde explorée ici, on peut négliger la dispersion des états électroniques, ainsi que la dépendance en K du couplage g. A champ fort (2.3.a), les fonctions de Wannier-Stark sont presque entièrement localisées dans l'un des puits. Seul le niveau $\mu = 0$ couple alors significativement à la lumière, et la dispersion est similaire à celle obtenue dans le cas largement étudié de puits multiples non couplés. La levée de dégénérescence de Rabi est maximale, égale à 20 meV environ. Un faible anticroisement avec le niveau $\mu = 1$ est encore visible à $F = 50$ kV/cm. A $F = 10,8$ kV/cm (2.3.b), le premier zéro de J_0 est atteint, et la force d'oscillateur de l'état $\mu = 0$ est supprimée. La cavité est alors surtout couplée à l'état $\mu = 1$. La levée de dégénérescence de Rabi au croisement avec le niveau $\mu = 2$, quoique plus faible, est également significative. Enfin, à $F = 8,5$ kV/cm (2.3.c), la force d'oscillateur du niveau $\mu = 2$ atteint son maximum. La dispersion est alors complexe : l'anticroisement du niveau $\mu = 2$ est le plus important, mais les niveaux d'indices $\mu = 0$, $\mu = 1$ et $\mu = 3$ sont aussi couplés à la cavité de façon non-négligeable, et les quatre levées de dégénérescence sont visibles.

Sur toutes les figures présentés jusqu'à présent, on a négligé l'influence des niveaux de Landau d'indice $n > 0$. Cette approximation est justifiée lorsque le champ magnétique est suffisamment fort pour que les minibandes correspondant à des niveaux de Landau d'indices différents ne se recouvrent pas, et que le couplage à la cavité n'induise pas un mélange significatifs entre niveaux de Landau ($\hbar\Omega_c > \Delta_{cv}$, et $\hbar\Omega_c \gg g$). Dans le cas du super-réseau des figures 2.2 et 2.3, dont la minibande est large, cette condition nécessite un champ magnétique extrêmement élevé, de l'ordre de 20 T. Pour des champs plus modérés, le recouvrement entre niveaux de Landau n'est plus négligeable. La figure 2.4 représente les spectres des polaritons bande à bande obtenus en incluant le deuxième niveau de Landau, pour un champ appliqué $B = 10$ T. En figure 2.4.a et 2.4.c, on peut voir que la description à un niveau de Landau est assez précise dans le cas d'un désaccord négatif, car les spectres

polaritoniques sont très similaires à ceux des figures 2.2.d et 2.2.f, les états $n = 1$ n'induisant que de faibles anticroisements[5]. Par contre, à désaccord positif, le mode de cavité peut entrer en couplage fort aussi bien avec des états du premier que du deuxième niveau de Landau. C'est ce qu'illustre les figures 2.4.b et 2.4.d, dans la situation particulièrement symétrique où le mode de cavité est situé à égale distance des deux premières échelles de Wannier-Stark-Landau. Comme dans le modèle à un niveau de Landau, on observe alors de fortes oscillations de la levée de dégénérescence de Rabi avec le champ appliqué, qui offrent un contrôle externe sur le couplage lumière-matière.

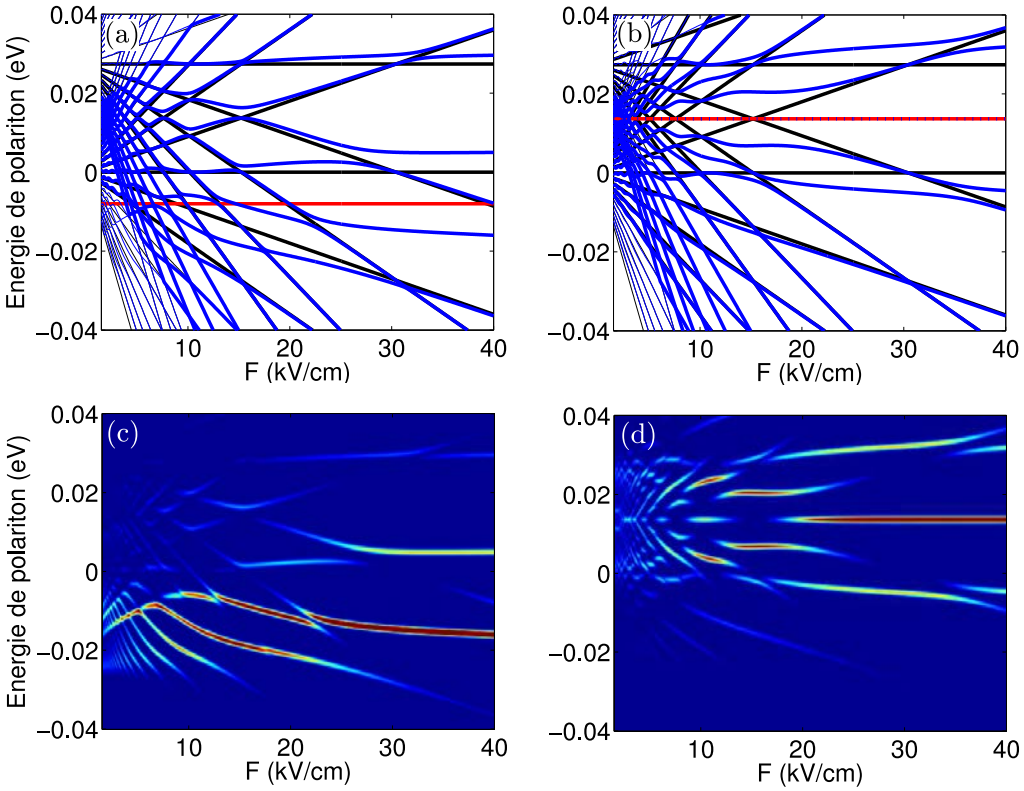


FIGURE 2.4 – Spectres des polaritons bande à bande à $\mathbf{K} = 0$, obtenus pour un super réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec des puits de 8 nm et des barrières de 1 nm, sous champ magnétique $B = 10$ T. Le couplage lumière-matière g est de 10 meV, les deux premiers niveaux de Landau sont inclus au calcul. L'énergie des polaritons est indiquée par rapport au centre de la première échelle de Wannier-Stark-Landau, d'énergie E_0, le désaccord est égal à -8 meV (a,c) ou à $\frac{1}{2}\hbar\Omega_c \simeq +13$ meV (b,d). Sur les figures (a) et (b), les niveaux de Wannier-Stark-Landau non perturbés sont représentés en noir, l'énergie de cavité en rouge, et les dispersions polaritoniques en bleu. Sur les figures (c) et (d), l'échelle de couleur représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états représentés en figures (a) et (b).

5. Une autre différence notable est que les spectres équivalents sont obtenus à désaccord légèrement moins négatif pour deux niveaux de Landau que pour un seul (-8 meV au lieu de -10 meV). Ceci est dû au couplage faible entre la cavité et la deuxième échelle de Wannier-Stark-Landau, qui repousse le mode de cavité vers les basses énergies.

Pour des champ magnétiques appliqués faibles, et à champ magnétique nul, les effets excitoniques deviennent déterminants, et le modèle bande à bande ne permet plus de décrire correctement les états polaritoniques. C'est pourquoi dans la section suivante, on utilisera la méthode de diagonalisation sur une base tronquée développée au chapitre 1, pour calculer les états excitoniques et leur couplage au mode de cavité.

2.1.3 Polaritons excitoniques

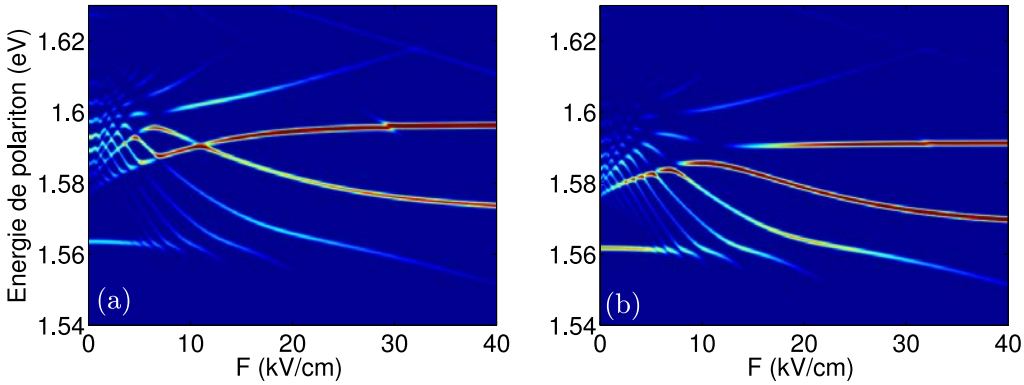


FIGURE 2.5 – Spectres des polaritons excitoniques à $\mathbf{K} = 0$, obtenus pour un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 1$ nm, sous champ magnétique fort $B = 20$ T. Le couplage lumière-matière g défini dans la section précédente est de 10 meV. L'échelle de couleur représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états calculés par la méthode de diagonalisation numérique pour un désaccord proche de zéro (a) et proche de -10 meV (b). L'énergie des excitons de Wannier-Stark-Landau varie avec le champ électrique car leur énergie de liaison varie, la séparation entre le niveau central et le mode de cavité dépend donc de F.

Dans cette section, on présentera les spectres polaritoniques obtenus par diagonalisation sur une base tronquée. Le hamiltonien utilisé se décompose comme précédemment :

$$H = H_{exc} + H_{ph} + V_{dip}, \tag{2.4}$$

où H_{exc} est le hamiltonien excitonique étudié dans le chapitre 1, et qui tient compte du potentiel créé par le champ électrique et le champ magnétique, du potentiel propre du super-réseau, ainsi que de l'attraction de Coulomb électron-trou. La base utilisée est constituée des états de la forme :

$$|p_e, p_t, k\rangle \otimes |0_c\rangle, \text{ et } |0_{el}\rangle \otimes |1_c\rangle,$$

où $|0_c\rangle$ et $|1_c\rangle$ désignent les états photoniques et $|p_e, p_t, k\rangle$ les états de paires électron-trou utilisés dans le chapitre 1, dont la fonction d'onde à $\mathbf{K} = 0$ s'écrit [6] :

$$\Psi_{p_e,p_t,k} = \frac{1}{\sqrt{S}}\ \phi^{W,c}(z_e - p_e d)\ \phi^{W,v}(z_t - p_t d)\ g_k(r).$$

6. On notera que les états $|p_e, p_t, k\rangle$ sont les états de Wannier localisés aux puits p_e et p_t (voir section 1.1), et non par les états de Wannier-Stark, comme dans la section précédente.

Les éléments de matrice du couplage dipolaire s'écrivent alors :

$$\Big[\langle 0_{el}| \otimes \langle 1_c|\Big] V_{dip} \Big[|p_e, p_t, k\rangle \otimes |0_c\rangle\Big] \quad = \quad g_0 \sqrt{S}\, g_k(r=0) \int dz\, \phi_{p_e}^{W,c}(z) \phi_{p_t}^{W,v}(z).$$

On peut donc diagonaliser le hamiltonien de couplage fort sur cette nouvelle base par la méthode en deux étapes déjà utilisée pour le calcul de l'absorption en régime de couplage faible (détaillée en annexe A). La complexité numérique de cette diagonalisation reste inchangée, car la base utilisée en régime de couplage fort ne comporte qu'un seul état supplémentaire : $|0_{el}\rangle \otimes |1_c\rangle$.

Ces calculs montrent que le modèle bande à bande de la section précédente offre une bonne description du système sous fort champ magnétique, lorsque la discrétisation de Landau est importante. En effet, la figure 2.5.a montre le spectre polaritonique obtenu pour le super-réseau étudié en figure 2.2, à $B = 20$ T, et dans la configuration la plus proche possible du désaccord nul (lorsque le couplage de Coulomb électron-trou est pris en compte, le mode de cavité ne peut pas être résonant avec le niveau $\mu = 0$ quel que soit F, en raison des variation de l'énergie de liaison de l'exciton central). On observe des oscillations similaires à celles obtenues par le modèle bande à bande, rendues légèrement asymétriques par le couplage de Coulomb. Ces résultats confirmen la possibilité d'un contrôle électrique externe du couplage lumière-matière. De même, les spectres à désaccord négatif (2.5.b) ressemblent à ceux du modèle bande à bande. La principale différence étant l'apparition de l'exciton de bas de minibande à champ électrique faible, qui entre également en régime de couplage fort lorsque le désaccord est suffisamment négatif. Quel que soit le désaccord, l'attraction électron-trou renforce la force d'oscillateur du premier niveau de Landau et donc la levée de dégénérescence de Rabi.

De plus, la méthode de diagonalisation numérique permet de décrire avec une meilleure précision les états polaritoniques à champ magnétique modéré ou nul. Dans ce dernier cas, l'approximation bande à bande n'est pas utilisable, car elle ne permet pas de modéliser les états excitoniques liés, mais seulement le continuum des états délocalisés, pour lesquels le couplage lumière-matière est toujours faible.

Les figures 2.6.a et 2.6.b montrent le poids photonique des polaritons du super-réseau de la figure 2.5, soumis à un champ magnétique plus faible $B = 5$ T. A désaccord négatif, les spectres sont assez proches de ceux obtenus à fort champ B, avec une levée de dégénérescence moins marquée, car le couplage g est proportionnel à $\sqrt{B}$. A désaccord positif, le recouvrement des différentes échelles de Wannier-Stark-Landau offre une multitude de configurations de couplage fort, certaines extrêmement complexes, et la modulation des champs F et B modifie radicalement le spectre d'énergie des polaritons et leur poids photon.

Enfin, à champ magnétique nul, le régime de couplage fort, peut être atteint pour certains états excitoniques de l'échelle de Wannier-Stark d'indice $\mu \leqslant 0$ et pour l'exciton du bas de la minibande (figures 2.6.c et 2.6.d). De plus, le couplage fort n'est réalisé que pour certaines valeurs du champ électrique F : à champ fort pour l'état $\mu = 0$, à champ intermédiaire pour les états $\mu = -1, -2, ...$ et à champ faible pour l'exciton de bas de minibande (pour ce dernier, la levée de dégénéréscence de Rabi est réduite par la proximité du continuum d'états à trois dimensions). Ainsi, même en l'absence de

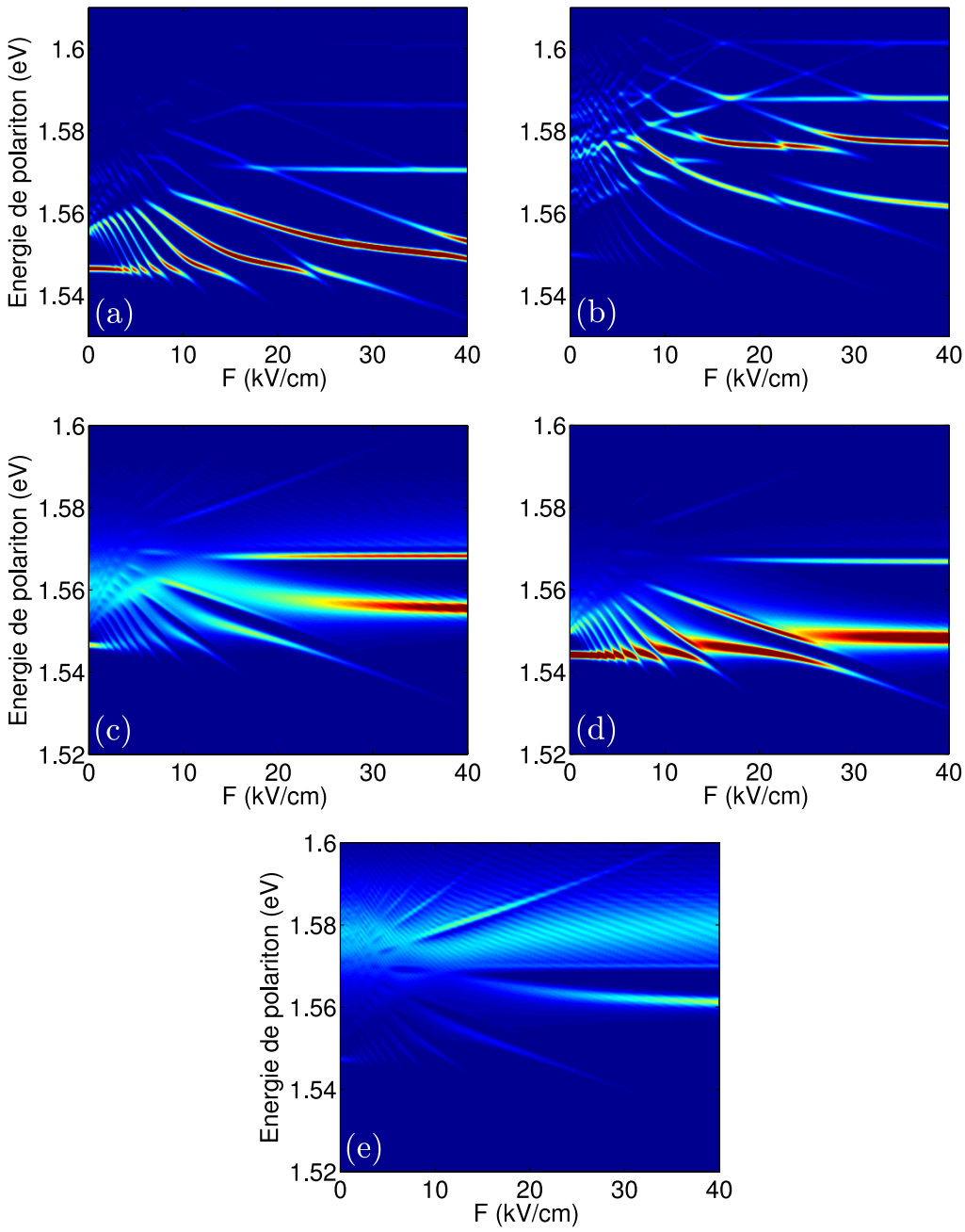


FIGURE 2.6 – Spectres polaritoniques à $\mathbf{K} = 0$ en fonction du champ électrique F, obtenus pour un super-réseau identique à celui de la figure 2.5, sous champ magnétique $B = 5$ T (a,b) et $B = 0$ T(c,d,e). L'échelle de couleur représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états calculés par la méthode de diagonalisation numérique pour un désaccord négatif (a,d), nul (c) ou positif (b,e). Sur les figures (c,d,e), l'échelle de couleur a été modifiée par rapport aux figures précédentes : le poids photon a été multiplié par deux pour plus de visibilité. En effet, à $B = 0$ T, la présence du continuum en couplage faible avec le mode de cavité élargit les niveaux polaritoniques.

champ magnétique, le champ électrique offre un contrôle externe du système et permet de provoquer des transitions entre le régime de couplage fort et le régime de couplage faible. Pour les niveaux de Wannier-Stark d'indice positif, la présence du continuum des niveaux d'indice négatif dilue le couplage au mode de cavité et on n'observe pas d'anticroisement mais seulement des résonances élargies avec un profil asymétrique (2.6.e).

2.1.4 Super-réseau en couplage fort et génération THz

Un autre aspect intéressant du régime de couplage fort dans les super-réseaux biaisés, est qu'il permet de contourner l'impossibilité d'obtenir du gain dans le domaine THz dans ce type d'hétérostructure. En effet, l'écart en énergie entre les niveaux de Wannier-Stark (c'est-à-dire l'énergie de Bloch eFd) est dans la gamme de fréquence typique du "fossé" THz. De plus la fréquence de Bloch est proportionnelle au champ appliqué, donc aisément modulable, ce qui serait un atout dans le cadre du développement de sources THz cohérentes. Cependant, on peut montrer que la probabilité d'absorption d'un photon à l'énergie de Bloch dans un super-réseau biaisé soumis à rayonnement THz est égale à la probabilité d'émission stimulée, le gain net est donc nul [32].

En effet, sous illumination par un champ oscillant $\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t)\mathbf{e}_z$, la probabilité de transition calculée par la règle d'or de Fermi entre deux niveaux les deux Wannier-Stark ϕ_ν^{WS} et ϕ_μ^{WS} est proportionnelle à l'élément de matrice :

$$|E_0 \langle \phi_\nu^{WS} | \hat{z} | \phi_\mu^{WS} \rangle|^2. \tag{2.5}$$

Or,

$$\begin{aligned}
\langle \phi_\nu^{WS} | \hat{z} | \phi_\mu^{WS} \rangle &= \sum_{p,p'} J_{p-\nu}(Z) J_{p'-\mu}(Z) \ \langle \phi_p^{loc} | \hat{z} | \phi_{p'}^{loc} \rangle \\
&= \sum_{p,p'} J_{p-\nu}(Z) J_{p'-\mu}(Z) \ p \delta_p^{p'} \\
&= \nu \sum_p J_{p-\nu}(Z) J_{p-\mu}(Z) + \sum_p (p-\nu) J_{p-\nu}(Z) J_{p-\mu}(Z) \\
&= \nu \delta_\nu^\mu + \sum_p \frac{Z}{2} \left[J_{p-\nu+1}(Z) + J_{p-\nu-1}(Z) \right] J_{p-\mu}(Z) \\
&= \nu \delta_\nu^\mu + \frac{Z}{2} \left(\delta_{\nu-1}^\mu + \delta_{\nu+1}^\mu \right). \qquad (2.6)
\end{aligned}$$

La probabilité est donc identique pour l'absorption d'un photon THz ($\mu \to \mu + 1$) que pour l'émission stimulée ($\mu \to \mu - 1$). Or ces deux processus correspondent à la même énergie THz car les niveaux de Wannier-Stark sont régulièrement espacés, et le gain est donc nul quelle que soit la fréquence ω. Ce raisonnement implique aussi que les probabilités de transition de l'état brillant $|\mu, n\rangle$ (voir section 2.1.2) vers les états $|\mu+1, n\rangle$ et $|\mu-1, n\rangle$ sont égales. Le gain est donc également nul pour ces états de paire électron-trou.

Au contraire, on a montré que lorsque le super-réseau biaisé est placé dans une microcavité planaire, les niveaux polaritoniques ne forment plus une échelle régulière, car le couplage fort modifie l'énergie des états propres [7].

7. On notera que la prise en compte de l'attraction électron-trou perturbe également, quoique plus

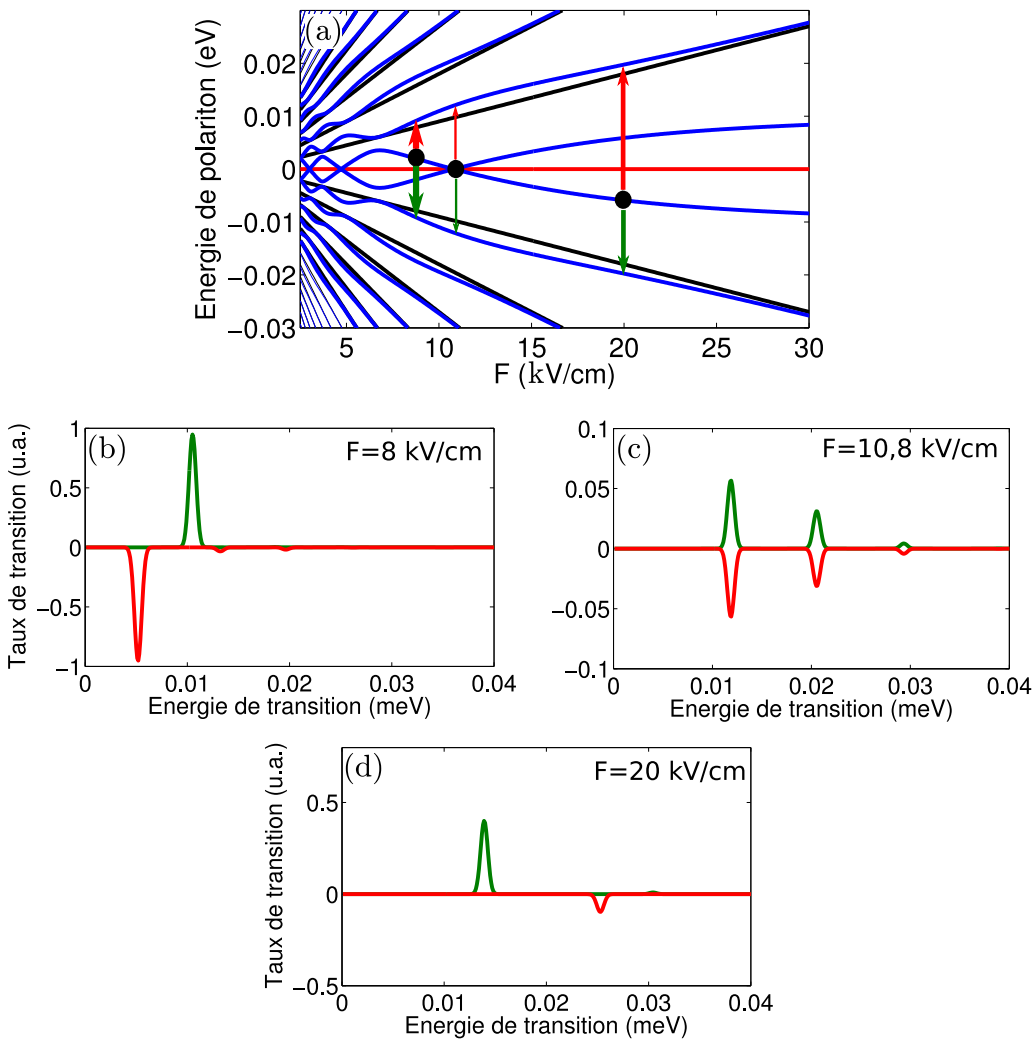


FIGURE 2.7 – (a) Spectre polaritonique à $\mathbf{K} = 0$ en fonction du champ électrique F, et sous champ magnétique fort. Le super réseau est formé de puits de GaAs de 8 nm séparés par des parrières d'$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ de 1 nm. Le couplage lumière-matière g est de 10 meV. La cavité est accordée avec le niveau central de l'échelle de Wannier-Stark, d'énergie nulle. Les niveaux de Wannier-Stark-Landau non perturbés sont représentés en noir, l'énergie de cavité en rouge, et les dispersions polaritoniques en bleu. Les figures (b), (c) et (d) représentent les spectres d'émission stimulée (en vert) et d'absorption (en rouge, comptée négativement) du rayonnement THz incident polarisé suivant z, en fonction de l'énergie des photons THz, et pour trois valeurs différentes du champ électrique statique. L'état initial de la transition (on suppose cet état pompé optiquement) est indiqué pour chaque valeur de F par un cercle noir sur la figure (a).

Les spectres d'émission et d'absorption stimulée THz pour un super-réseau biaisé placé

légèrement, la régularité de l'échelle de Wannier-Stark car les excitons de Wannier-Stark d'indices différents ont des énergies de liaison différentes (voir section 1.2.2). Les effets excitoniques peuvent donc également induire un gain en dissymétrisant les processus d'absorption et d'émission, à condition que la différence d'énergie de liaison soit supérieure à la largeur des niveaux.

dans une microcavité planaire sont représentés sur la figure 2.7. Les probabilités sont déterminées par le calcul de l'élément de matrice de l'opérateur $\hat{z}$ entre les niveaux polaritoniques concernés, et les raies sont élargies par des gaussiennes (de largeur à mi-hauteur fixée arbitrairement à 1 meV). Le calcul correspond à une illumination par un rayonnement THz polarisé suivant l'axe z, le cas ou la polarisation comprend une composante dans le plan des couches est plus complexe et ne sera pas abordé dans ce chapitre, car le champ THz couple alors les états polaritoniques brillants à des états excitoniques noirs.

La situation modélisée est la suivante : pour différentes valeurs du champ électrique statique F, les états polaritoniques marqués par un disque noir sur la figure 2.7.a sont peuplés par pompage optique et soumis à un rayonnement THz oscillant. Les figures 2.7.b, 2.7.c et 2.7.d représentent les taux d'absorption et d'émission stimulée d'un photon THz en fonction de l'énergie de la transition associée. Dans les cas où le couplage fort induit un déplacement important des niveaux (fig. 2.7.b et 2.7.d), les pics d'absorption et d'émission apparaissent à des fréquences différentes, et il est donc possible d'obtenir du gain. A $F = 20$ kV/cm, les états de Wannier-Stark sont très localisés et le couplage à la cavité est fort, c'est pourquoi les pics d'absorption et d'émission sont plus espacés qu'à champ plus faible $F = 8$kV/cm. Cependant, sur la figure 2.7.d, le gain THz est moins important que sur la figure 2.7.b, car la localisation des états diminue l'élément de matrice de $\hat{z}$ (voir l'équation (2.6)). Dans le cas particulier où $J_0(Z)$ s'annule, par exemple à $F = 10,8$ kV/cm (fig. 2.7.c), le spectre étant symétrique, les taux d'absorption et d'émission se compensent parfaitement et le gain est nul. De plus, chacun des deux taux est peu élevé car l'état initial a une part photonique très importante et une faible part électronique.

Ainsi, le contrôle électrique du couplage permet de contourner l'impossibilité du gain THz dans les super-réseau. De plus, le gain obtenu est modulable par le biais de la tension appliqué à la structure et l'émission THz peut être déclenchée ou supprimée par le champ électrique statique. Cet exemple illustre à nouveau la grande diversité de configurations qui peuvent être produites dans un super-réseau biaisé en régime de couplage fort avec une microcavité planaire, grâce à la modulation électrique du couplage.

Une perspective prometteuse pour la poursuite de ce travail au-delà de cette thèse est l'étude plus approfondie de la dépendance du gain THz vis-à-vis de l'énergie du mode de cavité et du champ magnétique. Il serait notamment intéressant d'évaluer le gain qui peut être obtenu à champ magnétique nul, et de déterminer quelle est alors la configuration optimale. Pour cette étude, les méthode de calcul développées pendant cette thèse pourront être utilisées, et notamment la diagonalisation numérique sur une base tronquée.

Par ailleurs, l'émission THz entre deux niveaux polaritoniques est un processus particulièrement intéressant en raison de la nature bosonique des états concernés : des travaux théoriques suggèrent que le rayonnement pourrait être fortement amplifié lorsque le régime de laser à polaritons est atteint. Cependant, les super-réseaux biaisés sont peu adaptés pour l'observation de cet effet, car la présence d'états noirs à basse énergie (états d'indice de Wannier-Stark très négatifs) rend difficile l'accumulation nécessaire au régime de laser à polaritons. C'est pourquoi dans la prochaine section, on évaluera la possibilité de réaliser l'amplification bosonique de l'émission THz dans une structure plus simple constituée de puits quantiques asymétriques découplés.

2.2 Amplification bosonique de l'émission THz en régime de laser à polaritons

Les polaritons sont des particules mixtes constitués d'une combinaison de modes photoniques et de modes excitoniques. Ce sont donc des bosons composites, et leur comportement statistique est décrit par les lois correspondantes. Ainsi, lorsque l'intensité de pompe dépasse une valeur seuil I_{LP}, les particules d'un gaz de polaritons s'accumulent au voisinage de l'état de plus basse énergie qui devient macroscopiquement occupé. Ce régime, que l'on nomme régime de laser à polaritons, se maintient tant que l'intensité d'excitation reste inférieure à un second seuil I_{ecr}, au-delà duquel les interactions entre polaritons deviennent dominantes, et écrantent l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou d'une même paire excitonique. Celle-ci perd alors sa nature bosonique et le système sort du régime de laser à polaritons [42, 41]. Le phénomène d'accumulation nécessite un pompage externe constant, afin de maintenir la densité polaritonique, et de compenser les pertes dûes à l'émission de photons hors de la cavité. Cependant, ce processus dynamique présente de fortes similarités avec la condensation de Bose-Einstein dans les gaz dilués d'atomes froids et le "condensat" de polaritons présente une cohérence quantique à l'échelle macroscopique, qui se manifeste notamment par la superfluidité [43, 44].

Récemment, des travaux théoriques ont proposé de mettre à profit la cohérence du gaz de polaritons dans ce régime afin d'amplifier l'émission THz dans un puits quantique en couplage fort avec une microcavité [49, 50, 51]. Dans ces travaux, toutefois, les taux caractéristiques des processus microscopiques mis en jeu (émission et pertes) ne sont pas évalués explicitement. Dans cette section, on présentera une étude théorique quantitative de l'amplification bosonique de l'émission THz en régime de laser à polaritons dans différentes structures, afin d'optimiser l'efficacité de ce phénomène. Ce travail a été mené dans le cadre d'une collaboration avec les équipes *Optique Cohérente et Non-linéaire* au *Laboratoire Pierre Aigrain*, *Optique quantique* au *Laboratoire Kastler Brossel* et *Elaboration et Physique des Structures Epitaxiées* au *Laboratoire de Photonique et de Nanostructures* dans le but d'élaborer des échantillons pour une première observation expérimentale de l'effet.

Dans le paragraphe 2.2.1, on exposera le principe de l'amplification bosonique et les règles de sélection qui imposent d'utiliser une hétérostructure asymétrique, puis on calculera l'intensité d'émission THz pour deux types de puits quantiques asymétriques. Dans le paragraphe 2.2.2, on évaluera les taux caractéristiques des principaux mécanismes de diffusion. Enfin, on proposera dans le paragraphe 2.2.3 une nouvelle configuration utilisant une double microcavité, qui permet de réduire les pertes non-radiatives de 3 à 4 ordres de grandeur.

2.2.1 Amplification bosonique de l'émission spontanée

Pour un puits quantique en régime de couplage fort avec une microcavité planaire, la levée de dégénérescence de Rabi est typiquement de l'ordre d'une dizaine de meV. Elle se situe donc dans la gamme THz (1 THz $\simeq 4,1$ meV), et la transition entre les branches de polariton haute et basse pourrait être utilisée comme source de rayonnement dans ce domaine de fréquence où le manque d'émetteurs puissants et compacts constitue un frein au développement de nombreuses applications. L'avantage potentiel des systèmes en régime de couplage fort est que la nature bosonique des états concernés permet d'envisager une

forte amplification de l'émission THz lorsque le régime de laser à polaritons est atteint.

Origine de l'amplification

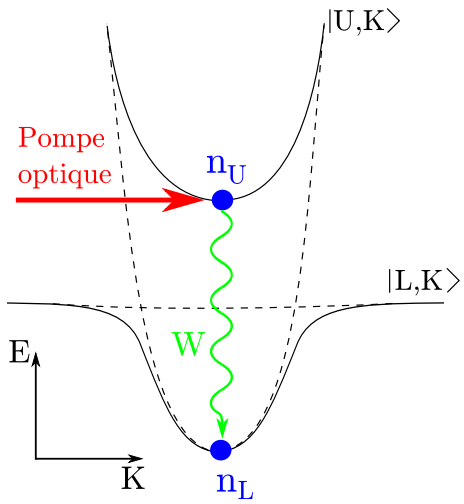


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la dispersion polaritonique, les deux branches haute $|U, \mathbf{K}\rangle$ et basse $|L, \mathbf{K}\rangle$, sont indiquées en traits pleins, la dispersion du mode de cavité et celle de l'exciton fondamental sont indiquées par des tirets. Les populations des niveaux de polariton, ainsi que la transition radiative THz amplifiée (taux W) sont également illustrés schématiquement.

La figure 2.8 représente schématiquement la dispersion des polaritons d'un puits quantique en régime de couplage fort avec une microcavité planaire, la transition THz considérée y est indiquée en vert. Il s'agit d'une transition radiative entre un état de la branche polaritonique haute et un état de la branche basse. La longueur d'onde du rayonnement émis étant très grande devant celle du mode de cavité, le processus d'émission d'un photon THz conserve le vecteur d'onde $\mathbf{K}$ des polaritons dans le plan des couches. L'état initial est noté $|U, \mathbf{K}\rangle$, l'état final $|L, \mathbf{K}\rangle$.

En seconde quantification, la probabilité par unité de temps de l'émission d'un photon THz par transition de l'état

$$|n_U, n_L\rangle \otimes |n_\alpha, n_\beta ...\rangle$$

vers l'état

$$|n_U - 1, n_L + 1\rangle \otimes |n_\alpha + 1, n_\beta ...\rangle$$

s'écrit :

$$W_\alpha^e = n_U \ (n_L + 1) \ (n_\alpha + 1) \ P_\alpha,$$

où n_U, n_L désignent les population des états haut $|U, \mathbf{K}\rangle$ et bas $|L, \mathbf{K}\rangle$, et n_α, n_β,... désignent les population des modes α, β,... du champ électromagnétique THz quantifié. En l'absence de confinement du champ THz, ces modes sont décrits par leur vecteur d'onde $\mathbf{q}$ et leur polarisation $\boldsymbol{\epsilon}$. D'après la règle d'or de Fermi, la probabilité d'émission P_α s'écrit alors [45] :

$$P_{\mathbf{q},\boldsymbol{\epsilon}} = \frac{\pi}{\hbar} \ \frac{\hbar q c}{n^3 \epsilon_0 V} |\boldsymbol{\epsilon}.\langle U|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t|L\rangle|^2 \delta\left(\hbar\omega_0 - \hbar q \frac{c}{n}\right),$$

où n est l'indice de réfraction du matériau de la cavité (GaAs dans la suite) et ω_0 la différence de fréquence entre l'état initial $|U, \mathbf{K}\rangle$ et l'état final $|L, \mathbf{K}\rangle$. De plus, si le champ THz n'est pas confiné, les modes photoniques THz $\alpha, \beta, ...$ forment un continuum et chaque état est peuplé de façon négligeable : $n_\alpha, n_\beta, ... \ll 1$. On peut donc faire l'approximation,

$$W_\alpha^e \simeq n_U \ (n_L + 1) \ P_\alpha,$$

et négliger la probabilité d'absorption d'un photon THz du mode α, qui s'écrit :

$$W_\alpha^a = (n_U + 1) \ n_L \ n_\alpha \ P_\alpha.$$

C'est donc le phénomène d'émission spontanée qui domine dans ce cas, et la probabilité totale d'émission entre les deux états considérés s'obtient en intégrant sur $\mathbf{q}$:

$$W_{spont} = \sum_\alpha W_\alpha^e = n_U \ (n_L + 1) \ \frac{\omega_0^3 e^2 n |\langle U|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t|L\rangle|^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3}. \tag{2.7}$$

La spécificité de cette équation réside dans le fait que le taux d'émission spontanée est proportionnel à $n_L + 1$, il augmente donc avec la population de l'état bas. En régime de faible excitation (intensité inférieure au seuil de laser à polaritons I_{LP}), cette population est faible : $n_L \ll 1$, et influe peu sur le taux d'émission. Au contraire en régime de laser à polaritons, certains états de la branche basse, autour de $\mathbf{K} = 0$ deviennent macroscopiquement occupés, avec une densité par mode n_L pouvant atteindre 10^3 [42, 52], et même 10^4 dans des cavités structurées en micro-piliers [53]. L'émission spontanée est alors fortement exaltée, et c'est ce phénomène, lié à la cohérence quantique de l'état bas, que l'on appellera amplification bosonique de l'émission THz [8].

En dehors du facteur supplémentaire de population $n_U \ (n_L + 1)$, l'expression (2.7) est identique à la relation usuelle pour l'émission spontanée d'un atome, car l'extension latérale des polaritons, qui est fixée par le faisceau d'excitation est généralement de quelques dizaines de microns, elle est donc très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement THz, et on peut négliger le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ du photon THz, et considérer que la transition a lieu à un vecteur d'onde de polariton $\mathbf{K}$ fixé.

De plus, si le système est placé dans une cavité THz (en plus de la cavité optique nécessaire au couplage fort), résonante avec la fréquence ω_0 et de volume suffisamment faible, le taux d'émission spontanée augmente en raison de l'effet Purcell [54, 55], qui résulte de la discrétisation des modes THz. Cet effet pourrait être utilisé ici pour renforcer l'émission du système polaritonique en le plaçant dans une cavité THz. On notera que, dans ce cas, le mode de cavité résonant peut devenir significativement peuplé, et la population n_α correspondante n'est alors plus négligeable. L'émission THz totale contient donc un terme supplémentaire qui décrit la compétition entre l'émission stimulée et l'absorption :

$$\begin{aligned} W_\alpha^{tot} &= [n_U \ (n_L + 1) \ (n_\alpha + 1) - (n_U + 1) \ n_L \ n_\alpha] \ P_\alpha \\ &= [n_U \ (n_L + 1) + n_\alpha \ (n_U - n_L)] \ P_\alpha. \end{aligned}$$

Des travaux théoriques antérieurs ont estimé que l'émission THz du système polaritonique pourrait être augmentée d'un facteur 100 environ grâce à l'effet Purcell [49]. Cependant,

8. On utilise donc ici le terme "amplification" avec un sens différent de son usage courant en physique des lasers. C'est pourquoi on le précisera toujours par l'adjectif "bosonique".

dans la suite de ce chapitre, les taux d'émission présentés seront calculés en l'absence de cavité THz, par soucis de simplification du dispositif, et en raison des difficultés technologiques posées par la réalisation d'une cavité THz de volume réduit et de facteur de qualité élevé, comme l'exige l'effet Purcell[9].

