

Numéro d'ordre : D.U. 2482

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 797

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Physique des matériaux

PAR

Emilien MALLET

Master Recherche
spécialité Physique

**ETUDE DES PROPRIETES POLARITONIQUES DE ZnO ET
GaN-APPLICATION A L'ETUDE DE L'EFFET LASER A POLARITONS
DANS UNE MICROCAVITE.**

Soutenue publiquement le 3 septembre 2014, devant la commission d'examen

J. TIGNON
M. GALLART
J. CIBERT
F. SEMOND
P. DISSEIX
J. LEYMARIE
F. REVERET

rapporteur
rapporteur
examinateur
examinateur
directeur de thèse
directeur de thèse
Invité

Table des matières

1 Les semiconducteurs à grands gaps : ZnO et GaN	1
1.1 Propriétés physiques	2
1.1.1 Structure cristalline	2
1.1.2 Techniques de croissance de GaN et ZnO	4
1.1.3 Constantes d'élasticité	5
1.1.4 Tenseur piézoélectrique	6
1.1.5 Propriétés vibratoires	7
1.1.6 Structure de bandes de GaN et ZnO	9
1.2 Interaction lumière-matière et propriétés optiques	11
1.2.1 Notion d'exciton	11
1.2.2 Modèle hydrogénoïde de l'exciton de Wannier-Mott	12
1.2.3 Les excitons de ZnO et GaN	13
1.2.4 Fonction diélectrique	16
1.2.4.1 Modèle local	16
1.2.4.2 Modèle non local	18
1.2.4.3 Fonction diélectrique hors résonance	19
1.2.5 Couplage fort et relation de dispersion	21
1.2.5.1 Notion de polariton	21
1.2.5.2 Cas de ZnO et GaN	26
1.3 Le laser à polaritons	27
1.3.1 Les microcavités	27
1.3.1.1 Les miroirs de Bragg	28
1.3.1.2 Mode photonique	31

1.3.1.3	Mode excitonique	35
1.3.1.4	Couplage fort dans une microcavité	36
1.3.2	Effet laser à polaritons	42
2	Spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées	53
2.1	Principe de la spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées	55
2.2	Mélange à quatre ondes dans un système à deux niveaux indépendants	56
2.2.1	Interaction d'un système à deux niveaux avec une onde électromagnétique et équations de Bloch.	57
2.2.2	Cas du mélange à quatre ondes	59
2.3	Mélange à quatre ondes dans un système à trois niveaux	67
2.3.1	Cas d'un élargissement homogène	67
2.3.2	Cas d'un élargissement inhomogène	70
2.4	Cas d'un système en interaction coulombienne	70
2.5	Dispositifs expérimentaux	72
2.5.1	Mélange à quatre ondes dégénérées intégré en temps	72
2.5.1.1	Réglage du recouvrement temporel et spatial	73
2.5.2	Mélange à quatre ondes dégénérées résolu spectralement	74
3	Propriétés des exciton-polaritons massifs de ZnO et GaN	77
3.1	Présentation des échantillons	78
3.2	Résultats expérimentaux	79
3.2.1	Spectre de photoluminescence	79
3.2.1.1	Etude de la luminescence de ZnO	79
3.2.1.2	Etude de la luminescence de GaN	82
3.2.2	Etude des spectres de réflectivité	83
3.2.2.1	Spectre de réflectivité continue	83
3.2.2.2	Spectre d'autocorrélation	85
3.2.3	Etude des signaux de mélange à quatre ondes	86
3.3	Détermination des paramètres polaritoniques à 5 K.	92
3.4	Interprétation des paramètres excitoniques	104
3.4.1	Analyse des paramètres	104
3.4.2	Les interactions polariton-polariton	109
3.4.3	Les interactions polariton-phonon acoustique	111
3.4.4	Les interactions polariton-impureté	113
3.5	Influence de la température sur les paramètres polaritoniques de ZnO	121
3.5.1	Influence de la température sur les énergies de recombinaison polaritonique	121
3.5.2	Etude des interactions avec les phonons	125

4	Laser à polaritons à température ambiante	131
4.1	Le laser à polaritons dans les microcavités GaN et ZnO	133
4.1.1	Les cavités GaN	133
4.1.2	Les cavités ZnO	135
4.1.3	Bilan et cavités mesas	138
4.2	Propriétés des cavités mesas	140
4.2.1	Propriétés photoniques des cavités mesas	140
4.2.2	Eclatement de Rabi et confinement du champ.	147
4.2.3	Etude de la couche active	151
4.3	Mise en évidence du couplage fort et de l'effet laser à polaritons à 300 K	152
4.3.1	Etude du couplage fort	152
4.3.2	Laser à polaritons dans les cavités mesas	155
4.4	Influence du désaccord et diagramme de phases	160
4.4.1	Diagramme de phases de GaN	160
4.4.2	Diagramme de phases de ZnO	169
4.4.3	Comparaison des diagrammes de phases des cavités ZnO et GaN.	174
Annexes		181
A	Modèle d'Elliott	181
B	Réflexivité	184
B.1	Réflexivité continue	184
B.1.1	Dispositif expérimental	185
B.2	Etude d'un spectre de réflexivité continue	186
B.3	Simulation de la réflexivité continue	187
B.3.1	Modèle des matrices de transfert	188
B.4	Réflexivité au voisinage des excitons dans le cas du modèle non-local	192
C	Autocorrélation interférentielle	194
C.1	Dispositif expérimental	195
C.2	Simulation du signal d'autocorrélation interférentielle	196
C.3	Influence des paramètres excitoniques	198
D	Photoluminescence	199
D.1	Dispositif expérimental	199
D.2	Analyse de spectres de photoluminescence	201
D.2.1	Transitions avec émission d'un photon	201
D.2.2	Transition avec émission de plusieurs particules	205
D.2.3	Influence de la température	207
E	Imagerie	207
E.1	Imagerie dans l'espace de Fourier	207

Références	210
Index	225

Table des figures

1.1	Structure de maille de type wurtzite et blende de zinc.	3
1.2	Plans les plus utilisés dans une maille de type wurtzite.	4
1.3	Courbes de dispersions des modes phononique de GaN.	8
1.4	Première zone de Brillouin d'une structure wurtzite.	9
1.5	Structure de bande électronique calculée pour GaN et ZnO.	9
1.6	Symétries des bandes de valence et de conduction	10
1.7	Mesures de réflectivité pour $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ et $\mathbf{E} // \mathbf{c}$ dans ZnO.	14
1.8	Equivalent scalaire du modèle dispersif excitonique.	19
1.9	Comparaison entre les spectres d'absorption obtenus avec un modèle considérant les effets excitoniques et un modèle ne les considérant pas.	20
1.10	Dispersion d'un exciton 1s et du photon dans un semiconducteur	21
1.11	Modèle moléculaire de l'exciton-polariton	22
1.12	Dispersion dans le cas du régime de couplage fort.	24
1.13	Fonction diélectrique d'un matériau à une seule résonance excitonique.	24
1.14	Influence de l'élargissement sur la dispersion du polariton.	25
1.15	Dispersion d'un matériau présentant deux excitons voisins.	26
1.16	Schéma représentant un miroir de Bragg	28
1.17	Influence du nombre de paires AlN/Al _{0,20} Ga _{0,80} N sur la réflectivité du miroir.	29
1.18	Module au carré du champ électrique à l'intérieur d'un miroir d'AlN/AlGaN.	31
1.19	Réflectivité d'une microcavité non couplée.	32
1.20	Répartition du module au carré du champ électrique $ E ^2$ dans une microcavité.	33
1.21	Décomposition du vecteur d'onde dans une cavité	34
1.22	Couplage dans une microcavité.	36