D'après l'équation (2.7) la transition THz est interdite si l'élément de matrice dipolaire entre l'état haut et l'état bas est nul, ce qui est le cas pour un puits quantique simple, ou pour toute autre hétérostructure symétrique par inversion. En effet, si l'on note

$$H_{exc} = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_t^2}{2m_t} + V_{str}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t) + V_{coul},$$

le hamiltonien de la fonction enveloppe des paires électron-trou, avec V_{str} le potentiel de l'hétérostructure que l'on supposera centro-symétrique (par exemple pour un puits quantique simple), H_{exc} commute avec l'opération d'inversion :

$$O_I : \mathbf{r}_e \to -\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t \to -\mathbf{r}_t.$$

Les fonctions propres excitoniques $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)$ peuvent donc être choisies paires ou impaires suivant cette transformation : $O_I\psi = \psi$ ou $O_I\psi = -\psi$. Or seuls les états pairs sont couplés à la lumière, car la force d'oscillateur de l'état ψ pour la transition interbande est donnée par l'intégrale

$$f_\psi \propto \left| \int d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_t \; \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t) \; \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t) \right|^2, \tag{2.8}$$

qui s'annule pour une fonction impaire. De plus, l'élément de matrice dipolaire associé à la transition THz est nul entre deux états ψ_1, ψ_2 de même parité :

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t | \psi_2 \rangle &= \int d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_t \; (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t) \; \psi_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)^* \; \psi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t) \\ &= \int d^3\mathbf{r}'_e d^3\mathbf{r}'_t \; (\mathbf{r}'_t - \mathbf{r}'_e) \; \psi_1(\mathbf{r}'_e, \mathbf{r}'_t)^* \; \psi_2(\mathbf{r}'_t, \mathbf{r}'_e) \\ &= 0, \end{aligned}$$

où on a fait le changement de variable $\mathbf{r}'_e = -\mathbf{r}_e$ et $\mathbf{r}'_t = -\mathbf{r}_t$. Ainsi, les états polaritoniques $|U\rangle$ et $|L\rangle$ qui sont des combinaisons du mode de cavité et des états excitoniques brillants (pairs par inversion) ne sont pas couplés par le rayonnement THz, car l'élément dipolaire intrabande $\langle U | \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t | L \rangle$ est nul. On notera que l'équation (2.8) est obtenue en négligeant le vecteur d'onde des photons interbande, qui se traduit en réalité par un facteur supplémentaire $e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}$ dans l'intégrale. Mais la prise en compte ce terme ne modifie pas la règle de sélection : sa dépendance en z est négligeable car q_z^{-1} est très grand devant l'épaisseur de l'hétérostructure, et sa dépendance dans le plan peut être traitée simplement en distinguant le mouvement du centre de masse caractérisé par une onde plane $e^{i\mathbf{K}.\mathbf{R}}$, et le mouvement relatif $\mathbf{r}$. La transition THz a lieu à $\mathbf{K}$ fixé, et en étudiant la transformation

$$O_{I'} : \mathbf{r} \to -\mathbf{r}, \; z_t \to -z_t, \; z_e \to -z_e,$$

on obtient le même résultat que précédemment : les transitions THz entre les états excitoniques brillants sont interdites par symétrie.

9. Le facteur de Purcell est significatif si la cavité THz a un volume de l'ordre de λ_{THz}^3, et il est proportionnel au facteur de qualité de celle-ci.

Afin de contourner cette difficulté, plusieurs approches ont été proposées, notamment le pompage d'états excitoniques noirs de symétrie P par une excitation interbande à deux photons, ces excitons pouvant relaxer vers un état brillant en émettant un photon THz [50] ; ou encore la réalisation d'une structure dans laquelle des excitons de symétrie P sont dégénérés en énergie avec des excitons de symétrie S, ce qui induit un mélange significatif des deux types d'états par les imperfections de la structure [56]. Une autre démarche consiste à briser la symétrie par inversion en appliquant un champ électrique suivant l'axe de croissance [49].

Dans cette section, on étudiera une autre approche, élaborée en collaboration avec Jérôme Tignon, Emmanuel Baudin et Ombline Laffont de l'équipe d'*Optique cohérente et non-linéaire* du LPA : il s'agit d'utiliser une structure intrinsèquement asymétrique suivant l'axe de croissance, comme il a été suggéré dans d'autres travaux dans le contexte différent des polaritons inter-sousbandes [51].

Hétérostructures asymétriques étudiées

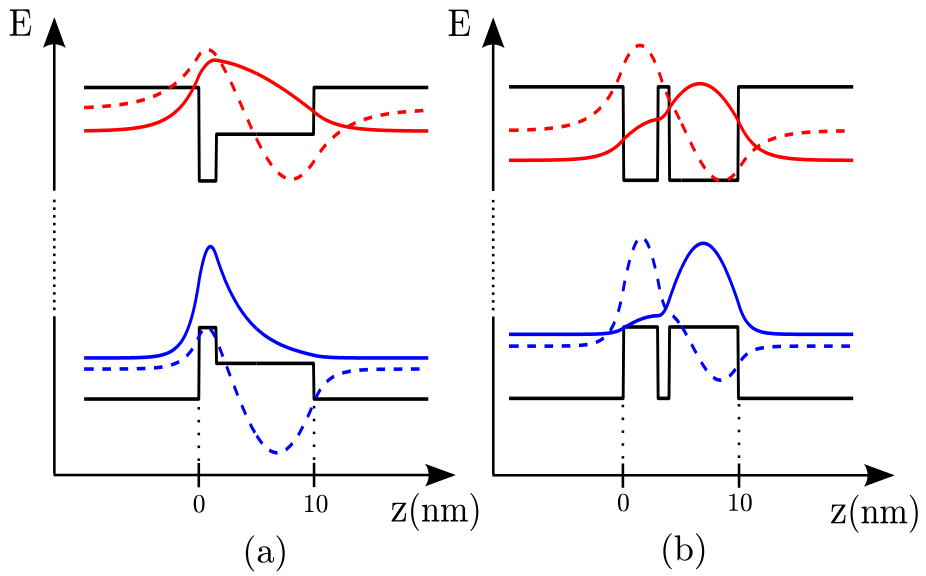


FIGURE 2.9 – Structure de bande des deux types de puits asymétriques considérés :
(a) puits asymétrique simple : les fonctions d'onde des deux premiers niveaux de la bande de conduction (en rouge) et de la bande de valence (en bleu) sont représentées pour un puits d'$Al_{0,15}Ga_{0,85}As$ de 10 nm d'épaisseur contenant une fine couche de GaAs de 1,5 nm d'épaisseur et placé entre des barrières d'$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$.
(b) puits asymétrique double : les mêmes niveaux sont représentées pour deux puits quantiques GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ de 3 et 6 nm d'épaisseur séparés par une barrière interne de 1 nm d'épaisseur.

Dans ce chapitre, on étudiera deux types d'hétérostructures asymétriques permettant de réaliser l'amplification bosonique de l'émission THz. Les structures de bande correspondantes sont représentées en figure 2.9 : il s'agit, dans le premier cas, d'un puits unique asymétrique dont une partie contient une fraction d'aluminium x inférieure à celle présente dans la barrière, et dans le deuxième cas, de deux puits quantiques GaAs/AlGaAs d'épais-

seurs différentes séparés par une fine barrière. Les fonctions d'onde des deux premiers états localisés de la bande de conduction (qu'on notera $c1$ et $c2$) et de la bande de valence (états de trous lourds qu'on notera $v1$, $v2$) sont également représentés.

Dans un puits quantique symétrique, les fonctions d'onde d'indice pair sont paires et celles d'indice impair sont impaires, par rapport au centre du puits. Au contraire, les hétérostructures étudiées ne présentent aucune symétrie particulière suivant l'axe z, et par conséquent, les fonctions propres n'ont pas de parité définie. Ainsi, les transitions interbandes de l'état $v1$ vers l'état $c2$ ou de l'état $v2$ vers l'état $c1$ sont autorisées, contrairement au cas des structures symétriques. Lorsque les puits de la figure 2.9 sont placés dans une microcavité, les états propres polaritoniques sont donc des combinaison du mode de cavité, et d'états excitoniques associés à la transition fondamentale $v1c1$, et aux transitions supérieures $v1c2$, $v2c1$,... Or les niveaux cn d'indices différents sont couplés entre eux par le rayonnement THz, tout comme les niveaux vn [10]. L'élément de matrice dipolaire entre le polariton haut et le polariton bas est donc non-nul.

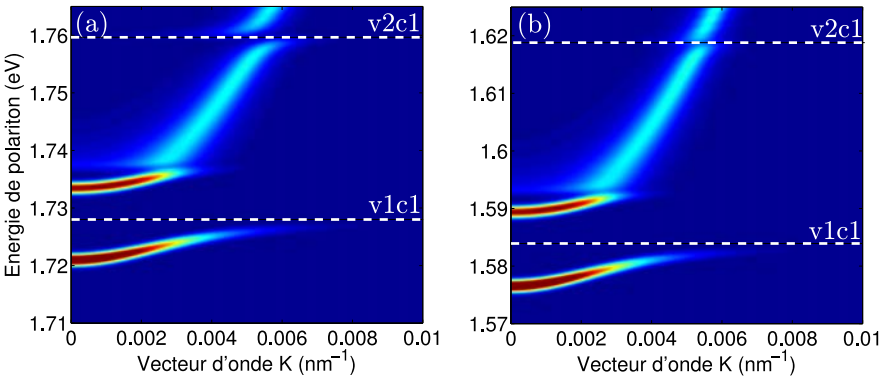


FIGURE 2.10 – Dispersions polaritoniques obtenues pour les deux structures représentées en figure 2.9, et pour un désaccord nul à $\mathbf{K} = 0$. L'échelle de couleur représente la part photonique des états de polariton pour 9 puits identiques non couplés entre eux. La force du couplage lumière-matière est définie par la même constante g_0 que dans la section 2.1. L'énergie des excitons 1S associés aux transitions $v1c1$ et $v2c1$ est indiquées par des tirets blancs.

Afin de d'évaluer quantitativement l'élément dipolaire et de caractériser les structures les mieux adaptées à la réalisation de l'amplification bosonique, on utilise la méthode de diagonalisation sur une base tronquée développée dans le cas des super-réseaux (voir section 2.1). On diagonalise le hamiltonien

$$H = H_{exc} + H_{ph} + V_{dip},$$

sur la base des états

$$|ci, vj, k, \mathbf{K}\rangle \otimes |0_c\rangle, \text{ et } |0_{el}\rangle \otimes |1_c, \mathbf{q}\rangle,$$

où la fonction d'onde Ψ de l'état $|ci, vj, k, \mathbf{K}\rangle$ s'écrit :

$$\Psi(z_e, z_t, \mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{K}.\mathbf{R}}}{\sqrt{S}}\ \phi^{ci}(z_e)\ \phi^{vj}(z_t)\ g_k(r).$$

10. On notera que dans une structure symétrique, seuls les niveaux de parités différentes sont couplés par le rayonnement THz, mais ici, cette règle de sélection est également supprimée.

En effet, le système est invariant par translation dans le plan des couches, et seuls les excitons de moment cinétique relatif nul (symétrie S) sont couplés à la microcavité. Les états $c1$, $c2$, $v1$ et $v2$ sont inclus dans la diagonalisation. Pour les structures étudiées, il n'y a généralement que deux états localisés pour la bande de conduction[11], et on vérifie numériquement que la prise en compte de l'état $v3$ ne modifie pas significativement les dispersions obtenues ainsi que l'élément dipolaire pour l'émission THz. Les dispersions polaritoniques pour les deux structures de la figure 2.9 sont représentées en figure 2.10, dans le cas où le mode de cavité à $\mathbf{q} = 0$ est résonant avec l'exciton $v1c1$. Ces dispersions sont très proches de celles obtenues dans le cas de puits quantiques symétriques, on observe cependant un léger anticroisement entre le mode de cavité élargi et le niveaux $v2c1$, qui est brillant dans les structures asymétriques. Cette levée de dégénérescence est plus marquée dans le cas du puits simple, pour lequel le recouvrement entre les états $v2$ et $c1$ est plus élevé.

On calcule ensuite l'élément de matrice dipolaire entre les états polaritoniques haut et bas à $\mathbf{K} = 0$. Tous les états excitoniques couplés au mode de cavité étant de symétrie S, le dipôle est dirigé suivant z et on le calcule en décomposant les polaritons sur la base explicitée précédemment, et grâce à la relation :

$$\begin{aligned}\langle ci, vj, k|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t|ci', vj', k'\rangle &= \langle ci, vj, k|z_e - z_t|ci', vj', k'\rangle\ \mathbf{e}_z \\ &= \delta_k^{k'}\ \left(\langle\phi^{ci}|z_e|\phi^{ci'}\rangle\ \delta_j^{j'} - \langle\phi^{vj}|z_t|\phi^{vj'}\rangle\ \delta_i^{i'}\right)\ \mathbf{e}_z.\end{aligned}$$

L'élément de matrice est maximal lorsque la cavité optique est résonante à $\mathbf{q} = 0$ avec l'exciton $v1c1$, et vaut environ 0,7 nm dans le cas du puits simple asymétrique et 0,3 nm dans le cas du double puits de la figure 2.9. Ces dipôles correspondent respectivement à des temps caractéristiques d'émission spontanée de 70 ns et 500 ns pour une population par mode $n_L = 10000$. Une large gamme de paramètres de structure (largeur de puits, fraction d'aluminium,...) a été testée, et les valeurs choisies en figure 2.9 correspondent un à optimum pour lequel l'élément dipolaire est important, et l'épaisseur totale des puits est faible, ce qui permet de placer un grand nombre d'entre eux dans la cavité (9 dans le cas de la figure 2.10).

La figure 2.11 montre le dispositif envisagé dans son ensemble : les puits quantiques asymétriques sont placés entre deux miroirs de Bragg et la cavité est pompée optiquement dans l'état haut à incidence normale ($\mathbf{K} = 0$). Les diffusions non-radiatives tendent à peupler l'état bas qui atteint le régime de laser à polaritons si l'excitation est suffisamment intense, auquel cas l'émission spontanée est fortement exaltée. Le dipôle de la transition THz étant orienté suivant l'axe z, l'émission est principalement dirigée dans le plan des couches.

Dans la prochaine section, on développera des approximations pour calculer les taux caractéristiques associés aux pertes non-radiatives par diffusion des polaritons hors de l'état haut. On montrera que ces taux sont élevés en comparaison du taux d'émission spontanée et dans la section 2.2.3, on proposera une méthode permettant de réduire significativement l'efficacité des diffusions en utilisant une microcavité double.

11. Pour certains des paramètres testés, un troisième état faiblement localisé est présent.

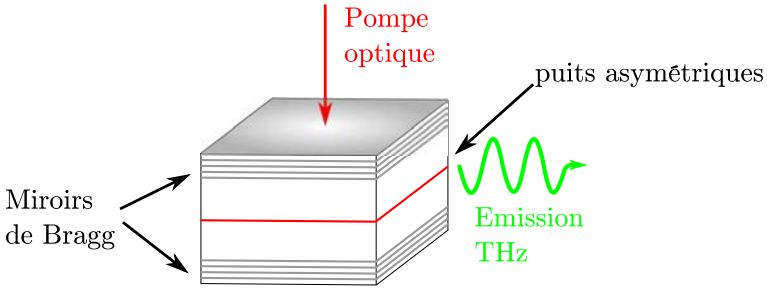


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du dispositif d'amplification bosonique. Les puits quantiques asymétriques sont placés dans une microcavité, et pompés optiquement à incidence normale. Le rayonnement THz est émis par la tranche.

2.2.2 Processus de pertes

L'efficacité du dispositif comme émetteur THz est déterminée par la proportion des polaritons introduits par pompage dans l'état haut qui effectuent une transition radiative vers l'état bas. L'émission spontanée, dont le taux a été calculé dans la section précédente, entre donc en compétition avec d'autres processus qui tendent à dépeupler l'état haut. Le premier de ces processus de perte est l'émission d'un photon interbande hors de la cavité car le mode photonique en couplage fort avec les états excitoniques a un temps de vie fini qui est au maximum de quelques dizaines de ps pour une cavité de finesse élevée [46, 53].

Par ailleurs, les diffusions non-radiatives liées à la part matière des états polaritons contribuent également à dépeupler l'état haut. Dans cette section, on présentera des méthodes de calcul et d'approximation pour évaluer les temps caractéristiques associés à trois mécanismes de pertes non-radiatives : les diffusions par les phonons acoustiques, par les rugosités d'interface, et par collision polariton-polariton. Ces trois processus sont induits par la composante excitonique des polaritons. Ils sont représentés schématiquement en figure 2.12.

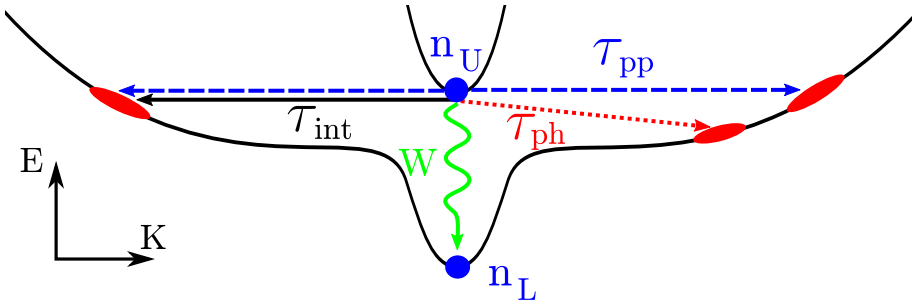


FIGURE 2.12 – Représentation schématique de la dispersion polaritonique. La transition THz est indiquée en vert, les diffusions par les phonons acoustiques en pointillé rouge (temps caractéristique τ_{ph}), les diffusions par les rugosités d'interface en trait plein noir (temps caractéristique τ_{int}), et les diffusions par collision polariton-polariton en tirets bleu (temps caractéristique τ_{pp}).

Diffusions par les phonons accoustiques

Dans ce paragraphe, on supposera que la température est basse et que la probabilité d'absorption d'un phonon par l'état polariton haut est négligeable[12]. On calculera donc uniquement la probabilité d'émission d'un phonon acoustique, qui est symbolisée sur la figure 2.12 par une flèche rouge pointillée. L'émission d'un phonon optique, bien que généralement plus efficace est ici interdite par la conservation de l'énergie. Au cours d'une diffusion par un phonon acoustique, l'énergie et le vecteur d'onde du polariton sont modifiés. L'interaction électron-phonon est décrite par le potentiel suivant [38, 57] :

$$H_{e-ph} = \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar q}{2V\rho c_s}} \left(D_e\ e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e} + D_t\ e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_t}\right)\ a^+_{\mathbf{q}} + c.c., \tag{2.9}$$

avec V le volume total de quantification des vibrations du cristal, $a^+_{\mathbf{q}}$ l'opérateur création d'un phonon acoustique longitudinal de vecteur d'onde $\mathbf{q}$, ρ la masse volumique, c_s la vitesse du son dans le cristal (respectivement 5300 kg/m^3 et 5000 m.s^{-1} pour le GaAs), et où les paramètres de couplage électron-phonon sont $D_e = -7,2$ meV et $D_t = -1,2$ meV pour le GaAs [58]. De plus, le système étant invariant par translation dans le plan des couches, le vecteur d'onde bidimensionnel total est conservé. D'après la règle d'or de Fermi, la probabilité par unité de temps d'émission d'un phonon dans le mode $\mathbf{q}$ à partir de l'état initial $|U, \mathbf{K} = 0\rangle$ vers l'état final $|L, \mathbf{K} = -\mathbf{q}_\perp\rangle$ (dont on négligera le facteur d'occupation) est donnée par :

$$P^{ph}_{\mathbf{K},\mathbf{q}} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{\hbar q}{2V\rho c_s}\left|D_e\langle L, -\mathbf{q}_\perp|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|U,0\rangle + D_t\langle L, -\mathbf{q}_\perp|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_t}|U,0\rangle\right|^2\ \delta(E_{U,0} - E_{L,q_\perp} - \hbar c_s q).$$

De plus, on peut décomposer :

$$\langle L, -\mathbf{q}_\perp|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|U,0\rangle = \sum_{n,m}\left[\alpha^L_n(-\mathbf{q}_\perp)\right]^*\alpha^U_m(0)\langle n, -\mathbf{q}_\perp|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|m,0\rangle$$

ou les paramètres α_n et α_m désignent les coefficients associés à la décomposition des états polaritoniques sur la base des états excitoniques, indexés par les nombres quantiques n et m. Pour les états $|U\rangle$ et $|L\rangle$ considérés (cf. figure 2.12) le coefficient α associé à l'exciton $1S$ de la transition $v1c1$ (que l'on notera $n = 0$) domine largement et on peut faire l'approximation :

$$\begin{aligned}\langle L, -\mathbf{q}_\perp|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|U,0\rangle &\simeq \left[\alpha^L_0(-\mathbf{q}_\perp)\right]^*\alpha^U_0(0)\ \langle n=0, -\mathbf{q}_\perp|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|m=0,0\rangle,\\ \text{où } \mathbf{q}.\mathbf{r}_e &= q_z z_e + \mathbf{q}_\perp\left(\mathbf{R} - \frac{m^v_\perp}{M}\mathbf{r}\right).\end{aligned}$$

De plus, pour des fonctions d'onde excitoniques séparables,

$$\langle n=0,0|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|m=0,\mathbf{K}\rangle = \delta^{\mathbf{q}_\perp}_{\mathbf{K}}\ \langle\phi^{c1}|e^{-iq_z z_e}|\phi^{c1}\rangle\ \langle f^{1S,v1c1}|e^{-i\frac{m^v_\perp}{M}\mathbf{q}_\perp.\mathbf{r}}|f^{1S,v1c1}\rangle. \tag{2.10}$$

Une fois déterminées numériquement les fonctions d'onde $f^{1S,v1c1}(r)$ et $\phi(z)$ et les coefficients α par la méthode de diagonalisation sur une base tronquée, on peut calculer les

12. Par exemple à $T = 10$ K, l'énergie thermique (environ 1 meV) est faible devant l'énergie des phonons mis en jeu dans les diffusions. Pour des températures plus élevées, le taux d'absorption des phonons accoustiques peut être calculé par la même méthode que le taux d'émission, en introduisant la population thermique à l'équilibre des modes de phonon concernés.

éléments de matrice de l'exponentielle oscillante qui interviennent dans l'expression (2.10). La somme sur $\mathbf{q}$ de l'équation (2.9) est ensuite effectuée numériquement. Le temps caractéristique des diffusions par phonon acoustique ainsi obtenu est presque identique pour les deux types de puits asymétriques étudiés et dépend peu du désaccord de la cavité. Au voisinage de la résonance, il est d'environ 200 ps, ce processus est donc plus rapide que l'émission spontanée d'un photon THz, mais on verra dans la section 2.2.3 que son efficacité peut être réduite significativement en utilisant une microcavité double.

Diffusions par la rugosité d'interface

Le calcul des états de polariton développé dans la section 2.2.1 suppose une structure idéale, et les défauts présents dans un dispositif réel peuvent induire des diffusions et dépeupler l'état $|U\rangle$. On retiendra un type de défaut qui constitue généralement le canal de diffusion dominant pour les structures non-dopées et avec des puits fins : les rugosités d'interface. Jusqu'à présent, les interfaces entre les matériaux puits et barrière ont été supposées parfaitement abruptes, or dans les structures réelles, ces interfaces comportent des rugosités que l'on modélisera par des protubérances aléatoires du matériau puits dans le matériau barrière (qui constituent un potentiel localisé attractif) ou du matériau barrière dans le matériau puits (potentiel répulsif). Il s'agit d'un potentiel statique mais brisant l'invariance par translation dans le plan des couches, les diffusions résultantes conservent donc l'énergie du polariton mais pas son vecteur d'onde (flèche noire sur la figure 2.12). Comme pour les diffusions par les phonons acoustiques, on utilise la règle d'or de Fermi et on fait l'approximation $\alpha_{n\neq 0} \simeq 0$. L'élément de matrice excitonique déterminant pour ce processus est alors $\langle n=0,0|V_{int}|m=0,\mathbf{K}\rangle$, avec :

$$V_{int} = \sum_{\mathbf{R}_i} \left[V_i^e(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_i) + V_i^t(\mathbf{r}_t - \mathbf{R}_i)\right],$$

le potentiel créé par les rugosités d'interface localisées au voisinage des sites $\mathbf{R}_i$. On suppose le potentiel V_i^e constant, égal à la discontinuité de bande V_c entre les deux matériaux concernés (et V_i^t égal à $-V_v$), et nul en dehors de la rugosité d'indice i, dont l'épaisseur h est donnée par l'épaisseur de la monocouche atomique ($h = 0,28$ nm pour GaAs). De plus, la forme et l'extension des rugosités d'interface dans le plan des couches sont supposées aléatoires, avec une aire notée σ_i [59, 60]. En faisant les approximations $a_{exc} \ll K^{-1}$ et $a_{exc}^2 \gg \sigma_i$, où a_{exc} est le rayon de Bohr de l'exciton (1S, $v1c1$), on obtient [13] :

$$\langle n=0,0|V_i^e(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_i) + V_i^t(\mathbf{r}_t - \mathbf{R}_i)|m=0,\mathbf{K}\rangle = \frac{e^{i\mathbf{K}.\mathbf{R}_i}}{S}\left(V_c|\phi^{c1}(z_i)|^2 - V_v|\phi^{v1}(z_i)|^2\right)\ h\sigma_i,$$

et finalement, la probabilité de diffusion par les rugosités d'interface de l'état $|U,\mathbf{K}=0\rangle$, vers l'état $|L,\mathbf{K}\rangle$ est donnée par la formule :

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{K}}^{int} &= \frac{2\pi}{\hbar}\ |\langle U,0|V_{int}|L,\mathbf{K}\rangle|^2\ \delta(E_{U,0} - E_{L,\mathbf{K}}) \\ &\simeq \left|\alpha_0^U(0)\alpha_0^L(\mathbf{K})\right|^2 \frac{2\pi}{\hbar}\ F_{int}\frac{\sigma}{S}\ \sum_j \left[V_c|\phi^{c1}(z_j)|^2 - V_v|\phi^{v1}(z_j)|^2\right]^2\ \delta(E_{U,0} - E_{L,K}), \end{aligned}$$

13. L'approximation $a_{exc} \ll K^{-1}$ est parfaitement justifiée dans le cas des microcavités doubles, étudié dans la prochaine section, mais elle conduit à une légère surestimation du taux de diffusion dans le cas des cavités simples, dans lequel le vecteur d'onde de l'état final est plus élevé (voir section 2.2.3). Par ailleurs, dans les modèles existants, les rugosités d'interface ont une extension latérale de quelques nanomètres [59, 60], ce qui est consistant avec l'hypothèse $a_{exc}^2 \gg \sigma_i$.

où F_{int} est la fraction de la surface totale S occupée par les rugosités, σ est la surface moyenne de celles-ci, et l'indice j désigne les plans d'interface (et non plus les rugosités individuelles), au nombre de 3 pour le puits simple et de 4 pour le double puits asymétrique. Comme pour les diffusions par phonons, la somme sur les états finaux $\mathbf{K}$ est effectuée numériquement. Les temps de diffusions caractéristiques ainsi calculés dépendent peu du désaccord de la cavité, mais sont bien plus courts pour le puits simple asymétrique (environ 5 ps pour $F_{int} = 1\%$ et $\sigma = 30$ nm^2) que pour le double puits (environ 25 ps), à cause de l'interface interne du puits simple, qui est situé au voisinage du maximum des fonctions d'onde suivant l'axe z.

Diffusions polariton-polariton

Le troisième processus de diffusion considéré dans cette étude est la diffusion horizontale par collision polariton-polariton, représentée par des flèches en tirets bleus sur la figure 2.12. Comme précédemment, on négligera le facteur d'occupation de l'état final, et on calculera la probabilité de diffusion hors de l'état $|U, \mathbf{K} = 0\rangle$ par la règle d'or de Fermi, en incluant uniquement l'état excitonique $1S\ v1c1$. Dans le cas où $a_{exc} \ll K^{-1}$, on peut approximer les élément de matrice de l'interaction exciton-exciton par la constante $\frac{A}{S} = 6E_l \frac{a_{exc}^2}{S}$ [61, 62], avec E_l l'énergie de liaison de l'exciton (10 meV environ). En sommant sur les états finaux, on obtient l'expression suivante pour le taux de diffusion hors de l'état haut :

$$\frac{1}{\tau_{pp}} = A^2 \ \left|\alpha_0^U(0)\alpha_0^L(K)\right|^4 \ \frac{\pi}{\hbar} \ N_U \ \rho_L(K),$$

où N_U est la population totale (surfacique et par puits quantique) de la branche U au voisinage de $K = 0$, et ρ_L est la densité d'états (surfacique) de la branche basse. Le temps de diffusion dépend peu de la structure et du désaccord considérés, il est d'environ 1 ps pour une densité $N_U = 10^9$ cm^{-2} (qui correspond à l'ordre de grandeur typique des densités atteintes à l'intensité seuil I_{LP} du régime de laser à polariton). Ce canal de diffusion est donc extrêmement efficace pour dépeupler l'état haut lorsque l'intensité de pompe est forte.

Pour des densités N_U encore plus élevées, les interactions exciton-exciton deviennent si importantes que les excitons liés sont ionisés. On obtient alors un gaz d'électrons et de trous, et la cohérence macroscopique liée à la nature bosonique des particules est perdue.

2.2.3 Amplification bosonique en cavité multiple

On a montré que les processus de pertes non-radiatives sont très efficaces pour dépeupler l'état polaritonique haut, et entrent en compétition avec l'émission THz. Ainsi, bien que celle-ci soit fortement exaltée en régime de laser à polaritons, l'efficacité énergétique du système comme émetteur THz reste faible. L'efficacité des différents mécanismes de pertes est liée à la très forte densité d'états finaux accessibles par diffusion, comme illustré sur la figure 2.12 : les polaritons sont diffusés vers des états à $\mathbf{K}$ important, qui ont une part photonique négligeable. La dispersion de ces états excitoniques est très plate (correspondant à une masse élevée) et ils constituent donc un réservoir d'états finaux de densité très élevée.

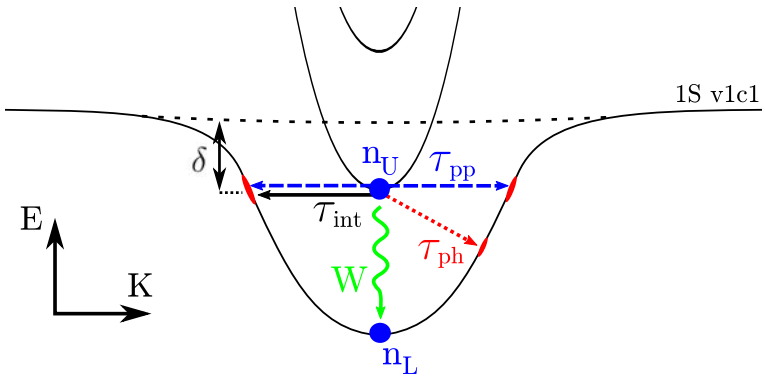


FIGURE 2.13 – Représentation schématique de la dispersion polaritonique dans une microcavité multiple. La transition THz est indiquée en vert, les diffusions par les phonons acoustiques par une flèche pointillée rouge, les diffusions par les rugosités d'interface en trait plein noir, et les diffusions par collision polariton-polariton en tirets bleu. L'énergie de l'état haut $|U\rangle$ est inférieure à celle de l'exciton fondamental $1S$ $v1c1$, représentée par des tiret. L'écart en énergie entre ces deux niveaux est noté δ.

Il a été démontré théoriquement et expérimentalement, dans le cadre de la réalisation d'oscillateurs paramétriques [63, 64], que l'efficacité des processus de diffusion peut être réduite de façon significative en utilisant des microcavités multiples. En effet, ces cavités possèdent plusieurs modes photoniques d'énergies proches, il est donc possible de réaliser des configurations dans lesquelles les deux états $|U\rangle$ et $|L\rangle$ sont situés sous le réservoir excitonique, comme illustré en figure 2.13. La densité d'états finaux accessibles par diffusion est alors réduite de plusieurs ordres de grandeur par rapport au cas des polaritons dans une microcavité simple.

Règle de sélection sur l'émission THz

Pour évaluer l'amélioration de l'émission THz dans la configuration de la figure 2.13, dans laquelle l'état initial de la transition est situé à plus basse énergie que le réservoir excitonique, on modélise les états polaritoniques d'une microcavité double en couplage fort avec des puits quantiques asymétriques. Le dispositif envisagé est représenté en figure 2.14, il contient deux cavités séparées par un miroir de Bragg intermédiaire. Comme précédemment l'état haut est pompé directement à incidence normale, et l'émission THz est principalement dirigée dans le plan des couches.

Le choix le plus naturel pour réaliser l'amplification bosonique de l'émission THz dans une microcavité double serait de placer des puits quantiques de même nature et en quantité identique dans chacune des cavités. Cependant, dans cette configuration symétrique, une règle de sélection nouvelle apparait qui interdit toute transition radiative entre les états situés sous le réservoir excitonique. Il est donc nécessaire de disposer les puits asymétriques dans l'une des cavités uniquement.

Pour démontrer ce résultat, on traite tout d'abord le cas où les deux cavités numérotées 1 et 2 ont la même épaisseur, les deux modes de cavité $|\xi_1\rangle$ et $|\xi_2\rangle$ ont alors la même énergie E_c. On note γ le couplage entre ces deux modes à travers le miroir de Bragg central. Pour simplifier l'écriture, on se restreint dans un premier temps à deux niveaux excitoniques, d'énergie E_1 et E_2. On notera $|\psi_1^{(i)}\rangle$ et $|\psi_2^{(i)}\rangle$ les états correspondants, où l'indice i désigne

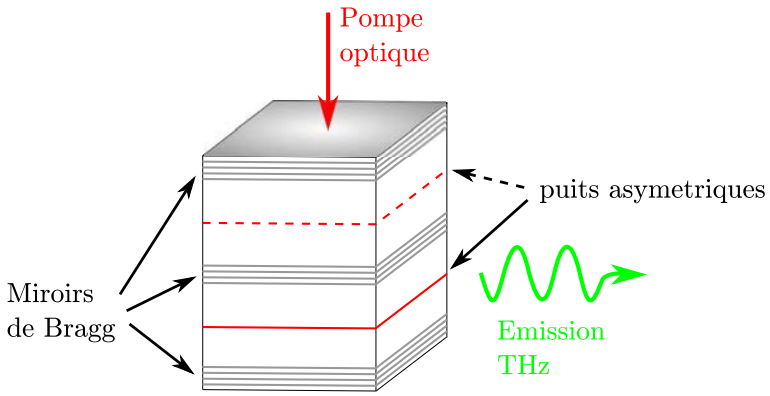


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du dispositif d'amplification bosonique de l'émission THz dans une microcavité double contenant des puits quantiques asymétriques. Le système est pompé optiquement à incidence normale et le rayonnement THz est émis par la tranche.

la cavité dans laquelle le puits quantique asymétrique considéré est placé. Le système est alors décrit par le hamiltonien suivant dans la base $(\xi_1, \xi_2, \psi_1^{(1)}, \psi_2^{(1)}, \psi_1^{(2)}, \psi_2^{(2)})$:

$$\begin{pmatrix} E_c & \gamma & g_1 & g_2 & 0 & 0 \\ \gamma & E_c & 0 & 0 & g_1 & g_2 \\ g_1 & 0 & E_1 & 0 & 0 & 0 \\ g_2 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & g_1 & 0 & 0 & E_1 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 & 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

où g_1, g_2 désignent le couplage des excitons 1 et 2 au champ électromagnétique de la cavité dans laquelle ils se situent. La partie photonique de ce hamiltonien est immédiatement diagonalisable, ses états propres sont les combinaisons symétriques et antisymétriques :

$$\begin{aligned} |\xi_+\rangle &= \frac{|\xi_1\rangle + |\xi_2\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\xi_-\rangle &= \frac{|\xi_1\rangle - |\xi_2\rangle}{\sqrt{2}}, \end{aligned}$$

d'énergies propres $E_c \pm \gamma$. On symétrise également les niveaux excitoniques dégénérés :

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(+)}\rangle &= \frac{|\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\psi_n^{(-)}\rangle &= \frac{|\psi_n^{(1)}\rangle - |\psi_n^{(2)}\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Dans la nouvelle base, $(\xi_-, \psi_1^{(-)}, \psi_2^{(-)}, \xi_+, \psi_1^{(+)}, \psi_2^{(+)})$, le hamiltonien est diagonal par blocs :

$$\begin{pmatrix} E_c - \gamma & g_1 & g_2 & 0 & 0 & 0 \\ g_1 & E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g_2 & 0 & E_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_c + \gamma & g_1 & g_2 \\ 0 & 0 & 0 & g_1 & E_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_2 & 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Les états propres polaritoniques du système couplé sont donc symétriques (c'est-à-dire combinaisons linéaires du mode photonique symétrique et des états excitoniques symétriques) ou antisymétriques. Or l'élément de matrice dipolaire pour la transition THz entre deux états excitoniques de symétrie différente est nul :

$$\langle \psi_n^{(+)} | z | \psi_m^{(-)} \rangle = \frac{1}{2} \left[\langle \psi_n^{(1)} | z | \psi_m^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(2)} | z | \psi_m^{(2)} \rangle \right] = 0.$$

L'émission THz entre polaritons de symétrie différente est donc interdite par cette règle de sélection. On notera que ce raisonnement reste valable quel que soit le nombre de niveaux excitoniques considérés $\psi_1, ..., \psi_n$. De plus chaque bloc du hamiltonien ne possède qu'un seul état propre d'énergie inférieure à l'énergie de l'exciton fondamental, il existe donc deux états polaritoniques situés sous le réservoir excitonique, mais l'un est symétrique et l'autre antisymétrique et toute transition radiative entre ces deux niveaux est interdite par symétrie.

Ce raisonnement est généralisable à un nombre quelconque de cavités, quels que soient les énergies des modes individuels de chaque cavité et les termes de couplage γ entre ces modes : si les cavités contiennent des puits quantiques identiques et que l'intensité du couplage lumière-matière g est la même pour chacune d'entre elles, les transitions radiatives THz entre les états situés sous le réservoir excitonique sont interdites par symétries. En effet, en diagonalisant la partie photonique du hamiltonien, on peut toujours réécrire celui-ci sous une forme diagonale par blocs, dans laquelle chaque bloc contient un unique mode de la cavité multiple (qui est une combinaison des modes individuels), et les combinaisons excitoniques de même symétrie. Comme dans le cas détaillé ci-dessus, étant donné que les puits situés dans des cavités différentes n'interagissent pas, les transitions radiatives entre états propres issus de blocs différents sont interdites par orthogonalité des modes photoniques. Par conséquent les transitions THz entre états situés sous le réservoir excitonique sont impossibles, et la réduction des pertes non-radiatives n'est pas profitable à l'amplification de l'émission THz.

Pour mettre a profit la diminution des pertes dans une microcavité multiple, on propose donc de briser la symétrie entre les cavités en plaçant un nombre différent de puits quantiques dans chacune d'entre elles. On montrera dans la section suivante que l'émission THz est alors autorisée, et que l'utilisation d'états situés sous le réservoir excitonique permet de réduire de plusieurs ordres de grandeur les pertes non-radiatives.

Emission Terahertz dans une microcavité double

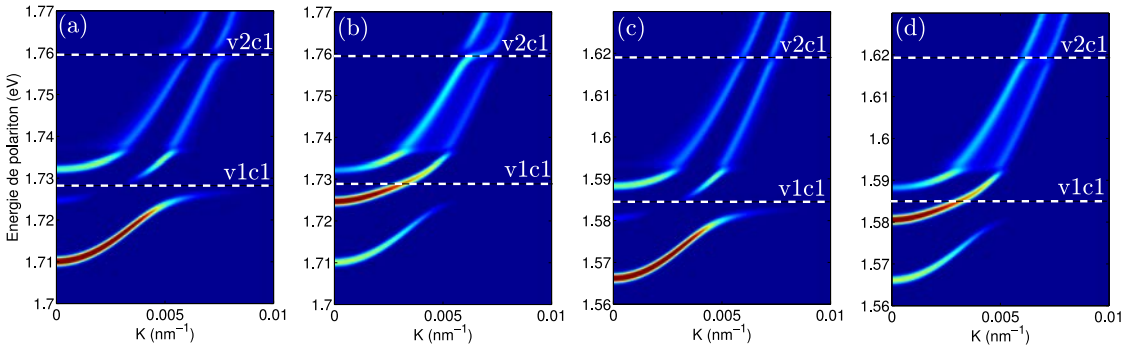


FIGURE 2.15 – Dispersions polaritoniques obtenues pour les puits quantiques asymétriques simple (a,b) et double (c,d) représentées en figure 2.9, placés dans l'une des parties d'une microcavité double. L'échelle de couleur représente le poids photon des états polaritoniques pour 9 puits identiques non couplés entre eux. Les figure (a) et (c) représentent le poids photon associé à la microcavité contenant les puits quantiques et les figures (b) et (d) celui associé à la microcavité vide. L'énergie des excitons $1S$ associés aux transitions $v1c1$ et $v2c1$ sont indiquées par des tirets blancs. A $\mathbf{K} = 0$, le mode liant ξ_+ de la double cavité est résonant avec l'exciton fondamental $v1c1$.

Dans ce paragraphe on étudie l'amplification bosonique de l'émission THz dans une microcavité double, dans le cas où des puits quantiques asymétriques sont disposés dans l'une des cavités tandis que l'autre est laissée vide. Ce dispositif est similaire à celui représenté en figure 2.14, mais les puits représentés par des tirets rouges sont supprimés. Cette configuration permet de contourner la règle de sélection démontrée dans le paragraphe précédent, et la transition radiative entre les deux états situés sous le réservoir excitonique est autorisée. On pourrait également placer un nombre différent mais non-nul de puits dans chacune des cavités, mais le calcul montre que la configuration la plus asymétrique (dans laquelle une des cavités est laissée vide) est la plus favorable à l'émission THz.

La figure 2.15 montre les dispersions polaritoniques obtenues pour ce dispositif par la méthode de diagonalisation sur une base tronquée utilisée précédemment dans le cas de la cavité unique. La nouvelle base de diagonalisation comprend deux modes photoniques de même énergie E_c (dans le cas où les deux cavités ont la même épaisseur). Dans les exemples présentés précédemment d'amplification bosonique de l'émission THz dans une cavité unique, la différence en énergie entre le niveau $|U\rangle$ et le niveau $|L\rangle$ était d'environ 12 meV. Pour obtenir une fréquence THz comparable avec une microcavité double, le couplage γ entre les deux modes de cavité est fixé à 8 meV. Dans un dispositif expérimental, la valeur de γ peut être ajustée en modulant le nombre de couches du miroir de Bragg central.

Les dispersions de la figure 2.15 comportent deux branches photoniques dont la plus haute est résonante à $\mathbf{K} = 0$ avec le niveau excitonique fondamental $v1c1$. Ces deux branches sont élargies par couplage faible lorsque leur énergie dépasse le seuil du continuum d'états. Un léger anticroisement est observable à l'intersection avec le niveau $v2c1$ qui est également brillant dans les puits asymétriques. Comme attendu, deux niveaux polaritoniques sont situés sous le réservoir excitonique, et on observe que le poids photon de

l'état haut $|U\rangle$ est plus important sur les figures 2.13.b et 2.13.d qui correspondent au mode de la cavité vide que sur les figures 2.13.a et 2.13.c. Le pompage optique de l'état haut est donc plus efficace lorsque la cavité vide qui est excitée (comme représenté en figure 2.14), et non celle contenant les puits.

Lorsqu'une seule des deux cavités contient des puits quantiques asymétriques, la transition THz entre les états $|U\rangle$ et $|L\rangle$ est autorisée et elle est fortement exaltée lorsque le régime de laser à polaritons est atteint. Le temps caractéristique d'émission est légèrement plus long que dans le cas d'une cavité unique : dans la configuration représentée en figure 2.15, il est d'environ 3000 ns pour le double puits et 500 ns pour le simple puits asymétrique, en supposant le facteur d'occupation n_L =10 000. Cette diminution du taux d'émission THz est dûe au fait que les polaritons concernés ont une part matière plus faible dans le cas de la microcavité double que dans celui de la cavité unique. Cependant, on montrera dans le paragraphe suivant que cette légère réduction de l'émission THz s'accompagne d'une chute bien plus significative des pertes non-radiatives, et qu'en définitive, l'efficacité du dispositif est améliorée par l'utilisation d'une double microcavité.

Réduction des pertes non-radiatives

Les méthodes d'approximation développées pour le calcul des pertes non-radiatives dans le cas d'une cavité unique sont également applicables à la microcavité double [14]. Dans une cavité unique, les temps caractéristiques associés aux différents mécanismes non-radiatifs étudiés dépendaient peu de l'énergie du mode de cavité (sur une gamme d'environ 10 meV au voisinage de la résonance avec l'exciton fondamental $v1c1$). Pour la microcavité double, au contraire, les taux de diffusion dépendent très fortement de l'énergie des deux modes de cavité, avec un seuil marqué lorsque l'énergie $E_U(\mathbf{K}=0)$ du niveau $|U\rangle$ dépasse l'énergie $E_{v1c1,1S}$ du réservoir excitonique. Pour cette raison, les taux de diffusions sont calculés pour une large gamme de valeurs de $E_c(\mathbf{q}=0)$, et on représente en figure 2.16 les courbes obtenues pour chacun des processus non-radiatifs déjà étudiés, en fonction de l'écart en énergie $\delta = E_U(\mathbf{K}=0) - E_{v1c1,1S}$ (cf. figure 2.13).

Les taux de diffusions sont représentés pour les deux hétérostructures asymétriques introduites en figure 2.9. Le calcul montre que le puits simple asymétrique est plus favorable à l'amplification bosonique, car le taux d'émission THz y est plus élevé de près d'un ordre de grandeur que dans le double puits. Les diffusions par les rugosités d'interface y sont également légèrement plus efficaces, mais la figure 2.16 montre que ce mécanisme est dominé par les collisions polariton-polariton lorsque l'intensité de pompe est élevée ($N_U = 10^9$ cm^{-2} dans le cas représenté).

Lorsque le niveau haut a une énergie supérieure ou égale à celle du réservoir excitonique ($\delta \geqslant 0$), les différents taux de diffusions sont proches de ceux obtenus dans le cas de la cavité unique. Mais l'efficacité des diffusions hors de l'état haut chute brutalement lorsque δ devient négatif, puis diminue plus lentement lorsque δ diminue davantage.

14. Seule l'approximation consistant à négliger le facteur d'occupation de l'état final polaritonique pourrait être remise en cause dans ce nouveau cas, car les polaritons ayant subi une diffusion se répartissent dans un volume plus réduit de l'espace réciproque. Pour évaluer quantitativement l'importance de cet effet (qui n'intervient que sous excitation intense), une étude plus approfondie de la dynamique des polaritons serait nécessaire, pour tenir compte de l'occupation de tous les états polaritoniques, et de l'ensemble des processus de diffusion.

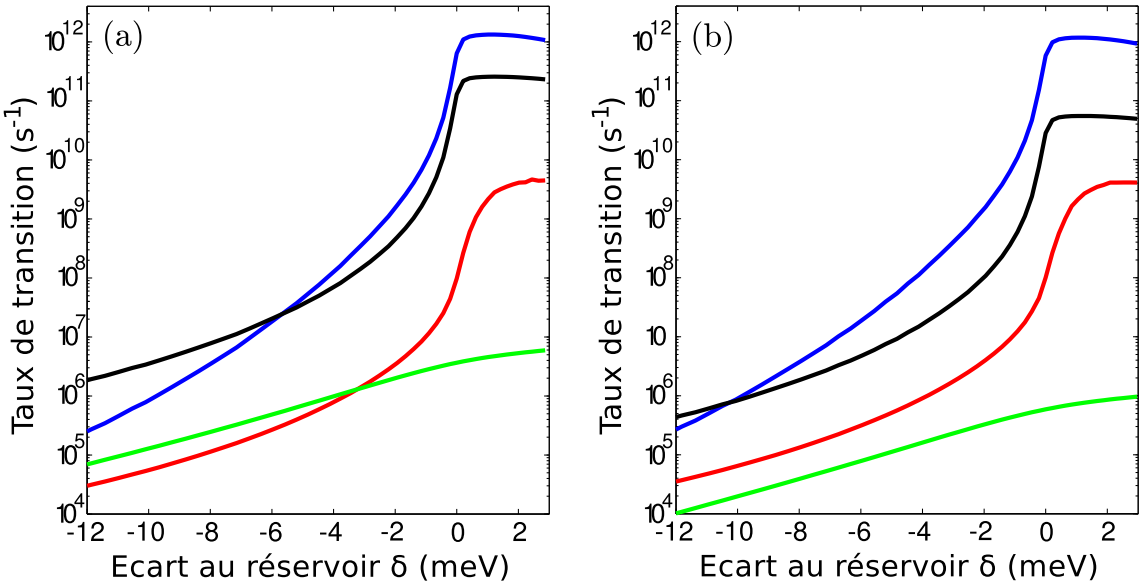


FIGURE 2.16 – Tracé du taux d'émission THz amplifiée (en vert), et des taux de diffusion non-radiative hors de l'état haut, par émission d'un phonon acoustique (en rouge), par diffusion sur les rugosités d'interface (en noir) et par collision polariton-polariton (en bleu), en fonction de l'écart en énergie $\delta = E_U(\mathbf{K} = 0) - E_{v1c1,1S}$. Les taux sont calculés pour 9 puits asymétriques identiques non couplés et placés dans l'une des deux parties d'une microcavité double. Les graphiques (a) et (b) représentent les courbes obtenues pour les deux structures représentées en figure 2.9.

La variation abrupte au voisinage de $\delta = 0$ est dûe à la diminution de la densité d'états finaux : lorsque l'état $|U\rangle$ est situé au-dessus du réservoir, les polaritons sont diffusés vers des états à grand vecteur d'onde K, qui ont une part lumière négligeable. La densité d'états finaux est alors égale à la densité excitonique $\rho_X = \frac{M}{2\pi\hbar^2} = 10^{13}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Pour δ négatif au contraire, les états finaux ont un faible vecteur d'onde et une part photon importante, leur dispersion est beaucoup plus légère que la dispersion très plate des excitons et leur densité d'état est bien moins élevée (voir figures 2.12 et 2.13). Les taux de diffusion diminuent donc de plusieurs ordres de grandeurs au voisinage de $\delta = 0$, tandis que le taux d'émission THz est peu affecté.

La lente diminution des taux de diffusion lorsque δ diminue davantage est liée à la réduction du poids matière des états initiaux et finaux, qui cause également une diminution du taux d'émission spontanée THz. On notera que l'efficacité des diffusions par collision polariton-polariton est plus fortement affectée δ que celle des autres processus. En effet, le taux de diffusion associé à l'interaction entre polaritons est proportionnel au carré du poids matière des états finaux et initiaux, contrairement aux autres mécanismes étudiés pour lesquels le taux de diffusion est proportionnel au poids matière $|\alpha|^2$ de chaque état.

Pour un écart au réservoir $\delta = -3$ meV, proche de celui de la configuration représentée en figure 2.15, le taux de diffusion par les trois mécanismes étudiés est réduit de plus de 3 ordres de grandeurs par rapport au cas d'une cavité unique, alors que le taux d'émission spontanée n'est réduit que d'un facteur 8 environ. Ainsi l'efficacité relative de l'émission THz comparée aux pertes non-radiatives est fortement augmentée dans la configuration à

deux cavités, qui est donc favorable au phénomène d'amplification bosonique.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a a présenté la notion de couplage fort lumière-matière entre une hétérostructure et une microcavité semiconductrice et on a montré que les super-réseaux sous champ électrique statique constituent un objet d'étude particulièrement riche dans ce contexte. En effet il est possible d'exercer un contrôle électrique externe de la force du couplage lumière-matière, et d'obtenir par cette modulation une grande variété de configurations. On a également étudié l'impact du champ électrique sur le rayonnement THz émis par le super-réseau en couplage fort et montré que celui-ci peut être inhibé ou exalté grâce au contrôle externe du couplage.

Dans la seconde partie, on a présenté le mécanisme d'amplification bosonique de l'émission THz dans un système en couplage fort et en régime de laser à polaritons. Deux types d'hétérostructures intrinsèquement asymétriques ont été simulées, afin d'évaluer quantitativement l'intensité de ce phénomène. On a montré que l'émission THz entre en compétition avec des mécanismes de diffusion non-radiatifs extrêmement efficaces et proposé un nouveau dispositif permettant de réduire significativement les pertes en utilisant une microcavité double. Les résultats présentés sont exclusivement théoriques et font l'objet d'une collaboration avec les équipes *Optique Cohérente et Non-linéaire* au *Laboratoire Pierre Aigrain*, *Optique quantique* au *Laboratoire Kastler Brossel* et *Elaboration et Physique des Structures Epitaxiées* au *Laboratoire de Photonique et de Nanostructures* pour la réalisation expérimentale de l'amplification bosonique de l'émission THz dans une microcavité multiple.

3 Génération THz par transfert d'impulsion photonique dans le graphène

Dans ce chapitre, on analysera en détails un effet optique non-linéaire du second ordre - le transfert d'impulsion photonique dans le graphène - qui permet de générer un rayonnement THz cohérent à partir d'une excitation impulsionnelle infrarouge. L'ensemble de résultats théoriques et expérimentaux présenté, est issu d'une collaboration entre les équipes *Théorie* et *Spectroscopie Térahertz* du *Laboratoire Pierre Aigrain*. Dans un premier temps, on s'appuiera sur une analyse des symétries du graphène pour interpréter les données expérimentales et montrer que l'émission THz mesurée résulte du transfert de l'impulsion photonique au gaz bidimensionnel d'électrons. A l'aide de cette étude qualitative des mécanismes à l'oeuvre, on développera ensuite un modèle microscopique quantitatif fondé sur l'approximation des liaisons fortes. On montrera que la description la plus simple des états du graphène (électrons relativistes avec une symétrie "miroir" entre la bande de conduction et la bande de valence), qui permet d'expliquer la plupart des propriétés originales de ce nouveau matériau, est ici insuffisante. En effet, le transfert d'impulsion calculé dans ce modèle est nul dans les conditions des expériences menées au LPA. Pour modéliser les processus mis en jeu, on devra donc dépasser la description simple en affinant l'approximation des liaisons fortes, et en introduisant des dynamiques de relaxation différentes pour les électrons et les trous photocréés. Le rayonnement THz généré résulte donc d'effets fins liés à la dynamique des porteurs du graphène qui sont généralement négligés. Le modèle théorique ainsi obtenu est en bon accord avec les données expérimentales, et ses prédictions permettront de poser les bases de nouvelles expériences pour optimiser l'émission THz par transfert d'impulsion.

Sommaire

Introduction **84**
3.1 Structure électronique du graphène : modèle des liaisons fortes **86**
3.1.1 Etats stationnaires du modèle 86
3.1.2 Calcul de l'absorption interbande du graphène 89
3.2 Effets optiques non-linéaires dans le graphène **92**
3.2.1 Symétrie par inversion et non-linéarités du graphène 92
3.2.2 Transfert d'impulsion photonique : modèle phénoménologique . . 93
3.2.3 Symétries du graphène : analyse détaillée 95
3.3 Interprétation des résultats expérimentaux : modèle monocouche **98**
3.3.1 Principe et montage expérimental 98
3.3.2 Signatures du transfert d'impulsion photonique 101
3.4 Modèle microscopique du transfert d'impulsion **104**
3.4.1 Présentation du modèle 105
3.4.2 Symétrie électron-trou 106
3.4.3 Modélisation de la réponse électro-optique 109
3.4.4 Temps de relaxation et décalage en fréquence 111
3.4.5 Comparaison avec les mesures et discussion critique du modèle . 114
3.4.6 Optimisation de l'effet 115
Conclusion **118**

Introduction

Le graphène est un matériau bidimensionnel constitué d'une couche unique d'atomes de carbone disposés suivant une structure hexagonale en "nid d'abeille", schématisée en figure 3.1. Isolé pour la première fois en 2004 par A. Geim et K. Novoselov [10], le graphène fait depuis l'objet d'intenses recherches, tant théoriques qu'expérimentales, qui ont mis en évidence les propriétés électroniques, optiques et mécaniques exceptionnelles de ce nouveau matériau. Ainsi, la résistance à la rupture du graphène est 200 fois supérieure à celle de l'acier et la mobilité des électrons y est très élevée, dépassant 15 000 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ à température ambiante. Mais surtout, la relation de dispersion des électrons dans le graphène est linéaire sur une large gamme d'énergie. Leur mouvement est donc décrit par des lois similaires à celles qui régissent la dynamique des particules relativistes ce qui induit des effets étonnants. Par exemple, les porteurs de charge du graphène ont la propriété paradoxale de traverser certaines barrières de potentiel avec une probabilité 1, indépendamment de leur hauteur, suivant le principe du "couplage tunnel de Klein"[65, 66]. Plusieurs études montrent encore que l'effet Hall quantique, entier comme fractionnaire, est fortement modifié pour une dispersion linéaire [67]. Les propriétés optiques du graphène sont également remarquables : l'absorption d'une monocouche est constante depuis le domaine micro-onde jusqu'aux fréquences optiques et sa valeur : $\alpha = 2,3\%$ par couche est particulièrement élevée et déterminée uniquement par les constantes fondamentales de la physique : $\alpha = \frac{\pi e^2}{\hbar c}$ [68].

Il existe de nombreuses méthodes de fabrication du graphène parmi lesquelles :

- **L'exfoliation mécanique** : le graphène est produit par arrachement avec du ruban adhésif, à partir de graphite. Il s'agit de la première méthode de synthèse et elle produit des échantillons monocouches ou multicouches de bonne qualité qui permettent d'atteindre des mobilités électroniques élevées. Cependant, la forme des feuillets de graphène ainsi produits est très variable, et leur taille limitée à quelques dizaines de μm^2.
- **L'exfoliation chimique** par solvant, permet de synthétiser du graphène monocouche [69], mais introduit de nombreux défauts qui modifient les propriétés électroniques.
- **Le dépôt chimique en phase vapeur** sur un substrat métallique produit des cristaux de grande surface mais de pureté limitée [70].
- **l'évaporation du carbure de silicium** chauffé sous vide à 1300°C, provoque l'échappement des atomes de silicium des couches externes [71]. Les atomes de carbone de ces couches se réorganisent alors en un ensemble de feuillets de graphène, dont l'empilement est accompagné de rotations aléatoires. De nombreuses études sur ce type de structure ont montré que ses propriétés électroniques sont similaires à celles attendues pour des plans de graphène non-couplés entre eux [72].

Le graphène est un matériau très prometteur pour la réalisation de dispositifs opérant dans la gamme THz. Par exemple pour la détection des photons THz, grâce aux effets thermoélectriques qui y sont particulièrement marqués. En effet, l'absorption interbande du graphène dans la gamme THz, d'environ 2,3%, est très élevée comparativement à l'épaisseur d'une monocouche, et le chauffage induit par le rayonnement est donc important. Pour détecter l'augmentation de température produite par l'absorption des photons THz, plusieurs dispositifs ont été proposés, comme des bolomètres à basse température [73, 74], ou des systèmes exploitants l'effet Seebeck [75, 76] qui induit un gradient de potentiel en présence d'un gradient de température. Outre sa sensibilité thermoélectrique élevée, la grande mobilité électronique du graphène permet d'envisager la réalisation de détecteurs rapides.

Plusieurs travaux pointent également le potentiel du graphène pour la génération THz. En effet, certains de ses modes propres d'oscillation collective de charges (plasmons), ont une fréquence dans la gamme THz. Pour une feuille de graphène de grande taille, ces plasmons sont très inefficacement couplés au rayonnement électromagnétique de l'espace libre, en raison de la conservation de l'impulsion, et car leur vitesse de propagation est bien moins élevée que la vitesse de la lumière c. Cet inconvénient peut être contourné à l'aide d'une structuration, par exemple en nano-rubans [77]. Une autre approche envisagée pour la génération THz consisterait à exploiter l'émission stimulée dans du graphène pompé optiquement [78]. En effet, la relaxation des porteurs photogénérés est extrêmement rapide au sein de la bande de valence et de la bande de conduction, mais les processus de recombinaison interbandes sont bien plus lents et le pompage optique produit une inversion de population transitoire qui induit du gain aux fréquences THz.

Dans ce chapitre, on étudiera une troisième approche, dans laquelle l'émission THz dans le graphène résulte d'un effet optique non-linéaire - le transfert d'impulsion photonique - que l'on modélisera de façon détaillée. Les deux premières sections sont consacrées à des considérations théoriques générales sur le graphène, qui ont servi de base à cette étude, tandis que les sections 3.3 et 3.4 présentent l'interprétation des mesures et le travail de modélisation proprement dit. Dans la section 3.1, on introduira le modèle des liaisons fortes, utilisé pour décrire les propriétés électroniques et optiques du graphène. Puis on

présentera dans la section 3.2 une analyse détaillée des symétries du graphène et de leurs conséquences sur les effets optiques non-linéaires dans ce matériau, notamment le transfert d'impulsion photonique.

Une fois ces outils théoriques introduits, on exposera dans la section 3.3 l'interprétation des expériences de génération THz menées par Jean Maysonnave et Juliette Mangeney de l'équipe de *Spectroscopie Terahertz* du LPA. On analysera la dépendance du rayonnement mesuré par rapport à l'angle d'incidence et à l'angle de polarisation de l'impulsion infrarouge excitatrice pour montrer que le signal THz est dû au transfert d'impulsion photonique. Cette analyse posera également les bases de la description quantitative de l'effet, exposée dans la section 3.4. Cette dernière section présente le modèle microscopique développé au cours de cette thèse pour décrire le transfert d'impulsion. On montrera que la modélisation du phénomène nécessite de prendre en compte deux effets fins : les modifications de la structure de bande introduites par l'interaction entre atomes seconds voisins, et la différence entre les dynamiques de relaxation des trous et des électrons. Les résultats théoriques sont en bon accord qualitatif et quantitatif avec les mesures et nous permettront, d'une part, de déterminer les conditions optimales pour la génération THz par transfert d'impulsion, et d'autre part d'extraire des informations sur la relaxation des porteurs photocréés qui sont inaccessibles par des mesures directes. Par souci de clarté, une grande partie des calculs effectués pour la modélisation microscopique du transfert d'impulsion sont reportés dans les annexes B et C.

3.1 Structure électronique du graphène : modèle des liaisons fortes

Dans cette section, on présentera une description simple et très largement utilisée [79, 67] des propriétés originales du graphène grâce au modèle des liaisons fortes. On s'attachera plus particulièrement à montrer la linéarité de la relation de dispersion graphène aux basses énergies et à calculer l'absorption optique, qui est constante et universelle. Le modèle des liaisons fortes servira également de base à la description microscopique du transfert d'impulsion photonique présentée en section 3.4, mais sous une forme plus étendue. En effet, on montrera que l'interprétation des résultats expérimentaux de la section 3.3 nécessite de développer l'approximation des liaisons fortes pour inclure le couplage entre une orbitale atomique et les orbitales de ses seconds voisins. Dans le but de ne pas alourdir le corps du chapitre, cette méthode essentielle pour la compréhension du transfert d'impulsion photonique dans le graphène sera développée en annexe B.

3.1.1 Etats stationnaires du modèle

Les atomes de carbone constitutifs du graphène sont arrangés suivant un réseau hexagonal illustré en figure 3.1, qui introduit également les notations vectorielles utilisées dans la suite de ce chapitre. Les atomes voisins sont reliés par des liaisons covalentes entre les orbitales hybridées sp^2 du carbone. Les électrons restants, un par atome du réseau, occupent les orbitales p_z où z est la direction perpendiculaire au plan de graphène.

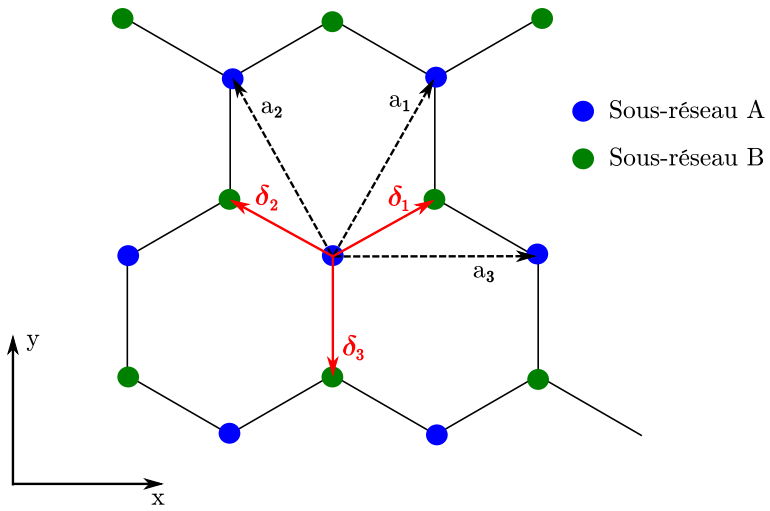


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du réseau hexagonal du graphène. Les atomes des deux sous-réseaux A et B apparaissent en bleu et en vert respectivement. Les vecteurs $\boldsymbol{\delta}_1$, $\boldsymbol{\delta}_2$ et $\boldsymbol{\delta}_3$ entre atomes voisins (flèches rouges) et $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ entre seconds voisins (flèches en tirets noirs) sont également représentés.

La cellule élémentaire du réseau de Bravais du graphène comprend 2 atomes de carbone A et B séparés par le vecteur $\boldsymbol{\delta}_3 = (0, -a)$ où $a = 0,142$ nm est la distance inter-atomique (cf fig. 3.1). Les vecteurs de base choisis sont,

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{3a}{2}\right) \text{ et } \mathbf{a}_2 = \left(-\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{3a}{2}\right),$$

et les vecteurs associés du réseau réciproque,

$$\mathbf{a}_1^* = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right) \text{ et } \mathbf{a}_2^* = \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right).$$

La zone de Brillouin engendrée par ces deux vecteurs est également hexagonale.

Dans le formalisme des liaisons fortes, on utilise le théorème de Bloch pour rechercher les états stationnaires de l'équation de Schrödinger $H|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$, sous la forme [80, 81] :

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = c_{\mathbf{k}}^A|\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r})\rangle + c_{\mathbf{k}}^B|\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r})\rangle. \tag{3.1}$$

Les fonctions $|\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r})\rangle$, $|\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r})\rangle$ sont définies par :

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}=n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})\rangle \\ |\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}=n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle, \end{aligned}$$

où ϕ est la fonction d'onde de l'orbitale p_z et N le nombre de mailles du réseau cristallin. Le Hamiltonien H décrit l'énergie cinétique des électrons et le potentiel périodique du réseau

cristallin. Ses éléments de matrice sont :

$$\begin{aligned}\langle\phi(\mathbf{r})|H|\phi(\mathbf{r})\rangle &= E_0\\ \langle\phi(\mathbf{r})|H|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle &= -t \simeq -3 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Dans l'approximation des liaisons fortes sous sa forme la plus simple (c'est-à-dire tronquée aux premiers voisins), le recouvrement $\langle\phi(\mathbf{r})|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle$ entre fonctions d'onde d'atomes voisins, ainsi que les éléments de matrices de H entre atomes plus éloignés que la distance a sont négligés [1]. On peut alors sans perte de généralité poser $E_0 = 0$ ce qui permet d'obtenir :

$$\begin{aligned}\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}')|H|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle\\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}+\mathbf{R}'')|H|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle\\ &= \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r}+\mathbf{R}'')|H|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle\\ &= -t\left(1+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\right)\\ &\equiv -t\gamma_{\mathbf{k}}\end{aligned}$$

La projection de l'équation de Schrödinger sur $|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$, $|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$ s'écrit donc :

$$\begin{aligned}-c^B_{\mathbf{k}}t\gamma_{\mathbf{k}} &= c^A_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}\\ -c^A_{\mathbf{k}}t\gamma^*_{\mathbf{k}} &= c^B_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}\end{aligned}$$

qui n'admet de solution non nulles $c^B_{\mathbf{k}}$, $c^A_{\mathbf{k}}$ que si $\epsilon_{\mathbf{k}} = \lambda t\gamma_{\mathbf{k}} \simeq \epsilon_{\mathbf{k},\lambda}$, avec $\lambda = \pm 1$. Avec la condition de normalisation, on obtient les états propres :

$$|\mathbf{k},\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle - \lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}}}|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\right), \tag{3.2}$$

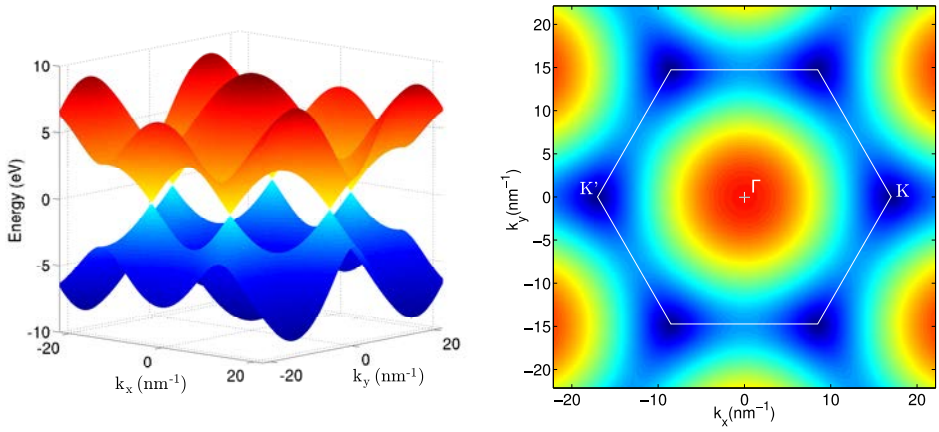
où $\theta_{\mathbf{k}}$ est l'argument complexe de $\gamma_{\mathbf{k}}$. A chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$ sont donc associés deux états d'énergies opposées. Comme chaque état est doublement dégénéré en spin, et comme chaque atome apporte un électron externe, le niveau de Fermi se situe à $E_F = 0$ en l'absence de dopage. Donc, à température nulle, tous les états d'énergie négative ($\lambda = -1$) sont occupés et tous les états d'énergie positive ($\lambda = 1$) sont vides. On appelle bande de valence l'ensemble des états d'énergie négative et bande de conduction l'ensemble des états d'énergie positive, bien qu'il n'y ait pas de bande interdite dans le graphène. Les deux bandes d'énergie sont représentées en figure 3.2. Aux points :

$$\mathbf{K} = \left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0\right) \text{ et } \mathbf{K}' = \left(-\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0\right) = -\mathbf{K},$$

et aux points équivalents de l'espace réciproque, $\gamma_{\mathbf{k}}$ s'annule, donc $\epsilon_{\mathbf{k}}$ s'annule et les deux bandes se rejoignent. Au voisinage des points K et K', aussi appelés points de Dirac, la dispersion est conique. En effet, on peut faire le développement suivant :

$$\begin{aligned}\gamma_{\pm\mathbf{K}+\mathbf{k}} = 1 + e^{i(\pm\mathbf{K}+\mathbf{k}).\mathbf{a}_1} + e^{i(\pm\mathbf{K}+\mathbf{k}).\mathbf{a}_2} &= 1 + e^{\pm i\frac{2\pi}{3}}(1+i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1) + e^{\mp i\frac{2\pi}{3}}(1+i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2)\\ &= \mp\frac{3a}{2}k_x - \frac{i3a}{2}k_y\end{aligned}$$

1. Ce sont ces approximations qui sont abandonnées dans les calculs exposés en annexe B.



(a) (b)

FIGURE 3.2 – Tracé de l'énergie en fonction du vecteur d'onde. (a) La bande de conduction est représentée en rouge et la bande de valence en bleu. (b) L'échelle de couleur représente l'énergie dans la bande de conduction. Les traits blancs délimitent la zone de Brillouin

On définit la vitesse de Fermi $v_F = \frac{3at}{2\hbar}$. L'énergie au voisinage de K et K' suit la relation linéaire :

$$\epsilon_{\pm\mathbf{K}+\mathbf{k},\lambda} = \lambda\hbar v_F k. \tag{3.3}$$

De plus l'argument $\theta_{\pm\mathbf{K}+\mathbf{k}}$ qui caractérise les états propres de l'équation (3.2) peut être approximé par $\theta_{\mathbf{K}+\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}} + \pi$ au voisinage de K et $\theta_{\mathbf{K}'+\mathbf{k}} = -\phi_{\mathbf{k}}$ au voisinage de K', où $\phi_{\mathbf{k}}$ est l'angle entre le vecteur $\mathbf{k}$ et l'axe $0x$.

3.1.2 Calcul de l'absorption interbande du graphène

La linéarité du spectre du graphène aux basses énergies confère à ce matériau des propriétés électroniques et optiques originales. Ainsi la probabilité d'absorption d'un photon lors d'une transition interbande dans un plan de graphène non-dopé est constante sur toute la gamme de linéarité de la dispersion (de 0 jusqu'à environ 3 eV) et peut s'écrire en fonction des constantes universelles de la physique : $\alpha = \frac{e^2}{4\epsilon_0\hbar c} = 2,3\%$. Le processus d'absorption est représenté en figure 3.3.a. Dans le cas d'une excitation à incidence normale, le vecteur d'onde est conservé au cours de la transition qui est représenté par les flèches verticales rouges.

Pour obtenir la valeur de α, on traite en perturbation le potentiel dipolaire d'interaction avec l'onde électromagnétique, $V_{dip} = \frac{e}{m_0}\mathbf{A}.\hat{\mathbf{p}}$, où $\mathbf{A}$ est le potentiel vecteur associé à une onde plane électromagnétique, en incidence normale sur le plan de graphène :

$$\mathbf{A}(t) = \boldsymbol{\epsilon}\left(A_0\ e^{-i\omega t} + A_0^*\ e^{i\omega t}\right),$$

avec A_0 une constante et $\boldsymbol{\epsilon}$ un vecteur unitaire de polarisation (on suppose que l'onde incidente est polarisée linéairement). D'après la règle d'or de Fermi, la probabilité d'absorption

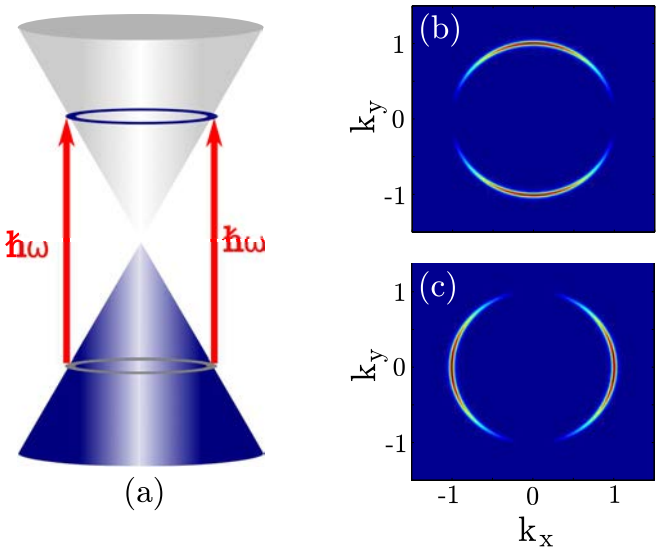


FIGURE 3.3 – (a) Représentation schématique de la structure de bande d'une monocouche de graphène. Les transitions interbandes provoquées par l'absorption d'un photon à l'énergie $\hbar\omega$ sont représentées par des flèches rouges verticales. A droite, la population d'électrons photogénérés dans la bande de conduction est représentée en fonction du vecteur d'onde normalisée, pour une excitation polarisée suivant l'axe $0x$ (b) ou suivant l'axe $0y$ (c).

par unité de temps pour une couche de graphène non-dopé est donnée par :

$$\begin{aligned} P &= 2 \times \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{S}{4\pi^2} d^2\mathbf{k}\ |\langle \mathbf{k}, -1|V_{dip}|\mathbf{k}, 1\rangle|^2\ \delta(\epsilon_{\mathbf{k},1} - \epsilon_{\mathbf{k},-1} - \hbar\omega) \\ &= \frac{S}{2\pi\hbar^2 v_F} \int d^2\mathbf{k} |\langle k, 1|V_{dip}|k, -1\rangle|^2 \delta(k - \frac{\omega}{2v_F}) \end{aligned} \tag{3.4}$$

Le calcul nécessite donc la connaissance des éléments de matrice interbande de $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\langle \mathbf{k}, -1|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}, 1\rangle = \frac{1}{2}\left(e^{-i\theta_{\mathbf{k}}}\langle \psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle - e^{i\theta_{\mathbf{k}}}\langle \psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\right).$$

Or,

$$\begin{aligned} \langle \psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle &= \left(\ \langle \psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\ \right)^* \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}'-\mathbf{k}.\mathbf{R}}\langle \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}'-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}''}e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}+\mathbf{q}).\mathbf{R}}\langle \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{R}''-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\ &= \delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}''}\langle \phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}''-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\ &= \delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}\left[\langle \phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle + e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_1}\langle \phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\delta_1)\rangle + e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_2}\langle \phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_2)\rangle\right]. \\ &= -\frac{im_0 t}{\hbar}\delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}[\ \boldsymbol{\delta}_3 + e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2\ ] \end{aligned}$$

En effet, dans l'approximation des liaisons fortes seuls les éléments de matrice de $\hat{\mathbf{p}}$ entre deux orbitales d'atomes voisins peuvent être non nuls. De plus, cet élément de matrice est relié à t par la relation $\hat{\mathbf{p}} = \frac{im_0}{\hbar}[H, \mathbf{r}]$, ce qui donne :

$$\begin{aligned}
\langle \phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle &= \frac{im_0}{\hbar}\langle \phi(\mathbf{r})|H\mathbf{r} - \mathbf{r}H|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle \\
&= \frac{-im_0 t}{\hbar}\left[\ \langle \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)|\mathbf{r}|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle - \langle \phi(\mathbf{r})|\mathbf{r}|\phi(\mathbf{r})\rangle\ \right] \\
&= \frac{-im_0 t}{\hbar}\boldsymbol{\delta}_i.
\end{aligned}$$

Au voisinage des points de Dirac $\xi\mathbf{K}$ avec $\xi = \pm 1$, on obtient,

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\delta}_3 + e^{i(\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}).\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{i(\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}).\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2 &= \boldsymbol{\delta}_3 + e^{i\xi\frac{2\pi}{3}}(1+i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1)\boldsymbol{\delta}_1 + e^{-i\xi\frac{2\pi}{3}}(1+i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2)\boldsymbol{\delta}_2 \\
&= \mathbf{e}_x\left(i\frac{3\xi a}{2}\right) + \mathbf{e}_y\left(-\frac{3a}{2}\right),
\end{aligned}$$

où $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$ sont les vecteurs unitaires dans les directions x et y. Pour finir, les éléments de matrice cherchés sont donc donnés par :

$$\begin{aligned}
\langle \xi\mathbf{K}+\mathbf{k}, -1|\hat{\mathbf{p}}|\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}, 1\rangle &= \frac{3am_0 t}{4\hbar}\left[e^{-i\theta_{\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}}}(\xi\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) - e^{i\theta_{\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}}}(\xi\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)\right] \\
&= \frac{3am_0 t}{4\hbar}\left[(-\xi\frac{k_x}{k} + i\frac{k_y}{k})(\xi\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) - (-\xi\frac{k_x}{k} - i\frac{k_y}{k})(\xi\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)\right] \\
&= \frac{3am_0 t}{4\hbar}\left[-2i\xi\frac{k_x}{k}\mathbf{e}_y + 2i\xi\frac{k_y}{k}\mathbf{e}_x\right] \\
&= \frac{-3i\xi am_0 t}{2\hbar}\ \mathbf{e}_z \wedge \frac{\mathbf{k}}{k} = -i\xi m_0 v_F\ \mathbf{e}_z \wedge \frac{\mathbf{k}}{k}.
\end{aligned}$$

D'où,

$$\begin{aligned}
|\langle \xi\mathbf{K}+\mathbf{k}, -1|V_{dip}|\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}, 1\rangle|^2 &= |\langle \xi\mathbf{K}+\mathbf{k}, -1|\frac{eA_0}{m_0}\ \boldsymbol{\epsilon}.\hat{\mathbf{p}}|\xi\mathbf{K}+\mathbf{k}, 1\rangle|^2 \\
&= \frac{9a^2e^2t^2|A_0|^2}{4\hbar^2k^2}(\epsilon_x k_y - \epsilon_y k_x)^2. \qquad (3.5)
\end{aligned}$$

On notera que cet élément de matrice et donc la probabilité de transition dépend du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Les populations d'électrons et de trous générées par une excitation polarisée linéairement ne sont donc pas isotropes dans l'espace réciproque. Elles se répartissent sur deux lobes d'absorption qui sont représentés en figures 3.3.a et 3.3.b pour deux directions $\boldsymbol{\epsilon}$ différentes. Cette anisotropie jouera un rôle déterminant dans l'analyse de la dépendance en polarisation du signal de transfert d'impulsion qui sera menée en section 3.4.