1.23	Influence de l'élargissement sur le couplage lumière-matière.	39
1.24	Dispersion des polaritons de cavité pour différents désaccords	40
1.25	Emission de la branche basse polaritonique avant et après le seuil laser dans une cavité CdTe.	43
1.26	Représentation schématique des processus de relaxation conduisant au laser à polaritons dans une microcavité planaire sous excitation non résonnante	47
1.27	Evolution de la densité critique en fonction de la température et du désaccord.	50
1.28	Domaine d'existence des régimes cinétique et thermodynamique.	51
2.1	Principe de l'expérience de mélange à quatre ondes	55
2.2	Evolution temporelle des polarisations $p^{(1)}$, $p^{(3)}$ et de la population $n^{(2)}$ dans le cas d'une excitation résonnante avec l'énergie de la transition.	62
2.3	Intensité du signal de mélange à quatre ondes intégré en temps dans le cas d'un système à deux niveaux indépendants pour une transition élargie spectralement de manière homogène.	64
2.4	Influence de la nature de l'élargissement sur l'allure et le temps de décroissance du signal de mélange à quatre ondes intégré en temps.	66
2.5	Système à trois niveaux avec deux transitions autorisées entre un état fondamental commun et deux états excités proches en énergie.	67
2.6	Module au carré de la polarisation d'ordre 3 dans un système à trois niveaux.	69
2.7	Comparaison de la contribution au signal total de mélange à quatre ondes des termes associés au blocage de Pauli (PB), aux interactions coulombiennes (BCI) et aux corrélations exciton-exciton (XXC).	72
2.8	Schéma du montage de mélange à quatre ondes dégénérées intégré en temps.	74
2.9	Schéma du montage de mélange à quatre ondes dégénérées résolu spectralement.	75
3.1	Spectre de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO réalisé à 5 K et à faible puissance d'excitation. Le spectre est centré sur les transitions D^0X	80
3.2	Spectre de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO réalisé à 5 K et à faible puissance d'excitation.	81
3.3	Spectre de photoluminescence d'un échantillon massif de GaN	82
3.4	Spectre de réflectivité et de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO à 5 K.	84
3.5	Spectres de réflectivité et de photoluminescence de l'échantillon massif de GaN à 5 K.	84
3.6	Spectre d'autocorrélation à 5 K de l'échantillon massif de ZnO.	85
3.7	Spectre d'autocorrélation à 5 K de l'échantillon massif de GaN.	86

3.8	Signaux de mélange à quatre ondes résolus spectralement d'un échantillon de ZnO massif obtenus à 5 K.	87
3.9	Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps d'un échantillon de ZnO massif à 5 K.	88
3.10	Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps d'un échantillon de ZnO massif à 5 K.	89
3.11	Spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement d'un échantillon de GaN massif obtenus à 5 K.	90
3.12	Signal de mélange à quatre ondes intégrés en temps d'un échantillon de GaN massif obtenus à 5 K.	91
3.13	Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps d'un échantillon de GaN massif obtenu à 5 K.	91
3.14	Modélisation de la réflectivité de ZnO lorsque l'élargissement inhomogène est supposé majoritaire.	93
3.15	Spectres de réflectivité de ZnO expérimental et modélisé en supposant que l'élargissement est homogène.	94
3.16	Partie réelle de l'indice hors résonance de ZnO.	95
3.17	Comparaison du spectre de réflectivité expérimental aux spectres calculés dans le cadre du modèle non local.	96
3.18	Réflectivité expérimentale et calculée de l'échantillon de ZnO à 5 K	97
3.19	Spectre de mélange à quatre de ZnO à 5 K pour une énergie d'excitation de 3380 meV.	98
3.20	Signaux d'autocorrélation calculé et expérimental de l'échantillon de ZnO, et spectre de photoluminescence permettant de déterminer l'éclatement LT de l'exciton A.	99
3.21	Spectres de réflectivité expérimental et calculé de l'échantillon de GaN à 5 K.	101
3.22	Signaux de mélange à quatre ondes intégré en temps expérimental et calculé de GaN à 5 K.	102
3.23	Signaux d'autocorrélation expérimental et calculé de GaN à 5 K.	103
3.24	Signaux de mélange à quatre ondes résolus spectralement de ZnO et GaN à 5 K.	106
3.25	Signaux de mélange à quatre résolu spectralement pour différents retards τ dans le cas de ZnO et GaN.	108
3.26	Influence de la puissance d'excitation sur l'élargissement homogène.	110
3.27	Estimation des élargissements homogènes dus aux interactions de déformation de potentiel pour ZnO et GaN.	113
3.28	Influence des interactions polariton-impureté sur l'élargissement homogène.	114

3.29	Evolution de l'élargissement des polaritons A et B de GaN avec la concentration en impuretés.	115
3.30	Spectres de réflectivité et de photoluminescence d'un échantillon de ZnO non intentionnellement dopé.	116
3.31	Spectres de réflectivité et de photoluminescence d'un échantillon de ZnO dopé n.	117
3.32	Spectres de réflectivité et de photoluminescence d'un échantillon de ZnO fortement dopé n.	118
3.33	Comparaison des spectres de réflectivité des échantillons de ZnO non dopé et dopé.	119
3.34	Comparaison des signaux de mélange à quatre onde des échantillons de ZnO non dopé et dopé.	120
3.35	Spectres de réflectivité de l'échantillon de ZnO massif pour quelques températures.	122
3.36	Spectres de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO réalisés pour différentes températures	123
3.37	Evolution de l'énergie des polaritons du ZnO massif avec la température	124
3.38	Mélange à quatre ondes intégré en temps de ZnO massif pour différentes températures.	126
3.39	Evolution des élargissements polaritoniques en fonction de la température dans le cas de l'échantillon de ZnO massif.	128
4.1	Structure de la cavité GaN étudié par Christopoulos <i>et al.</i>	133
4.2	Image MEB de la cavité étudiée par Lu <i>et al.</i>	136
4.3	Différentes étapes de la réalisation de la cavité "tout diélectrique" de ZnO réalisée par F. Li	137
4.4	Influence du dédoublement de Rabi et du facteur de qualité sur le seuil laser à polaritons.	138
4.5	Photo de la cavité à mesas de ZnO.	140
4.6	Images de la cavité ZnO réalisées par MEB	141
4.7	Image TEM de la cavité GaN.	141
4.8	Mesure du coefficient de qualité de la cavité GaN.	142
4.9	Image TEM des miroirs DBR inférieurs.	143
4.10	Evolution du coefficient de qualité.	143
4.11	Estimation du désordre photonique.	144
4.12	Image de la surface de la cavité ZnO réalisée par microscopie à force atomique.	145
4.13	Réflectivité expérimentale du DBR inférieur AlN/AlGaIn.	145
4.14	Micro-réflectivité de la cavité ZnO à 300 K.	146
4.15	Calcul du dédoublement de Rabi de la cavité GaN.	148
4.16	Calcul du dédoublement de Rabi de la cavité ZnO.	149
4.17	Confinement du champ électrique dans la cavité GaN.	150
4.18	Etude de la demi-cavité GaN.	151

4.19	Démonstration du couplage fort dans la cavité GaN.	153
4.20	Démonstration du couplage fort dans la cavité ZnO.	154
4.21	Etude en puissance de la luminescence de la cavité GaN à 300 K.	155
4.22	Evolution de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur de la LPB de la cavité GaN en fonction de la puissance d'excitation.	156
4.23	Etude en puissance de la luminescence de la cavité ZnO à 300 K.	159
4.24	Evolution de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur de la LPB de la cavité ZnO en fonction de la puissance d'excitation.	160
4.25	Diagramme de phases de la cavité GaN.	161
4.26	Comparaison de l'évolution du seuil en fonction du désaccord à 300 K obtenu avec une source femtoseconde et une source quasi-continue.	162
4.27	Dispersion polaritonique dans le cas où le bas de la LPB est résonant avec la première réplique phonon LO de GaN.	164
4.28	Diagramme de phases de la cavité GaN. Les désaccords pour lesquels la relaxation est assistée par les phonon LO sont repérées.	165
4.29	Etude de la luminescence de la cavité GaN à 70 K pour différentes puissances d'excitation.	166
4.30	Evolution de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur de la LPB de la cavité GaN en fonction de la puissance d'excitation à 70 K.	167
4.31	Comparaison des diagrammes de phases expérimental et calculé de la cavité GaN.	168
4.32	Diagramme de phases de la cavité ZnO.	170
4.33	Evolution du désaccord optimal dans la cavité à base de ZnO.	171
4.34	Diagramme de phases obtenu avec la cavité ZFeng.	173
4.35	Résonance avec la réplique 2 LO pour la cavité ZFeng et la cavité sur mesas.	173
4.36	Comparaison des diagrammes de phase des cavités mesas ZnO et GaN.	174
37	Montage de réflectivité continue utilisé pour étudier les échantillons massifs.	185
38	Spectre de réflectivité d'une fine couche de ZnO et partie imaginaire de l'indice complexe de ZnO.	186
39	Représentation schématique d'une structure multicouche.	188
40	Courbes de dispersions polaritoniques dans le cadre du modèle non local.	192
41	Montage d'autocorrélation.	195
42	Influence des forces d'oscillateur et de l'élargissement excitonique sur le contraste des battements	198
43	Montage de photoluminescence	200
44	Spectres de réflectivité et de photoluminescence d'un échantillon de GaN de très grande qualité.	202
45	Représentation schématique du principe de la réplique à deux électrons.	204

46	Principales transitions observables en spectroscopie de photoluminescence.	205
47	Spectre de photoluminescence d'un échantillon de ZnO et d'un échantillon de CdS	206
48	Principe de l'imagerie dans l'espace réciproque.	207
49	Dispersion de la branche basse polaritonique d'une microcavité GaN. Le désaccord entre les modes excitonique et photonique est négatif ($\delta = -45 \text{ meV}$).	208