Pour finir, d'après la formule (3.4) la probabilité d'absorption s'obtient en intégrant sur $\mathbf{k}$. Pour ω dans la région linéaire de la dispersion du graphène (c'est-à-dire $\omega < 3$ eV environ), l'équation (3.5) qui ne dépend pas de ξ, montre que les deux vallées $\xi = \pm 1$ apportent des contributions identiques à l'absorption, d'où :

$$\begin{aligned}
P &= 2 \times \frac{S}{2\pi v_F\hbar^2}\int k d\theta dk\ \frac{9a^2e^2t^2|A_0|^2}{4\hbar^2}(\epsilon_x\sin\theta - \epsilon_y\cos\theta)^2\delta(k - \frac{\omega}{2v_F}) \\
&= \frac{S\omega e^2|A_0|^2}{2\hbar^2}(\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2).
\end{aligned}$$

De plus, à incidence normale, $\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 = 1$. La puissance absorbée est donc $W_{abs} = \hbar\omega P = \frac{S\omega^2 e^2 |A_0|^2}{2\hbar}$. Comme la puissance lumineuse incidente s'écrit $W_i = 2\epsilon_0\omega^2 S|A_0|^2 c$, une couche de graphène absorbe donc $\frac{e^2}{4\epsilon_0\hbar c} = 2,3\%$ de l'intensité incidente, quelle que soit la fréquence ω.

L'approximation des liaisons fortes permet donc de déterminer la réponse optique linéaire du graphène, caractérisée par son absorption interbande. Dans la section 3.4, on utilisera également cette approximation mais sous une forme plus étendue, pour développer notre modèle microscopique de l'effet optique non-linéaire qui fait l'objet de ce chapitre : le transfert d'impulsion photonique.

3.2 Effets optiques non-linéaires dans le graphène

Dans cette section, on présentera une approche phénoménologique des non-linéarités optiques dans le graphène, plus particulièrement des effets du second ordre, et notamment le transfert d'impulsion photonique. L'analyse détaillée des symétries explicitée ici [82, 83], permet de tirer de nombreuses informations qualitatives sur ce processus. Ces informations seront exploitées dans l'interprétation des résultats expérimentaux de la section 3.3, afin de poser les bases du modèle microscopique quantitatif finalement développé dans la section 3.4 et dans les annexes B et C.

3.2.1 Symétrie par inversion et non-linéarités du graphène

Les effets optiques non-linéaires apparaissent lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique intense. C'est pourquoi ils n'ont pu être mis en évidence qu'après l'invention du laser en 1960. La première démonstration expérimentale a été obtenue par P.A. Franken *et al.* [84], qui ont réalisé la génération de la seconde harmonique dans un cristal de quartz. Aujourd'hui, les lasers à impulsions ultra-brèves, qui produisent des champ très intenses pendant des durées très courtes, permettent d'étudier les effets du second ordre (génération de la seconde harmonique, rectification optique ou génération de la fréquence différence) mais aussi d'ordres supérieurs.

Pour étudier la réponse d'un milieu à une excitation optique de faible intensité, l'approximation linéaire est généralement suffisante. Elle consiste à considérer que le courant induit (ou dans une autre approche, la polarisation induite) dépend de façon linéaire du champ électrique d'excitation. Pour un champ oscillant :

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\ \mathbf{E}(\omega)\ e^{i\omega t},$$

le courant induit s'exprime comme :

$$\mathbf{j}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\ \mathbf{j}(\omega)\ e^{i\omega t}, \quad \text{avec} \quad \mathbf{j}(\omega) = \sigma^{(1)}(\omega)\ \mathbf{E}(\omega),$$

où la conductivité du premier ordre $\sigma^{(1)}$ est une matrice 3×3 (diagonale si le milieu est isotrope). Cette approximation est valable pour un champ électrique $\mathbf{E}$ modéré, mais

devient insuffisante pour une excitation de forte intensité. Ainsi, pour modéliser la réponse d'un matériau à une excitation optique ultra-brève, les ordres supérieurs doivent être pris en compte. Le terme d'ordre 2 s'écrit :

$$j_\alpha^{(2)}(\omega_1+\omega_2) = \sum_{\beta\gamma} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1,\omega_2) E_\beta(\omega_1) E_\gamma(\omega_2). \tag{3.6}$$

Dans cette expression, les pulsations ω_1, ω_2 peuvent être positives ou négatives, cependant, comme $\mathbf{E}(t)$ et $\mathbf{j}^{(2)}(t)$ sont réels, $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-\omega_1,-\omega_2) = \left[\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\right]^*$.

Pour un système centrosymétrique, c'est-à-dire invariant par inversion, le tenseur $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ est nul. En effet, si le champ $\mathbf{E}(t)$ induit un courant $\mathbf{j}^{(2)}(t)$, alors appliquer le champ $-\mathbf{E}$ est équivalent à effectuer une inversion et le courant induit est donc $-\mathbf{j}^{(2)}$. Or le courant du second ordre de la relation (3.6) reste inchangé lorsque le champ électrique est inversé, donc $\sigma^{(2)} = -\sigma^{(2)} = 0$. Plus généralement, dans un matériau centrosymétrique, toutes les conductivités non-linéaires d'ordre pair s'annulent.

Toutefois, ce raisonnement n'est valable que si le champ $\mathbf{E}$ est uniforme ou si on néglige ses variations spatiales. Cette approximation est généralement justifiée, car la longueur d'onde électromagnétique est très grande devant la distance inter-atomique typique. Cependant, en affinant cette approximation pour tenir compte de la propagation du champ électromagnétique, on montre que, même dans les matériaux centrosymétriques, des effets non-linéaires du second ordre peuvent être présents, comme la génération de la seconde harmonique [83] ou de la différence de fréquences. Ce dernier effet est appelé transfert d'impulsion photonique (*photon drag* en anglais) car il peut être interprété comme le transfert de l'impulsion des photons incidents au gaz bidimensionnel d'électrons (cf. section 3.4).

Une monocouche de graphène sans défaut est invariante par inversion, par conséquent, l'existence de non-linéarités du second ordre dans le graphène est liée, soit au transfert d'impulsion photonique, soit à une réduction de la symétrie qui conduit à l'apparition d'une direction privilégiée pour le mouvement des porteurs de charge. Cette réduction de symétrie peut être provoquée par les défauts et les impuretés du matériau, ou par un champ électrique statique [85, 86] (ce dernier effet peut aussi être interprétée comme une combinaison au troisième ordre de trois composantes de champ : deux composantes oscillantes et une composante statique). La symétrie est également réduite au voisinage des bordures de domaine dans les cristaux de petite taille [87, 88] ou encore dans le graphène déposé sur substrat [89], dans les multicouches de graphène [90], ou a fortiori dans le graphite [91].

Par ailleurs, des effets non-linéaires d'ordre impairs sont présents dans le graphène et la génération d'un rayonnement THz par un effet du troisième ordre a été démontrée [92]. Il s'agit de la génération de la fréquence différence, par interférence entre une excitation optique non-linéaire à deux photons et une excitation à un photon à la fréquence double.

3.2.2 Transfert d'impulsion photonique : modèle phénoménologique

Pour étudier la réponse optique non-linéaire d'un matériau, il est d'usage de négliger la dépendance spatiale du champ électromagnétique incident. Cette approximation est généralement suffisante pour calculer les conductivités non-linéaires, car la longueur d'onde

du rayonnement optique est très grande devant la distance inter-atomique typique et les variations spatiales très lentes du champ électromagnétique ne sont pas significatives. Dans cette approximation, les effets non-linéaires d'ordre 2 sont nuls pour les matériaux centro-symétriques.

Pour décrire les effets non-linéaires dépendants de l'impulsion photonique, c'est-à-dire des variations spatiales du champ électrique incident, on décompose celui-ci en une superposition d'ondes planes :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int d^3\mathbf{q}\ \mathbf{E}(\omega,\mathbf{q})\ e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}-i\omega t}.$$

Le courant du second ordre s'écrit alors :

$$j_\alpha^{(2)}(\omega_1+\omega_2,\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2) = \sum_{\beta\gamma} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1,\omega_2,\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2) E_\beta(\omega_1,\mathbf{q}_1) E_\gamma(\omega_2,\mathbf{q}_2), \tag{3.7}$$

et l'invariance par inversion se traduit donc par les conditions $j_\alpha(\omega_1+\omega_2,-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2) = -j_\alpha(\omega_1+\omega_2,\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)$ et $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1,\omega_2,-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2) = -\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1,\omega_2,\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2)$ qui n'impliquent plus nécessairement que le tenseur $\sigma^{(2)}$ soit nul. Ainsi, une excitation optique monochromatique peut générer au second ordre un courant continu, même dans un matériau centro-symétrique, en raison de l'asymétrie introduite par l'excitation elle-même. Ce phénomène est appelé transfert d'impulsion photonique et il a été étudié dans les matériaux semiconducteurs pour des transitions inter-sousbandes [93] et interbandes [94]. Dans le graphène, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques mettent en évidence cet effet pour une excitation intrabande ($\hbar\omega < 2E_F$) [82], et plus récemment pour une excitation interbande [95], mais cette dernière étude ne présente aucune description microscopique du phénomène.

D'autres travaux ont suggéré [96] qu'un fort courant de transfert d'impulsion peut être obtenu en régime d'excitation interbande proche de la mer de Fermi dans une feuille de graphène dopée ($\hbar\omega \sim 2E_F$). Par ailleurs, un autre effet du second ordre, la génération de la seconde harmonique, est également rendue possible dans le graphène pour une excitation à incidence oblique [83], en raison de la dépendance spatiale du rayonnement incident.

Notre étude porte sur la modélisation de la génération THz transitoire par transfert d'impulsion photonique, dans le cas d'une excitation impulsionnelle interbande, bien au dessus de la mer de Fermi ($\hbar\omega \gg 2E_F$). Pour cette configuration, aucun modèle théorique quantitatif n'a été présenté jusqu'ici. La description qualitative de l'effet développée dans cette section permettra d'interpréter les résultats expérimentaux de la section 3.3 et ainsi de poser les bases du modèle microsopique quantitatif présenté dans la section 3.4 et dans les annexes B et C.

L'impulsion incidente est modélisée par une onde plane oscillant à la fréquence centrale ω_L multipliée par une fonction enveloppe plus lentement variable $f_L(t)$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \boldsymbol{\epsilon}\left(f_L(t)e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}-i\omega_L t} + c.c\right),$$

L'impulsion est polarisée linéairement suivant la direction du vecteur unitaire $\boldsymbol{\epsilon}$. Le courant du deuxième ordre à la fréquence différence s'écrit alors :

$$j_\alpha^{(2)}(\omega_1-\omega_2) = \sum_{\beta\gamma} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1,\omega_2,\mathbf{q})\ E_\beta(\omega_1) E_\gamma^*(\omega_2), \tag{3.8}$$

avec la condition $\sigma^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}(\omega_1, \omega_2, -\mathbf{q}) = -\sigma^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}(\omega_1, \omega_2, \mathbf{q})$. Comme $\mathbf{q}$ est petit devant les vecteurs d'onde typiques des électrons mis en jeu dans les processus optiques considérés, il est suffisant de développer $\sigma^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}$ au premier ordre en $\mathbf{q}$. On peut alors écrire, sous la forme la plus générale possible :

$$j^{(2)}_{\alpha}(\omega_1 - \omega_2) = \sum_{\beta\gamma\delta} \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega_1, \omega_2)\ q_\beta\ E_\gamma(\omega_1) E^*_\delta(\omega_2), \tag{3.9}$$

où les fonctions $\Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont des coefficients phénoménologiques caractéristiques du transfert d'impulsion. Ils sont reliés à la conductivité d'ordre 2 par la relation :

$$\sigma^{(2)}_{\alpha\gamma\delta}(\mathbf{q}) = \sum_{\beta} q_\beta\ \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}.$$

Dans la suite de ce chapitre, on omettra la dépendance fréquentielle lorsque celle-ci n'est pas indispensable, comme dans l'expression ci-dessus. Le champ $\mathbf{E}$ et le courant $\mathbf{j}^{(2)}$ étant des grandeurs réelles, $\Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \Gamma_{\alpha\beta\delta\gamma}$. Une analyse détaillée des invariances par symétrie du graphène permet de restreindre encore davantage le nombre des coefficients Γ significatifs.

3.2.3 Symétries du graphène : analyse détaillée

Les invariances par symétrie du graphène sont représentées en figure 3.4. Le plan de graphène est invariant par rotation de 60° autour du centre O d'un des hexagones du réseau. Par ailleurs le plan (Oxy) est un plan de symétrie, ainsi que les plans (Oxz), (Oyz) et les 10 plans équivalents engendrés par rotation.

Dans le cas d'une monocouche de graphène idéale, l'analyse des symétries apporte de nombreuses informations sur les coefficients $\Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Par exemple, le coefficient Γ_{xyxx} est nul car pour un champ $\mathbf{E}$ polarisé suivant x, et pour $\mathbf{q}$ suivant y, le courant du second ordre est donné par :

$$j^{(2)}_x = \Gamma_{xyxx}\ q_y\ |E_x|^2.$$

Appliquer la symétrie par rapport au plan (Oxz), laisse le champ $\mathbf{E}$ et le courant $j^{(2)}_x$ inchangés, mais change le signe de q_y. On a donc également :

$$j^{(2)}_x = -\Gamma_{xyxx}\ q_y\ |E_x|^2,$$

d'où $\Gamma_{xyxx} = 0$. De même, tous les coefficients $\Gamma_{\alpha\beta\delta\gamma}$ où l'une des directions x, y, ou z apparait un nombre impair de fois sont nuls.

Par ailleurs, on néglige les termes en q_z de l'équation (3.9), car l'épaisseur de la couche de graphène est négligeable devant la longueur d'onde de la lumière. Les effets du second ordre s'annulent donc à incidence normale ($q_x = q_y = 0$) et n'apparaissent qu'à incidence oblique, ce qui est caractéristique du transfert d'impulsion dans un système bidimensionnel. Les termes faisant apparaître E_z sont aussi écartés, car dans l'approximation des liaisons fortes, tous les états qui contribuent au courant non-linéaire ont la même symétrie p_z suivant l'axe z et ne sont pas couplés par le terme $A_z.\hat{p}_z$ de l'interaction avec l'onde lumineuse (la contribution des électrons des couches internes, de symétrie sp^2, est largement non résonante et négligeable). La formule (3.9) se réduit donc à :

$$j^{(2)}_x = q_x\ \left[\Gamma_{xxxx}|E_x|^2 + \Gamma_{xxyy}|E_y|^2\right] + q_y\ \Gamma_{xyxy}(E_x E^*_y + E_y E^*_x) \tag{3.10}$$

$$j^{(2)}_y = q_x\ \Gamma_{yxxy}(E_x E^*_y + E_y E^*_x) + q_y\ \left[\Gamma_{yyxx}|E_x|^2 + \Gamma_{yyyy}|E_y|^2\right]. \tag{3.11}$$

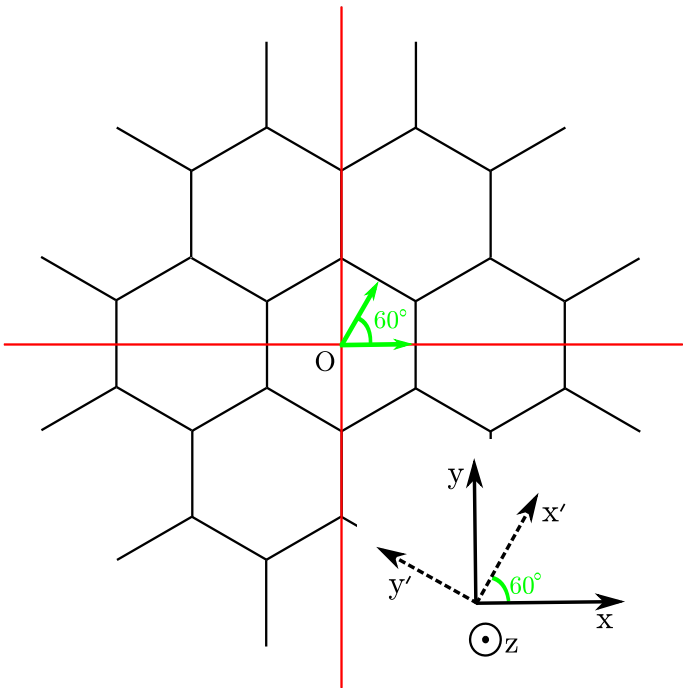


FIGURE 3.4 – Représentation schématique d'une monocouche de graphène et de ses symétries. La symétrie par rotation de 60° autour du centre d'un hexagone est représentée en vert. Les deux plans de symétrie non-équivalents (Oxz) et (Oyz) sont représentés en rouge, chacun appartient à une classe de 6 plans équivalents engendrés par rotation.

Enfin, la symétrie par rotation de 60° permet de déduire de nouvelles relations entre les paramètres Γ, et de réduire leur nombre de 6 à 2. Pour obtenir ces résultats, on se place tout d'abord dans le cas où $E_y = 0$, et $q_y = 0$. Alors,

$$\begin{aligned} j_x^{(2)} &= q_x\ \Gamma_{xxxx}|E_x|^2 \\ j_y^{(2)} &= 0. \end{aligned}$$

Et dans le système d'axes $(Ox'y')$ obtenu par rotation de 60°,

$$j_{x'}^{(2)} = j_x^{(2)}\cos(60°) + j_y^{(2)}\sin(60°) = \frac{q_x}{2}\ \Gamma_{xxxx}|E_x|^2 \tag{3.12}$$

$$j_{y'}^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}q_x}{2}\ \Gamma_{xxxx}|E_x|^2 \tag{3.13}$$

Or par invariance par rotation, les coefficients Γ ne sont pas modifiés dans le nouveau système d'axes et :

$$\begin{aligned} j_{x'}^{(2)} &= q_{x'}\ \left[\Gamma_{xxxx}|E_{x'}|^2 + \Gamma_{xxyy}|E_{y'}|^2\right] + q_{y'}\ \Gamma_{xyxy}(E_{x'}E_{y'}^* + E_{y'}E_{x'}^*) \\ &= \frac{q_x}{2}\ |E_x|^2\left[\frac{\Gamma_{xxxx}}{4} + \frac{3\Gamma_{xxyy}}{4}\right] + \frac{\sqrt{3}q_x}{2}\frac{\sqrt{3}}{2}\Gamma_{xyxy}|E_x|^2 \end{aligned} \tag{3.14}$$

$$\begin{aligned} j_{y'}^{(2)} &= q_{x'}\ \Gamma_{yxxy}(E_{x'}E_{y'}^* + E_{y'}E_{x'}^*) + q_{y'}\ \left[\Gamma_{yyxx}|E_{x'}|^2 + \Gamma_{yyyy}|E_{y'}|^2\right] \\ &= -\frac{q_x}{2}\ |E_x|^2\frac{\sqrt{3}}{2}\Gamma_{yxxy} - \frac{\sqrt{3}q_x}{2}\ |E_x|^2\left[\frac{\Gamma_{yyxx}}{4} + \frac{3\Gamma_{yyyy}}{4}\right]. \end{aligned} \tag{3.15}$$

On en déduit en utilisant les relations (3.12) et (3.14), puis les relations (3.13) et (3.15) que :

$$\Gamma_{xyxy} = \frac{1}{2}\left(\Gamma_{xxxx} - \Gamma_{xxyy}\right), \text{ et } \Gamma_{yxxy} = 2\Gamma_{xxxx} - \frac{1}{2}\left(\Gamma_{yyxx} + 3\Gamma_{yyyy}\right).$$

Un raisonnement similaire dans le cas où $E_y = 0$, et $q_x = 0$, conduit aux relations :

$$\Gamma_{yxxy} = \frac{1}{2}\left(\Gamma_{yyyy} - \Gamma_{yyxx}\right), \text{ et } \Gamma_{xyxy} = -2\Gamma_{yyxx} + \frac{1}{2}\left(\Gamma_{xxxx} + 3\Gamma_{xxyy}\right).$$

Par conséquent, les deux directions x et y sont équivalentes en ce qui concerne le transfert d'impulsion :

$$\Gamma_{xxxx} = \Gamma_{yyyy}, \quad \Gamma_{xxyy} = \Gamma_{yyxx} \text{ et } \Gamma_{xyxy} = \Gamma_{yxxy}.$$

Finalement, le courant peut donc être réécrit sous une forme indépendante du système d'axes (x, y) dans le plan [2] :

$$\mathbf{j}^{(2)} = \Gamma_{xxyy}\, |\mathbf{E}_{/\!/}|^2\, \mathbf{q}_{/\!/} + \Gamma_{xyxy}\, \left[(\mathbf{q}_{/\!/}.\mathbf{E}^*_{/\!/})\, \mathbf{E}_{/\!/} + (\mathbf{q}_{/\!/}.\mathbf{E}_{/\!/})\, \mathbf{E}^*_{/\!/}\right], \tag{3.16}$$

où $\mathbf{E}_{/\!/}$, $\mathbf{q}_{/\!/}$ désignent les projections dans le plan du graphène des vecteurs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{q}$. Ainsi, bien que les expressions (3.12) et (3.13) aient été dérivées pour un système d'axes (x, y) correspondant à des directions de symétrie du réseau cristallin, elles sont en réalité valables quel que soit le système d'axes. Par conséquent, le courant de transfert d'impulsion est invariant par rotation du plan de graphène d'un angle quelconque autour de l'axe normal z.

Il s'agit là d'une propriété essentielle du transfert d'impulsion dans le graphène et qui permet de le distinguer des autres effets non-linéaires du second ordre. En effet, ceux-ci sont nécessairement liés à une brisure de la symétrie par inversion qui induit une direction préférentielle pour le mouvement des porteurs de charge. Par exemple, il a été démontré que des courants non-linéaires du second ordre apparaissent dans un cristal de graphène de taille finie lorsque celui-ci est illuminé au niveau d'une bordure de domaine cristallin [87, 88]. Ces courants dépendent fortement de l'orientation du champ électrique optique par rapport à la direction préférentielle définie par la bordure. Au contraire, le courant de transfert d'impulsion dans une monocouche de graphène ne dépend que de l'orientation relative du champ optique par rapport à $\mathbf{q}_{/\!/}$ et n'est donc pas sensible aux directions de symétries intrinsèques de l'échantillon. Cette propriété ainsi que la dépendance en polarisation déduite de l'analyse des symétries sont autant de signatures permettant d'identifier avec certitude le transfert d'impulsion photonique dans une monocouche de graphène.

2. L'analyse présentée ici permet de démontrer de façon relativement simple la formule (3.16) qui est obtenue dans d'autres travaux par des méthodes plus générales de symétrisation des tenseurs, faisant appel à la théorie des groupes [82].

3.3 Interprétation des résultats expérimentaux : modèle monocouche

Le travail présenté dans ce chapitre est le résultat d'une étroite collaboration entre les équipes de *Théorie* et de *Spectroscopie Térahertz* du LPA. Dans cette section on analysera les résultats expérimentaux obtenus par Jean Maysonnave et Juliette Mangeney de l'équipe de *Spectroscopie Terahertz*, qui ont mesuré le rayonnement THz transitoire émis par un échantillon de graphène multicouche soumis à des impulsions infrarouges ultrabrèves. L'analyse phénoménologique de la section précédente nous permettra de montrer que c'est le transfert d'impulsion photonique qui est à l'origine du signal mesuré, et que l'on peut, dans une bonne approximation, modéliser l'échantillon comme un ensemble de feuillets de graphène non-couplés. C'est cette approche qui sera adoptée par la suite dans la description microscopique de la section 3.4.

3.3.1 Principe et montage expérimental

On commencera par décrire brièvement le dispositif expérimental, qui est présenté de façon détaillée dans le mémoire de thèse de Jean Maysonnave [97]. Un échantillon de graphène multicouche est excité par des impulsions infrarouges de 110 fs générées par un laser titane-saphir à la longueur longueur d'onde 800 nm (soit une fréquence centrale $\hbar\omega_L = 1,55$ eV), et un rayonnement THz transitoire est mesuré en champ lointain par détection électro-optique dans le domaine temporel [98].

Montage expérimental

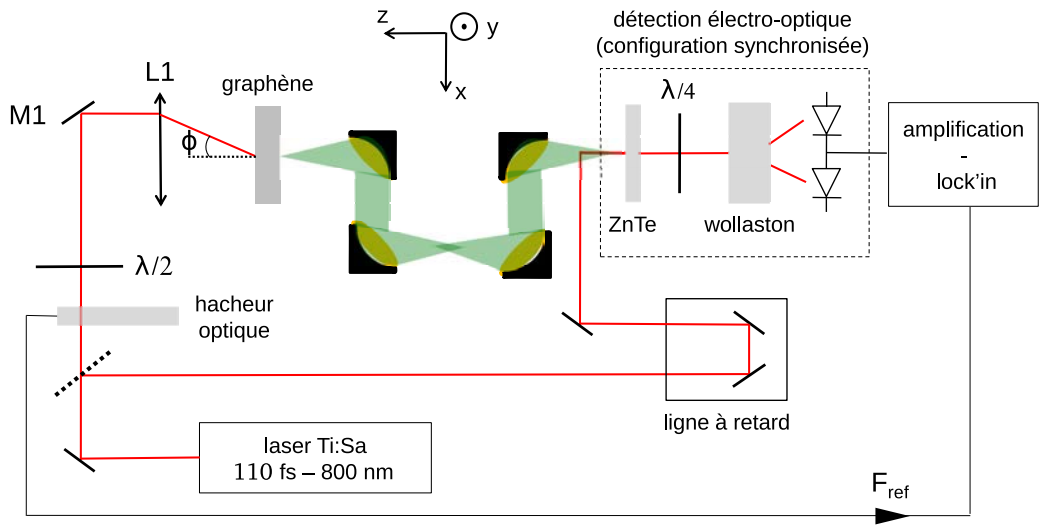


FIGURE 3.5 – Montage expérimental. L'impulsion infrarouge illumine l'échantillon de graphène dont l'émission THz (en vert) est collectée par des miroirs paraboliques puis focalisé sur un cristal de détection électro-optique de ZnTe de 1mm d'épaisseur.

Un schéma du montage expérimental est représenté en figure 3.5. L'impulsion infrarouge est scindée en deux faisceaux à l'aide d'une lame séparatrice, l'un sert à l'excitation de l'échantillon, l'autre à la détection électro-optique. Le faisceau d'excitation est modulé à

l'aide d'un hacheur optique, afin d'améliorer la précision de la mesure, suivant le principe de la détection synchrone. La polarisation linéaire du faisceau infrarouge incident peut être modifiée à l'aide d'une lame $\lambda/2$ rotative. L'échantillon de graphène est placé au foyer d'une lentille L1, et un miroir amovible (M1) permet de modifier l'angle d'incidence ϕ en ajustant le point d'incidence du faisceau sur L1. L'impulsion THz produite (en vert sur la figure 3.5) est collectée et focalisée par des miroirs paraboliques sur un cristal électro-optique de ZnTe. Le champ électrique THz induit par effet Pockels une biréfringence transitoire dans le cristal de ZnTe. Cette biréfringence modifie légèrement la polarisation de l'impulsion infrarouge utilisée pour la détection et c'est cette modification de polarisation qui est mesurée grâce au système de détection électro-optique constitué d'une lame $\lambda/4$, d'un prisme de Wollaston et d'une balance de photodiodes. Une ligne à retard permet de reconstruire les variations temporelles du signal THz. Enfin, en faisant pivoter le cristal de ZnTe, il est possible de changer la direction de son axe optique et ainsi d'avoir accès à la projection du champ THz suivant l'axe x, ou suivant l'axe y.

Réponse électro-optique

La figure 3.6 montre un exemple de profil temporel généré et détecté par cette méthode ainsi que le spectre associé. Le signal électro-optique mesuré a une durée typique de 1 ps et une largeur spectrale de 2 THz environ. Ce signal est proportionnel au champ électrique présent dans le matériau. Le facteur de proportionnalité dépend du cristal utilisé, et sa valeur pour le ZnTe a été largement étudiée [98]. Du moins cette proportionnalité est-elle valable pour un champ électrique lentement variable. On verra en section 3.4.3 que cette approximation ne vaut pas pour les hautes fréquences, qui sont significativement supprimées au delà de 2 THz. Une modélisation plus précise de la réponse du système de détection électro-optique est développée dans la section 3.4 afin de comparer les résultats expérimentaux aux prévisions du modèle microscopique. Cependant, par abus de langage, on désignera par la suite par "champ électrique THz" la réponse électro-optique, bien que cette réponse représente le champ après filtrage par le montage de spectroscopie dans le domaine temporel.

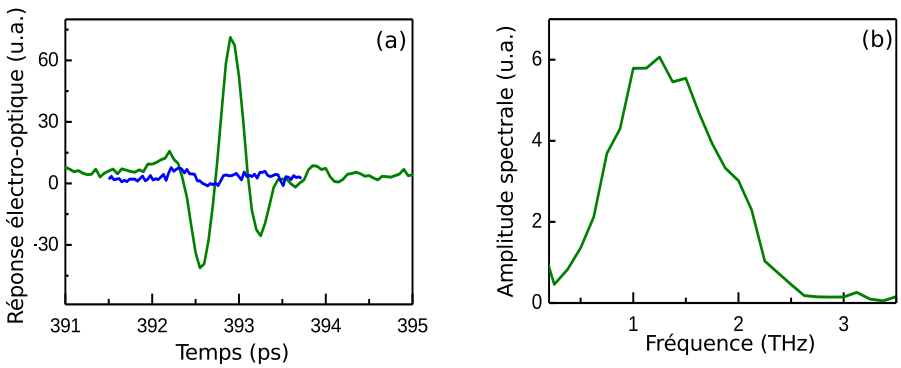


FIGURE 3.6 – Emission THz du graphène pour un angle d'incidence $\phi = 25°$. (a) Profil temporel de la réponse électro-optique (en vert). La courbe bleue correspond à la mesure faite sur le substrat de SiC seul (sans les couches de graphène). (b) Spectre d'émission.

Echantillon

Les échantillons étudiés ont été produits par évaporation à partir de la face carbone d'un substrat monocristalin de SiC au *Epitaxial Graphene Lab* de l'université *Georgia Tech* aux Etats-Unis. Ils contiennent environ 35 couches de graphène. Celles-ci sont empilées suivant un ordre différent de celui du graphite ou des films de carbone produits par d'autres techniques (empilement Bernal) : les couches présentent une alternance aléatoire de rotations de $\pm 2,2°$ et de rotations de $30°$. Cet empilement particulier conduit les multicouches à conserver des propriétés électroniques proches de celles du graphène monocouche, avec notamment une dispersion linéaire très semblable [72]. On montrera que le courant de transfert d'impulsion dans ce type d'échantillon présente des dépendances très proches de celles déduites de l'analyse des symétries pour un feuillet unique de graphène, ce qui justifie le modèle des couches non-couplées utilisé dans la section 3.4.

Par ailleurs, dans les multicouches fabriqués par cette technique, les feuillets de graphène externes ont un niveau de Fermi presque nul, leur bande de valence est donc pleine et leur bande de conduction vide. Seul un petit nombre de couches proches du substrat présente un dopage de type n significatif, mais la mesure du spectre de magnéto-absorption des échantillons étudiés, menée dans l'équipe de *Magnéto-spectroscopie infrarouge* du LPA, montre que le niveau de Fermi de la couche la plus dopée est inférieur à 300 meV et donc très faible devant l'énergie d'excitation $\frac{1}{2}\hbar\omega_L$. Le modèle microscopique de la section 3.4 montrera qu'un dopage aussi faible influe peu sur le signal de transfert d'impulsion.

La susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 du substrat de SiC est également non-nulle [99]. Pour écarter la possibilité que le signal THz soit généré par le passage de l'impulsion infrarouge dans le substrat, des mesures électro-optiques ont été effectuées dans les mêmes conditions sur un cristal de SiC de même épaisseur mais ne comportant pas de graphène. La réponse obtenue est tracée en bleue sur la figure 3.6.a. Ces mesures montrent une émission THz par un effet non-linéaire d'ordre 2, mais celle-ci est toujours négligeable devant le signal généré par le graphène multicouche.

Incidence et polarisation

La figure 3.7 détaille les notations utilisées pour les angles d'incidence et de polarisation des rayonnements infrarouge et THz. L'axe z est choisi perpendiculaire au plan de graphène, les directions x et y correspondent respectivement à l'horizontale et à la verticale dans le repère du laboratoire. Le faisceau infrarouge est toujours horizontal donc $\mathbf{q}_{/\!/}$ est suivant x. L'angle d'incidence est noté ϕ, l'angle du vecteur de polarisation linéaire par rapport à la verticale est noté θ, il peut être ajusté au moyen d'une lame $\lambda/2$. Deux configurations particulières sont représentées : la configuration transverse électrique (TE, figure 3.7.b) dans laquelle $\theta = 0$ et $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{/\!/}$ est orienté suivant y et indépendant de ϕ, et la configuration transverse magnétique (TM, figure 3.7.c) dans laquelle $\theta = \pm 90°$ et $\mathbf{E}_{/\!/}$ est orienté suivant x et proportionnel à $\cos\phi$. La direction du courant de transfert d'impulsion change suivant la configuration étudiée.

De plus, comme indiqué plus haut, on peut mesurer le champ THz rayonné dans la polarisation x ou dans la polarisation y et ainsi avoir accès aux courants horizontal et vertical. Dans les mesures effectuées par l'équipe de *Spectroscopie Terahertz*, l'angle de polarisation a été varié continûment entre $-90°$ et $+90°$, pour différentes valeurs de l'angle d'incidence comprises entre $-35°$ et $+35°$.

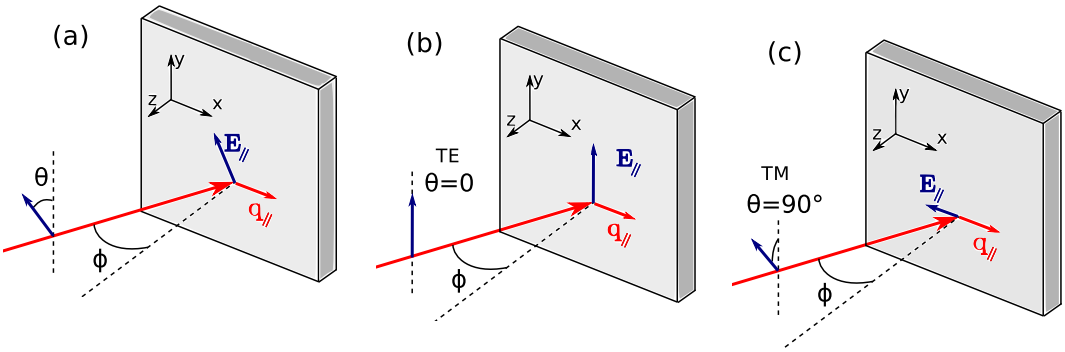


FIGURE 3.7 – Une onde infrarouge polarisée linéairement excite l'échantillon de graphène à incidence oblique ϕ. Trois configurations de polarisation sont représentées : pour un angle de polarisation quelconque (a), dans la configuration transverse électrique (b) et dans la configuration transverse magnétique (c).

3.3.2 Signatures du transfert d'impulsion photonique

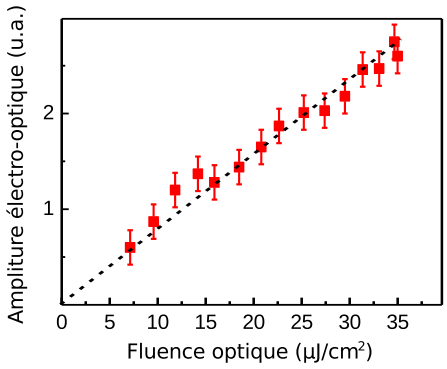


FIGURE 3.8 – Amplitude de la réponse électro-optique (unités arbitraires) en fonction de la fluence incidente sur le graphène. Les carrés rouges correspondent aux valeurs mesurées et les barres d'erreur à l'écart-type associé aux fluctuations de bruit. Les tirets noirs soulignent la dépendance linéaire.

La dépendance en puissance du champ électrique oscillant mesuré, illustrée en figure 3.8, montre que le signal provient d'un effet non-linéaire du second ordre. En effet l'amplitude du champ varie linéairement avec la fluence incidente, et donc l'intensité THz dépend de façon quadratique de l'intensité infrarouge comme attendu pour une non-linéarité d'ordre 2. Le champ électrique THz détecté en champ lointain provient de l'émission dipolaire induite par le courant transitoire généré par l'impulsion infrarouge. Il est donc donné par la relation :

$$\mathbf{E}_{THz}(t) \propto \frac{d\mathbf{j}^{(2)}}{dt}.$$

Les règles de symétries pour le courant du second ordre, déduites dans la section 3.2, s'appliquent donc également au champ THz rayonné.

Dans la suite de cette section, on montrera que la dépendance du signal THz par rapport à l'angle d'incidence indique qu'il trouve son origine dans le transfert d'impulsion photonique, et que les variations de la réponse électro-optique en fonction de la polarisation infrarouge et de l'angle azimuthal sont en accord avec les résultats de l'analyse de symétrie pour une monocouche de graphène à l'exception de légères divergences qui seront précisées ci-dessous.

Influence de l'angle d'incidence

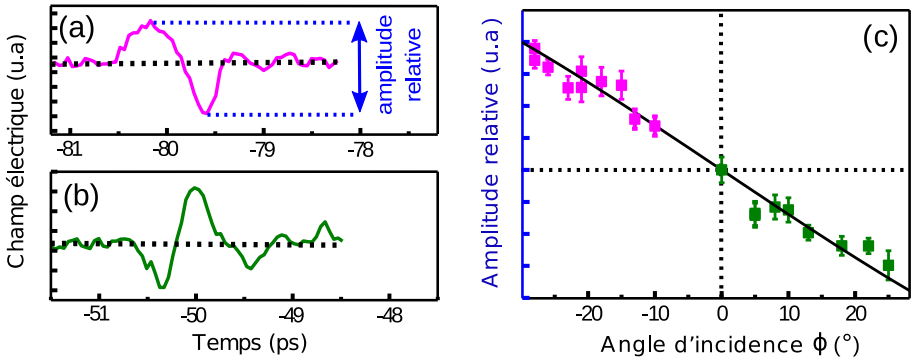


FIGURE 3.9 – Réponse électro-optique pour une polarisation TE et des angles d'incidence de $-14°$ (a), et $+14°$ (b). (c) Amplitude relative de l'émission THz du graphène en fonction de l'angle d'incidence ϕ du faisceau infrarouge polarisé TE. Le signe est donné par le rapport entre le premier et le deuxième pic du signal THz, rapport qui s'inverse avec ϕ, comme le montrent les figures (a) et (b). La courbe noire représente la dépendance en $\sin\phi$ attendue.

L'étude de la section 3.2 montre que le courant de transfert d'impulsion et le champ THz rayonné sont linéaires en $\mathbf{q}_{/\!/}$. Le signal expérimental vérifie bien cette tendance, illustrée par la figure 3.9 : il s'annule à incidence normale et pour deux angles d'incidence opposés, la réponse électro-optique est inversée. Il est important de préciser que cette mesure a été faite dans la configuration TE, dans laquelle la direction et l'amplitude du champ électrique infrarouge sont indépendants de l'incidence (cf. figure 3.7.b). Par conséquent, l'amplitude relative du signal THz varie comme $\sin\phi$ (courbe noire de la figure 3.9.c). Ainsi, l'effet mesuré ne peut être décrit par une conductivité non-linéaire usuelle indépendante de $\mathbf{q}$, et ne peut être expliqué qu'en tenant compte de la propagation spatiale de l'onde infrarouge, suivant le principe du transfert d'impulsion.

Influence de l'angle azimuthal

Pour déterminer une éventuelle dépendance vis-à-vis de l'angle azimuthal, défini par l'orientation relative du faisceau infrarouge par rapport au réseau cristallin, la mesure du signal THz a été répétée en faisant pivoter graduellement l'échantillon de graphène multicouche sur lui-même, autour du point d'incidence. Le rayonnement THz mesuré varie très peu au cours de cette transformation : son amplitude est légèrement modifiée, mais son profil temporel est essentiellement invariant par rotation de l'angle azimuthal. La faible dépendance observée est attribuée à l'inhomogénéité de l'échantillon et aux incertitudes de mesure.