Liste des tableaux

1.1	Paramètres de maille de GaN et ZnO mesurés expérimentalement.	3
1.2	Coefficients d'élasticité de GaN et ZnO.	6
1.3	Constantes piézoélectriques de GaN et ZnO.	7
1.4	Fréquences et énergies des phonons au centre de la zone de Brillouin dans le cas de structures de type wurtzite ZnO et GaN.	8
1.5	Règles de sélection de ZnO.	15
1.6	Règles de sélection de GaN pour une contrainte nulle	15
3.1	Paramètres accessibles à partir des différentes techniques spectroscopiques.	92
3.2	Paramètres excitoniques de l'échantillon de ZnO massif à 5 K.	95
3.3	Paramètres excitoniques de l'échantillon de GaN massif à 5 K.	100
3.4	Paramètres excitoniques des échantillons de ZnO de GaN massifs à 5 K.	104
3.5	Paramètre utilisés pour déterminer l'élargissement causé par les interactions déformation de potentiel.	112
3.6	Valeurs des paramètres d'ajustement décrivant l'évolution des énergies polaritoniques en fonction de la température par la loi de Varshni.	125
3.7	Paramètres de la loi de Segall pour différents échantillons	129

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut Pascal et je tiens tout d'abord à remercier son directeur Michel Dhôme pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude envers Jérôme Tignon, Mathieu Gallart, Joël Cibert et Fabrice Semond pour leur participation à mon jury de thèse. Je vous adresse ma profonde reconnaissance pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail ainsi que pour les discussions que nous avons pu avoir le jour de ma soutenance. Je remercie plus particulièrement Jérôme Tignon et Mathieu Gallart pour avoir accepté de rapporter ce travail malgré vos nombreuses occupations.

J'adresse maintenant mes plus chaleureux remerciements à toute l'équipe de spectroscopie :

- Merci à Joël pour m'avoir fait confiance dès mon master en m'acceptant en stage puis en thèse. Ta rigueur scientifique, tes grandes compétences en spectroscopie m'ont beaucoup apporté et je t'en remercie. Merci aussi pour la liberté d'action que tu m'as laissée pendant ces années.
- Merci également à mon autre directeur de thèse, Pierre. Je t'adresse mes plus vifs remerciements pour tous tes conseils, pour ton encadrement, pour le temps passé à la correction de ma thèse, pour tes encouragements et ton aide précieuse notamment pour les expériences sur le diagramme de phase et les puissances :) Je n'oublie pas aussi les parties de tennis et les tours d'équilibriste.
- Je suis également très reconnaissant envers François Réveret qui m'a tant appris sur le plan expérimental et tant apporté pour l'étude des cavités. Grâce à tes qualités humaines, ta patience et ton optimisme ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi.
- Merci à Martine pour tous ses conseils, pour sa relecture attentive de ma thèse mais également pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses petits gâteaux.

- Merci à François Médard pour son avis sur l'interprétation des résultats, pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et pour son coaching à PLMCN. Je te souhaite plein de réussite dans ta carrière universitaire qui commence.
- Merci à Laurent avec qui j'ai eu la chance de partager le bureau au cours de ces trois années de thèse. Merci pour tous ces supers moments passés dans ce bureau ou ailleurs et pour toutes les discussions plus ou moins scientifiques que nous avons pu avoir ;)
- Merci enfin à Pierre, Elissa, Gaëlle, Omar, Mickaël, Thibault et Laurent B. pour les bons moments passés ensemble au laboratoire.

Ce travail de thèse a également été possible grâce à différentes collaborations.

Dans ce cadre, je souhaite tout d'abord remercier Sophie, Jesus, Fabrice et Feng pour les échantillons de très grandes qualités que vous avez réalisés mais également pour les nombreux échanges très constructifs que nous avons pu avoir au cours de ces trois années.

Un grand merci également à Guillaume Malpuech et Dmitry Solnyshkov pour l'aide que vous nous avez apportée dans l'analyse des résultats expérimentaux, pour les nombreux calculs que vous avez effectués et également pour les explications des équations.

Durant cette thèse j'ai également eu la chance d'effectuer mon enseignement à Polytech'. Je souhaite remercier Jean-Pierre Fontaine pour son accueil, Fabrice Audonnet, Jonathan Lao et Christophe Vial avec qui j'ai partagé cette expérience. Enfin un grand merci à Anne Guerin et Yamina André pour avoir pris le temps de me présenter tous les TP mais également pour votre gentillesse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du laboratoire que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années et notamment les thésards : Geoffrey, Kaddour, Aymen, etc, pour les bons moments partagés durant cette thèse et pour vos encouragements. Je vous souhaite le meilleur pour la suite. Merci également à Françoise Bohaud pour son efficacité et sa gentillesse malgré nos retards récurrents pour les ordres de mission.

Un merci particulier à Antoine Moreau qui a su me motiver pour que je fasse un master mixte et que je poursuive en thèse (et maintenant en post-doc) à l'Institut Pascal et à Jessica qui m'a bien aidé lors du master et en prépa agreg.

Mon passage sur le campus des Cézeaux ne s'est pas limité à ces trois années de thèse, et je souhaite remercier les personnes que j'ai aimé côtoyer durant toutes ces années passées à la fac (Bob, Bidouille, Pierrick, Eric, Jonathan B. et tous les autres).

Merci également à ceux et surtout celles qui m'ont supporté en prépa agreg (même si cela n'a pas dû être trop dur ;)) : merci Julie, Papouille et Emilie pour votre soutien mais également pour les supers moments passés avec vous.

Un grand merci à ma soeur notamment pour m'avoir évité bien des fringales à l'heure du goûter au cours des premières années de fac :) ; et un grand merci à mon frère qui a dû supporter mon goût pour la physique.

Je souhaite maintenant exprimer mon infinie reconnaissance à mes parents. Votre soutien sans faille et vos encouragements m'ont permis d'en arriver jusque là. Merci pour tout.

Enfin je ne saurai trouver les mots pour remercier Gaëlle, pour le bonheur qu'elle m'apporte au quotidien et pour m'avoir soutenu au cours de ces années.

Introduction

Jusqu'à la fin des années 1980 l'intérêt pour le nitrure de gallium (GaN) et l'oxyde de zinc (ZnO) en optoélectronique était limité et les études réalisées jusqu'alors laissaient penser que le dopage p de ces semiconducteurs pour la réalisation de jonction p-n était impossible. Ce n'est qu'au début des années 1990 avec la mise au point, par Amano *et al.*¹, d'un procédé permettant le dopage p de GaN puis avec la réalisation par Nakamura en 1994², de la première diode électroluminescente (DEL) à base de nitrure de gallium (GaN) émettant dans le bleu que ces matériaux ont commencé à susciter un certain intérêt. Deux ans plus tard, la mise au point d'une diode laser (DL) bleue à base de GaN³ permettait alors de confirmer l'énorme potentiel des semiconducteurs à grand gap pour l'optoélectronique dans le domaine des faibles longueurs d'onde (bleu et UV). Depuis les progrès technologiques réalisés sont considérables, notamment en ce qui concerne les procédés de croissance qui se sont adaptés aux problèmes liés à l'absence de substrat pour GaN et à la gestion de la contrainte résiduelle dans ce matériau (couches tampons, procédé ELOG, etc)⁴. Le marché des DELs qui connaît depuis quelques années une croissance à deux chiffres représentait déjà plus de 13 milliards d'euros en 2013. Le marché est actuellement ultra-dominé par les DELs blanches (combinant une DEL à base de GaN avec un revêtement à base de luminophores) présentes dans les écrans LCD ou dans les systèmes d'éclairage à DEL. Le marché des DLs bleues et ultraviolettes connaît également une forte croissance avec notamment le développement récent de la technologie Blu-ray améliorant les capacités de stockage de données des disques optiques.

Dans le domaine de l'optoélectronique des faibles longueurs d'onde, les dispositifs à base de GaN (GaN, InGaN, AlGaIn, etc) possèdent donc une grande avance technologique par rapport aux autres matériaux à grand gap. Malgré cela, les recherches sur ces semiconducteurs continuent dans l'objectif de trouver une alternative à GaN. Parmi ces matériaux, un semiconducteur fait

l'objet de très nombreuses études : l'oxyde de zinc. Ces caractéristiques physiques sont proches de celles de GaN (énergie de gap et paramètres de maille voisins) et il s'avère alors être un bon candidat pour diversifier le marché. Pour l'heure, les difficultés à parvenir au dopage p de ZnO pénalisent le développement d'éventuelles applications à base de ce matériau. Cependant d'énormes progrès ont été réalisés au cours des dernières années, avec notamment la réalisation de DELs⁵ ainsi que de DLs⁶ ; mais ces dispositifs sont loin de pouvoir être commercialisés.

Toutefois avec le développement de la polaritonique, l'optoélectronique pourrait connaître une évolution dans laquelle l'oxyde de zinc aurait un rôle important. Ce développement est rendu possible grâce à l'obtention du régime de couplage fort lumière-matière dans des structures où le confinement de la lumière (microcavités, nanofils, etc) est possible et augmente le temps de vie du photon. Les polaritons sont des quasi-particules mixtes résultant du couplage fort entre les photons et les excitons (excitations élémentaires de la matière dans les semiconducteurs composée d'une paire électron-trou en interaction coulombienne). Ces derniers sont donc des bosons composites susceptibles de se condenser dans l'état fondamental au delà une certaine densité de polaritons avec une occupation macroscopique de cet état. Les photons issus de ce condensat de polaritons possèdent alors les caractéristiques requises pour une émission laser (cohérence spatiale et temporelle) et, par analogie avec les lasers basés sur l'amplification de lumière par émission stimulée, le phénomène est appelé "effet laser à polaritons"⁷.

Cependant à la différence d'un laser classique, où une inversion de population est nécessaire afin de stimuler l'émission lumineuse, dans le cas du laser à polaritons le phénomène utilisé est la relaxation stimulée des polaritons vers l'état fondamental par occupation de cet état. Ce phénomène se produit au voisinage de l'équilibre thermodynamique, ce qui permet d'abaisser considérablement le seuil laser comparativement au laser de type VCSEL.

A l'heure où les économies d'énergie prennent une place importante dans la société, la réalisation d'un laser à faible seuil est bienvenue. Pour ces nouveaux dispositifs, GaN et surtout ZnO semblent être les semiconducteurs inorganiques les plus adaptés^{8;9}. Effectivement avec ces deux matériaux le couplage lumière-matière est important et les excitons sont robustes ce qui permet d'obtenir le régime de couplage fort même à température ambiante.

Afin de concevoir les dispositifs et de comprendre les différents mécanismes de relaxation des polaritons vers l'état fondamental, une bonne connaissance des propriétés polaritoniques est requise. Pour ce faire, de nombreuses techniques spectroscopiques peuvent être employées. La spectroscopie de mélange à quatre ondes est tout particulièrement adaptée à l'étude des différents processus d'interaction des polaritons avec d'autres polaritons, des impuretés ou des phonons¹⁰. Cette technique de spectroscopie non-linéaire permet la mesure du temps de déphasage T_2 , c'est-à-dire le temps au bout duquel une distribution de polaritons, initialement en phase, perd sa

cohérence du fait des interactions citées ci-dessus.

Ce travail de thèse, dédié à l'étude des propriétés polaritoniques de couches massives de ZnO et GaN et de microcavités planaires à base de ZnO et GaN, s'inscrit donc dans ce contexte. Le manuscrit est composé de deux parties, une consacrée à l'étude des propriétés des polaritons de ZnO et GaN massifs, l'autre à l'étude de l'effet laser à polaritons dans des microcavités planaires ZnO et GaN. Dans chacune des parties nous tâcherons de mettre en évidence les principales similitudes et différences entre les propriétés des deux semiconducteurs.

Pour l'étude d'échantillons massifs de ZnO et GaN nous avons mis en place et développé deux expériences de spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées : une où le signal est intégré en temps, l'autre pour laquelle le signal est résolu spectralement. La combinaison de ces deux techniques spectroscopiques avec les techniques "classiques" (réflectivité, photoluminescence, autocorrélation) permet une détermination précise des paramètres caractéristiques des polaritons dans le matériau massif. La connaissance de ces paramètres est ensuite utile dans la seconde partie de ce travail de thèse pour la conception des cavités et la compréhension des phénomènes de relaxation des polaritons.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les concepts essentiels à l'étude des propriétés des polaritons massifs ou de cavités de GaN et ZnO. Après une revue des principales propriétés physiques des ces deux matériaux à grands gaps, les notions d'exciton et de polariton dans les semiconducteurs ainsi que dans les microcavités planaires sont introduites. Les éléments nécessaires à la compréhension de la condensation des polaritons et de l'effet laser à polaritons dans les cavités sont présentés en fin de chapitre.

Le second chapitre est dédié à la spectroscopie de mélange à quatre ondes. Une première partie donne une description qualitative de l'expérience et des phénomènes physiques menant à la formation du signal non-linéaire. Nous détaillons ensuite le calcul de l'intensité du signal de mélange à quatre ondes dans le cas d'un système à deux niveaux indépendants. Dans une troisième partie, le même calcul est appliqué au cas d'un système à trois niveaux indépendants ; ce modèle permettra de rendre compte de la proximité spectrale de deux polaritons comme c'est le cas pour ZnO et GaN. Enfin dans la dernière partie, nous présenterons les dispositifs expérimentaux de spectroscopie de mélange à quatre ondes intégré en temps et résolu spectralement mis au point et utilisés durant ces trois années.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés polaritoniques de l'oxyde de zinc et du nitrure de gallium. Après une présentation rapide des échantillons étudiés, les spectres de photoluminescence de ces échantillons sont analysés. Les paramètres caractéristiques des polaritons (énergie de résonance, élargissements, importance de l'interaction avec la lumière) sont ensuite déterminés, à 5 K, avec une bonne précision grâce à une étude originale combinant spectroscopie linéaire et non-linéaire. A partir des résultats de cette étude, une comparaison des différentes interactions dans ZnO et GaN est menée. Enfin, dans une dernière partie, l'évolution des propriétés polaritoniques de ZnO en fonction de la température nous renseigne sur les processus d'interaction des polaritons avec les phonons. Les conclusions de cette étude pourront alors être comparées aux résultats de la littérature sur GaN.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit présente l'étude de l'effet laser à polaritons dans deux microcavités massives aux propriétés optiques semblables : une à base de ZnO l'autre à base de GaN. Dans un premier temps, afin de contextualiser notre étude, nous dresserons un état de l'art de l'effet laser à polaritons dans les microcavités planaires de GaN et ZnO. Nous présentons ensuite les deux microcavités étudiées au cours de cette thèse. La particularité de ces cavités est le miroir AlN/AlGaIn inférieur, épitaxié sur un substrat de silicium "patterné", composé de 30 paires, sans fissures, permettant d'atteindre des facteurs de qualité élevés et un faible désordre photonique. La réalisation et l'étude de ces cavités est le fruit d'une collaboration avec le CHREA de Valbonne, le LPN de Marcoussis et le L2C de Montpellier. Les propriétés photoniques et excitoniques des cavités GaN et ZnO sont alors étudiées démontrant ainsi leur grande qualité. Ensuite, nous démontrons que le régime de couplage fort à température ambiante et que l'effet laser à polaritons peut-être obtenu dans les deux cas. La dernière partie est consacrée à l'analyse des diagrammes de phase obtenus pour chacune des cavités et nous conduit logiquement à la comparaison des différents mécanismes de relaxation dans le cas de ZnO et celui de GaN. La compréhension des processus de relaxation s'inspire naturellement des résultats obtenus dans le chapitre III concernant les propriétés polaritoniques de GaN et ZnO.

Les semiconducteurs à grands gaps : ZnO et GaN

Sommaire

1.1 Propriétés physiques	2
1.1.1 Structure cristalline	2
1.1.2 Techniques de croissance de GaN et ZnO	4
1.1.3 Constantes d'élasticité	5
1.1.4 Tenseur piézoélectrique	6
1.1.5 Propriétés vibratoires	7
1.1.6 Structure de bandes de GaN et ZnO	9
1.2 Interaction lumière-matière et propriétés optiques	11
1.2.1 Notion d'exciton	11
1.2.2 Modèle hydrogénoïde de l'exciton de Wannier-Mott	12
1.2.3 Les excitons de ZnO et GaN	13
1.2.4 Fonction diélectrique	16
1.2.5 Couplage fort et relation de dispersion	21
1.3 Le laser à polaritons	27
1.3.1 Les microcavités	27
1.3.2 Effet laser à polaritons	42

L'oxyde de zinc (ZnO) et le nitrure de gallium (GaN) sont deux semiconducteurs à grand gap étudiés pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques émettant dans le domaine des faibles longueurs d'onde (bleu et UV proche). La robustesse de leurs excitons (excitation élémentaire dans les semiconducteurs) et le fort couplage photon-exciton ouvre également la voie vers la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant en régime de couplage fort. Parmi ces dispositifs, le laser à polaritons permet d'obtenir une émission laser en dépensant peu d'énergie ; il s'agit d'un laser ayant un seuil environ deux ordres de grandeur inférieur au seuil des lasers à cavité verticale (VCSEL). Les structures dans lesquelles l'effet laser à polaritons est susceptible d'être observé permettent le confinement de la lumière. Le temps de vie du photon est alors allongé et les interactions photon-exciton plus nombreuses.