Le signal de transfert d'impulsion mesuré est donc indépendant de l'orientation des vecteurs $\mathbf{E}_{/\!/}$ et $\mathbf{q}_{/\!/}$ par rapport aux directions intrinsèques du cristal, en accord avec les

résultats de l'analyse des symétries du graphène monocouche. Cette observation suggère que le couplage entre les couches n'est pas déterminant et que l'effet peut être modélisé par la réponse de feuillets de graphène non-couplés. Cette interprétation est renforcée par l'étude de l'influence de l'angle de polarisation sur le signal THz.

Influence de l'angle de polarisation

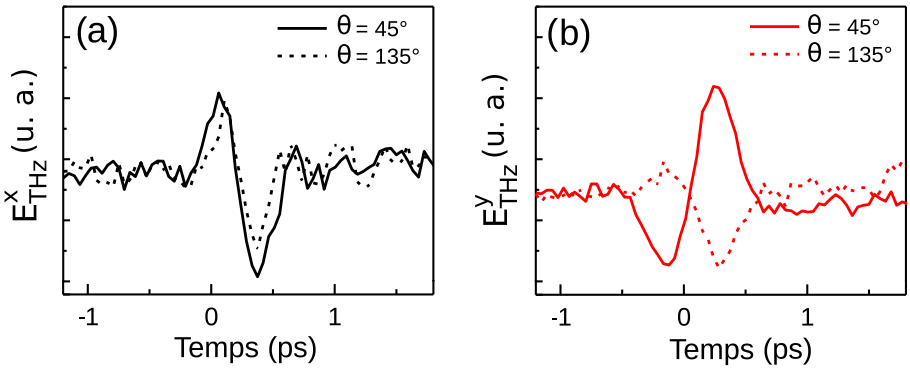


FIGURE 3.10 – Profils du champ électrique THz suivant l'axe x (a) et suivant l'axe y (b) pour deux angles de polarisation symétriques $\theta = 45°$ et $\theta = 135°$, à angle d'incidence $\phi = 35°$.

L'analyse de symétries a permis de dégager des dépendances en polarisation caractéristiques du transfert d'impulsion dans le graphène monocouche. Ainsi, d'après la formule (3.11), comme $q_y = 0$ dans la configuration expérimentale, le champ vertical E^y_{THz} est proportionnel au produit $(E_x E^*_y + E_y E^*_x)$ et s'inverse donc si l'une des composantes infrarouge E_x, E_y change de signe. Au contraire, le champ horizontal E^x_{THz}, qui ne dépend que de $|E_x|^2$ et $|E_y|^2$ reste inchangé. Cette tendance se vérifie expérimentalement, comme l'illustre la figure 3.10 qui présente les champs verticaux et horizontaux obtenus pour les deux polarisations symétriques $\theta = 45°$ et $\theta = 135°$.

L'égalité $\Gamma_{yxxy} = \frac{1}{2}(\Gamma_{xxxx} - \Gamma_{xxyy})$ permet même d'être plus précis : à partir des mesures de E^x_{THz} dans les configurations TE et TM, on peut déduire E^y_{THz} pour n'importe quelle valeur de la polarisation suivant la formule suivante,

$$E^y_{THz,\theta} = \cos\theta \ \sin\theta \ \left[\frac{E^x_{THz,TM}}{\cos\phi} - \cos\phi \ E^x_{THz,TE}\right]. \tag{3.17}$$

Cette relation est remarquablement vérifiée pour presque toutes les valeurs de θ, comme l'illustre la figure 3.11 pour $\theta = 45°$ (il s'agit de la valeur qui maximise le champ THz vertical, comme attendu d'après l'équation (3.17)). L'accord des mesures avec les règles de symétrie déduites pour une monocouche infinie indique qu'on peut modéliser, dans une bonne approximation, le transfert d'impulsion photonique dans l'empilement non-Bernal par la réponse non-linéaire d'un ensemble de feuillets de graphène non couplés entre eux.

On notera cependant, que ce raisonnement est pris en défaut pour les polarisations proches de la configuration TM, pour laquelle, d'après l'équation (3.11), le courant vertical devrait s'annuler. Or on mesure un champ électrique $E^y_{THz,TM}$ significatif, ce qui ne

peut s'expliquer que par une réduction de symétrie et marque les limites du modèle des monocouches de graphène infinies non-couplées. Cette déviation provient probablement du couplage entre les différentes couches de l'empilement non-Bernal qui, bien que faible, induit un effet non-linéaire supplémentaire observable dans certaines configurations de polarisation. La réduction de symétrie pourrait également être dûe aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin, ou encore au caractère fini des cristaux de graphène[3].

En conclusion, le bon accord généralement observé entre les tendances expérimentales et les résultats de l'analyse des symétries du graphène monocouche montre que l'effet physique dominant à l'origine du rayonnement mesuré est le transfert d'impulsion photonique qui a lieu indépendamment dans chaque couche de l'échantillon. C'est cette observation qui justifie la démarche employée dans la prochaine section pour construire le modèle microscopique quantitatif.

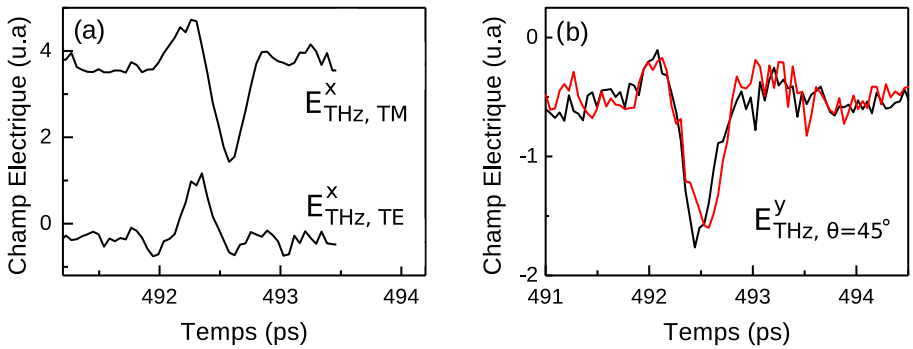


FIGURE 3.11 – (a) Profils du champ électrique THz suivant l'axe x obtenus pour les polarisations TE (bas) et TM (haut) à angle d'incidence $\phi = 35°$. (b) Champ électrique THz suivant l'axe y pour la polarisation $\theta = 45°$: profil mesuré (en rouge) et profil obtenu à partir des courbes de la figure (a) et de la relation (3.17).

3.4 Modèle microscopique du transfert d'impulsion

Dans cette section, on construira un modèle microscopique du transfert d'impulsion photonique dans le graphène monocouche. En effet, l'approche phénoménologique de la section 3.2 fournit des informations qualitatives précises et montre que l'effet peut être décrit par deux coefficients $\Gamma_{xxyy}(\omega_1, \omega_2)$ et $\Gamma_{xyxy}(\omega_1, \omega_2)$, mais cette démarche ne donne aucune indication de la valeur des coefficients Γ, ni de leur dépendance fréquentielle. Cette dépendance est pourtant déterminante pour modéliser la réponse à une excitation impulsionnelle, et un modèle microscopique est donc indispensable pour une compréhension complète des données expérimentales.

3. L'étude en microscopie de l'échantillon fait apparaître des structures cristallines de quelques dizaines de microns, une taille comparable au diamètre du faisceau infrarouge incident.

On montrera que la description la plus simple et la plus largement utilisée des états électroniques du graphène, celle des liaisons fortes aux premiers voisins, est insuffisante pour décrire le phénomène étudié. Il sera donc nécessaire d'inclure deux effets fins au modèle microscopique : une dissymétrie entre la bande de valence et la bande de conduction, ainsi qu'une distinction entre la dynamique de relaxation des électrons et celle des trous. Afin de ne pas alourdir le corps du chapitre, une part importante des calculs menés pour le développement du modèle est présentée dans les annexes B et C.

Les résultats théoriques finalement obtenus sont en bon accord, à la fois qualitatif et quantitatif, avec les mesures effectuées dans l'équipe de *Spectroscopie Terahertz* du LPA, ce qui confirme la validité de l'approximation des couches indépendantes. L'intérêt du modèle microscopique est double. D'une part, il permet d'extraire, à partir des données expérimentales, des informations sur la dynamique de relaxation des porteurs dans le graphène qui sont difficilement accessibles par une mesure directe. D'autre part, grâce à son caractère prédictif, il permet de déterminer les paramètres optimaux pour le transfert d'impulsion, en vue de la réalisation de nouvelles expériences promettant une augmentation très significative de l'émission THz.

3.4.1 Présentation du modèle

Le courant de transfert d'impulsion est calculé pour un feuillet de graphène soumis à une impulsion infrarouge décrite dans la jauge de Coulomb par le vecteur potentiel

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \mathbf{A}_0\ f_L(t)\ e^{i(\mathbf{q}.\mathbf{r}-\omega_L t)} + cc.$$

Dans le formalisme de la matrice densité, ce courant s'écrit [4] :

$$\mathbf{j}(t) = \frac{e}{m_0}\langle\hat{\mathbf{p}}(t)\rangle = \frac{e}{m_0}\sum_{\mathbf{k},\lambda,\mathbf{k}',\lambda'}\langle\mathbf{k},\lambda|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}',\lambda'\rangle\langle\mathbf{k}',\lambda'|\hat{\boldsymbol{\rho}}(t)|\mathbf{k},\lambda\rangle. \tag{3.18}$$

Dans cette somme, $\mathbf{k}$ et λ désignent le vecteur d'onde et l'indice de bande ($+1$ pour la bande de conduction et -1 pour la bande de valence), suivant les notations de la section 3.1. Les variations temporelles de la matrice densité sont régies par l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}}{\partial t} = [H,\hat{\boldsymbol{\rho}}(t)].$$

Le hamiltonien H se décompose comme $H = H_0+H_1$, où H_0 est le hamiltonien du graphène non perturbé dont les états propres sont les $|\mathbf{k},\lambda\rangle$, et $H_1 = \frac{e}{m_0}\mathbf{A}(\mathbf{r},t).\hat{\mathbf{p}}$ le potentiel de couplage des électrons du graphène à l'onde infrarouge, qui sera traité en perturbation [5]. On effectue le développement perturbatif au second ordre $\hat{\boldsymbol{\rho}} = \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}+\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}+\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$. L'équation de Liouville-Von Neumann se traduit alors par :

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}}{\partial t} = [H_0,\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}] = 0 \tag{3.19}$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}}{\partial t} = [H_0,\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}] + [H_1,\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}] - i\hbar\gamma_1\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} \tag{3.20}$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}}{\partial t} = [H_1,\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}] + [H_0,\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}] - i\hbar\gamma_2\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}. \tag{3.21}$$

4. On omettra le courant de jauge $e\mathbf{A}$ qui ne contribue que de façon négligeable au courant de transfert d'impulsion (cf. Annexe C).

5. H_1 contient aussi un terme proportionnel à $\mathbf{A}^2$ qui a été écarté car il ne contribue pas au courant de transfert d'impulsion (cf. Annexe C).

Les termes phénoménologiques de relaxation $-i\hbar\gamma_j\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(j)}$ ont été ajoutés pour modéliser les interactions non inclues dans H comme le couplage au bain de phonons et l'interaction coulombienne entre les électrons [45]. Suivant la méthode usuelle en optique non-linéaire [100], on décrit l'état d'équilibre thermique non perturbé par une matrice diagonale dans la base propre :

$$\langle \mathbf{k}, \lambda | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)} | \mathbf{k}', \lambda' \rangle = \frac{\delta_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} \ \delta_{\lambda}^{\lambda'}}{1 + e^{-\beta(\mu - \epsilon_{\mathbf{k},\lambda})}} \equiv \delta_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} \ \delta_{\lambda}^{\lambda'} f_{\lambda}(\mathbf{k}), \tag{3.22}$$

où $\frac{1}{\beta}$ et μ désignent la température et le potentiel chimique de la couche de graphène à l'équilibre. Connaissant $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}$, on en déduit par (3.20) une expression pour la matrice $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}$, qui dépend linéairement de $\mathbf{A}$, puis on utilise (3.21) pour calculer $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$, qui est quadratique en $\mathbf{A}$. Par souci de clarté, ces expressions complexes ne sont pas détaillées ici, mais elles sont présentées et démontrées en annexe C. Afin de décrire l'effet de transfert d'impulsion, on tient compte dans ces calculs des variations spatiales de $\mathbf{A}$ et des règles de sélection qui en découlent. Ainsi, par exemple, $\langle \mathbf{k}, \lambda | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} | \mathbf{k}', \lambda' \rangle = 0$ si $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' \pm \mathbf{q}_{/\!/}$. Au contraire, $\langle \mathbf{k}, \lambda | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)} | \mathbf{k}, \lambda' \rangle \neq 0$ et le courant du second ordre s'exprime comme :

$$\mathbf{j}^{(2)}(t) = \frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k},\lambda,\lambda'} \langle \mathbf{k}, \lambda | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}, \lambda' \rangle \langle \mathbf{k}, \lambda' | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}(t) | \mathbf{k}, \lambda \rangle. \tag{3.23}$$

Les termes en $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ disparaissent de la somme car l'opérateur $\hat{\mathbf{p}}$ est diagonal en vecteur d'onde. De plus, l'évaluation numérique de l'expression (3.23) montre que les termes non-diagonaux de $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$ contribuent de façon négligeable devant les termes diagonaux ($\lambda = \lambda'$), qui seuls, correspondent à un processus résonant : l'absorption interbande d'un photon.

C'est cette constatation qui justifie l'interprétation du phénomène comme un transfert de l'impulsion photonique au gaz d'électrons : les éléments diagonaux de la matrice densité décrivent la population des états propres $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$, les termes du deuxième ordre $\langle \mathbf{k}, \lambda | \rho^{(2)}(t) | \mathbf{k}, \lambda \rangle$ représentent donc les populations transitoires générées par l'excitation infrarouge dans la bande de conduction ($\lambda = +1$) et dans la bande de valence ($\lambda = -1$). L'effet de transfert d'impulsion photonique est illustrée par la figure 3.12 : à incidence oblique, l'impulsion dans le plan $\mathbf{q}_{/\!/}$ des photons absorbés est conservée lors de la transition interbande, et les populations transitoires photogénérées d'électrons et de trous ne sont pas symétriques autours du point de Dirac mais décalées de $\pm\frac{1}{2}\mathbf{q}_{/\!/}$ et chacune porte donc un courant non nul. Les figures 3.12.b et 3.12.c représentent schématiquement la population transitoire de la bande de conduction (contribution au second ordre), sous incidence normale et sous incidence oblique. C'est l'apparition du courant $\mathbf{j}^{(2)}$, suivie de sa disparition par relaxation des photo-porteurs, qui génère un rayonnement THz transitoire.

3.4.2 Symétrie électron-trou

A incidence oblique, la distribution d'électrons photocréés est donc translatée de $\frac{1}{2}\mathbf{q}_{/\!/}$ (cf. figure 3.12) par rapport au point de Dirac, et le rayonnement infrarouge induit un courant net dans la bande de conduction. Cependant, la population de trous photocréés subit elle une translation de $-\frac{1}{2}\mathbf{q}_{/\!/}$ et le courant généré dans la bande de valence a la direction opposée à celle du courant de conduction. Pour une monocouche de graphène non-dopée ($\mu = 0$), le courant calculé par la formule (3.23) s'annule si les états $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$ sont décrits dans le formalisme des liaisons fortes introduit en section 3.1, qui inclut uniquement le couplage entre orbitales voisines. En effet dans ce cas, les bandes de valence et de

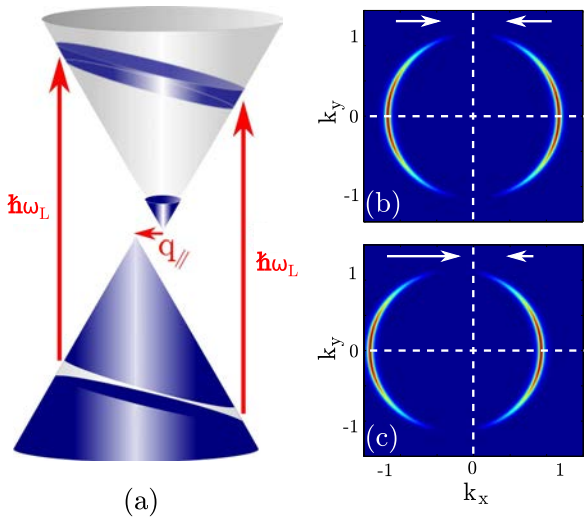


FIGURE 3.12 – Représentation schématique des populations transitoires de porteurs photo-générés. (a) Les transitions interbandes provoquées par l'absorption des photons infrarouges sont représentée par des flèches verticales rouges. Pour respecter la conservation du vecteur d'onde $\mathbf{q}_{/\!/} = -q_{/\!/}\mathbf{e}_x$, le cône de valence est décalé par rapport au cône de conduction. A droite, la population transitoire (éléments diagonaux de $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$) dans la bande de conduction est représentée en fonction du vecteur d'onde normalisé à sa valeur résonante (vue "de haut" de la figure a), sous illumination par un faisceau infrarouge polarisé suivant y (TE) à incidence normale (b) ou à incidence oblique (c). La population d'électrons se répartit sur deux lobes d'absorption suivant la direction k_y. A incidence normale, ces deux populations sont symétriques par rapport au point de Dirac $\mathbf{k} = 0$ et les courants totaux des deux lobes (flèches blanches) se compensent exactement. Au contraire, à incidence oblique, un décalage de $-\frac{1}{2}\mathbf{q}_{/\!/}$ apparait, les deux populations ne sont plus symétriques et un courant net est produit. Il y a donc transfert de l'impulsion photonique au gaz d'électron. Dans les figures (a) et (c), le décalage des populations a été largement amplifié par rapport à la situation expérimentale dans laquelle $q_{/\!/} \ll k$ pour les états résonants, car $v_F \ll c$, où c est la vitesse de la lumière.

conduction sont parfaitement symétriques l'une de l'autre : $\epsilon_{\mathbf{k},\lambda} = -\epsilon_{\mathbf{k},-\lambda}$. Comme par ailleurs elles sont toutes deux invariantes par l'inversion $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$, on obtient :

$$\langle -\mathbf{k}, -1|\hat{\mathbf{p}}| - \mathbf{k}, -1\rangle = -\frac{m_0}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k},-1} = \langle \mathbf{k}, 1|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}, 1\rangle. \tag{3.24}$$

De plus, le calcul des éléments de matrice de $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$, qui est présenté en annexe C, montre que, à tout instant, la symétrie des deux bandes du graphène impose également :

$$\langle -\mathbf{k}, -1|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}| - \mathbf{k}, -1\rangle = -\langle \mathbf{k}, 1|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}|\mathbf{k}, 1\rangle. \tag{3.25}$$

C'est pourquoi le courant total de l'équation (3.23) est nul lorsqu'on le calcule dans ce formalisme [6].

6. On notera que $\langle \mathbf{k}, -1|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}|\mathbf{k}, -1\rangle$ décrit la variation de population induite dans la bande de valence par l'impulsion infrarouge, sa valeur est donc négative, car l'absorption des photons dépeuple cette bande. Par exemple, à température nulle, $\langle \mathbf{k}, -1|\hat{\boldsymbol{\rho}}(t)|\mathbf{k}, -1\rangle = 1 + \langle \mathbf{k}, -1|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}(t)|\mathbf{k}, -1\rangle < 1$.

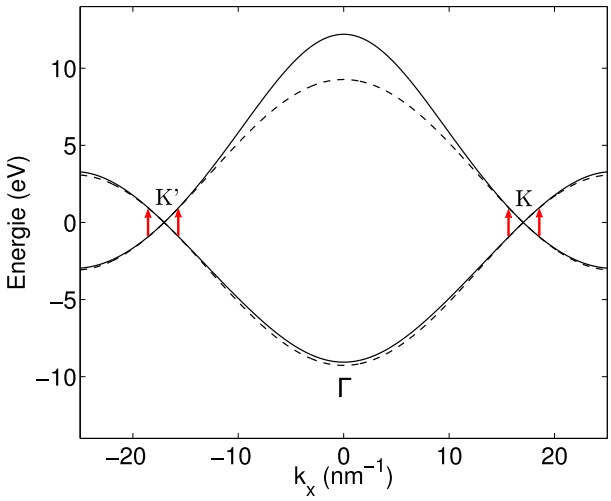


FIGURE 3.13 – Relation de dispersion du graphène suivant l'axe k_x, en représentation de bande étendue (les limites de la première zone de Brillouin se situent au niveau des points K et K'). Les dispersions des bandes de valence et de conduction sont calculées dans l'approximation des liaison fortes tronquée aux plus proches voisins (tirets) et au seconds voisins (ligne continue). Les transitions interbandes générées par les impulsions infrarouges sont représentées par des flèches verticales rouges.

La description des états du graphène par l'approximation des liaisons fortes tronquée aux plus proches voisins, qui permet de décrire correctement la plupart des propriétés originales du graphène est donc ici insuffisante. L'effet de transfert d'impulsion photonique observé est déterminé par des détails fins de la structure de bande du matériau. Afin d'expliquer les mesures présentées en section 3.3, il est nécessaire d'utiliser une description plus précise des états propres du graphène. Pour cela, l'approximation des liaisons fortes est poussée à l'ordre supérieur, pour tenir compte du couplage des orbitales de chaque atome avec les orbitales de ses seconds voisins (au nombre de 6), et du recouvrement de deux orbitales voisines, définis respectivement, suivant les notations de la section 3.1, par les formules [79, 101] :

$$\begin{aligned} t' &= -\langle\phi(\mathbf{r})|H|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle \simeq 0,15 \text{ meV} \\ s &= \langle\phi(\mathbf{r})|\phi(\mathbf{r}-\delta_i)\rangle \simeq 0,1. \end{aligned}$$

La dispersion résultante, représentée en figure 3.13, n'est plus symétrique entre la bande de conduction et la bande de valence, les relations (3.24) et (3.25) ne sont plus valides et le courant net de transfert d'impulsion ne s'annule plus.

On notera que l'extension de l'approximation des liaisons fortes aux seconds voisins modifie la relation de dispersion, et par conséquent les éléments de matrice intrabandes de l'opérateur $\hat{\mathbf{p}}$, mais aussi ses éléments de matrice interbandes qui déterminent le couplage dipolaire entre la bande de conduction et la bande de valence et donc la population transitoire $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$. L'inclusion de ces termes supplémentaires rend donc bien plus complexe l'évaluation du courant de l'équation (3.23). C'est pourquoi ces calcul ne sont pas présentés dans ce chapitre mais dans les annexes B et C.

Par ailleurs, les dispersions de valence et de conduction n'étant pas identiques, les mécanismes de relaxation des trous et des électrons n'ont pas nécessairement la même efficacité et il faut donc introduire deux taux de relaxation différents $\gamma_{2,c}$ et $\gamma_{2,v}$ pour les populations $\langle \mathbf{k}, +1|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}|\mathbf{k}, +1\rangle$ et $\langle \mathbf{k}, -1|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}|\mathbf{k}, -1\rangle$. On notera que même dans l'approximation des liaisons fortes aux plus proches voisins, une dissymétrie des mécanismes de relaxation des électrons et des trous suffit à produire un transfert d'impulsion photonique non nul. En effet, si l'un des courants, de conduction ou de valence, persiste pendant une durée plus longue, l'égalité (3.25) n'est plus valable et la compensation n'est plus parfaite. Mais dans l'approximation aux plus proches voisins, rien ne justifie a priori l'utilisation de deux coefficients γ_2 différents pour une monocouche de graphène non dopée.

Une fois calculé le courant transitoire, on en déduit l'intensité du rayonnement THz dipolaire émis en champ lointain, puis on détermine le champ électrique THz résultant dans le cristal électro-optique après collection et focalisation du faisceau (cf. figure 3.5) :

$$\mathbf{E}_{THz}(t) \propto \frac{d\mathbf{j}^{(2)}}{dt}.$$

On notera que le facteur de proportionnalité dans l'expression ci-dessus est est entièrement déterminé par la géométrie du montage expérimental. Il est donc évalué directement, sans avoir recours à un modèle à paramètres ajustables. Cependant, le champ THz calculé ne peut pas être comparé directement aux mesures présentées en section 3.3, car le système de détection électro-optique atténue les composantes à haute fréquence du signal, et sa fonction de réponse doit donc auparavant être modélisée précisément.

De même, le signal électro-optique mesuré est proportionnel au champ E_{THz}, et le facteur de proportionnalité est connu pour le ZnTe [98] (à nouveau, sans paramètre ajustable). La comparaison entre le modèle théorique et les mesures est donc quantitativement significative.

3.4.3 Modélisation de la réponse électro-optique

Afin de comparer les résultats du modèle aux mesures, il est nécessaire de connaître précisément la correspondance entre le champ THz dans le cristal de ZnTe, $E_{THz}(t)$ et la réponse électro-optique $E_{eo}(t)$ du système de détection. Celle-ci a été étudiée en détails pour différents cristaux non-linéaires, et notamment le ZnTe [98]. Cette correspondance est modélisée comme la convolution du champ électrique THz avec la réponse linéaire du système de détection $F(\nu_{IR}, \nu_{THz})$:

$$E_{eo}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{THz}\ e^{-i2\pi\nu_{THz}t} E_{THz}(\nu_{THz})\ F(\nu_{IR}, \nu_{THz}), \tag{3.26}$$

où ν_{IR} désigne la fréquence de l'impulsion infrarouge utilisée pour la détection. La fonction de réponse F peut se décomposer comme :

$$F(\nu_{IR}, \nu_{THz}) = A_{Opt}(\nu_{IR})\ \chi^{(2)}(\nu_{IR}, \nu_{THz})\ \Delta\Phi(\nu_{IR}, \nu_{THz})\ g(\nu_{THz}). \tag{3.27}$$

Dans cette expression, A_{Opt} est la fonction d'autocorrélation de l'impulsion infrarouge, en l'occurrence une gaussienne de largeur 5 THz environ, qui contribue donc peu au filtrage du signal. La susceptibilité non-linéaire du second ordre du ZnTe $\chi^{(2)}(\nu_{IR}, \nu_{THz})$ est connue et

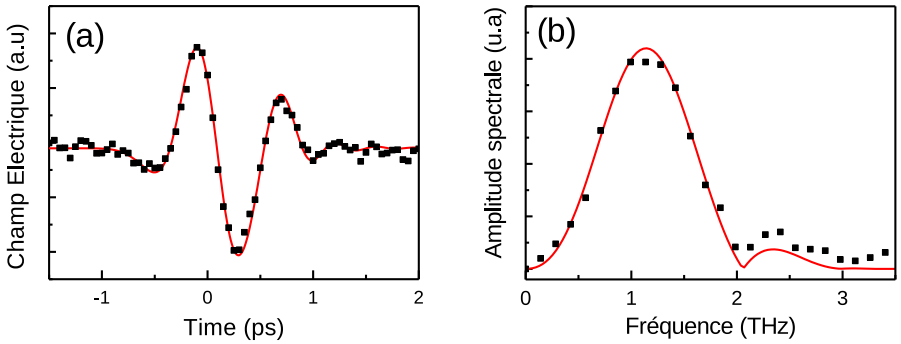


FIGURE 3.14 – Profils temporel (a) et spectral (b) de l'émission THz du SiC sous excitation infrarouge, mesurés grâce au montage de détection électro-optique. Le champ mesuré $E_{eo}(t)$ est représenté avec des points noirs. Le profil modélisé en utilisant la fonction de réponse $F(\nu_{IR}, \nu_{THz})$ de l'équation (3.27) avec le meilleur ajustement gaussien pour $g(\nu_{THz})$ est représentée par les courbes rouges.

reste à peu près constante sur la gamme de fréquence ν_{THz} accessible dans cette mesures. Le terme $\Delta\Phi(\nu_{IR}, \nu_{THz})$ provient du désaccord de phase induit entre l'impulsion infrarouge et l'impulsion THz qui n'ont pas la même vitesse de propagation dans le cristal électro-optique. Ce terme a été largement étudié pour le ZnTe et son effet sur la détection est d'autant plus important que le cristal est épais. Pour le cristal utilisé, d'une épaisseur de 1 mm, le désaccord de phase est maximal à $\nu_{THz} = 3$ THz, et F devient très faible au-delà de cette valeur.

Cependant les 3 premiers termes de l'équation (3.27) n'expliquent pas la largeur de bande du signal THz mesuré qui est limitée à environ 2 THz. Plusieurs effets peuvent être à l'origine cette atténuation supplémentaire des hautes fréquences, parmi lesquels, la diffraction du rayonnement THz, qui limite sa collection, ou encore le recouvrement imparfait des faisceaux THz et infrarouge sur le cristal de détection, particulièrement en présence d'aberrations chromatiques induites par les miroirs utilisés pour la collection et la focalisation de l'émission THz [102]. C'est pour modéliser ces différents effets qu'on introduit la fonction $g(\nu_{THz})$. Celle-ci est choisie arbitrairement comme une fonction gaussienne normalisée dont la largeur est ajustée pour reproduire correctement les mesures effectuées sur le substrat de SiC seul dont la réponse non-linéaire du second ordre est connue [99]. La comparaison de cet ajustement avec les mesures confirme la validité de cette démarche (figure 3.14). La procédure expérimentale suivie pour la détermination de la fonction $g(\nu_{THz})$ est exposée plus en détail dans le mémoire de thèse de Jean Maysonnave [97].

La figure 3.15 montre le profil de champ mesuré et celui obtenu grâce au modèle microscopique, dans la configuration TE et pour un angle d'incidence $\phi = 25°$, ainsi que les spectres correspondants. Afin de pouvoir comparer les deux courbes, la figure théorique représente la convolution du champ $E_{THz}(t)$ simulé avec la fonction de réponse $F(\nu, \nu_{THz})$ dérivée plus haut. On observe un bon accord qualitatif et quantitatif entre le modèle et l'expérience. En effet, non seulement les formes temporelles (et spectrales) théoriques et expérimentales sont très similaires, mais aussi, l'amplitude absolue des oscillations du champ simulé et du champ mesuré sont proches : environ 100 mV/cm dans les deux cas. On souligne que cet accord est obtenu sans paramètre ajustable, puisque $F(\nu, \nu_{THz})$ est connue

[98], en dehors des effets de collection et de focalisation qui sont décrits par la fonction g, mais, celle-ci étant normalisée, elle ne modifie pas significativement l'ordre de grandeur du champ calculé. Les taux de relaxation $\gamma_{2,c}$ et $\gamma_{2,v}$ utilisés pour obtenir ces courbes sont explicités et justifiés dans la section suivante.

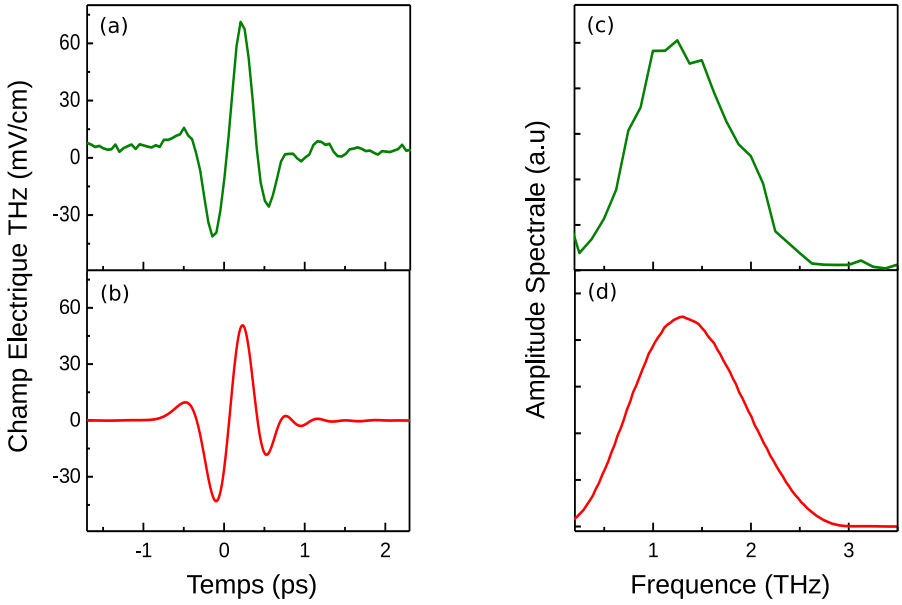


FIGURE 3.15 – Profils temporels mesuré (a) et calculé (b) du champ électrique rayonné par le graphène, ainsi que les profils spectraux normalisés associés (c) et (d), sous excitation infrarouge polarisée TE avec un angle d'incidence $\phi = 25°$. La puissance excitatrice est de 0,5 W, avec un temps de répétition entre les impulsions de 13 ns.

3.4.4 Temps de relaxation et décalage en fréquence

L'introduction de $\gamma_{2,c}$ et $\gamma_{2,v}$ repose sur la supposition implicite que les porteurs ayant subi une diffusion acquièrent un vecteur d'onde dont la direction est totalement aléatoire et cessent donc de contribuer (en moyenne) au courant. Or, des modélisations par l'équation de Boltzmann de la relaxation des porteurs photogénérés [103] suggèrent que le mécanisme de relaxation le plus rapide qui modifie efficacement le vecteur d'onde des porteurs est la diffusion par les phonons optiques, avec un temps caractéristique compris entre 100 et 200 fs [104]. En effet, les collisions électron-électron, dont le temps caractéristique peut être plus court (de l'ordre de la dizaine de fs pour une fluence de 360 µJ/cm^2 [104]), ont lieu préférentiellement entre des états finaux et initiaux ayant tous la même direction de vecteur d'onde (diffusion suivant un axe du cône de Dirac) et ces processus ont donc un effet limité sur le courant.

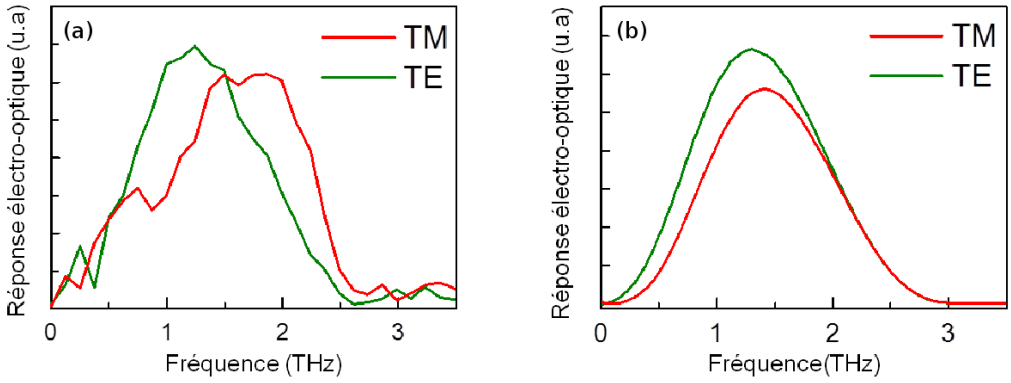


FIGURE 3.16 – Spectre de l'émission polarisée suivant x, E^x_{THz} mesurée (à gauche) et simulée (à droite) à incidence $\phi = 25°$. Dans la configuration TM, le spectre est décalé vers les hautes fréquences en comparaison à la configuration TE.

On utilise $\frac{1}{\gamma_{2,v}} = 170$ ps et $\frac{1}{\gamma_{2,c}} = 166$ ps pour les états de valence et de conduction. L'écart entre les taux de relaxation est très faible (environ 2%) car la dissymétrie entre les deux bandes est très faible pour $\hbar\omega_L = 1,55$ eV. Le choix $\gamma_{2,v} < \gamma_{2,c}$ est fait afin de reproduire un des résultats expérimentaux illustré en figure 3.16.a : le spectre d'émission THz en excitation TE est décalé vers les basses fréquence par rapport au spectre en excitation TM. Ce décalage est aussi présent dans les spectres calculés (figure 3.16.b), à condition de choisir $\gamma_{2,v} < \gamma_{2,c}$. Dans le cas contraire, le décalage s'inverse et si $\gamma_{2,c} = \gamma_{2,v}$, les deux spectres sont identiques. De même, le décalage en fréquence devient très faible lorsque la disparité des taux de relaxation est grande (supérieure à 5%). La valeur absolue de $\frac{1}{\gamma_2}$ qui dépend de l'échantillon et qu'on a fait varier entre 50 fs et 300 fs est bien moins déterminante que l'écart entre $\gamma_{2,c}$ et $\gamma_{2,v}$.

Afin de comprendre pourquoi le spectre d'émission dépend de la polarisation de l'impulsion infrarouge, nous avons séparé les deux sources de dissymétrie entre le courant d'électrons et le courant de trous. Ainsi, la figure 3.17 présente les résultats obtenus pour le transfert d'impulsion dans le cas (i) d'une description par l'approximation des liaisons fortes aux premiers voisins des états $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$, avec des taux de relaxation γ_2 différents pour les électrons et les trous (figures 3.17.a, 3.17.c, 3.17.e), et dans le cas (ii) d'une description par l'approximation aux seconds voisins, mais avec des taux de relaxation identiques (figures 3.17.b, 3.17.d, 3.17.f).

Sur la figure 3.17.b, les courants d'électrons (en rouge) et de trous (en noir) ont une forme identique, mais une amplitude légèrement différente, du fait de la dissymétrie des dispersions. Par conséquent, l'impulsion de courant total résultante (en bleu, multiplié par un facteur 20) a la même forme temporelle que chacune des impulsions de conduction et de valence. Cette forme est déterminée par la durée de l'excitation infrarouge pour sa phase montante, et par le temps de relaxation pour sa phase descendante. Au contraire sur la figure 3.17.a, le courant de la bande de valence persiste légèrement plus longtemps que celui de la bande de conduction, et le courant total a une forme temporelle différente, retardée et plus étalée que le courant dans chaque bande. La dérivée du courant, à laquelle

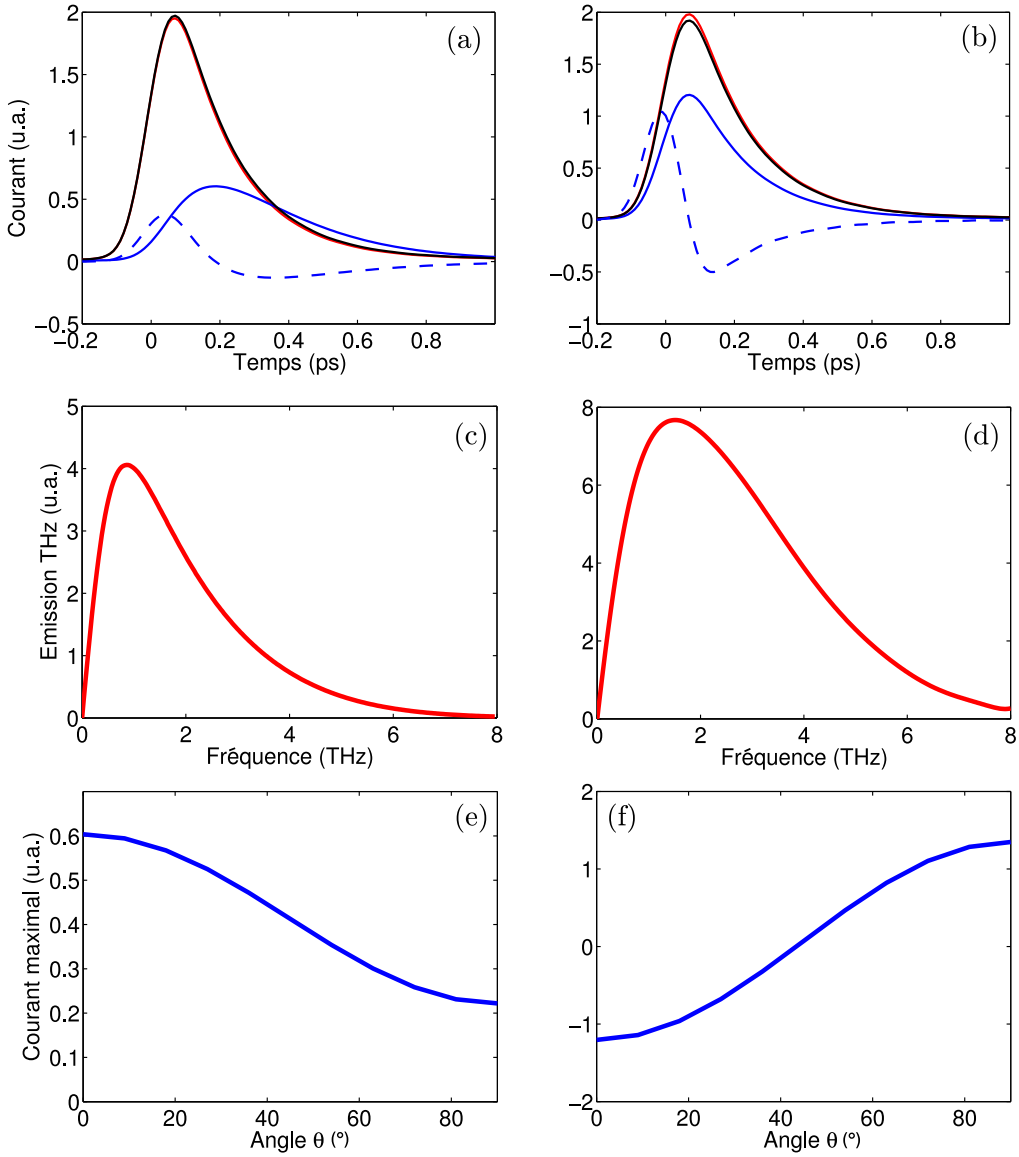


FIGURE 3.17 – Réponse THz de transfert d'impulsion dans les deux cas (i) et (ii) décrits dans le texte. (a) et (b) : courant suivant l'axe x dans la configuration de polarisation TM et pour $\phi = 25°$, dans la bande de conduction (rouge) et dans la bande de valence (noir) ainsi que le courant total (bleu, multiplié par un facteur 20), et sa dérivée (tirets bleus). (c) et (d) représentent les spectres d'émission associés, et (e) et (f) reproduisent la dépendance en polarisation θ du courant à l'instant où l'amplitude est maximale.

est proportionnelle le champ électrique THz émis, est représentée en tirets bleus, et les spectres d'émission correspondants sont tracés en figure 3.17.c et 3.17.d. Le spectre est plus large dans le cas (ii), ce qui correspond à une impulsion de courant plus courte. La forme spectrale de la réponse THz dépend donc de la source dominante de dissymétrie entre les bandes.