L'une des possibilités pour confiner la lumière est la réalisation de microcavités planaires composées d'une couche active de ZnO ou de GaN placée entre deux miroirs de Bragg (DBR).

Au cours de ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les principales propriétés physiques de ZnO et GaN massif. Nous exposerons ensuite les notions essentielles pour l'étude des propriétés optiques de ces deux semiconducteurs. Ainsi les notions d'exciton, de couplage fort entre champ électrique et exciton, et de polaritons seront détaillées. Dans une dernière partie nous nous intéresserons au couplage fort dans les microcavités planaires et à l'effet laser à polaritons. Pour ce faire nous présenterons tout d'abord les principales propriétés des miroirs de Bragg et des microcavités en régime de couplage fort, puis nous dresserons un bref état de l'art du laser à polaritons dans les microcavités et terminerons par une présentation des notions nécessaires à la compréhension de ce phénomène.

1.1 Propriétés physiques

1.1.1 Structure cristalline

La plupart des semiconducteurs III-V ou II-VI comme GaN ou ZnO peuvent cristalliser sous deux phases : l'une de structure wurtzite et l'autre de structure blende de zinc. Dans les deux cas l'atome du groupe III (ou II pour ZnO) est entouré par quatre atomes d'azote (ou d'oxygène). Une telle coordinence est caractéristique d'une hybridation sp^3 et donc d'une liaison à fort caractère covalent. Cependant, le caractère ionique de la liaison ne peut être négligé, et notamment dans le cas de ZnO, du fait de la forte électronégativité de l'azote et de l'oxygène. Ces deux matériaux sont ainsi à la frontière entre les semiconducteurs ioniques et covalents.

Dans les conditions normales de température et de pression, la phase la plus stable est la structure wurtzite. Cette structure hexagonale est représentée sur la figure 1.1. Elle est constituée de

deux sous réseaux hexagonaux compacts interpénétrés et décalés. Cette structure appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 en notation de Schoenflies et confère au matériau des propriétés d'anisotropie.

Il est également possible d'obtenir des couches de GaN ou de ZnO de structure blende de zinc à partir de substrat à symétrie cubique tels ZnS ou GaAs.

Sur la figure 1.1 sont représentées une maille de type wurtzite (à gauche) et une maille de type blende de zinc (à droite). Les paramètres de maille de GaN et ZnO mesurés expérimentalement pour chacune de ces deux structures sont reportés dans le tableau 1.1.1.

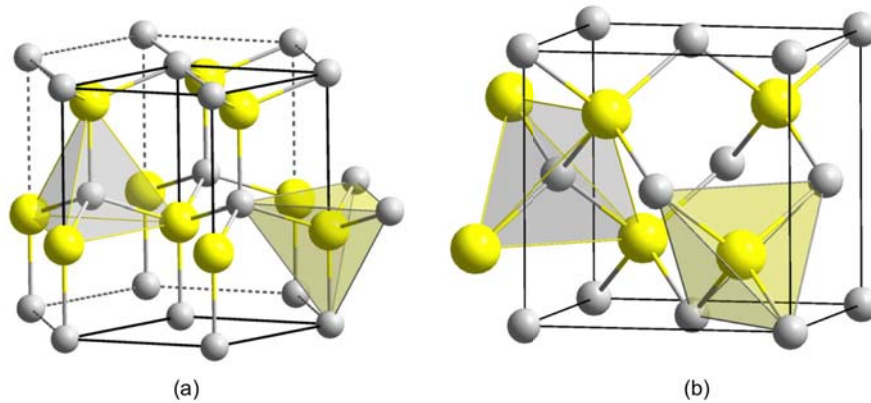


Figure 1.1 – (a) maille de type wurtzite, (b) maille de type blende de zinc.

Tableau 1.1 – Paramètres de maille de GaN et ZnO mesurés expérimentalement.

Symétrie	a (Å)	c (Å)
GaN		
wurtzite ¹¹	3,1892	5,185
Blende de zinc ¹²	4,511	
ZnO		
wurtzite ¹³	3,2496	5,2042
Blende de zinc ¹⁴	4,37	

Tous les échantillons étudiés dans la suite de ces travaux sont de symétrie hexagonale. Ces échantillons peuvent être élaborés à partir de différents plans cristallins représentés sur la figure 1.2. Nous ne présenterons dans ce mémoire que des résultats obtenus à partir d'échantillons de GaN ou ZnO épitaxiés selon l'axe c . Ces derniers pourront alors être de polarité Ga (ou Zn) ou de polarité N (ou O) car la maille wurtzite ne présente pas de symétrie d'inversion.

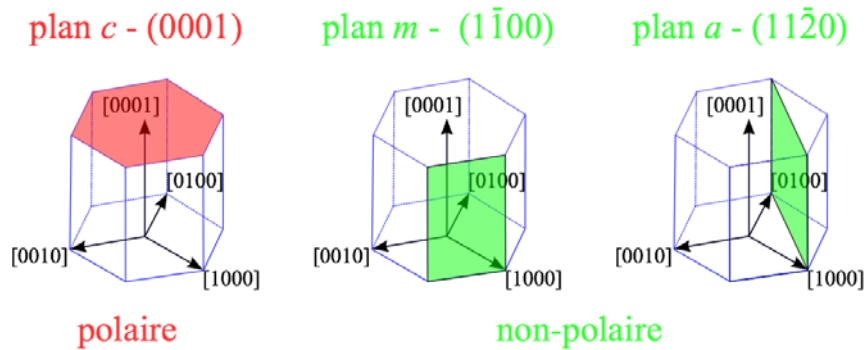


Figure 1.2 – Plans les plus utilisés dans une maille de type wurtzite. Le plan c (0001) est polaire, de polarité Ga ou Zn. Les autres plans sont non polaires.

1.1.2 Techniques de croissance de GaN et ZnO

Afin d'élaborer des échantillons d'oxyde de zinc et de nitrure de gallium différentes techniques d'épitaxie sont employées. L'épitaxie, du grec *épi* : *sur* et *taxis* : *arrangement* consiste en un dépôt d'un cristal sur un substrat. Il existe un grand nombre de techniques épitaxiales, qui peuvent être classées en deux catégories :

- Les techniques pour lesquelles le dépôt se fait par voie physique. Les plus couramment utilisées sont l'épitaxie sous jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy) et le dépôt en phase vapeur (Physical Vapor Deposition) ; toutes les deux sont basées sur la condensation d'un ou plusieurs jets moléculaires sur un substrat.
- Les techniques pour lesquelles le dépôt se fait par voie chimique. Parmi les plus employées pour la croissance de ZnO et de GaN, on peut citer les techniques par la méthode aux hydrides (Hydride Vapor Phase Epitaxy), par la méthode aux organométalliques (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) ou bien encore la technique de synthèse hydrothermale (pour ZnO) où la croissance est réalisée à partir d'un germe de ZnO plongé dans des solvants minéraux en solution aqueuse (NaOH ou KOH, etc) dans lesquels on introduit de la poudre de ZnO dans des conditions de température et de pression importantes (300 à 400 °C et 40 à 150 MPa)¹⁵.

Pour la réalisation d'échantillons massifs de bonne qualité on préférera des techniques de croissances rapides telles la technique HVPE ou bien encore des techniques de synthèse hydrothermale.

Bien qu'il soit possible de réaliser des couches homoépitaxiées de ZnO ou de GaN, généralement des substrats comme le saphir (Al_2O_3), ou le silicium sont préférés notamment pour des raisons de coût.

Les différentes techniques de croissance détaillées ici permettent également de doper les matériaux

au cours de la croissance et également de contrôler la polarité des échantillons.

1.1.3 Constantes d'élasticité

Lors de la croissance une contrainte résiduelle peut être induite dans la couche épitaxiée, notamment à cause d'un désaccord de maille avec le substrat, ou bien du désaccord entre les coefficients de dilatation thermique. Cette contrainte peut alors avoir pour conséquence une modification de la structure de bandes du matériau et donc de la valeur de la bande interdite. Dans le cas où la déformation est élastique la loi de Hooke permet de relier le tenseur des déformations ϵ à celui des contraintes σ *via* les coefficients d'élasticité C . Pour un système de type wurtzite six coefficients d'élasticité sont nécessaires :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix}. \quad (1.1)$$

Dans le cas d'un désaccord de maille entre le substrat et la couche épitaxiée alors la contrainte induite sera biaxiale dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance. Seuls les termes diagonaux du tenseur des déformations sont non nuls. Dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance les éléments du tenseur des déformations sont donnés par :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp} = \frac{a_s - a}{a}. \quad (1.2)$$

Notons que l'égalité des éléments du tenseur de déformation ϵ_{xx} et ϵ_{yy} est imposée par l'extension infinie du substrat suivant x et y.

Selon l'axe de croissance l'expression de l'élément du tenseur des déformations est donnée par :

$$\epsilon_{zz} = \epsilon_{//} = \frac{c_{\perp} - c}{c} \quad (1.3)$$

avec a_s , a , c_\perp et c les paramètres de maille du matériau déformé de la couche épitaxiée et du substrat pour une symétrie hexagonale.

Toujours dans le cas d'une contrainte biaxiale, les termes du tenseur des contraintes sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \left(C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \epsilon_\perp \\ \sigma_{zz} = 0 \text{ (surface libre de contrainte } (\sigma_{zz} = 0) \text{ et par} \\ \text{par continuité } \sigma_{zz} = 0 \text{ dans toute la couche)} \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \end{array} \right. \quad (1.4)$$

A partir du système d'équations ci-dessus on peut exprimer la composante ϵ_{zz} en fonction de ϵ_{xx} :

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \epsilon_\perp. \quad (1.5)$$

Dans le tableau 1.2 sont reportés les coefficients d'élasticité de GaN et ZnO. Pour GaN, du fait de sa dureté, les coefficients d'élasticité ont des valeurs élevées qui rendent le matériau très sensible à la déformation.

Tableau 1.2 – Coefficients d'élasticité de GaN et ZnO.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
ZnO ¹⁶ (GPa)	190	110	90	196	39	40
GaN ¹⁷ (GPa)	390	145	106	398	105	123

1.1.4 Tenseur piézoélectrique

Dans les semiconducteurs comme GaN et ZnO les effets piézoélectriques sont très prononcés. ZnO est le composé II-VI de type wurtzite où cet effet est le plus marqué. Ainsi il est utilisé dans la réalisation du couplage électromécanique.

Les interactions piézoélectriques au sein de GaN et ZnO avec les phonons vont également avoir des effets sur l'élargissement des transitions optiques. Afin d'estimer ces effets, la connaissance des éléments composant le tenseur piézoélectrique s'avère utile.

Pour un cristal de type wurtzite, on a alors :

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{xy} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{zx} \end{pmatrix},$$

avec P_{xx} et P_{yy} les polarisations piézoélectriques selon la direction perpendiculaire à l'axe c , P_{zz} la polarisation selon l'axe c .

Les valeurs des différentes composantes du tenseur piézoélectrique e_{ij} dans le cas de GaN et ZnO de type wurtzite sont données dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 – Constantes piézoélectriques de GaN et ZnO.

	e_{31}	e_{33}	e_{15}
ZnO ¹⁸ ($C.m^{-1}$)	-0,51	1,22	-0,45
GaN ¹⁹ ($C.m^{-1}$)	-0,33	0,65	-0,30

1.1.5 Propriétés vibratoires

Les propriétés vibratoires d'un matériau sont directement associées aux phonons. Une bonne connaissance de ces propriétés permet une meilleure compréhension des propriétés électriques, thermiques mais également optiques du matériau. Effectivement, comme nous le verrons dans la partie traitant des résultats expérimentaux, les phonons sont impliqués dans de nombreux processus d'interactions avec d'autres particules.

Dans le cas des structures de type wurtzite, où le nombre d'atomes par maille est de 4, on dénombre 12 modes phonons :

- un mode longitudinal acoustique (LA)
- deux modes transverses acoustiques (TA)
- trois modes longitudinaux optiques (LO)
- six modes transverses optiques (TO)

Expérimentalement, il est possible de mesurer la fréquence de vibration de ces modes par spectroscopie Raman ou infrarouge (IR). Cependant tous les modes ne seront pas actifs et donc

détectables en Raman ou IR. Dans le tableau 1.4 sont reportés les fréquences exprimées en nombre d'onde, ainsi que les énergies correspondantes des phonons au centre de la première zone de Brillouin à 300 K.

Sur la figure 1.3 nous avons reporté les courbes de dispersions des différents modes phononiques de GaN²⁰.

Tableau 1.4 – Fréquences et énergies des phonons au centre de la zone de Brillouin dans le cas de structures de type wurtzite ZnO et GaN. Les résultats ont été obtenus par spectroscopie Raman à température ambiante.

<i>Fréquences des phonons (cm⁻¹)</i>						
	$A_1 (TO)$	$E_2 (TO)$	E_2^{high}	E_2^{low}	$A_1 (LO)$	$E_1 (LO)$
GaN ²⁰	531,8	558,8	567,6	144	734,0	741,0
ZnO ²¹	378	410	438	99	574	590

<i>Energie des phonons* (meV)</i>						
	$A_1 (TO)$	$E_2 (TO)$	E_2^{high}	E_2^{low}	$A_1 (LO)$	$E_1 (LO)$
GaN	65,9	68,9	70,4	17,9	91	91,9
ZnO	46,9	50,84	54,3	12,2	71,2	73,1

*Pour rappel $1 \text{ cm}^{-1} = 0,124 \text{ meV}$

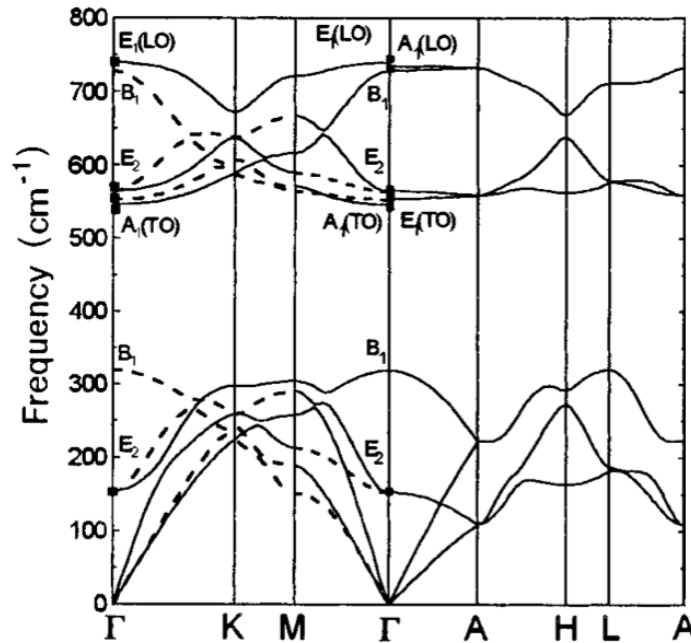


Figure 1.3 – Courbes de dispersions des modes phononiques de GaN²⁰.

1.1.6 Structure de bandes de GaN et ZnO

Le nitrure de gallium comme l'oxyde de zinc sont deux semiconducteurs à gap direct : le minimum de la bande de conduction et le maximum de celle de valence sont situés au centre de la zone de Brillouin. La différence d'énergie entre ces deux bandes correspond à l'énergie de bande interdite. A température ambiante la valeur de la bande interdite de GaN non contraint²² est de 3,39 eV et de 3,37 eV pour ZnO²³. Sur les figures 1.4 et 1.5 sont représentées la première zone de Brillouin dans le cas d'une structure wurtzite et la structure de bande électronique de GaN et de ZnO.

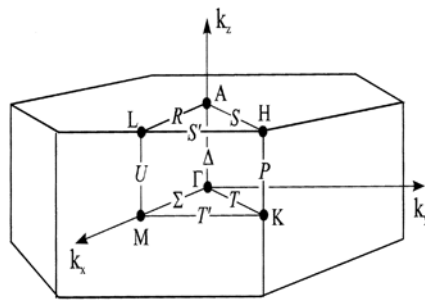


Figure 1.4 – Première zone de Brillouin d'une structure wurtzite.

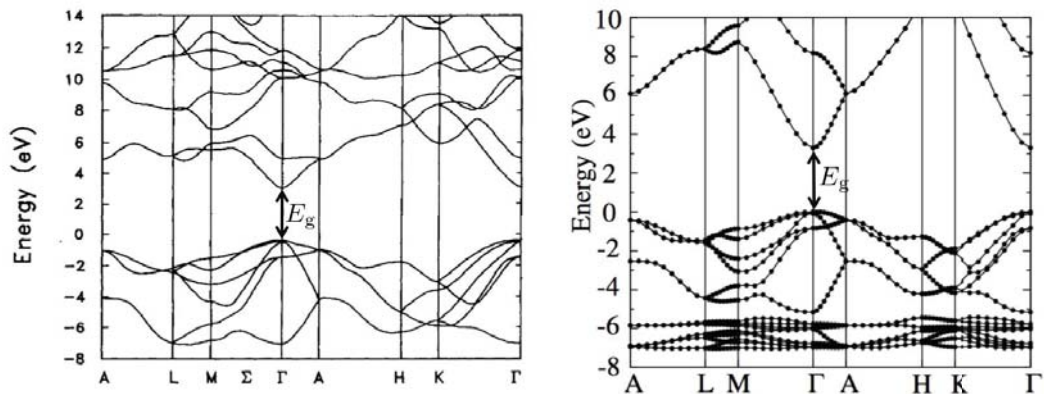


Figure 1.5 – Structure de bande électronique calculée pour GaN²⁴ (à gauche) et pour ZnO²⁵ (à droite).