Cependant, si seule une des sources de dissymétrie est inclue au modèle, la forme spectrale est indépendante de la polarisation car elle est entièrement fixée par les taux de relaxation $\gamma_{2,c}$, $\gamma_{2,v}$ utilisés (dans le cas (ii), ces taux sont identiques). Par contre, la dépendance en polarisation du courant de transfert d'impulsion est très différente entre les approximations (i) et (ii), comme le montre les figures 3.17.e et 3.17.f. Dans le premier cas, le courant de transfert d'impulsion a toujours le même signe, qui dépend de la configuration choisie pour les taux de relaxation ($\gamma_{2,c} < \gamma_{2,v}$ ou $\gamma_{2,v} < \gamma_{2,c}$). Son amplitude diminue lorsque θ augmente. Au contraire dans le cas (ii), le courant de transfert d'impulsion change de signe entre la configuration TM et la configuration TE.

Dans le cas réel des expériences décrites en section 3.3, les contributions (i) et (ii) s'ajoutent, et comme leur amplitude relative varie avec l'angle de polarisation θ, la forme spectrale résultante varie également. En configuration TE, les deux contributions au courant ont le même signe, alors qu'elles ont des signes opposés en configuration TM, ce qui diminue l'émission aux basses fréquences (au-dessous de 1THz) et explique le décalage en fréquence observé.

3.4.5 Comparaison avec les mesures et discussion critique du modèle

Les résultats du modèle sont en bon accord avec les mesures électro-optiques, comme le montrent les comparaisons des figures 3.15, 3.16 et 3.18. En effet, les profils temporels obtenus sont très similaires, et surtout, l'accord est aussi quantitatif puisque le champ électrique calculé est du même ordre que le signal THz mesuré. Cette concordance sur l'ordre de grandeur de l'effet est primordiale, car elle montre que c'est le transfert d'impulsion décrit plus haut qui est à l'origine du rayonnement THz observé, bien que le calcul de cet effet fin fasse intervenir des termes généralement négligés (vecteur d'onde du photon, couplage aux seconds voisins). Comme on l'a déjà mentionné plus haut, l'allure du champ électrique calculé est en moins bon accord avec les mesures pour les polarisations proches de la configuration TM, ce qui est probablement dû au caractère multicouche de l'échantillon. On observe donc ici les limites de l'approximation des couches non couplées généralement utilisée pour décrire ce type de système [72].

La convergence entre le modèle microscopique et l'expérience concernant l'ordre de grandeur de la puissance THz rayonnée est significative car elle est obtenue sans paramètre ajustable : les éléments de couplage du modèle des liaisons fortes ont été déterminés dans des travaux antérieurs [79, 101], tout comme la réponse électro-optique du cristal de ZnTe [7] [98]. Enfin, les temps de relaxation phénoménologiques utilisés sont basés sur les valeurs expérimentales obtenues par des méthodes de type pompe-sonde [104]. Seule la différence entre $\gamma_{2,c}$ et $\gamma_{2,v}$ est ajustée aux mesures, mais une fois sa valeur fixée pour reproduire le décalage en fréquence présenté en section 3.4.4, celle-ci n'est plus modifiée. De plus, cette différence n'affecte pas fondamentalement l'ordre de grandeur de la puissance THz émise tant qu'elle reste inférieure à 10% environ (au-delà de cette valeur, le transfert d'impulsion photonique augmente fortement mais à notre connaissance, aucune étude ne justifie un tel écart dans les conditions expérimentales, pour $\hbar\omega_L \gg E_F$). Par ailleurs, les paramètres $\gamma_{2,c}$ et $\gamma_{2,v}$ sont en principe calculables dans le cadre d'une étude théorique approfondie des processus de relaxation.

7. Comme il a été expliqué dans la section 3.4.3, la part du rayonnement qui est collectée est déterminée par des considérations géométriques, et le terme supplémentaire introduit dans la fonction de réponse pour modéliser les effets dispersifs de la collection ne modifie pas significativement l'amplitude du signal.

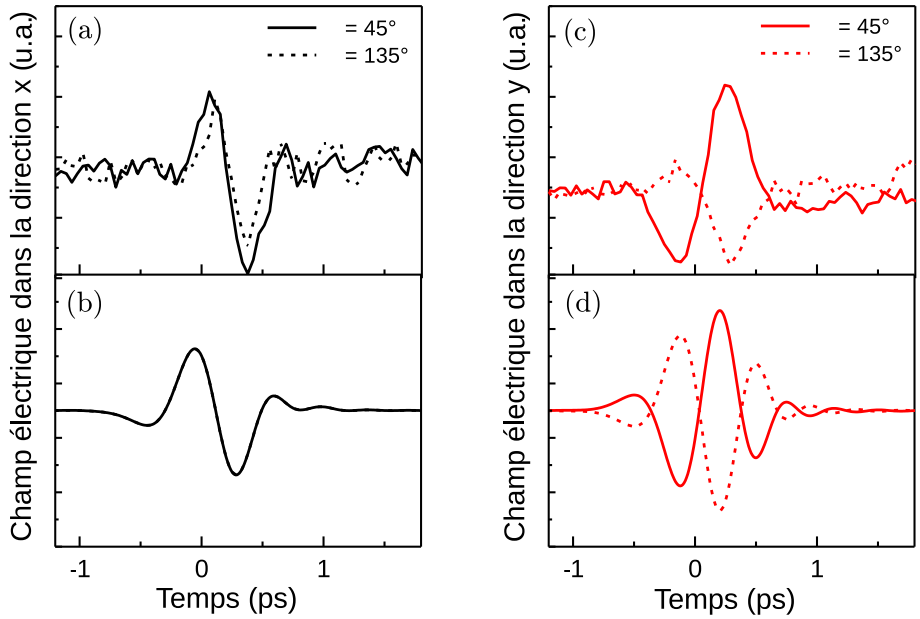


FIGURE 3.18 – Profils temporels du champ électrique THz mesuré (haut) et calculé (bas) suivant l'axe x (à gauche) et suivant l'axe y (à droite) pour deux angles de polarisation symétriques $\theta = 45°$ et $\theta = 135°$.

3.4.6 Optimisation de l'effet

Grâce au modèle microscopique qui a été développé pendant cette thèse, il est possible d'accéder par la simulation aux paramètres optimisant la puissance THz émise. On a ainsi étudié sa dépendance en fonction de la fréquence d'excitation ω_L et de la durée de l'impulsion τ_L (en l'absence de dopage). Par ailleurs, ainsi qu'il a été suggéré dans des travaux théoriques antérieurs [96], pour une couche de graphène dopée, on constate une très forte exaltation du transfert d'impulsion lorsque l'excitation est proche de la résonance : $\hbar\omega_L \simeq 2E_F$.

Fréquence et durée de l'impulsion

Le calcul montre que la puissance THz totale émise par transfert d'impulsion photonique par une couche de graphène non dopée est indépendante de la fréquence d'excitation sur une large gamme entre 0,5 et 3 eV, pour laquelle l'absorption interbande est le mécanisme dominant. Pour les basses fréquences d'excitation, la dynamique intrabande devient déterminante, et le modèle développé dans ce chapitre devient insuffisant. Le régime d'excitation intrabande $\hbar\omega_L \leq E_F$, dans lequel le niveau de Fermi influe significativement sur le transfert d'impulsion est discuté dans d'autres travaux [105, 82], dans lesquels il est modélisé à l'aide de l'équation de Boltzmann.

Par ailleurs, l'émission THz diminue fortement si l'on augmente la durée τ_L de l'impulsion, comme attendu pour un effet non-linéaire du second ordre : l'énergie par impulsion étant fixée, le champ optique est d'autant plus fort, et la génération de la fréquence différence d'autant plus importante que l'impulsion est courte.

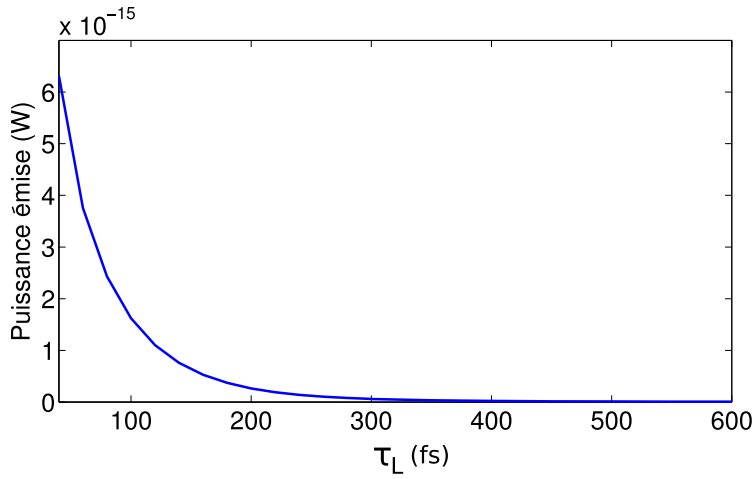


FIGURE 3.19 – Tracé de la puissance THz totale émise par l'échantillon en fonction de la largeur à $\frac{1}{e}$ de l'impulsion infrarouge supposée gaussienne, et polarisée TM. Comme dans les expériences présentées en section, 3.3, la fréquence d'excitation est $\hbar\omega_L = 1,55$ eV. L'énergie par impulsion est fixée à sa valeur expérimentale maximale : 6 nJ, avec un intervalle de 13 ns entre deux impulsion.

Transfert d'impulsion résonant et effet de la température

La figure 3.20 illustre le phénomène de transfert d'impulsion photonique résonant pour du graphène dopé n, excité au voisinage du niveau de Fermi : $\hbar\omega_L \simeq 2E_F$. A cette fréquence d'excitation, les populations imperturbées $f_\lambda(\mathbf{k})$ varient très rapidement avec $\mathbf{k}$, si bien que la conservation du vecteur d'onde photonique $\mathbf{q}_{/\!/}$ favorise certaines transitions interbandes et en défavorise d'autres. Le cas idéal est représenté en figure 3.20.a : à température nulle, l'occupation f_λ chute brutalement de 1 à 0 lorsque l'énergie dépasse le niveau de Fermi. L'absorption des photons infrarouges n'est alors autorisée que dans une moitié du cône de Dirac. La population de porteurs de charge photocréés est donc fortement anisotrope, ce qui induit un courant. Notons que dans ce cas, les courants des bandes de conduction et de valence ont la même direction et s'ajoutent. Le transfert d'impulsion photonique est donc beaucoup plus efficace que dans le cas non-résonant étudié jusqu'ici (cas $\hbar\omega_L \gg E_F$). Lorsque la température est non-nulle, les variations de f_λ sont plus lentes mais se traduisent tout de même par une forte augmentation du courant du second ordre au voisinage de la résonance, comme l'illustre la figure 3.20.b. Celle-ci représente la puissance THz totale émise par transfert d'impulsion photonique à température ambiante par une couche de graphène fortement dopée ($\mu = 500$ meV), en fonction de la fréquence d'excitation $\hbar\omega_L$. En polarisation TE, la puissance à la résonance est exaltée de plus de 5 ordres de grandeur par rapport au cas non dopé (le signal résonant est environ 10 fois plus faible dans la configuration TM).

Pour 10 couches de graphène dopées, et pour les paramètres d'excitation de la figure 3.20.b, l'efficacité en puissance de la conversion infrarouge/THz est d'environ 10^{-7} à la résonance. Cette valeur est obtenue pour des impulsions suffisamment peu intenses pour que l'absorption infrarouge du graphène ne soit pas saturée (les conditions d'excitation sont celles des expériences de la section 3.3), et l'efficacité maximale atteignable est donc encore supérieure (tant que l'absorption n'est pas saturée, l'efficacité de conversion est

proportionnelle à l'intensité d'excitation). En comparaison, dans un cristal de ZnTe de 500 µm d'épaisseur, l'efficacité de conversion à saturation est d'environ 3×10^{-5} [106]. Le transfert d'impulsion photonique à résonance, pourrait donc permettre d'atteindre une efficacité comparable, pour une épaisseur bien moindre.

Par ailleurs, le pic de résonance est d'autant plus large et étalé que la température est élevée. C'est ce qu'illustre la figure 3.20.c, qui représente la puissance THz en fonction de la température, pour le même niveau de dopage que précédemment et pour une excitation à $\hbar\omega_L = 1,55$ eV dans la configuration TM. A basse température ($T < 500$ K), l'émission non-résonante domine mais lorsque T augmente, les variations de f_λ deviennent significatives et la puissance émise augmente jusqu'à atteindre un maximum pour $T \simeq 2100$ K. Au-delà de cette valeur, le transfert d'impulsion photonique diminue à nouveau, du fait de l'étalement du pic de résonance. La puissance maximale atteinte est environ 100 fois supérieure à sa valeur pour du graphène intrinsèque (environ 1000 fois dans la configuration TE). Ainsi, l'exaltation résonante peut persister pour $\hbar\omega_L > 2E_F$, à condition que l'absorption infrarouge induise un échauffement significatif du graphène. C'est le cas lorsque la puissance infrarouge est élevée : des études expérimentales et théoriques montrent que la température électronique du graphène peut dépasser 2500 K lorsque celui-ci est excité avec une fluence de 0,36 mJ/cm^2 [104] (cette valeur est cependant 10 fois supérieure aux fluences maximales utilisées au cours des mesures décrites dans la section 3.3).

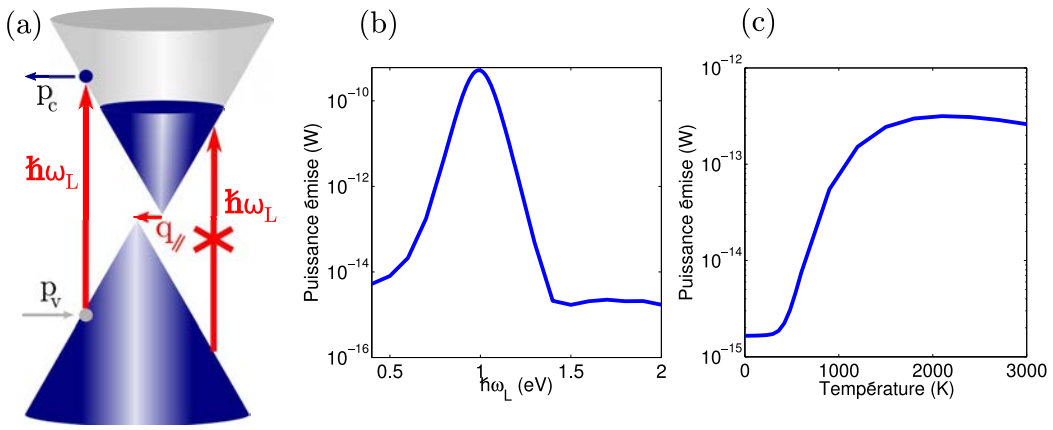


FIGURE 3.20 – Illustration du transfert d'impulsion photonique résonant pour $\hbar\omega_L \simeq 2E_F$. (a) Représentation schématique de la dispersion du graphène, les transitions interbandes sont représentées par des flèches rouges verticales. A cause de la conservation du vecteur d'onde $\mathbf{q}_{/\!/}$, l'absorption des photons infrarouges est interdite dans la moitié droite du cône de Dirac. La distributions anisotrope des porteurs qui en résulte induit un courant de transfert d'impulsion. (b) Puissance THz totale émise à température ambiante, en fonction de la fréquence d'excitation $\hbar\omega_L$, pour une feuille de graphène dopée ($\mu = 500$ meV), excitée avec la polarisation TE. (c) Puissance THz totale émise en fonction de la température, pour une feuille de graphène dopée ($\mu = 500$ meV), excitée avec la polarisation TM. La fréquence d'excitation est $\hbar\omega_L = 1,55$ eV. Pour les figures (b) et (c), l'énergie par impulsion est fixée à 6 nJ, avec un intervalle de 13 ns entre deux impulsions.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les expériences de génération THz dans le graphène sous excitation impulsionnelle infrarouge qui ont été menées au sein de l'équipe de *Spectroscopie Térahertz* du LPA. On a montré, grâce à l'analyse des symétries, que le rayonnement observé provient du transfert de l'impulsion photonique au gaz bidimensionnel d'électrons. L'interprétation qualitative des mesures suggère également que l'échantillon étudié peut être modélisé, dans une bonne approximation, comme un ensemble de feuillets de graphène non-couplés. Cette observation a permis de développer un modèle microscopique quantitatif dans le formalisme de la matrice densité, et en utilisant l'approximation des liaisons fortes.

Dans ce formalisme, le signal mesuré ne peut s'expliquer que si le modèle inclut deux effets fins : d'une part, la faible différence entre les processus de relaxation dans la bande de conduction et dans la bande de valence, et d'autre part, la légère dissymétrie des dispersions d'électrons et de trous. Ainsi, le signal de transfert d'impulsion fournit des indications sur la dynamique des porteurs de charge dans le graphène, qui sont inaccessibles par une mesure directe. Une amélioration du montage expérimental est actuellement en cours, afin d'en élargir la bande passante et d'affiner la mesure de la dépendance en polarisation du signal THz, afin d'en extraire des informations quantitatives sur la dissymétrie entre les bandes.

Enfin, grâce au modèle microscopique prédictif, on a déterminé les paramètres d'excitation optimaux pour l'émission THz. Dans les mesures effectuées jusqu'à présent, l'échantillon est très faiblement dopé et l'excitation est non-résonante, par conséquent la puissance émise reste faible. Cependant, la simulation montre que l'exaltation résonante du transfert d'impulsion photonique permet d'atteindre des puissances jusqu'à 5 ordres de grandeur supérieures pour du graphène dopé. L'utilisation d'échantillons à fort dopage, ou à niveau de Fermi ajustable permettrait donc d'atteindre une puissance THz bien plus grande, pouvant rivaliser avec les matériaux non-linéaires usuels pour la génération de la différence de fréquences.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, on a modélisé plusieurs effets non-linéaires intervenant dans des systèmes bidimensionnels grâce à des méthodes analytiques complétées par un travail numérique. Notre étude a permis d'interpréter plusieurs expériences et a contribué à l'élaboration de dispositifs nouveaux pour la génération THz. Ce travail se décompose suivant deux axes principaux.

Dans un premier temps, on a étudié les propriétés optiques des niveaux de Wannier-Stark d'un super-réseau de puits quantiques sous champ électrique et modélisé leur absorption par une méthode numérique. Ce modèle nous a permis de mener une étude quantitative précise et complète des effets de transport non-linéaire des porteurs photocréés dans un super-réseau enterré entre deux barrières larges. Le modèle, en très bon accord avec les mesures, a permis de déterminer l'origine des effets spectaculaires observés sous forte irradiation monochromatique : le décalage et la déformation des raies excitoniques, l'apparition d'une bistabilité et l'inversion de la pente des niveaux de Wannier-Stark.

Dans le cadre de l'étude des propriétés optiques des nivaux de Wannier-Stark, on a également modélisé les états polaritoniques d'un super-réseau placé dans une microcavité planaire, en présence ou non d'un champ magnétique. On a montré que les variations marquées de la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark avec le champ électrique appliqué permettent de réaliser une grande variété de configurations de couplage lumière-matière. Il est donc possible de contrôler le couplage du système en interaction en modulant la tension appliquée, ce qui offre une bien plus grande accordabilité que pour les hétérostructures usuelles. En effet, dans ces dernières le couplage est déterminé par les paramètres de croissance et il est peu modifié par l'application d'un champ électrique statique.

On a également esquissé l'étude des probabilité de transition radiative dans le domaine THz entre les états polaritoniques du super-réseau. On a ainsi montré que l'impossibilité d'obtenir du gain pour l'émission THz entre niveaux de Wannier-Stark peut être contournée en régime de couplage fort, et que le champ électrique externe permet une modulation de l'amplitude et de la fréquence du gain obtenu. A l'aide des outils développés dans les deux premiers chapitres de ce manuscrit, ce travail pourra être poursuivi par une étude plus étendue des transitions THz dans les super-réseaux en régime de couplage fort afin de quantifier le gain attendu pour une structure réelle, et de déterminer les paramètres optimaux dans la perspective de l'observation expérimentale de l'effet. Il sera notamment important d'évaluer le gain qui peut être obtenu à champ magnétique nul, car la nécessité d'appliquer un fort champ magnétique complique considérablement la réalisation du dispositif. Un autre effet intéressant pour la génération THz qui pourrait être modélisé à l'aide du formalisme développé dans cette thèse est le phénomène d'oscillations de Bloch : plusieurs études expérimentales et théoriques [25, 26] ont démontré l'émission d'un rayonnement THz transitoire dans les super-réseaux biaisés soumis à une excitation optique impulsionnelle. Des calculs préliminaires non exposés dans cette thèse montrent que pour un super-réseau en cavité, le rayonnement transitoire est fortement influencé par le champ électrique, ainsi que par l'énergie du mode de cavité confiné. Une étude plus détaillée de ce phénomène pourra déterminer si ce paramètre supplémentaire de contrôle de l'émission

THz permet d'exalter les oscillations de Bloch.

Le second axe de cette thèse est l'étude d'effets non-linéaires nouveaux pour la génération THz. Dans le chapitre 2, on a évalué de façon quantitative l'amplification cohérente de l'émission THz entre les niveaux polaritoniques d'un puits quantique asymétrique en régime de couplage fort lumière-matière. L'étude des processus de diffusion non-radiative a montré que ceux-ci sont très efficaces à dépeupler l'état initial de la transition THz. Afin de réduire les pertes par diffusion, on a proposé d'utiliser une microcavité multiple et mis en évidence une nouvelle règle de sélection pour l'émission THz, qui empêche la diminution des pertes lorsque les puits quantiques sont répartis en nombre égal entre les différentes cavités. A l'inverse, pour deux cavités couplées dont une seule contient des puits quantiques, on a montré que les pertes par diffusion peuvent être réduites de façon très significative. Ces calculs ont été menés dans le cadre d'une collaboration avec des équipes expérimentales du *Laboratoire Pierre Aigrain*, du *Laboratoire Kastler-Brossel* et du *Laboratoire de Photonique et Nanostructures*. Des échantillons de puits quantiques asymétriques en double cavité utilisant les paramètres optimaux déterminés par la modélisation sont actuellement en cours de fabrication dans le but d'observer pour la première fois l'amplification bosonique de l'émission THz.

Le second effet étudié pour la génération THz est le transfert d'impulsion photonique dans le graphène. Les mesures réalisées dans l'équipe de *Spectroscopie Terahertz* du LPA mettent en évidence l'émission THz par un effet non-linéaire du second ordre dans du graphène multicouche soumis à une excitation impulsionnelle intense à incidence oblique. On a montré par une analyse détaillée des dépendance du signal par rapport à l'angle d'incidence et à l'angle de polarisation que l'origine de l'effet est le transfert de l'impulsion des photons incidents au gaz bidimensionnel d'électrons. On a ensuite développé un modèle microscopique quantitatif de l'effet qui montre un bon accord avec les mesures, et qui a permis d'extraire des informations sur des paramètres structurels du graphène difficilement accessibles par mesure directe. En effet, on a montré que le traitement usuel par l'approximation des liaisons fortes aux premiers voisins est insuffisant pour la modélisation du transfert d'impulsion, qui nécessite de recourir à un formalisme plus précis. Dans ce travail, on a utilisé l'approximation des liaisons fortes aux seconds voisins et introduit des temps de diffusions différents pour les électrons et pour les trous. Le modèle ainsi obtenu est prédictif et permet de déterminer les paramètres optimaux pour la génération THz, avec une amélioration potentielle très significative. Par la suite, le modèle microscopique pourra être étendu pour inclure de nouveaux effets, notamment le faible couplage entre les couches de graphène, car les mesures suggèrent qu'il affecte l'émission THz dans certaines configurations de polarisation. D'autre part il serait intéressant de modéliser l'effet du champ magnétique, car des résultats expérimentaux préliminaires indiquent que celui-ci provoque une augmentation de l'émission THz.

A

Super-réseaux de puits quantiques : méthodes de calcul

A.1 Validité des approximations

Afin de réduire le temps de calcul des états excitoniques d'un super-réseau biaisé par la méthode de diagonalisation numérique sur une base tronquée présentée dans le chapitre 1, plusieurs approximations sont utilisées. Dans cette section, on examinera leur validité dans le cadre du calcul de l'absorption du super-réseau étudié expérimentalement par Juliette Mangeney et Fanqi Meng (cf. section 1.3).

Les paramètres utilisés dans ces calculs sont :

$$\begin{aligned}
m_c &= \begin{cases} 0,067\ m_0 \text{ dans le matériau puits} \\ (0,067+0,08x)\ m_0 \text{ dans le matériau barrière} \end{cases} \\
m_v &= \begin{cases} 0,33\ m_0 \text{ dans le matériau puits} \\ (0,33+0,18x)\ m_0 \text{ dans le matériau barrière} \end{cases} \\
m_\perp^c &= 0,067\ m_0 \\
m_\perp^v &= 0,11\ m_0 \\
V_0^c &= -x \times 0,85 \text{ eV} \\
V_0^v &= x \times 0,65 \text{ eV}
\end{aligned}$$

invariance par translation

On rappelle l'expression du hamiltonien à deux particules et des états de base :

$$H(\mathbf{R},\mathbf{r},z_e,z_h) = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{\mathbf{R}} + H_z(z_e,z_h) + H_\perp(r,z_e,z_h), \tag{A.1}$$

$$H_z(z_e,z_h) = -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z_e}\frac{1}{\mu_c(z_e)}\frac{\partial}{\partial z_e} + \frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z_t}\frac{1}{\mu_v(z_t)}\frac{\partial}{\partial z_t} + V_{SR}(z_e) + V_{SR}(z_t) + eF(z_e - z_t), \text{ et} \tag{A.2}$$

$$H_\perp(\mathbf{r},z_e,z_t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_\perp}\nabla^2_{\mathbf{r}} + V_{coul}, \tag{A.3}$$

$$V_{coul} = -\frac{e^2}{\epsilon\sqrt{\mathbf{r}^2 + (z_e - z_t)^2}} \tag{A.4}$$

$$|p_e,p_t,k\rangle = \frac{1}{\sqrt{S}}\ \phi^{W,c}_{p_e}(z_e)\phi^{W,v}_{p_t}(z_t)\ g_k(r). \tag{A.5}$$

On notera que l'expression du couplage de Coulomb dans la formule (A.4), qui fait intervenir la constante diélectrique ϵ du matériau n'est valable que lorsque la séparation

moyenne $\langle r \rangle$ entre l'électron et le trou est grande devant la distance inter-atomique. C'est le cas notamment pour les puits quantiques à base de GaAs.

H est invariant par la translation simultanée : $z_e \to z_e + pd$ et $z_t \to z_t + pd$, on choisit donc les nouveaux états de base :

$$|K_z, p, k\rangle = \frac{g_k(r)}{\sqrt{S}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p_e} e^{iK_z p_e d} \ \phi^{W,c}_{p_e}(z_e)\phi^{W,v}_{p_e+p}(z_t) \ .$$

Deux états de vecteurs d'onde K_z différents ne sont pas couplés par le hamiltonien. De plus, la longueur d'onde optique est telle que $\lambda \gg d$, et seuls les états $K_z \simeq 0$ sont optiquement actifs. On restreindra donc la diagonalisation aux états $|K_z = 0, p, k\rangle$.

La condition aux limites circulaire $g_k(R_0) = 0$ impose certaines valeurs discrètes pour k : $k_1, k_2, ...$ Seuls les $N_\perp$ premiers états $k_1, ..., k_{N_\perp}$ seront inclus à la diagonalisation. On vérifiera numériquement que la valeur choisie pour $N_\perp$ est suffisamment grande pour que l'absorption calculée n'en dépende pas. On note $|p, k_i\rangle$ les états de base finalement obtenus.

Approximation diagonale de l'attraction coulombienne

Afin de réduire le temps de calcul, on effectue la diagonalisation en deux étapes [37]. Tout d'abord, pour chacune des valeurs de p, on diagonalise $H_\perp$ seul sur la base $|p, k_i\rangle$. On réalise donc N diagonalisations sur des matrices de taille $N_\perp$. Les états résultants sont notés $|p, n\rangle$, ce sont les états états excitoniques de symétrie S pour un électron et un trou localisés dans des puits séparés par la distance pd. Cette première série de diagonalisations permet de prendre en compte l'essentiel de l'effet du couplage V_{coul}. On effectue ensuite une deuxième troncature en ne gardant que les états $n < n_\perp$ [1].

La deuxième étape consiste à diagonaliser H sur cette base réduite en faisant l'approximation $\langle p, n|V_{coul}|p', n'\rangle = 0$ si $p \neq p'$. Pour justifier cette approximation, on calcule $\langle p, k|V_{coul}|p' \neq p, k'\rangle$ pour différentes valeurs de p et p', et on vérifie que les termes négligés sont toujours bien inférieurs aux termes pris en compte : $\langle p, k|V_{coul}|p, k'\rangle$ (le ratio calculé pour le super-réseau de la section 1.3 à k et k' fixés est inférieur à 5% pour tous les éléments de matrices significatifs).

Cette procédure en deux étapes permet de réduire considérablement le temps de calcul, tout en tenant compte des principaux effets du couplage de Coulomb V_{coul}. On obtient ainsi une description correcte des états excitoniques liés et non-liés.

Troncature de la base

L'autre approximation importante du choix de la base tronquée est d'exclure les états des minibandes excitées $\phi^{W,n>1}$ de la diagonalisation. Notons $|p_e, n_e, p_t, n_t, k\rangle$ l'état

$$|p_e, n_e, p_t, n_t, k\rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} \ \phi^{W,n_e}_{p_e}(z_e)\phi^{W,n_t}_{p_t}(z_t) \ g_k(r).$$

Dans notre calcul, seuls les états $n_e = n_t = 1$ sont pris en compte. Etendre la base à $n_e = 2$ et $n_t = 2$ permettrait une description plus précise des états à deux particules, mais multiplierait par 4 le nombre d'états de base, ce qui alourdirait considérablement le calcul.

1. A nouveau, on choisira la constante $n_\perp < N_\perp$ suffisamment grande pour que l'absorption n'en dépende pas, pour les calculs de la section 1.3, on utilise $N_\perp = 300$ et $n_\perp = 80$ pour $R_0 = 500$ nm.

Or, la comparaison avec les mesures de photocourant présentées dans la section 1.3, montre que cette extension n'est pas indispensable pour la modélisation précise du super-réseau étudié. En effet celui-ci est constitué de puits quantiques étroits, et l'écart d'énergie entre le centre de la première et celui de la deuxième minibande est important : environ 200 meV pour les électrons et environ 50 meV pour les trous lourds. Les transitions optiques entre les minibandes $n_t = 2$ et $n_e = 2$ se situent donc à des énergies bien au-delà de la gamme de fréquence d'excitation explorée dans la section 1.3, et les transitions de $n_t = 2$ vers $n_e = 1$, d'énergie plus basse, sont peu actives optiquement pour des raisons de symétrie. Ainsi l'absorption directe vers les minibandes excitées est négligeable pour la description de ces mesures, cependant, le couplage aux minibandes excitées pourrait apporter des modifications significatives aux états de la première minibande et ainsi transformer le spectre d'absorption à basse énergie. Dans la suite de ce paragraphe, on étudiera plus en détails ce couplage afin d'expliquer pourquoi l'approximation à une minibande est justifiée pour le super-réseau de la section 1.3.

Dans le hamiltonien H, seuls deux termes couplent les états $|p_e, n_e, p_t, n_t, k\rangle$ correspondant à des minibandes différentes, il s'agit de V_{coul} et du potentiel électrique statique eFz.

En calculant les éléments de matrice inter-minibande de V_{coul}, on constate que les termes du type

$$\langle p_e, n_e = 1, p_t, n_t = 1, k|V_{coul}|p_e \pm 1, n'_e = 2, p_t, n_t = 1, k'\rangle$$

sont largement dominants, avec un module plusieurs fois supérieur aux termes

$$\langle p_e, n_e = 1, p_t, n_t = 1, k|V_{coul}|p_e \pm 1, n_e = 1, p_t, n'_t = 2, k'\rangle,$$

en raison du rapport entre les masses effectives de conduction et de valence.

Mais la séparation entre le deux premières minibandes d'électrons est très grande, bien plus que l'énergie de liaison des excitons et celle-ci est donc peu modifiée par le couplage de Coulomb inter-minibande.

Le couplage inter-minibande par le terme eFz résulte principalement en deux effets : l'effet Zener et l'effet Stark.

Dans les matériaux diélectriques massifs, l'effet Zener provoque une décharge de courant lorsqu'un fort champ électrique est appliqué [107]. Cet effet résulte du couplage tunnel induit par le champ entre la bande de valence et une bande d'énergie plus élevée. Par analogie, on appelle effet Zener pour un super-réseau la délocalisation des états de Wannier-Stark de la première minibande, qui apparait à fort champ statique du fait du couplage aux minibandes excitées [34, 35]. Les tensions appliquées dans la plupart des mesures de la section 1.3 sont trop faibles pour que l'effet Zener soit significatif, mais il pourrait être responsable du léger élargissement des résonances excitoniques observés dans les expériences de spectroscopie par transformée de Fourier sous fort champ électrique ($V_0 > 7$ V).

Par ailleurs, lorsqu'une tension est appliquée, les fonctions de Wannier du super-réseau ne sont pas parfaitement adaptées à la descriptions des états électroniques car le champ électrique couple les états des différentes minibandes et déforme les fonctions d'onde des états propres. Ainsi, dans un puits quantique soumis à un champ statique, le couplage entre les niveaux provoque un décalage vers le rouge des états d'électrons et de trous, appelé décalage Stark ou effet Stark intra-puits. A nouveau, on obtiendrait une bonne description

de cet effet en ajoutant les états de bases $n_e = 2$ et $n_t = 2$ à la procédure de diagonalisation. Cependant, le décalage Stark ne devient marqué que pour lorsque le champ électrique est fort. Or dans ce cas, les états de Wannier-Stark sont très similaires aux états localisés d'un puits du super-réseau pris isolément. La comparaison avec les résultats expérimentaux de la section 1.3 montre qu'on obtient une bonne modélisation de l'effet Stark intra-puits par un décalage rigide du spectre d'absorption $\Delta_S(F)$ calculé au second ordre en perturbation pour un puits du super-réseau pris isolément [108] :

$$\Delta_S = -e^2 F^2 \frac{|\langle \phi^{loc,2} | z | \phi^{loc,1} \rangle|^2}{E_2 - E_1}.$$

C'est cette approche qui est utilisée dans le chapitre 1, afin de réduire le temps de calcul des spectres de photocourant. Dans la limite des très fortes tensions appliquées, l'effet Stark intra-puits réduit également la force d'oscillateur des excitons du fait de la séparation spatiale de l'électron et du trou à des bords opposés du puit. Cette effet est faible dans le cas des puits minces et ne sera pas pris en compte.

Trous légers

Le spectre d'absorption utilisé dans la comparaison avec les résultats expérimentaux de la section 1.3 tient compte également de la contribution des transitions entre la bande des trous légers et la bande de conduction. Pour les inclure, on effectue le même calcul de diagonalisation, en utilisant cette fois les masses effectives caractéristiques des trous légers. Puis on ajoute l'absorption ainsi calculée (multipliée par un facteur $\frac{1}{3}$ qui correspond au ratio entre les éléments de matrice interbande $|\epsilon.\mathbf{p}_{cv}|^2$ pour les trous lourds et les trous légers) à l'absorption des trous lourds. Cette approximation qui néglige totalement le mélange entre les états de trous lourds et légers est valable dans la limite des puits profonds et étroits, lorsque l'énergie de confinement dans la direction de croissance domine l'énergie cinétique dans le plan des couches. Le bon accord obtenu avec la position et la forme des pics expérimentaux de photocourant de trous légers montre que cette approximation est justifiée pour le super-réseau de la section 1.3. La masse des trous légers est prise égale à :

$$\begin{aligned} m_{v'} &= \begin{cases} 0,12\ m_0 \text{ dans le matériau puits,} \\ (0,12 + 0,05x)\ m_0 \text{ dans le matériau barrière,} \end{cases} \\ m_{\perp}^{v'} &= 0,2\ m_0. \end{aligned}$$

L'élargissement des niveaux excitonique de trous légers est modélisé par une gaussienne de largeur à mi-hauteur 5 meV (2,8 meV pour les trous lourds).

Absorption saturée et photocourant

Lorsqu'on compare le spectre d'absorption $\alpha(V_{SR}, \omega)$ calculé grâce à la méthode de diagonalisation numérique aux mesures de spectrométrie par interféromètre à transformée de Fourier pour les valeurs appropriées de V_{SR} et V_0 (cf. figure A.1.a), on peut vérifier que la position des résonances excitoniques d'absorption et de photocourant coïncident. En outre, ces pics sont plus marqués dans les spectres simulés que dans les spectres mesurés. Cet écart d'intensité est dû à l'effet de saturation décrit en section 1.2 : le super-réseau

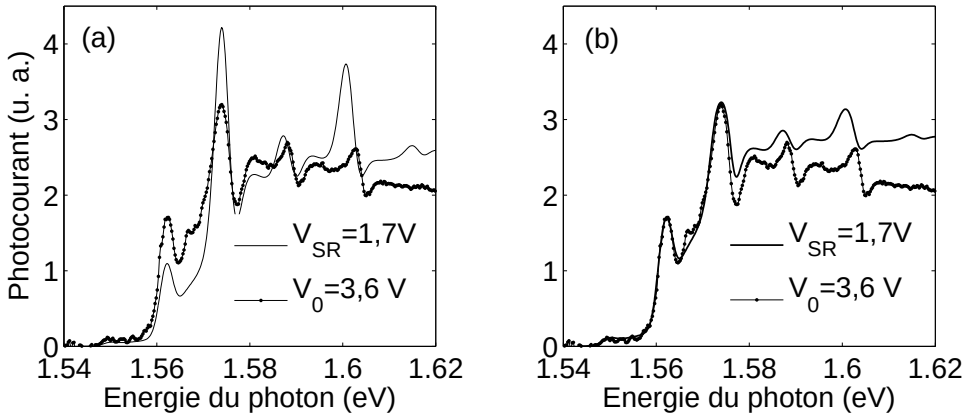


FIGURE A.1 – Comparaison entre les spectres de photocourant calculés (ligne lisse) et mesurés (ligne pointée) pour $V_0 = 3,6$ V et $V_{SR} = 1,7$ V. En (a), la probabilité P_{abs} calculée par diagonalisation numérique est tracée sans modification. En (b), l'épaisseur L du super-réseau est prise en compte avec la saturation qui en découle.