On peut noter que la bande de conduction est formée principalement à partir des orbitales 4s vides des cations Ga^+ ou Zn^{2+} qui possèdent un moment orbital L nul. La bande de valence provient quant à elle des orbitales 2p des anions (N^- ou O^{2-}), orbitales triplement dégénérées possédant un moment orbital $L = 1$. Pour une structure de type wurtzite, l'action conjointe du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite va conduire à la levée de dégénérescence de la bande de valence laissant ainsi trois bandes distinctes.

La connaissance des symétries de chacune de ces bandes s'avère précieuse pour déterminer les règles régissant les transitions optiques²⁶. Dans le cas des matériaux de type wurtzite, où le groupe de symétrie est C_{6v} , on compte six représentations irréductibles (Γ_1 à Γ_6) auxquelles viennent s'ajouter trois représentations supplémentaires appartenant au groupe double (Γ_7 à Γ_9) et tenant compte du spin des électrons. Dans le cas de GaN et de ZnO, la symétrie de la bande de conduction est de symétrie Γ_7 .

Concernant les bandes de valence (figure 1.6) :

- Le triplet de la bande de valence en $\vec{k} = \vec{0}$ est séparé en un doublet et un singlet sous l'action du champ cristallin. Cet éclatement est caractérisé par l'écart d'énergie δ_c entre le singlet et le doublet. Cette différence d'énergie est fonction de l'état de contrainte de la couche épitaxiée. Le doublet sera de symétrie Γ_5 alors que le singlet sera de symétrie Γ_1 .
- En considérant le spin des électrons, et donc les interactions spin-orbite, l'état non dégénéré Γ_1 , devra s'appeler Γ_7 et une levée de dégénérescence sera observée pour l'état Γ_5 . Cet éclatement donnera deux niveaux : Γ_9 et Γ_7 . L'écart d'énergie entre ces deux niveaux est noté δ_{so} pour écart spin-orbite.

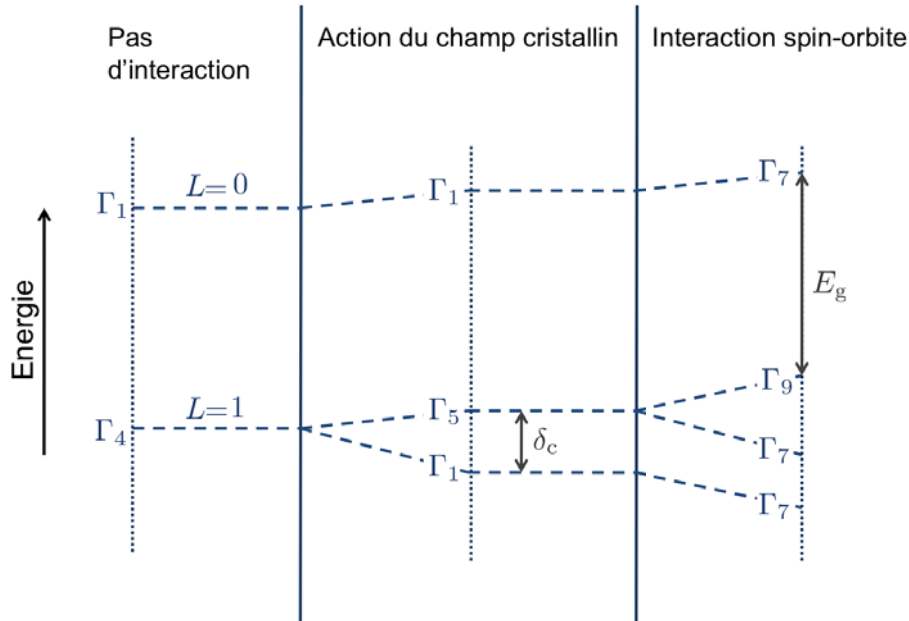


Figure 1.6 – Structure de bandes au centre de la zone de Brillouin pour une structure wurtzite. Sur la figure de gauche aucune interaction n'est prise en compte. Sur la figure du milieu le couplage avec le champ cristallin est pris en compte alors que sur la figure de droite en plus de ce couplage, le couplage spin-orbite est considéré.

Au final, dans le cas de GaN trois niveaux sont observés pour la bande de valence. Par ordre

d'énergie décroissante on trouve respectivement les bandes de symétrie Γ_9 , Γ_7 et Γ_7 . Par convention ces bandes de valence sont nommées respectivement A, B et C.

Dans le cas de ZnO l'ordonnement est quelque peu différent (Γ_7 , Γ_9 et Γ_7) et ce du fait de la valeur négative de δ_{so} ²⁷. On nomme également ces bandes A, B et C. On peut noter toutefois que pour ce matériau l'ordre des bandes de valence a été l'objet de profonds désaccords entre scientifiques. Une partie de la communauté scientifique soutient un ordonnancement similaire à celui de GaN. Cependant de récents résultats expérimentaux^{27;28} et théoriques basés notamment sur des méthodes de calculs *ab initio*²⁹, laissent penser que l'ordre est bien : Γ_7 , Γ_9 et Γ_7 . Ces différents travaux donnent notamment l'origine physique du δ_{so} négatif : celui-ci serait dû à la contribution des orbitales $3d$ de l'atome de Zn²⁷.

1.2 Interaction lumière-matière et propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semiconducteur sont principalement dues aux interactions entre les photons et les électrons. Ces interactions ont une influence considérable sur la fonction diélectrique ϵ lorsque l'énergie des photons est du même ordre de grandeur que l'énergie du gap. Nous allons donc décrire l'interaction lumière-matière via l'étude de la fonction diélectrique.

1.2.1 Notion d'exciton

Un semiconducteur est dans son état fondamental lorsque sa bande de valence est pleine d'électrons et sa bande de conduction est inoccupée. L'excitation du matériau par des photons d'énergie supérieure à celle du gap du semiconducteur va induire un phénomène d'absorption : un électron va alors passer dans la bande de conduction. Le défaut d'électron de la bande de valence peut être représenté par une pseudo-particule de charge opposée à l'électron, appelée trou (pour absence d'électron). L'électron et le trou peuvent être en interaction coulombienne. Le système électron-trou en interaction peut être modélisé par une autre pseudo particule : l'exciton.

Selon la nature du cristal, les propriétés des excitons ne seront pas de même nature. On parle généralement d'exciton de Frenkel³⁰ lorsqu'électron et trou sont fortement liés. Dans ce cas, l'exciton sera alors très localisé : l'électron et le trou seront sur le même atome. L'excitation peut cependant se propager par sauts d'atome en atome. On retrouve ce type d'exciton dans les halogénures alcalins (NaBr...) ou les cristaux moléculaires (anthracène...).

Cependant pour la plupart des semiconducteurs inorganiques, et notamment ZnO et GaN, les interactions coulombiennes sont écrantées par les électrons de la bande de valence. Electron et trou sont alors faiblement liés et la distance les séparant est grande devant le paramètre du

réseau cristallin. Ce type d'exciton a été introduit pour la première fois par Wannier³¹ (1937) et Mott³² (1938) et est appelé exciton de Wannier-Mott. Nous allons maintenant nous attarder sur les propriétés de ces excitons.

1.2.2 Modèle hydrogéoïde de l'exciton de Wannier-Mott

L'exciton est donc constitué d'une charge positive (le trou) en interaction coulombienne avec une charge négative (l'électron). Les propriétés de cette pseudo-particule peuvent être modélisées en utilisant le formalisme du modèle hydrogéoïde dans le cadre de la théorie de la fonction enveloppe.

Pour cela, nous nous plaçons dans l'approximation de la masse effective et supposons l'isotropie des bandes de valence et conduction. On a alors :

$$E_c(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar k^2}{2m_e} \quad \text{et} \quad E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar k^2}{2m_h}. \quad (1.6)$$

E_c et E_v sont respectivement les énergies de la bande de conduction et de valence. m_e et m_h sont les masses effectives des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence (h comme hole).

La fonction enveloppe de l'exciton $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_e}^2 + -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\vec{r}_h}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g)\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (1.7)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.7) correspondent aux termes d'énergie cinétique de l'électron et du trou.

Le troisième terme de l'équation (1.7) traduit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou ; e est la charge élémentaire, \vec{r}_e et \vec{r}_h les positions de l'électron et du trou. $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ est la constante diélectrique statique, elle permet de tenir compte des effets d'écrantage dus aux électrons de la bande de valence.