étudié contient un grand nombre de puits et la part du rayonnement incident absorbée est importante. Pour modéliser le photocourant, on applique donc la formule :

$$I_{ph} \propto 1 - e^{-\alpha(F,\omega)L}. \tag{A.6}$$

La figure A.1.b illustre le bon accord obtenu avec cette expression, entre les spectres expérimentaux et théoriques. Pour cette comparaison, on a utilisé une constante de normalisation pour l'absorption α calculée par diagonalisation numérique, telle que dans le continuum, l'absorption soit $\alpha_c = 1,5 \times 10^4$ cm^{-1} environ. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue par le calcul direct [30], mais reste consistante avec les valeurs expérimentales typiques pour ce type de super-réseau [38, 109].

On observe seulement une légère divergence pour les hautes fréquences d'excitation : le photocourant décroit lentement lorsque la fréquence augmente, alors que le spectre calculé reste constant, comme attendu pour l'absorption d'un système bidimensionnel. Cette différence est sans doute dûe à une dérive spécifique du système de détection utilisé.

A.2 Effet du champ magnétique

Afin de décrire l'effet conjoint du champ magnétique $B\mathbf{e}_z$ et du couplage de Coulomb, on utilisera la jauge symétrique [110, 111], dans laquelle le potentiel vecteur s'écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}.$$

Le hamiltonien à deux particules se décompose alors sous la forme :

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t, z_e, z_h) &= \frac{1}{2m_c}\left[\hat{\mathbf{p}}_e + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_e)\right]^2 - \frac{1}{2m_v}\left[\hat{\mathbf{p}}_t - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_t)\right]^2 + H_z(z_e, z_h) + V_{coul}, & \text{(A.7)} \\ &= H_\perp^{magn} + H_z + V_{coul} & \text{(A.8)} \end{aligned}$$

où $\hat{\mathbf{p}}_e = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_e}$, $\hat{\mathbf{p}}_t = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_t}$ sont les opérateurs impulsion associés au mouvement de l'électron et du trou, et m_c et m_v désignent (dans cette section) les masses effectives dans

le plan des couches pour la bande de conduction et la bande de valence ($m_v < 0$). On définit la fonction

$$g(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t) = e^{\frac{ie}{2\hbar}(\mathbf{B}\times\mathbf{r}_e).\mathbf{r}_t} = e^{-\frac{ie}{2\hbar}(\mathbf{B}\times\mathbf{r}_t).\mathbf{r}_e}$$

Soit $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t, z_e, z_t)$ une fonction d'onde à deux particules (par la suite, on ne mentionnera plus la dépendance en z pour alléger l'écriture), on applique l'opérateur $\hat{\mathbf{p}}_e$ à $g\Psi$:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{p}}_e\,(g\Psi) &= g(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\ \hat{\mathbf{p}}_e\ \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t) - i\hbar\left[-\frac{ie}{2\hbar}\,(\mathbf{B}\times\mathbf{r}_t)\right] e^{-\frac{ie}{2\hbar}(\mathbf{B}\times\mathbf{r}_t).\mathbf{r}_e}\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t) \\
&= g(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\left(\left[\hat{\mathbf{p}}_e - \frac{e}{2}\mathbf{B}\times\mathbf{r}_t)\right]\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\right).
\end{aligned}$$

Par conséquent,

$$[\hat{\mathbf{p}}_e + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_e)]\,(g\Psi) = g(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\left(\left[\hat{\mathbf{p}}_e + \frac{e}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\right),$$

où $\mathbf{r}$ est la position relative de l'électron par rapport au trou. De même, on peut montrer que,

$$[\hat{\mathbf{p}}_t - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_t)]\,(g\Psi) = g(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\left(\left[\hat{\mathbf{p}}_t + \frac{e}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_t)\right).$$

Finalement,

$$\begin{aligned}
H_\perp^{magn}\,(g\Psi) &= g\left\{\frac{1}{2m_c}\left[\hat{\mathbf{p}}_e + \frac{e}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right]^2\Psi - \frac{1}{2m_v}\left[\hat{\mathbf{p}}_t + \frac{e}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right]^2\Psi\right\} \\
&= g\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_c} - \frac{\hat{\mathbf{p}}_t^2}{2m_v} + \frac{e}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_e}{m_c} - \frac{\hat{\mathbf{p}}_t}{m_v}\right] + \frac{e^2}{8\mu}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})^2\right\}\Psi \\
&= g\left\{\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{e}{M}(\mathbf{B}\times\mathbf{r}).\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r}).\hat{\mathbf{p}}\left[\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v}\right] + \frac{e^2B^2r^2}{8\mu}\right\}\Psi,
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé les relations :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{p}}_e = \hat{\mathbf{p}} + \frac{m_c}{M}\hat{\mathbf{P}} \\ \hat{\mathbf{p}}_t = -\hat{\mathbf{p}} - \frac{m_v}{M}\hat{\mathbf{P}} \end{cases}$$

Finalement, le hamiltonien peut être réécrit sous la forme de l'équation (1.18) du chapitre 1 :

$$\begin{aligned}
H_\perp^{magn}\,(g\Psi) &= g\left\{\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{e}{M}(\mathbf{B}\times\mathbf{r}).\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{2}\left[\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v}\right]\hat{\mathbf{L}}.\mathbf{B} + \frac{e^2B^2r^2}{8\mu}\right\}\Psi \\
&= gH'_\perp\Psi.
\end{aligned}$$

Donc $g\Psi$ est une fonction propre du véritable hamiltonien $H_\perp^{magn}$ si et seulement si Ψ est une fonction propre du hamiltonien transformé $H'_\perp$ avec la même énergie. Comme de plus, la fonction g représente seulement un terme de phase, les éléments de matrice $\langle g\Psi_1|\hat{O}|g\Psi_2\rangle$ et $\langle\Psi_1|\hat{O}|\Psi_2\rangle$ sont identiques pour tous les opérateurs $\hat{O}$ du problème. On peut donc diagonaliser numériquement le hamiltonien $H_z + H'_\perp + V_{coul}$, sans tenir compte de la transformation g.

On a justifié dans le chapitre 1, que seuls comptent pour le calcul de l'absorption, les états de vecteur d'onde $\mathbf{K} = 0$ et de symétrie S. On peut donc négliger les deux termes de $H'_\perp$ linéaires en B. Le potentiel restant,

$$V_{magn} = \frac{e^2 B^2 r^2}{8\mu},$$

ne couple que les états de base d'indices de Wannier-Stark p_e et p_t identiques. On peut donc, sans perte de généralité, introduire le potentiel V_{magn} dans la première étape de diagonalisation numérique.

A.3 Super-réseau de taille finie et modification des dispersions

Dans le chapitre 2, on expose deux méthodes de calcul des états polaritoniques dans un super-réseau en couplage fort avec une microcavité semi-conductrice : le calcul bande à bande et la diagonalisation numérique sur une base tronquée. Ces deux méthodes se fondent sur l'approximation du super-réseau quasi-infini, qui est justifiée dans le cas de l'interprétation des mesures présentées dans le chapitre 1, mais peut s'avérer insuffisante pour des super-réseaux formés d'un petit nombre de puits. Or la taille d'un super-réseau placé dans une microcavité planaire est limitée par l'épaisseur interne de la cavité, qui vaut environ $\frac{\lambda}{2}$ pour la configuration de confinement maximale. Pour les super-réseaux GaAs/AlGaAs, la longueur d'onde optique λ se situe entre 200 nm et 250 nm.

La taille du super-réseau influe sur le spectre polaritonique de plusieurs façons. D'une part, le couplage à la lumière des niveaux de Wannier-Stark est proportionnel à $\sqrt{N}$, la restriction sur le nombre de puits limite donc le couplage maximal atteignable. D'autre part, les niveaux d'énergie d'un super-réseau de petite taille diffèrent de ceux d'un super-réseau infini. Afin d'étudier ces modifications, on a utilisé l'approximation des liaisons fortes, avec le même degré de précision que dans la dérivation des équations caractéristiques des niveaux de Wannier-Stark, mais dans le cas d'un nombre fini de puits. Pour cela, on diagonalise numériquement le hamiltonien polaritonique :

$$H = H_{el} + H_{ph} + V_{dip}. \tag{A.9}$$

La base utilisée es formée par les états de cavité, et par les états de paire électron-trou suivants :

$$|p_e, p_t, n\rangle = \frac{1}{N_c} \sum_k |p_e, k, n\rangle \otimes |p_t, k, n\rangle,$$

dans lesquels l'électron est localisé dans le puits d'indice p_e, le trou dans celui d'indice p_t, et le mouvement relatif dans le plan des couches est décrit par la combinaison brillante des états du niveau de Landau d'indice n. Cette expression est très proche de celle utilisée dans le chapitre 2 pour les super-réseaux quasi-infinis, à la différence que les indices p_e et p_t désignent ici des états de puits isolé, décrits par les fonctions $\phi^{loc}(z)$ et non des états de Wannier-Stark décrits par les fonctions $\phi^{WS}(z)$.

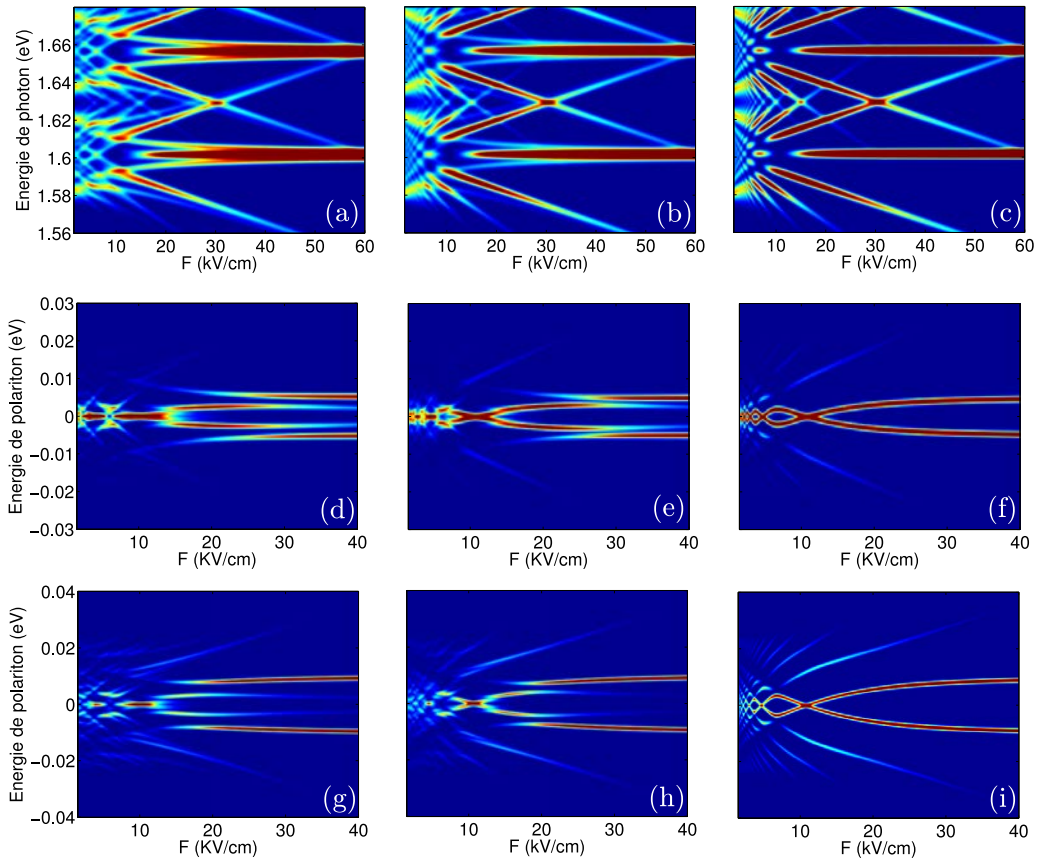


FIGURE A.2 – Spectre d'absorption normalisé en fonction du champ électrique F et sous champ magnétique fort $B = 20$ T, obtenus pour un super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}$As de 6 puits (a), 12 puits (b) ou quasi-infini (c), avec une largeur de puits $L_A = 8$ nm et de barrière $L_B = 1$ nm. Spectres polaritoniques à $\mathbf{K} = 0$ en fonction du champ électrique F et sous fort champ magnétique $B = 20$ T, pour le même super-réseau GaAs/$Al_{0,3}Ga_{0,7}$As de 6 puits (d,g), 12 puits (e,h) ou quasi-infini (f,i). Le couplage lumière-matière total $g = \sqrt{NN_c}g_0$ est égal à 10 meV (d,e,f) ou 5 meV (g,h,i). L'échelle de couleur représente le poids photon $|a_{ph}|^2$ des états calculé à désaccord nul.

Comme dans le cas du super-réseau infini, on fait les approximations suivantes (approximation des liaisons fortes aux premiers voisins) :

$$\langle p_e, p_t, n | p'_e, p'_t, n \rangle = \delta_{p_e}^{p'_e} \; \delta_{p_t}^{p'_t}$$
$$\langle p_e, p_t, n | H_{el} | p'_e, p'_t, n \rangle = [E_0 + n\hbar\Omega_c + eFd(p_e - p_t)] \; \delta_{p_e}^{p'_e} \; \delta_{p_t}^{p'_t} + \Delta_c \; \delta_{p_e}^{p'_e \pm 1} \; \delta_{p_t}^{p'_t} - \Delta_v \; \delta_{p_e}^{p'_e} \; \delta_{p_t}^{p'_t \pm 1}$$
$$\Big[\langle 0_{el}| \otimes \langle 1_c|\Big] V_{dip} \Big[|p_e, p_t, n\rangle \otimes |0_c\rangle\Big] = g_0 \; \sqrt{N_c} \; \delta_{p_e}^{p_t}.$$

Les résultats de cette diagonalisation sont présentés en figure A.2 pour le super-réseau étudié dans le chapitre 2. Sur les spectres d'absorption à fort champ magnétique (figures A.2.a, A.2.b et A.2.c), on constate que la force d'oscillateur des niveaux de Wannier-Stark d'indices élevés diminue avec N, car le nombre de transitions transverses accessibles se réduit lorsque la taille du super-réseau diminue. Par ailleurs, des raies d'absorption supplémentaires, ne correspondant à aucun niveau de Wannier-Stark sont présentes pour les super-réseaux de taille finie et leur intensité augmente lorsque N diminue.

Ces modifications ont un effet marqué sur les spectres polaritoniques du super-réseau, qui se fractionnent lorsque le nombre de puits se réduit. Cependant, ces variations ne compromettent pas le contrôle électrique du couplage lumière-matière dans les super-réseaux de petite taille, car le transfert de force d'oscillateur entre niveaux de Wannier-Stark en fonction de F a toujours lieu quel que soit N : à champ électrique fort, le mode de cavité se couple principalement au niveau central, à $F = 10$ kV/cm environ, ce couplage est supprimé et transféré vers les états d'indices non-nuls (les niveaux ± 1, principalement), le couplage réapparait au voisinage de $F = 7$ kV/cm et disparait à nouveau à $F = 5$ kV/cm. Pour un super-réseau de taille réduite comme pour un dispositif quasi-infini, le champ électrique permet donc un contrôle externe du couplage fort lumière-matière.

Pour augmenter le nombre de périodes du super-réseau pour une largeur de cavité fixée, on peut utiliser des puits plus étroits que dans l'exemple ci-dessus, avec des barrières hautes et fines (d'AlAs par exemple), pour assurer un confinement important des fonctions d'onde tout en minimisant l'épaisseur totale. On pourrait également choisir un autre assemblage de semi-conducteurs, avec une bande interdite moins large, afin d'augmenter la longueur d'onde du mode photonique, et donc, le volume disponible dans la cavité.

B Modèle des liaisons fortes pour le graphène : approximation aux deuxièmes voisins

Dans la section 3.1, le modèle des liaisons fortes est exposé dans l'approximation aux premiers voisins (PV). Cependant, on montre en section 3.4 que celle-ci est insuffisante pour décrire l'effet de transfert d'impulsion dans le graphène. Cette annexe présente l'approximation des liaisons fortes aux seconds voisins (SV), dans laquelle les éléments de matrice de H entre orbitales d'atomes PV et SV sont pris en compte :

$$\begin{aligned}
\langle\phi(\mathbf{r})|H|\phi(\mathbf{r})\rangle &= E_0 \\
\langle\phi(\mathbf{r})|H|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle &= -t \simeq -3 \text{ eV} \\
\langle\phi(\mathbf{r})|H|\phi(\mathbf{r}\pm\boldsymbol{a}_i)\rangle &= -t' \simeq -0,15 \text{ eV}.
\end{aligned}$$

Le couplage entre atomes plus éloignés que les seconds voisins sont négligés. Par ailleurs, pour une description consistante incluant les SV, il est nécessaire de tenir compte aussi du recouvrement $s = \langle\phi(\mathbf{r})|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle \simeq 0,1$ [67]. Dans ces notations, l'approximation de la section 3.1 revient à poser $s = t' = 0$.

B.1 Etats stationnaires

Comme dans l'approximation aux premiers voisins, le système étant invariant par translation, on peut rechercher les états propres de l'équation de Schrödinger $H|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$, sous la forme :

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = c^A_{\mathbf{k}}|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle + c^B_{\mathbf{k}}|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle, \tag{B.1}$$

où

$$\begin{aligned}
|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}=n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})\rangle \\
|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}=n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle,
\end{aligned}$$

Soit, en projetant sur $|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$ et $|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$

$$c^A_{\mathbf{k}}\ \langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle + c^B_{\mathbf{k}}\ \langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = c^A_{\mathbf{k}}\ \epsilon_{\mathbf{k}} + \langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\ \epsilon_{\mathbf{k}}\ c^B_{\mathbf{k}} \tag{B.2}$$

$$c^A_{\mathbf{k}}\ \langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle + c^B_{\mathbf{k}}\ \langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = c^B_{\mathbf{k}}\ \epsilon_{\mathbf{k}} + \langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\ \epsilon_{\mathbf{k}}\ c^A_{\mathbf{k}}. \tag{B.3}$$

Le calcul des éléments de matrice entre les deux sous-réseaux A et B n'est pas modifié par l'inclusion du SV, comme dans le chapitre 3, on obtient donc :

$$\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = -t\gamma_{\mathbf{k}},\ \text{avec}\ \gamma_{\mathbf{k}} = \left(1 + e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\right).$$

Un calcul similaire permet de calculer le recouvrement des fonctions de Bloch des deux sous-réseaux :

$$\begin{aligned}
\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}')|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}+\mathbf{R}'')|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r}+\mathbf{R}'')|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\
&= s\left(1+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\right) \\
&= s\gamma_{\mathbf{k}}
\end{aligned}$$

Enfin, le couplage entre fonctions de Bloch d'un même sous-réseau s'écrit :

$$\begin{aligned}
\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle &= \langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|H|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}')|H|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}+\mathbf{R}'')|H|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r}+\mathbf{R}'')|H|\phi(\mathbf{r})\rangle \\
&= E_0 - t'\left(e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_3}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_3}\right) \\
&= E_0 - t'\left(|\gamma_{\mathbf{k}}|^2-3\right).
\end{aligned}$$

En effet,

$$\begin{aligned}
|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 &= \left(1+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\right).\left(1+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\right) \\
&= 3+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}+e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_3}+e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_3}.
\end{aligned}$$

Comme l'origine des énergie est arbitraire, on choisit de poser $E_0+3t'=0$ ce qui permet de réécrire les équations (B.2) et (B.3) sous la forme :

$$-t'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\ c^A_{\mathbf{k}} - t\gamma_{\mathbf{k}}\ c^B_{\mathbf{k}} = c^A_{\mathbf{k}}\ \epsilon_{\mathbf{k}} + s\gamma_{\mathbf{k}}\ \epsilon_{\mathbf{k}}\ c^B_{\mathbf{k}} \tag{B.4}$$

$$-t\gamma^*_{\mathbf{k}}\ c^A_{\mathbf{k}} - t'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\ c^B_{\mathbf{k}} = c^B_{\mathbf{k}}\ \epsilon_{\mathbf{k}} + s\gamma^*_{\mathbf{k}}\ \epsilon_{\mathbf{k}}\ c^A_{\mathbf{k}}. \tag{B.5}$$

Ce système n'admet des solutions non nulles $c^B_{\mathbf{k}}$, $c^A_{\mathbf{k}}$ que si son discriminant est nul :

$$\begin{aligned}
&\left(\epsilon_{\mathbf{k}}+t'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\right)^2 - |\gamma_{\mathbf{k}}|^2\left(s\epsilon_{\mathbf{k}}+t\right)^2 = 0,\ \text{soit} \\
&\epsilon^2_{\mathbf{k}}\left(1-s^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\right) + 2\epsilon_{\mathbf{k}}|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\left(t'-st\right) + t'^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^4 - t^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 = 0
\end{aligned}$$

Le déterminant de ce polynôme en $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est

$$\begin{aligned}
\Delta &= |\gamma_{\mathbf{k}}|^4\left(t'-st\right)^2 - \left(1-s^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\right).\left(t'^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^4 - t^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\right) \\
&= |\gamma_{\mathbf{k}}|^2\left(t+st'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\right)^2.
\end{aligned}$$

Donc pour chaque valeur de $\mathbf{k}$, il existe deux états propres indexés par $\lambda = \pm 1$, d'énergie

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{-(t' - st)|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 + \lambda|\gamma_{\mathbf{k}}|\left(t + st'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\right)}{1 - s^2|\gamma_{\mathbf{k}}|^2}. \simeq -(t' - st)|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 + \lambda t|\gamma_{\mathbf{k}}|,$$

où l'égalité approchée est obtenue en négligeant les termes du deuxième ordre s^2 et st'. Ces deux dispersions sont représentées en figure B.1, dans l'approximation aux PV, pour laquelle les deux bandes sont symétriques, et aux SV pour laquelle la symétrie électron-trou est brisée.

Pour calculer les états propres du modèle des liaisons fortes, on écrit :

$$\begin{aligned}
\frac{c^B_{\mathbf{k}}}{c^A_{\mathbf{k}}} &= \frac{-t'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}}{(t + s\epsilon_{\mathbf{k}})\gamma_{\mathbf{k}}} \\
&= \frac{-t'|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 - \left[-(t' - st)|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 + \lambda|\gamma_{\mathbf{k}}|t\right]}{\gamma_{\mathbf{k}}\left\{t + s\left[-(t' - st)|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 + \lambda t|\gamma_{\mathbf{k}}|\right]\right\}} \\
&= \frac{-st|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 - \lambda|\gamma_{\mathbf{k}}|t}{\gamma_{\mathbf{k}}\left\{t + s\lambda t|\gamma_{\mathbf{k}}|\right\}} \\
&= -\lambda\frac{|\gamma_{\mathbf{k}}|}{\gamma_{\mathbf{k}}} = -\lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}}}.
\end{aligned}$$

Ce rapport est donc indépendant du degré d'approximation choisi (PV ou SV). Au contraire, le facteur de normalisation en dépend et finalement les états s'écrivent :

$$|\mathbf{k}, \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 - \lambda s|\gamma_{\mathbf{k}}|)}}\left(|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle - \lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}}}|\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\right) \tag{B.6}$$

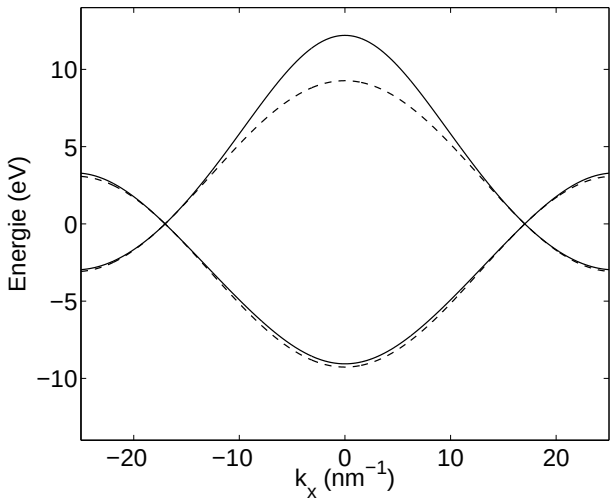


FIGURE B.1 – Relations de dispersion du graphène suivant l'axe k_x. Les dispersions des bandes de valence et de conduction sont calculées dans l'approximation des liaison fortes tronquée aux plus proches voisins (tirets) et aux seconds voisins (ligne continue).

B.2 Eléments de matrice de courant

Dans le modèle microscopique du transfert d'impulsion photonique développé en annexe C, on utilise des éléments de matrice du type :

$$\langle \mathbf{k}, \lambda | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}, \lambda \rangle \text{ et}$$
$$\langle \mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda | e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}, -\lambda \rangle.$$

On détaille ici leur calcul dans le cadre de l'approximation SV. Tout d'abord, on calcule $\langle \phi(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{p}} | \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) \rangle$ et $\langle \phi(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{p}} | \phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j) \rangle$ en utilisant l'égalité $\hat{\mathbf{p}} = \frac{im_0}{\hbar}(H\mathbf{r} - \mathbf{r}H)$.

Par définition,

$$\begin{aligned}
\langle \phi(\mathbf{r}) | H | \phi(\mathbf{r}) \rangle &= E_0, \\
\langle \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) | H | \phi(\mathbf{r}) \rangle &= -t, \\
\langle \phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j) | H | \phi(\mathbf{r}) \rangle &= -t'.
\end{aligned}$$

Si les fonctions $|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})\rangle$, $|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle$ formaient une base orthonormale d'états, on pourrait donc écrire simplement :

$$H|\phi(\mathbf{r})\rangle = E_0|\phi(\mathbf{r})\rangle - t\sum_i |\phi(\mathbf{r}-\delta_i)\rangle - t'\sum_j |\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle.$$

Cependant, dans l'approximation SV, on tient compte du recouvrement s. Pour que le raisonnement soit consistant, il faut donc l'inclure ici aussi et développer,

$$H|\phi(\mathbf{r})\rangle = a_0|\phi(\mathbf{r})\rangle + a_1\sum_i |\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i)\rangle + a_2\sum_j |\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle,$$

puis calculer les coefficients a_0, a_1, a_2, solutions du système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
E_0 &= a_0 + 3sa_1 \\
-t &= a_1 + sa_0 + 2sa_2 \\
-t' &= a_2 + sa_1.
\end{aligned}$$

Donc, au premier ordre en s,

$$\begin{aligned}
a_0 &= E_0 + 3st \\
a_1 &= -(t + E_0 s - 2st') \simeq -(t + E_0 s) \\
a_2 &= -(t' - st).
\end{aligned} \tag{B.7}$$

On en déduit alors,

$$\begin{aligned}
\langle \phi(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{p}} | \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) \rangle &= \frac{im_0}{\hbar} \langle \phi(\mathbf{r}) | H\mathbf{r} - \mathbf{r}H | \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) \rangle \\
&= \frac{im_0}{\hbar} a_1 \left[\langle \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) | \mathbf{r} | \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) \rangle - \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \phi(\mathbf{r}) \rangle \right].
\end{aligned}$$

si l'on néglige les termes en s^2t et st'. Or la fonction ϕ a la symétrie p_z, donc $\phi(-x,-y,z) = \phi(x,y,z)$ et $\langle \phi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \phi(\mathbf{r}) \rangle = 0$. Par conséquent

$$\begin{aligned}
\langle \phi(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{p}} | \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) \rangle &= \frac{im_0}{\hbar} a_1 \langle \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) | (\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) + \boldsymbol{\delta}_i | \phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_i) \rangle \\
&= -\frac{im_0}{\hbar}(t + E_0 s)\boldsymbol{\delta}_i
\end{aligned}$$

De la même façon, on peut calculer :

$$\begin{aligned}
\langle\phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle &= \frac{im_0}{\hbar}\langle\phi(\mathbf{r})|H\mathbf{r}-\mathbf{r}H|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle \\
&= \frac{im_0}{\hbar}\{a_1\left[\ \langle\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_{i(j)})|\mathbf{r}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle-\langle\phi(\mathbf{r})|\mathbf{r}|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_{i(j)})\rangle\ \right] \\
&\quad +a_2\left[\ \langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)|\mathbf{r}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle-\langle\phi(\mathbf{r})|\mathbf{r}|\phi(\mathbf{r})\rangle\ \right]\},
\end{aligned}$$

où l'on a noté $i(j)$ l'unique premier voisin commun aux atomes des sites $\mathbf{r}=0$ et $\mathbf{a}_j$ (par exemple, pour $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_3$, $\boldsymbol{\delta}_{i(j)}=\boldsymbol{\delta}_1$ comme le montre la figure 3.1). Comme précédemment, la symétrie p_z de ϕ implique :

$$\langle\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_{i(j)})|\mathbf{r}-\frac{\boldsymbol{\delta}_{i(j)}+\mathbf{a}_j}{2}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle=\langle\phi(\mathbf{r})|\mathbf{r}-\frac{\boldsymbol{\delta}_{i(j)}}{2}|\phi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\delta}_{i(j)})\rangle=0,$$

et finalement,

$$\begin{aligned}
\langle\phi(\mathbf{r})|\hat{p}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_j)\rangle &= \frac{im_0}{\hbar}\{a_1 s\frac{\mathbf{a}_j}{2}+a_2\mathbf{a}_j\} \\
&= -\frac{im_0}{\hbar}(t'-\frac{st}{2})\ \mathbf{a}_j.
\end{aligned}$$

Une fois calculés les éléments de matrice atomiques de $\hat{\mathbf{p}}$, on peut poursuivre le calcul des éléments de matrice impliqués dans le couplage à la lumière :

$$\begin{aligned}
\langle\mathbf{k},\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}',\lambda'\rangle = \quad & \frac{1}{2\sqrt{(1-\lambda s|\gamma_{\mathbf{k}}|)(1-\lambda' s|\gamma'_{\mathbf{k}}|)}} \\
& \{\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle+\lambda\lambda' e^{i\theta_{\mathbf{k}}-i\theta'_{\mathbf{k}}}\langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle \\
& -\lambda' e^{-i\theta'_{\mathbf{k}}}\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle-\lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}}\langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle\}.
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Les termes faisant intervenir les fonctions des deux sous-réseaux A et B sont calculés grâce aux deux formules suivantes :

$$\begin{aligned}
\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle &= \langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}'-\mathbf{k}.\mathbf{R}}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''}e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}''}e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}+\mathbf{q}).\mathbf{R}}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{R}'')\rangle \\
&= \delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}''}e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}'')\rangle \\
&= -\frac{im_0}{\hbar}(t'-\frac{st}{2})\delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}\sum_j e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_j}\mathbf{a}_j;
\end{aligned} \tag{B.9}$$

$$\begin{aligned}
\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle &= \left(\ \langle\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle\ \right)^* \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}'-\mathbf{k}.\mathbf{R}}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}'-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}''}e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}+\mathbf{q}).\mathbf{R}}\langle\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{R}''-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\
&= \delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{R}''}\langle\phi(\mathbf{r})|\hat{\mathbf{p}}|\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}''-\boldsymbol{\delta}_3)\rangle \\
&= -\frac{im_0}{\hbar}(t+E_0 s)\delta^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}[\ \boldsymbol{\delta}_3 + e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2\ ]. \qquad \text{(B.10)}
\end{aligned}$$

Dans ces deux calculs, on a négligé les variations de $e^{i\mathbf{qr}}$ à l'échelle d'une cellule élémentaire. Cette approximation est justifié car $a^{-1} \gg q$, cependant, comme l'effet de transfert d'impulsion fait intervenir des termes en $\mathbf{q}$ habituellement négligés, on a poussé le calcul des éléments de matrice de $e^{i\mathbf{qr}}\hat{\mathbf{p}}$ ci-dessus au premier ordre en $\mathbf{q}$, mais cette précision supplémentaire n'apporte pas de modification significative du courant de transfert d'impulsion obtenu et n'est donc pas détaillée ici.

Approximation des liaisons fortes aux premiers voisins

Dans l'approximation aux PV, l'expression (B.8) se simplifie en

$$\langle\mathbf{k},\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}',\lambda'\rangle = \frac{1}{2}\qquad\{-\lambda' e^{-i\theta'_{\mathbf{k}}}\langle\psi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle - \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}}\langle\psi^B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\rangle\}. \qquad \text{(B.11)}$$

On obtient donc, pour les éléments de matrice interbande :

$$\begin{aligned}
2\langle-\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{p}|-\mathbf{k},-\lambda\rangle = &\quad \lambda e^{-i\theta_{-\mathbf{k}}}\langle\psi^A_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{-\mathbf{k}}\rangle - \lambda e^{i\theta_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}}\langle\psi^B_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{-\mathbf{k}}\rangle \\
= &\quad \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}}\left[-\frac{im_0}{\hbar}(t+E_0 s)\ (\boldsymbol{\delta}_3 + e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2)\right] \\
- &\quad \lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}\left[-\frac{im_0}{\hbar}(t+E_0 s)\ (\boldsymbol{\delta}_3 + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q}).\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q}).\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2)\right]^*.
\end{aligned}$$

Et par ailleurs,

$$\begin{aligned}
2\langle\mathbf{k},\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{p}|\mathbf{k}-\mathbf{q},-\lambda\rangle = &\quad \lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}\langle\psi^A_{\mathbf{k}}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^B_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle - \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}}\langle\psi^B_{\mathbf{k}}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\psi^A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle \\
= &\quad -\lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}}\left[-\frac{im_0}{\hbar}(t+E_0 s)\ (\boldsymbol{\delta}_3 + e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{i\mathbf{k}.\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2)\right]^* \\
+ &\quad \lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}\left[-\frac{im_0}{\hbar}(t+E_0 s)\ (\boldsymbol{\delta}_3 + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}).\mathbf{a}_1}\boldsymbol{\delta}_1 + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}).\mathbf{a}_2}\boldsymbol{\delta}_2)\right].
\end{aligned}$$

On en déduit la relation :

$$\langle\mathbf{k},\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{p}|\mathbf{k}-\mathbf{q},-\lambda\rangle = \langle-\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{p}|-\mathbf{k},-\lambda\rangle, \qquad \text{(B.12)}$$

qui sera utilisé dans l'annexe B, afin de montrer que le transfert d'impulsion s'annule dans une couche de graphène non dopée modélisée dans l'approximation PV, à cause de la symétrie entre les courants de trous et d'électrons.

C

Dynamique des porteurs dans le graphène : formalisme de la matrice densité

On rappelle les équations de Liouville-Von Neumann dérivées au chapitre 3 pour le développement perturbatif de la matrice densité du plan de graphène soumis à une impulsion infrarouge à incidence oblique :

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}}{\partial t} = [H_0, \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}] = 0 \tag{C.1}$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}}{\partial t} = [H_0, \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}] + [H_1, \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}] - i\hbar\gamma_1\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} \tag{C.2}$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}}{\partial t} = [H_1, \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}] + [H_0, \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}] - i\hbar\gamma_2\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}. \tag{C.3}$$

De plus, on suppose pour la matrice imperturbée $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}$ la forme suivante :

$$\langle\mathbf{k},\lambda|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}|\mathbf{k}',\lambda'\rangle = \frac{\delta_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}\ \delta_{\lambda}^{\lambda'}}{1+e^{-\beta(\mu-\epsilon_{\mathbf{k},\lambda})}} = \delta_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}\ \delta_{\lambda}^{\lambda'} f_\lambda(\mathbf{k}), \tag{C.4}$$

Premier ordre

Pour calculer $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}$, on introduit une relation de fermeture dans l'équation (C.2) :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \quad & (H_0)_{\mathbf{k},\lambda}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k},\lambda} - (H_0)_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k},\lambda}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k},\lambda}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2} \\ & +(H_1)_{\mathbf{k},\lambda}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k},\lambda} - (H_1)_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k},\lambda}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)})_{\mathbf{k},\lambda}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2} - i\hbar\gamma_1(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}. \end{aligned}$$

Où pour simplifier l'écriture, on utilise la notation $\langle\mathbf{k}_2,\lambda_2|\hat{\boldsymbol{\rho}}|\mathbf{k}_1,\lambda_1\rangle = (\hat{\boldsymbol{\rho}})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}$, pour les éléments de la matrice densité et du hamiltonien. Comme H_0 et $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(0)}$ sont diagonales, on peut simplifier cette expression :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2} = (\epsilon_{\mathbf{k}_2,\lambda_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - i\hbar\gamma_1)\,(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2} + [f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda_2}(\mathbf{k}_2)]\,(H_1)_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}(t),$$

et

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}(t) = \frac{1}{i\hbar}\,[f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda_2}(\mathbf{k}_2)] \quad & e^{\left(-i\omega_{\mathbf{k}_2,\lambda_2}+i\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}-\gamma_1\right)t} \\ & \int_{-\infty}^{t} dt'\ e^{\left(i\omega_{\mathbf{k}_2,\lambda_2}-i\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}+\gamma_1\right)t'}\ (H_1)_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}(t'). \end{aligned}$$

On peut encore développer cette formule, car

$$H_1 = \frac{e}{m_0}\mathbf{A}(\mathbf{r},t).\hat{\mathbf{p}} = \frac{e}{m_0}\left(f_L(t)\ \mathbf{A}_0.\hat{\mathbf{p}}\ e^{i(\mathbf{q}.\mathbf{r}-\omega_L t)} + c.c.\right).$$

Donc [1],

$$\begin{aligned}(H_1)^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} = & \frac{e}{m_0} f_L(t)\ e^{-i\omega_L t}\ \mathbf{A}_0.\langle \mathbf{k}_2,\lambda_2|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}_1,\lambda_1\rangle \\ + & \frac{e}{m_0} f_L^*(t)\ e^{i\omega_L t}\ \mathbf{A}_0^*.\langle \mathbf{k}_2,\lambda_2|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}_1,\lambda_1\rangle \\ = & f_L(t)\ e^{-i\omega_L t}\delta^{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}_2} V(\mathbf{q},\mathbf{k}_1,\lambda_1,\lambda_2) + f_L^*(t)\ e^{i\omega_L t}\delta^{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}_1}\left[V(\mathbf{q},\mathbf{k}_2,\lambda_2,\lambda_1)\right]^*.\end{aligned} \tag{C.5}$$

Finalement, on réécrit :

$$\begin{aligned}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} = & \ \delta^{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}_2}\left[\frac{V(\mathbf{q},\mathbf{k}_1,\lambda_1,\lambda_2)}{i\hbar}\left[f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda_2}(\mathbf{k}_1+\mathbf{q})\right] e^{-i\omega_L t} I(\omega_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\lambda_2} - \omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_L, t)\right] \\ + & \ \delta^{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}_1}\left[\frac{\left[V(\mathbf{q},\mathbf{k}_2,\lambda_2,\lambda_1)\right]^*}{i\hbar}\left[f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_2+\mathbf{q}) - f_{\lambda_2}(\mathbf{k}_2)\right] e^{i\omega_L t} I^*(\omega_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},\lambda_1} - \omega_{\mathbf{k}_2,\lambda_2} - \omega_L, t)\right].\end{aligned} \tag{C.6}$$

Dans les relations ci-dessus, on définit pour simplifier les notation :

$$\begin{aligned}V(\mathbf{q},\mathbf{k}_1,\lambda_1,\lambda_2) &= \frac{e\mathbf{A}_0}{m_0}.\langle \mathbf{k}_1+\mathbf{q},\lambda_2|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}_1,\lambda_1\rangle \\ I(\Omega,t) &= e^{-(i\Omega+\gamma_1)t}\int_{-\infty}^{t} dt'\ e^{(i\Omega+\gamma_1)t'}\ f_L(t')\end{aligned}$$

Second ordre

Une fois calculée $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}$, on utilise (C.3) pour calculer $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}$:

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} & (H_0)^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - (H_0)^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda} \\ & +(H_1)^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - (H_1)^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda} - i\hbar\gamma_2(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} &= (\epsilon_{\mathbf{k}_2,\lambda_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - i\hbar\gamma_2)\,(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} + \sum_{\mathbf{k},\lambda}(H_1)^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - (H_1)^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda} \\ &\equiv (\epsilon_{\mathbf{k}_2,\lambda_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - i\hbar\gamma_2)\,(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} + i\hbar\ F^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(t).\end{aligned}$$

Ce qui, après transformation de Fourier fournit :

$$(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(\omega) = \frac{F^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(\omega)}{i\omega + i\omega_{\mathbf{k}_2,\lambda_2} - i\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} + \gamma_2}. \tag{C.7}$$

1. L'épaisseur du plan de graphène étant négligeable, q_z n'intervient jamais dans le calcul du courant de transfert d'impulsion, c'est pourquoi on notera par la suite $\mathbf{q}$ au lieu de $\mathbf{q}_{/\!/}$ pour simplifier l'écriture.

On rappelle ici la formule du courant non-linéaire du second ordre :

$$\mathbf{j}^{(2)}(t) = \frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k},\lambda_1,\lambda_2} \langle \mathbf{k}, \lambda_1 | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}, \lambda_2 \rangle \langle \mathbf{k}, \lambda_2 | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)}(t) | \mathbf{k}, \lambda_1 \rangle. \tag{C.8}$$

L'équation (C.7) permet de comprendre un résultat important exposé dans le chapitre 3 : seuls les termes diagonaux $(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k},\lambda}$, i.e. les termes de population, sont significatifs pour la modélisation du transfert d'impulsion car ce sont les seuls qui correspondent à un processus résonant. En effet, si $\lambda_1 \neq \lambda_2$, le dénominateur de (C.7) est $i\omega + i\omega_{\mathbf{k},\lambda_1} - i\omega_{\mathbf{k},\lambda_2} + \gamma_2 \simeq i\omega \pm i\omega_L + \gamma_2$ pour les états pours lesquels $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}$ est résonant. Au contraire, si $\lambda_1 = \lambda_2$, le dénominateur est environ égal à $i\omega + \gamma 2$ qui est bien plus faible car $\omega_L \gg \gamma_2$. Ainsi, seuls les éléments diagonaux contribuent significativement au courant.

On calcule ensuite $F^{\mathbf{k}_1,\lambda_1}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}$ en utilisant (C.5) et (C.6) :

$$\begin{aligned}
F^{\mathbf{k}_1,\lambda_1}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{k},\lambda} (H_1)^{\mathbf{k}_1,\lambda_1}_{\mathbf{k},\lambda} (\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - (H_1)^{\mathbf{k},\lambda}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} (\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)})^{\mathbf{k}_1,\lambda_1}_{\mathbf{k},\lambda} \\
&= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\lambda} |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \lambda_1, \lambda)|^2 \; [f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q})] \, f_L^*(t) I(\omega_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\lambda} - \omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_L, t) \\
&\qquad - |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \lambda_1, \lambda)|^2 \; [f_{\lambda}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}) - f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1)] \, f_L(t) I^*(\omega_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\lambda} - \omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_L, t) \\
&\qquad + |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}, \lambda, \lambda_1)|^2 \; [f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q})] \, f_L(t) I^*(\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\lambda} - \omega_L, t) \\
&\qquad - |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}, \lambda, \lambda_1)|^2 \; [f_{\lambda}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}) - f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1)] \, f_L(t)^* I(\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\lambda} - \omega_L, t) \\
&= -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{\lambda} |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \lambda_1, \lambda)|^2 \; [f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q})] \, Re\left[f_L^*(t) I(\omega_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\lambda} - \omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_L, t)\right] \\
&\qquad - |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}, \lambda, \lambda_1)|^2 \; [f_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) - f_{\lambda}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q})] \, Re\left[f_L^*(t) I(\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} - \omega_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\lambda} - \omega_L, t)\right].
\end{aligned} \tag{C.9}$$

On notera que l'un des 4 termes de la somme de la formule (C.9) domine nettement les autres, car une seule combinaison est résonante. Ainsi, si $\lambda_1 = 1$,

$$F^{\mathbf{k},1}_{\mathbf{k},1}(t) \simeq \frac{2}{\hbar^2} |V(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}, -1, 1)|^2 \; [f_1(\mathbf{k}) - f_{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{q})] \, Re\left[f_L^*(t) I(\omega_{\mathbf{k},1} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q},-1} - \omega_L, t)\right], \tag{C.10}$$

et si $\lambda_1 = -1$,

$$F^{\mathbf{k},-1}_{\mathbf{k},-1}(t) \simeq -\frac{2}{\hbar^2} |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}, -1, 1)|^2 \; [f_{-1}(\mathbf{k}) - f_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \, Re\left[f_L^*(t) I(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q},1} - \omega_{\mathbf{k},-1} - \omega_L, t)\right], \tag{C.11}$$

car l'intégrale $I(\Omega, t)$ est non-résonante et négligeable si $\Omega \gg \gamma_1, \tau_L^{-1}$.

Symétrie électron-trou

Dans le chapitre 3, on utilise la relation

$$\langle -\mathbf{k}, -1 | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)} | -\mathbf{k}, -1 \rangle = -\langle \mathbf{k}, 1 | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)} | \mathbf{k}, 1 \rangle. \tag{C.12}$$

qui est valable dans l'approximation des liaisons fortes aux premiers voisins pour une couche de graphène non dopée. Pour la démontrer, d'après (C.7), il suffit de montrer que

$$F_{-\mathbf{k},-1}^{-\mathbf{k},-1} = -F_{\mathbf{k},1}^{\mathbf{k},1}. \tag{C.13}$$

Notons ici que $-\mathbf{k}$ est le symétrique de $\mathbf{k}$ par rapport au point Γ et non par rapport aux points de Dirac K ou K'. En effet, même dans l'approximation PV, en dehors de sa zone de linéarité, la dispersion n'est plus symétrique par rotation autour de K, par contre, elle reste invariante par l'inversion autour de Γ : $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$. On a donc (cf. annexe B)

$$\omega_{-\mathbf{k},\lambda} = \omega_{\mathbf{k},\lambda} = -\omega_{\mathbf{k},-\lambda} \tag{C.14}$$

Par conséquent,

$$I(\omega_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},1} - \omega_{-\mathbf{k},-1} - \omega_L, t) = I(-\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q},-1} + \omega_{\mathbf{k},1} - \omega_L, t).$$

De plus, si le graphène n'est pas dopé ($\mu = 0$), d'après (C.4),

$$\begin{aligned} f_\lambda(-\mathbf{k}) = f_\lambda(\mathbf{k}) &= 1 - f_{-\lambda}(-\mathbf{k}), \text{ et} \\ [f_{-1}(-\mathbf{k}) - f_1(-\mathbf{k}+\mathbf{q})] &= [-f_1(\mathbf{k}) + f_{-1}(\mathbf{k}-\mathbf{q})]\,. \end{aligned} \tag{C.15}$$

Pour démontrer (C.12), il ne reste plus, d'après (C.10) et (C.11) qu'à montrer :

$$|V(\mathbf{q}, -\mathbf{k}, -1, 1)|^2 = |V(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}, -1, 1)|^2\,, \tag{C.16}$$

c'est-à-dire

$$\left|\mathbf{A}_0.\langle -\mathbf{k}+\mathbf{q}, 1|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|-\mathbf{k}, -1\rangle\right|^2 = \left|\mathbf{A}_0.\langle \mathbf{k}, 1|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}-\mathbf{q}, -1\rangle\right|^2. \tag{C.17}$$

Et cette dernière équation découle de la formule B.12, car

$$\langle -\mathbf{k}+\mathbf{q}, 1|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|-\mathbf{k}, -1\rangle = \langle \mathbf{k}, 1|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}-\mathbf{q}, -1\rangle.$$

Méthode d'évaluation numérique

Pour évaluer numériquement le courant de transfert d'impulsion $j^{(2)}$, on réécrit d'abord l'intégrale I sous la forme :

$$\begin{aligned} I(\Omega, t) &= e^{-i\Omega t - \gamma_1 t} \int_{-\infty}^{t} dt'\; e^{i\Omega t' + \gamma_1 t'}\; f_L(t') \\ &= \int_0^\infty d\tau\; e^{-i\Omega\tau - \gamma_1\tau}\; f_L(t-\tau) \end{aligned}$$

Pour une impulsion gaussienne, $f_L(t) = e^{-\frac{t^2}{\tau_L^2}}$, la transformée de Fourier de $g_\Omega(t) = f_L^*(t)I(\Omega,t)$ s'exprime comme :

$$\begin{aligned}
g_\omega(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\ e^{-\frac{t^2}{\tau_L^2}} e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} d\tau\ e^{-i\Omega\tau-\gamma_1\tau}\ e^{-\frac{(t-\tau)^2}{\tau_L^2}} \\
&= \int_0^{\infty} d\tau\ e^{-\frac{\tau^2}{\tau_L^2}} e^{-i\Omega\tau-\gamma_1\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt\ e^{-\frac{t^2}{\tau_L^2}} e^{-i\omega t}\ e^{-\frac{t^2}{\tau_L^2}} e^{\frac{2t\tau}{\tau_L^2}} \\
&= \int_0^{\infty} d\tau\ e^{-\frac{\tau^2}{\tau_L^2}} e^{-i\Omega\tau-\gamma_1\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt\ e^{-\frac{2(t-\frac{\tau}{2})^2}{\tau_L^2}} e^{-i\omega t}\ e^{\frac{\tau^2}{2\tau_L^2}} \\
&= \int_0^{\infty} d\tau\ e^{-\frac{\tau^2}{2\tau_L^2}} e^{-i(\Omega+\frac{\omega}{2})\tau-\gamma_1\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt'\ e^{-\frac{2t'^2}{\tau_L^2}} e^{-i\omega t'} \\
&= \tau_L\sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{\omega^2\tau_L^2}{8}} \int_0^{\infty} d\tau\ e^{-\frac{\tau^2}{2\tau_L^2}} e^{-i(\Omega+\frac{\omega}{2})\tau-\gamma_1\tau}
\end{aligned}$$

Les valeurs de la fonction

$$h(\Omega') = \int_0^{\infty} d\tau\ e^{-\frac{\tau^2}{2\tau_L^2}} e^{-i\Omega'\tau-\gamma_1\tau},$$

sont ensuite tabulées sur un intervalle $[-\Omega_{max}, \Omega_{max}]$ suffisamment large et gardées en mémoire. La tabulation de cette fonction permet de diminuer le temps de calcul, en réduisant l'évaluation de la fonction de deux variables I à celle de la fonction d'une variable h. On peut alors calculer $F_{\mathbf{k},1}^{\mathbf{k},1}(\omega)$ et $F_{\mathbf{k},-1}^{\mathbf{k},-1}(\omega)$ pour toute valeur de $\mathbf{k}$ et en déduire $(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})_{\mathbf{k},1}^{\mathbf{k},1}(\omega)$ et $(\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(2)})_{\mathbf{k},-1}^{\mathbf{k},-1}(\omega)$.

Puis on effectue la somme (C.8), pour les vecteurs d'onde $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, au voisinage des points de Dirac, c'est-à-dire vérifiant l'une des conditions,

$$|\mathbf{K} - \mathbf{k}| < K_{max},\ \text{ou}\ |\mathbf{K}' - \mathbf{k}| < K_{max},$$

où K_{max} est choisi suffisamment grand pour que le résultat de la somme ne dépende pas de sa valeur.

Le transfert d'impulsion est un effet fin qui résulte de la légère dissymétrie entre la bande de conduction et la bande de valence, on effectue donc la somme d'un très grand nombre de termes qui se compensent presque parfaitement. Pour obtenir un spectre $j^{(2)}(\omega)$ suffisamment lisse, il est donc nécessaire d'utiliser un pas en k_x, k_y très fin. Le pas utilisée pour les courbes de la section 3.4 est $\frac{2\pi}{L}$ avec $L = 10$ µm [2].

Terme quadratique

On a écarté du calcul ci-dessus le terme du hamiltonien

$$H_1' = \frac{e^2}{2m_0}\mathbf{A}^2(\mathbf{r},t).$$

2. les spectres d'émission théoriques présentés en section 3.4 sont lissées a posteriori pour effacer les oscillations non significatives, qui disparaissent pour un pas en vecteur d'onde encore plus fin.

Celui-ci ne contribue au courant non-linéaire d'ordre 2 (c'est-à-dire quadratique en $\mathbf{A}$) que si la somme

$$\mathbf{j}'^{(2)}(t) = \frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k},\lambda_1,\lambda_2} \langle \mathbf{k},\lambda_1|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k},\lambda_2\rangle\langle \mathbf{k},\lambda_2|\hat{\boldsymbol{\rho}'}^{(1)}(t)|\mathbf{k},\lambda_1\rangle \tag{C.18}$$

est non nulle, avec,

$$(\hat{\boldsymbol{\rho}'}^{(1)})^{\mathbf{k},\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda_1}(t) = \frac{1}{i\hbar}\left[f_{\lambda_1}(\mathbf{k}) - f_{\lambda_2}(\mathbf{k})\right] \qquad e^{\left(-i\omega_{\mathbf{k},\lambda_2}+i\omega_{\mathbf{k},\lambda_1}-\gamma_1\right)t} \int_{-\infty}^{t} dt'\ e^{\left(i\omega_{\mathbf{k},\lambda_2}-i\omega_{\mathbf{k},\lambda_1}+\gamma_1\right)t'}\ (H'_1)^{\mathbf{k},\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda_1}(t'). \tag{C.19}$$

Donc, $(\hat{\boldsymbol{\rho}'}^{(1)})^{\mathbf{k},\lambda_2}_{\mathbf{k},\lambda_1} \neq 0$ seulement si $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Or,

$$\begin{aligned} H'_1 &= \frac{e^2}{2m_0}\mathbf{A}^2(\mathbf{r},t) \\ &= \frac{e^2}{m_0^2}\left[\left(\mathbf{A}_0^2\ f_L^2(t)\ e^{2i(\mathbf{q}.\mathbf{r}-\omega_L t)} + c.c.\right) + 2|A_0|^2|f_L|^2(t)\right]. \end{aligned}$$

Dans cette expression, le dernier terme est indépendant de $\mathbf{r}$ donc n'induit pas de couplage interbande et ne contribue pas à $\hat{\boldsymbol{\rho}'}^{(1)}$. Les deux premiers termes au contraire, induisent une contribution $(\hat{\boldsymbol{\rho}'}^{(1)})^{\mathbf{k}_2,\lambda_2}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} \neq 0$, oscillant à la fréquence $2\omega_L$ à condition que la règle de sélection $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \pm 2\mathbf{q}$ soit vérifiée. En définitive, le hamiltonien H'_1 ne contribue pas à l'émission THz.

Courant de jauge

Un autre terme a été négligé jusqu'à présent dans le calcul du transfert d'impulsion : le courant de jauge. En effet, le courant complet s'écrit :

$$\mathbf{j}(t) = \frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda_1,\lambda_2} \langle \mathbf{k}_1,\lambda_1|\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}|\mathbf{k}_2,\lambda_2\rangle\langle \mathbf{k}_2,\lambda_2|\hat{\boldsymbol{\rho}}(t)|\mathbf{k}_1,\lambda_1\rangle. \tag{C.20}$$

Le seul terme supplémentaire d'ordre 2 est :

$$\mathbf{j}''^{(2)}(t) = \frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda} \langle \mathbf{k}_1,\lambda| - e\mathbf{A}|\mathbf{k}_2,-\lambda\rangle\langle \mathbf{k}_2,-\lambda|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}(t)|\mathbf{k}_1,\lambda\rangle, \tag{C.21}$$

car on a vu précédemment que $\langle \mathbf{k}_2,\lambda|\hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)}(t)|\mathbf{k}_1,\lambda\rangle$ est non-résonant et peut être négligé. De plus, on peut développer :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1,\lambda|\mathbf{A}|\mathbf{k}_2,-\lambda\rangle &= \mathbf{A}_0\ f_L(t)\ e^{-i\omega_L t}\langle \mathbf{k}_1,\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\mathbf{k}_2,-\lambda\rangle + \mathbf{A}_0^*\ f_L^*(t)\ e^{i\omega_L t}\langle \mathbf{k}_1,\lambda|e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\mathbf{k}_2,-\lambda\rangle \\ &\equiv \mathbf{A}_0\ f_L(t)\ e^{-i\omega_L t}\delta^{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}}_{\mathbf{k}_2}\alpha(\mathbf{k}_1,\mathbf{q},\lambda) + \mathbf{A}_0^*\ f_L^*(t)\ e^{i\omega_L t}\delta^{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}_{\mathbf{k}_2}\alpha^*(\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\mathbf{q},-\lambda). \end{aligned} \tag{C.22}$$

Avec,

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{k}_1,\mathbf{q},\lambda) &= \langle \mathbf{k}_1,\lambda|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\mathbf{k}_2,-\lambda\rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{(1-\lambda s|\gamma_{\mathbf{k}_1}|)(1+\lambda s|\gamma_{\mathbf{k}_2}|)}}\{\langle\psi^A_{\mathbf{k}_1}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\psi^A_{\mathbf{k}_2}\rangle - e^{i\theta_{\mathbf{k}_1}-i\theta_{\mathbf{k}_2}}\langle\psi^B_{\mathbf{k}_1}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\psi^B_{\mathbf{k}_2}\rangle \\ &\quad +\lambda e^{-i\theta_{\mathbf{k}_2}}\langle\psi^A_{\mathbf{k}_1}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\psi^B_{\mathbf{k}_2}\rangle - \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}_1}}\langle\psi^B_{\mathbf{k}_1}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}|\psi^A_{\mathbf{k}_2}\rangle\}. \end{aligned} \tag{C.23}$$

Dans cette expression, la deuxième ligne peut être écartée, car elle est égale à zéro si l'on néglige les variations de $e^{i\mathbf{qr}}$ à l'échelle de la cellule élémentaire. On a montré que cette approche est valide dans le cas du courant $\mathbf{j}^{(2)}$ (les termes négligés sont proportionnels à $sqa \ll 1$). On obtient donc, à l'ordre 1 en $\mathbf{q}$,

$$\begin{aligned}\alpha(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}, \lambda) &= \langle \mathbf{k}_1, \lambda | e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}} | \mathbf{k}_2, -\lambda \rangle \\ &= \frac{1}{2}\delta_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}}(i\theta_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}} - i\theta_{\mathbf{k}_1}). \end{aligned} \tag{C.24}$$

Notons que si $\mathbf{q} = 0$, $\alpha(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}, \lambda) = 0$ ce qui traduit l'orthogonalité des états de base. De plus, α est indépendant de λ, et $\alpha^* = -\alpha$. Enfin, en composant (C.22) avec (C.6) et (C.24), on obtient :

$$\begin{aligned}&\langle \mathbf{k}_1, \lambda | \mathbf{A} | \mathbf{k}_2, -\lambda \rangle \langle \mathbf{k}_2, -\lambda | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} | \mathbf{k}_1, \lambda \rangle = \\ &\delta_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \left[\frac{\mathbf{A}_0^* V(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \lambda, -\lambda)}{2\hbar} \left[f_\lambda(\mathbf{k}_1) - f_{-\lambda}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}) \right] (\theta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} - \theta_{\mathbf{k}_1}) f_L^* I(\omega_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},-\lambda} - \omega_{\mathbf{k}_1,\lambda} - \omega_L) \right] + \\ &\delta_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}} \left[\frac{\mathbf{A}_0 V^*(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}, -\lambda, \lambda)}{2\hbar} \left[f_\lambda(\mathbf{k}_1) - f_{-\lambda}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}) \right] (\theta_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}} - \theta_{\mathbf{k}_1}) f_L I^*(\omega_{\mathbf{k}_1,\lambda} - \omega_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},-\lambda} - \omega_L) \right].\end{aligned} \tag{C.25}$$

Donc, au premier ordre en $\mathbf{q}$ et en ne gardant que les termes résonants,

$$\begin{aligned}&\langle \mathbf{k}_1, 1 | \mathbf{A} | \mathbf{k}_2, -1 \rangle \langle \mathbf{k}_2, -1 | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} | \mathbf{k}_1, 1 \rangle + \langle \mathbf{k}_1, -1 | \mathbf{A} | \mathbf{k}_2, 1 \rangle \langle \mathbf{k}_2, 1 | \hat{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} | \mathbf{k}_1, -1 \rangle = \\ &\delta_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \left[\frac{\mathbf{A}_0^* V(0, \mathbf{k}_1, -1, 1)}{2\hbar} \left[f_{-1}(\mathbf{k}_1) - f_1(\mathbf{k}_1) \right] (\mathbf{q}.\nabla_{\mathbf{k}} \theta_{\mathbf{k}_1}) f_L^* I(\omega_{\mathbf{k}_1,1} - \omega_{\mathbf{k}_1,-1} - \omega_L) \right] + \\ &\delta_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}} \left[\frac{\mathbf{A}_0 V^*(0, \mathbf{k}_1, -1, 1)}{2\hbar} \left[f_1(\mathbf{k}_1) - f_{-1}(\mathbf{k}_1) \right] (-\mathbf{q}.\nabla_{\mathbf{k}} \theta_{\mathbf{k}_1}) f_L I^*(\omega_{\mathbf{k}_1,1} - \omega_{\mathbf{k}_1,-1} - \omega_L) \right].\end{aligned} \tag{C.26}$$

Or d'après la formule (B.8), si $\mathbf{A}_0$ réel (polarisation linéaire), $V(0, \mathbf{k}_1, -1, 1) = -V^*(0, \mathbf{k}_1, -1, 1)$, et donc,

$$\mathbf{j}''^{(2)}(t) = -\frac{e^2}{m_0} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\mathbf{A}_0 V(0, \mathbf{k}_1, -1, 1)}{2\hbar} \left[f_{-1}(\mathbf{k}_1) - f_1(\mathbf{k}_1) \right] (\mathbf{q}.\nabla_{\mathbf{k}} \theta_{\mathbf{k}_1}) I_S(\omega_{\mathbf{k}_1,1} - \omega_{\mathbf{k}_1,-1} - \omega_L, t),$$

avec $I_S(\Omega, t) = f_L^* I(\Omega, t) - f_L I^*(\Omega, t)$. Pour finir, l'évaluation numérique de cette formule montre que le courant de jauge est inférieur de plus de 3 ordres de grandeur au courant $\mathbf{j}^{(2)}$ dans des conditions équivalentes, et peut donc être négligé.

Bibliographie

[1] A.Y. Cho and J.R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*, **10** :157–191, 1975.

[2] B.A. Joyce. Molecular beam epitaxy. *Reports on Progress in Physics*, **48** :1637, 1985.

[3] H.O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition : principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.

[4] M. Asif Khan, A B., J.N. Kuznia, and D.T. Olson. High electron mobility transistor based on a GaN-AlGaN heterojunction. *Applied Physics Letters*, **63** :1214–1215, 1993.

[5] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama. High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures. *Japanes Journal of Applied Physics*, **34** :L797–L797, 1995.

[6] P. S. Zory. *Quantum well lasers*. Academic Press, 1993.

[7] M.A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt, and H. Cheng. Blue-green laser diodes. *Applied Physics Letters*, **59** :1272–1274, 1991.

[8] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letter*, **69** :3314–3317, 1992.

[9] A. Amo, D. Sanvitto, F.P. Laussy, D. Ballarini, E. Del Valle, M.D. Martin, A. Lemaitre, J. Bloch, D.N. Krizhanovskii, M.S. Skolnick, et al. Collective fluid dynamics of a polariton condensate in a semiconductor microcavity. *Nature*, **457** :291–295, 2009.

[10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306** :666–669, 2004.

[11] K.S.A. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Grigorieva, Katsnelson IV, SV Dubonos, and AA Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, **438** :197–200, 2005.

[12] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, and A.K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102** :10451–10453, 2005.

[13] L. Britnell, R.V. Gorbachev, A.K. Geim, L.A. Ponomarenko, A. Mishchenko, M.T. Greenaway, T.M. Fromhold, K.S. Novoselov, and L. Eaves. Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors. *Nature communications*, **4** :1794, 2013.

[14] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, **5** :722–726, 2010.

[15] P. Voisin, J. Bleuse, C. Bouche, S. Gaillard, C. Alibert, and A. Regreny. Observation of the wannier-stark quantization in a semiconductor superlattice. *Physical review letters*, **61** :1639, 1988.

[16] E.E. Mendez, F. Agullo-Rueda, and J.M. Hong. Stark localization in GaAs/GaAlAs superlattices under an electric field. *Physical review letters*, **60** :2426, 1988.

[17] J. Faist, F. Capasso, D. L Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, **264** :553–556, 1994.

[18] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H.E. Beere, E.H. Linfield, A.G. Davies, D.A. Ritchie, R.C. Iotti, and F. Rossi. Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, **417** :156–159, 2002.

[19] J.C. Pearson, B.J. Drouin, A. Maestrini, I. Mehdi, J. Ward, R.H. Lin, S. Yu, J.J. Gill, B. Thomas, C. Lee, et al. Demonstration of a room temperature 2.48–2.75 THz coherent spectroscopy source. *Review of Scientific Instruments*, **82** :093105, 2011.

[20] D.H. Auston, K.P. Cheung, and P..R Smith. Picosecond photoconducting hertzian dipoles. *Applied Physics Letters*, **45** :284–286, 1984.

[21] L. Esaki and R. Tsu. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *IBM Journal of Research and Development*, **14** :61–65, 1970.

[22] X. L. Lei, N. J. M. Horing, and H. L. Cui. Theory of negative differential conductivity in a superlattice miniband. *Physical Review Letters*, **66** :3277–3280, 1991.

[23] E. Lhuillier, I. Ribet-Mohamed, A. Nedelcu, V. Berger, and E. Rosencher. Quantum transport in weakly coupled superlattices at low temperature. *Physical Review B*, **81** :155305, 2010.

[24] L. Esaki and L.L. Chang. New transport phenomenon in a semiconductor" superlattice". *Physical Review Letters*, **33** :495, 1974.

[25] C. Waschke, H.G. Roskos, R. Schwedler, K. Leo, H. Kurz, and K. Köhler. Coherent submillimeter-wave emission from Bloch oscillations in a semiconductor superlattice. *Physical review letters*, **70** :3319–3322, 1993.

[26] J. R. Cárdenas, T. Ihara, R. Ferreira, K. Hirakawa, and G. Bastard. Excitation spectra of terahertz bloch emission in semiconductor superlattices. *Physical Review B*, **82** :041310, 2010.

[27] J. Couturier, J.C. Harmand, and P. Voisin. Low power all-optical bistability in InGaAs-AlInAs superlattices : demonstration of a wireless self-electro-optical effect device. *Le Journal de Physique IV*, **3** :C5–253, 1993.

[28] M. Hosoda, K. Tominaga, P.O. Vaccaro, T. Watanabe, H. Inomata, and K. Fujiwara. Rapid collapse of Wannier-Stark localization caused by space charge electric field screening in short-period superlattices. *Journal of applied physics*, **80** :5094–5105, 1996.

[29] D. J. BenDaniel and C. B. Duke. Space-charge effects on electron tunneling. *Physical Review*, **152** :683–692, 1966.

[30] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductors*. 1988.

[31] W. Kohn. Analytic properties of bloch waves and wannier functions. *Physical Review*, **115** :809, 1959.

[32] G. Bastard, J.A. Brum, and R. Ferreira. Electronic states in semiconductor heterostructures. *Solid State Physics*, **44** :229–415, 1991.

[33] D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.C. Damen, A.C. Gossard, W. Wiegmann, T.H. Wood, and C.A. Burrus. Band-edge electroabsorption in quantum well structures : the quantum-confined stark effect. *Physical Review Letters*, **53** :2173, 1984.

[34] B. Rosam, D. Meinhold, F. Löser, V.G. Lyssenko, S. Glutsch, F. Bechstedt, F. Rossi, K. Köhler, and K. Leo. Field-induced delocalization and Zener breakdown in semiconductor superlattices. *Physical review letters*, **86** :1307–1310, 2001.

[35] S. Glutsch and F. Bechstedt. Interaction of Wannier-Stark ladders and electrical breakdown in superlattices. *Physical Review B*, **60** :16584, 1999.

[36] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Quantum mechanics : non-relativistic theory*, volume 3. Elsevier, 1977.

[37] L. Yang, B. Rosam, J.-M. Lachaine, K. Leo, and M. M. Dignam. Intraband polarization and terahertz emission in biased semiconductor superlattices with full excitonic basis. *Phys. Rev. B*, **69** :165310, 2004.

[38] M. Cardona and P.Y. Yu. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.

[39] I. Bar-Joseph, K.W. Goossen, J.M. Kuo, R.F. Kopf, D.A.B. Miller, and D.S. Chemla. Room-temperature electroabsorption and switching in a gaas/algaas superlattice. *Applied physics letters*, 55(4) :340–342, 1989.

[40] D.A.B. Miller. Quantum well optical switching devices. In *Confined Electrons and Photons*, pages 675–701. Springer, 1995.

[41] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, and Y. Yamamoto. Condensation of semiconductor microcavity exciton polaritons. *Science*, **298** :199–202, 2002.

[42] H. Deng, G. Weihs, D. Snoke, J. Bloch, and Y. Yamamoto. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **100** :15318–15323, 2003.

[43] A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino, and A. Bramati. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities. *Nature Physics*, **5** :805–810, 2009.

[44] A. Amo, S. Pigeon, D. Sanvitto, V.G. Sala, R. Hivet, I. Carusotto, F. Pisanello, G. Leménager, R. Houdré, E. Giacobino, et al. Polariton superfluids reveal quantum hydrodynamic solitons. *Science*, **332** :1167–1170, 2011.

[45] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Atom-photon interactions : basic processes and applications*. Wiley Online Library, 1992.

[46] P. Tsotsis, P.S. Eldridge, T. Gao, S.I. Tsintzos, Z. Hatzopoulos, and P.G. Savvidis. Lasing threshold doubling at the crossover from strong to weak coupling regime in GaAs microcavity. *New Journal of Physics*, **14** :023060, 2012.

[47] J. Tignon, P. Voisin, C. Delalande, M. Voos, R. Houdré, U. Oesterle, and R.P. Stanley. From Fermi's golden rule to the vacuum Rabi splitting : magnetopolaritons in a semiconductor optical microcavity. *Physical review letters*, **74** :3967–3970, 1995.

[48] J. D. Berger, O. Lyngnes, H. M. Gibbs, G. Khitrova, T. R. Nelson, E. K. Lindmark, A. V. Kavokin, M. A. Kaliteevski, and V. V. Zapasskii. Magnetic-field enhancement of the exciton-polariton splitting in a semiconductor quantum-well microcavity : The strong coupling threshold. *Phys. Rev. B*, **54** :1975–1981, 1996.

[49] K.V. Kavokin, M.A. Kaliteevski, R.A. Abram, A.V. Kavokin, S. Sharkova, and I.A. Shelykh. Stimulated emission of terahertz radiation by exciton-polariton lasers. *Applied Physics Letters*, **97** :201111–201111, 2010.

[50] A.V. Kavokin, I.A. Shelykh, T. Taylor, and M.M. Glazov. Vertical cavity surface emitting terahertz laser. *Physical Review Letters*, **108** :197401, 2012.

[51] S. De Liberato, C. Ciuti, and C.C. Phillips. Terahertz lasing from intersubband polariton-polariton scattering in asymmetric quantum wells. *Physical Review B*, **87** :241304, 2013.

[52] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, M.H. Szymańska, R. Andre, J.L. Staehli, et al. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, **443** :409–414, 2006.

[53] D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaître, and J. Bloch. Polariton laser using single micropillar GaAs-GaAlAs semiconductor cavities. *Physical review letters*, **100** :047401, 2008.

[54] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, **69** :37–38, 1946.

[55] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche. Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission. *Physical Review Letter*, **50** :1903–1906, 1983.

[56] T. C. H. Liew, M. M. Glazov, K. V. Kavokin, I. A. Shelykh, M. A. Kaliteevski, and A. V. Kavokin. Proposal for a bosonic cascade laser. *Physical Review Letter*, **110** :047402, 2013.

[57] F. Tassone, C. Piermarocchi, V. Savona, A. Quattropani, and P. Schwendimann. Photoluminescence decay times in strong-coupling semiconductor microcavities. *Physical Review B*, **53** :R7642–R7645, 1996.

[58] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of applied physics*, **89** :5815–5875, 2001.

[59] R. Ferreira and G. Bastard. Evaluation of some scattering times for electrons in unbiased and biased single-and multiple-quantum-well structures. *Physical Review B*, **40** :1074, 1989.

[60] H. Sakaki, T. Noda, K. Hirakawa, M. Tanaka, and T. Matsusue. Interface roughness scattering in GaAs/AlAs quantum wells. *Applied physics letters*, **51** :1934–1936, 1987.

[61] F. Tassone and Y. Yamamoto. Exciton-exciton scattering dynamics in a semiconductor microcavity and stimulated scattering into polaritons. *Physical Review B*, **59** :10830–10842, 1999.

[62] C. Ciuti, P. Schwendimann, B. Deveaud, and A. Quattropani. Theory of the angle-resonant polariton amplifier. *Physical Review B*, **62** :R4825–R4828, 2000.

[63] C. Diederichs and J. Tignon. Design for a triply resonant vertical-emitting micro-optical parametric oscillator. *Applied Physics Letters*, **87** :251107, 2005.

[64] C. Diederichs, J. Tignon, G. Dasbach, C. Ciuti, A. Lemaitre, J. Bloch, P. Roussignol, and C. Delalande. Parametric oscillation in vertical triple microcavities. *Nature*, **440** :904–907, 2006.

[65] P. E. Allain and J. N. Fuchs. Klein tunneling in graphene : optics with massless electrons. *The European Physical Journal B*, **83** :301–317, 2011.

[66] B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, and D. Goldhaber-Gordon. Transport measurements across a tunable potential barrier in graphene. *Physical Review Letters*, **98** :236803, 2007.

[67] M. O. Goerbig. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Reviews of Modern Physics*, **83** :1193, 2011.

[68] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, **320** :1308–1308, 2008.

[69] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, and J. N. Coleman. Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, **50** :470–475, 2012.

[70] A. N. Obraztsov. Chemical vapour deposition : making graphene on a large scale. *Nature nanotechnology*, **4** :212–213, 2009.

[71] I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001) : Interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B*, **58** :16396, 1998.

[72] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. De Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad. Why multilayer graphene on 4H-SiC (0001) behaves like a single sheet of graphene. *Physical Review Letters*, **100** :125504, 2008.

[73] J. Yan, M. H. Kim, J. A. Elle, A. B. Sushkov, G. S. Jenkins, H. M. Milchberg, M. S. Fuhrer, and H. D. Drew. Dual-gated bilayer graphene hot-electron bolometer. *Nature nanotechnology*, **7** :472–478, 2012.

[74] K. C. Fong and K. C. Schwab. Ultrasensitive and wide-bandwidth thermal measurements of graphene at low temperatures. *Physical Review X*, **2** :031006, 2012.

[75] X. Cai, A. B. Sushkov, R. J. Suess, G. S. Jenkins, J. Yan, T. E. Murphy, H. D. Drew, and M. S. Fuhrer. Sensitive room-temperature terahertz detection via photothermoelectric effect in graphene. *arXiv preprint arXiv :1305.3297*, 2013.

[76] F. Xia, T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y. M. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos, and P. Avouris. Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor. *Nano letters*, **9** :1039–1044, 2009.

[77] F. Rana. Graphene terahertz plasmon oscillators. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **7** :91–99, 2008.

[78] S. Boubanga-Tombet, S. Chan, T. Watanabe, A. Satou, V. Ryzhii, and T. Otsuji. Ultrafast carrier dynamics and terahertz emission in optically pumped graphene at room temperature. *Physical Review B*, **85** :035443, 2012.

[79] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejon. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, **66** :035412, 2002.

[80] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, **71** :622, 1947.

[81] A. Grüneis, C. Attaccalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio. Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene. *Physical Review B*, **78** :205425, 2008.

[82] C. Jiang, V. A. Shalygin, V. Yu. Panevin, S. N. Danilov, M. M. Glazov, R. Yakimova, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, and S. D. Ganichev. Helicity-dependent photocurrents in graphene layers excited by midinfrared radiation of a CO_2 laser. *Physical Review B*, **84** :125429, 2011.

[83] M. M. Glazov. Second harmonic generation in graphene. *JETP letters*, **93** :366–371, 2011.

[84] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, **7** :118, 1961.

[85] S. Wu, L. Mao, A. M. Jones, W. Yao, C. Zhang, and X. Xu. Quantum-enhanced tunable second-order optical nonlinearity in bilayer graphene. *Nano letters*, **12** :2032, 2012.

[86] M. Trushin and J. Schliemann. Anisotropic photoconductivity in graphene. *Europhysics Letters*, **96** :37006, 2011.

[87] J. Karch, P. Olbrich, M. Schmalzbauer, C. Brinsteiner, U. Wurstbauer, M. M. Glazov, S. A. Tarasenko, E. L. Ivchenko, D. Weiss, and J. Eroms. Photon helicity driven electric currents in graphene. *arXiv preprint arXiv :1002.1047*, 2010.

[88] J. Karch, C. Drexler, P. Olbrich, M. Fehrenbacher, M. Hirmer, M. M. Glazov, S. A. Tarasenko, E. L. Ivchenko, B. Birkner, and J. Eroms. Terahertz radiation driven chiral edge currents in graphene. *Physical review letters*, **107** :276601, 2011.

[89] J. J. Dean and H. M. van Driel. Graphene and few-layer graphite probed by second-harmonic generation : Theory and experiment. *Physical Review B*, **82** :125411, 2010.

[90] J. J. Dean and H. M. van Driel. Second harmonic generation from graphene and graphitic films. *Applied Physics Letters*, **95** :261910, 2009.

[91] G. Ramakrishnan, R. Chakkittakandy, and P. Planken. Terahertz generation from graphite. *Optics express*, **17** :16092–16099, 2009.

[92] D. Sun, C. Divin, J. Rioux, J. E. Sipe, C. Berger, W. A. De Heer, P. N. First, and T. B. Norris. Coherent control of ballistic photocurrents in multilayer epitaxial graphene using quantum interference. *Nano letters*, **10** :1293–1296, 2010.

[93] A. Grinberg and S. Luryi. Theory of the photon-drag effect in a two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, **38** :87–96, 1988.

[94] A. A. Grinberg, D. S. Bulyanitsa, and E. Z. Imamov. Drag current due to the momentum of photons participating in interband optical transitions. *Soviet Physics : Semiconductors*, **7** :29, 1973.

[95] P. A. Obraztsov, T. Kaplas, S. V. Garnov, M. Kuwata-Gonokami, A. N. Obraztsov, and Y. P. Svirko. All-optical control of ultrafast photocurrents in unbiased graphene. *Scientific reports*, **4**, 2014.

[96] M. V. Entin, L. I. Magarill, and D. L. Shepelyansky. Theory of resonant photon drag in monolayer graphene. *Physical Review B*, **81** :165441, 2010.

[97] J. Maysonnave. *Dynamique ultrarapide de lasers à cascade quantique Terahertz-Le graphène comme émetteur Terahertz*. 2014.

[98] Y. S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, 2009.

[99] J. H. Strait, P. A. George, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekhar, F. Rana, and M. G. Spencer. Emission of terahertz radiation from SiC. *Applied Physics Letters*, **95** :051912–051912, 2009.

[100] R. W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.

[101] Y. Hancock, A. Uppstu, K. Saloriutta, A. Harju, and M.J. Puska. Generalized tight-binding transport model for graphene nanoribbon-based systems. *Physical Review B*, **81** :245402, 2010.

[102] A. Tomasino, A. Parisi, S. Stivala, P. Livreri, A. C. Cino, A.C. Busacca, M. Peccianti, and R. Morandotti. Wideband thz time domain spectroscopy based on optical rectification and electro-optic sampling. *Scientific reports*, **3**, 2013.

[103] E. Malic, T. Winzer, and A. Knorr. Efficient orientational carrier relaxation in optically excited graphene. *Applied Physics Letters*, **101** :213110, 2012.

[104] M. Breusing, C. Ropers, and T. Elsaesser. Ultrafast carrier dynamics in graphite. *Physical review letters*, **102** :086809, 2009.

[105] J. Karch, P. Olbrich, M. Schmalzbauer, C. Zoth, C. Brinsteiner, M. Fehrenbacher, U. Wurstbauer, M.M. Glazov, S.A. Tarasenko, E.L. Ivchenko, et al. Dynamic hall effect driven by circularly polarized light in a graphene layer. *Physical review letters*, **105** :227402, 2010.

[106] F. Blanchard, L. Razzari, H.C. Bandulet, G. Sharma, R. Morandotti, J.C. Kieffer, T. Ozaki, M. Reid, H.F. Tiedje, H.K. Haugen, et al. Generation of 1.5 µJ single-cycle terahertz pulses by optical rectification from a large aperture ZnTe crystal. *Optics Express*, **15** :13212–13220, 2007.

[107] C. Zener. A theory of the electrical breakdown of solid dielectrics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pages 523–529, 1934.

[108] G. Bastard, E.E. Mendez, L.L. Chang, and L. Esaki. Variational calculations on a quantum well in an electric field. *Physical Review B*, **28** :3241, 1983.

[109] Y. Masumoto, M. Matsuura, S. Tarucha, and H. Okamoto. Direct experimental observation of two-dimensional shrinkage of the exciton wave function in quantum wells. *Physical Review B*, **32** :4275–4278, 1985.

[110] Y. E. Lozovik and A.M. Ruvinskii. Magnetoexciton absorption in coupled quantum wells. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **85** :979–988, 1997.

[111] L.P. Gor'kov and I.E. Dzyaloshinskii. Contribution to the theory of the Mott exciton in a strong magnetic field. *Sov. Phys. JETP*, **26** :449–453, 1968.