Afin de déterminer l'énergie totale de l'exciton nous dissocions :

- Le mouvement du centre de masse, de coordonnée $\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_h\vec{r}_h}{m_{\text{ex}}}$. L'énergie E_R est alors égale à :

$$E_R = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_{\text{ex}}},$$

où E_g est l'énergie de bande interdite (ou énergie de gap), $m_{\text{ex}} = m_e + m_h$ est la masse de l'exciton de vecteur d'onde \vec{K} .

- Le mouvement relatif, de l'électron par rapport au trou, se traite en introduisant le vecteur $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$ et la masse réduite μ tel que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$. Ce système est analogue à celui de l'atome d'hydrogène. L'énergie, $E_r(n)$ est alors quantifiée, n est le nombre quantique principal :

$$E_r(n) = -\frac{Ry}{n^2}.$$

où $Ry = 13,6 \cdot \frac{\mu/m_0}{\epsilon_r^2} eV$ est le Rydberg de l'exciton et m_0 est la masse de l'électron au repos. Le Rydberg correspond à l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental.

L'énergie totale de l'exciton de nombre quantique n est alors donnée par la relation 1.8 :

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_{ex}} - \frac{Ry}{n^2} \quad (1.8)$$

A partir du modèle hydrogénoïde il est également possible de déterminer le rayon de Bohr de l'exciton a_B , rayon associé à l'extension spatiale de la fonction d'onde excitonique. Dans le cas où $n=1$ (orbitale 1s) l'expression du rayon de Bohr est donnée par la relation :

$$a_B = a_H \cdot \frac{\epsilon_r}{\mu/m_0}$$

avec $a_H = 0,529 \text{ \AA}$ le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

1.2.3 Les excitons de ZnO et GaN

Les deux semiconducteurs étudiés au cours de ce travail possèdent trois excitons nommés A, B et C chacun étant formé à partir d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence A, B ou C.

Pour l'oxyde de zinc, le Rydberg des excitons A, B et C est de 60 meV³³ et leur rayon de Bohr de 18 Å. Dans le cas du nitrure de gallium, les Rydberg des excitons A, B et C sont respectivement³⁴ $Ry_A = 24,8 \text{ meV}$, $Ry_B = 24,7 \text{ meV}$ et $Ry_C = 26,8 \text{ meV}$ et le rayon de Bohr des excitons A, B et C, calculés à partir de la relation $a_B = 13,6 \cdot a_H / (Ry \cdot \epsilon_r)$ où $\epsilon_r \approx 9,9$ ³⁵, sont égaux respectivement à 29,3 Å, 29,4 Å et 27,1 Å.

Expérimentalement toutes les transitions excitoniques ne seront pas observées. A partir des symétries des bandes de valence, déterminées précédemment (1.1.6), il est possible d'établir des règles de sélection régissant les transitions excitoniques.

La représentation d'un exciton est le produit de la représentation du trou de la bande de valence,

de l'électron de la bande de conduction et de la fonction enveloppe qui, pour l'exciton dans l'état fondamental ($n = 1$), possède une symétrie Γ_1 . La représentation des excitons ZnO et GaN sera alors^{29;36} :

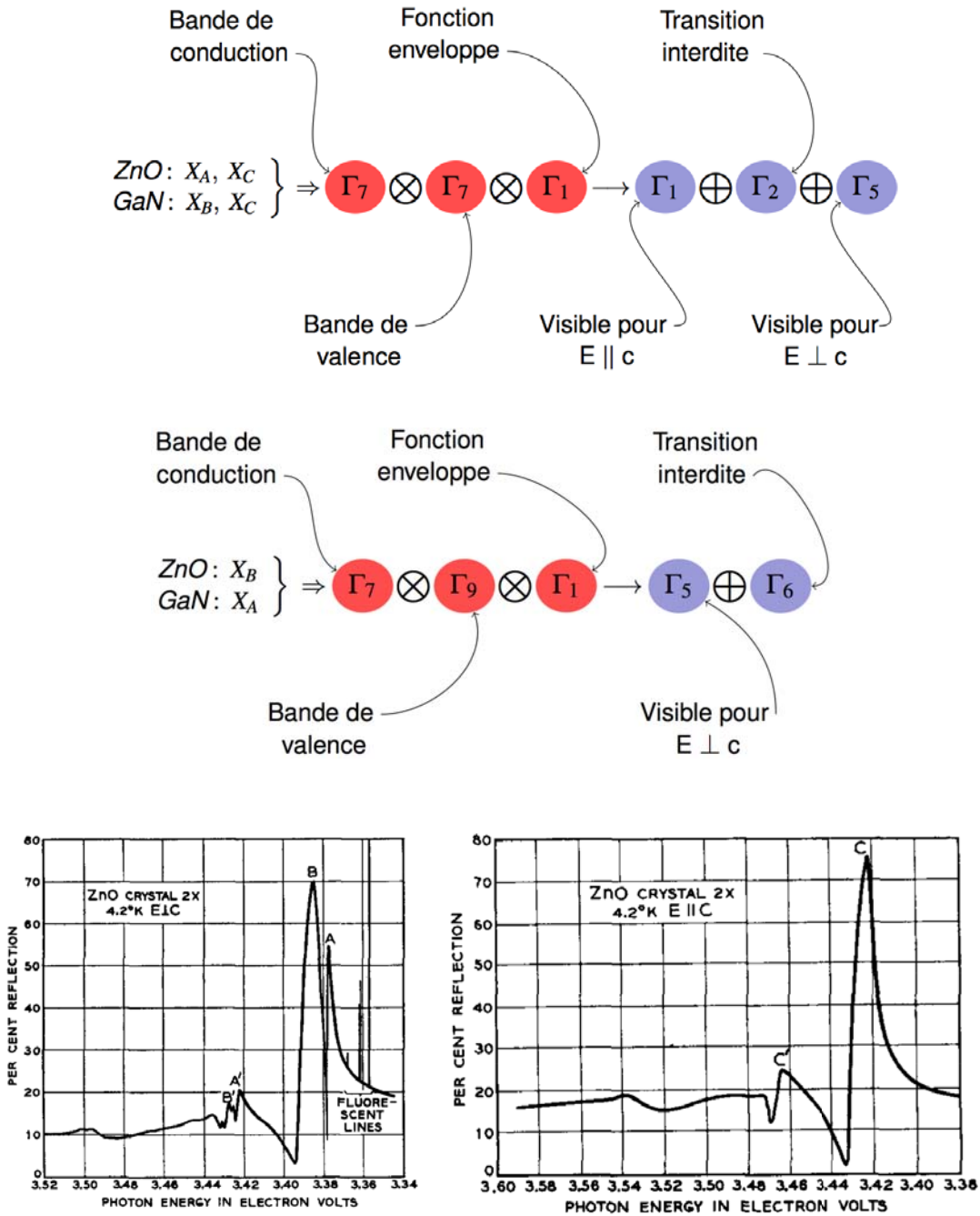


Figure 1.7 – Mesures de réflectivité pour $E \perp c$ et $E // c$ dans ZnO³³.

Ainsi, dans le cas de ZnO et comme le montre la figure 1.7 obtenue par Thomas³³, expérimentalement

les excitons A et B sont fortement visibles pour une polarisation TE (*i.e.* $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) alors que l'exciton C est observable en polarisation TM³³ ($\mathbf{E} // \mathbf{c}$).

Les tableaux 1.5 et 1.6 regroupent les différentes transitions observables dans ZnO^{37;38} et GaN³⁹ ainsi que leurs probabilités respectives.

Tableau 1.5 – Règles de sélection de ZnO^{37;38}.

<i>ZnO</i>			
Exciton	Transition autorisée	Géométrie	Probabilité de transition
A (Γ_1)	Oui	$E // c$	Faible
A (Γ_2)	Non	–	Très faible
A (Γ_5)	Oui	$E \perp c$	Importante
B (Γ_6)	Non	–	Très faible
B (Γ_5)	Oui	$E \perp c$	Importante
C (Γ_1)	Oui	$E // c$	Importante
C (Γ_2)	Non	–	Très faible
C (Γ_5)	Oui	$E \perp c$	Faible

Tableau 1.6 – Règles de sélection de GaN pour une contrainte nulle³⁹.

<i>GaN</i>			
Exciton	Transition autorisée	Géométrie	Probabilité de transition
A (Γ_6)	Non	–	-
A (Γ_5)	Oui	$E \perp c$	Importante
B (Γ_1)	Oui	$E // c$	Faible
B (Γ_2)	Non	–	Très faible
B (Γ_5)	Oui	$E \perp c$	Importante
C (Γ_1)	Oui	$E // c$	Importante
C (Γ_2)	Non	–	Très faible
C (Γ_5)	Oui	$E \perp c$	Modérée

1.2.4 Fonction diélectrique

Nous allons maintenant étudier la réponse d'un semiconducteur à une excitation lumineuse et donc à un champ électrique \vec{E} . Nous supposons que le milieu est neutre, linéaire, homogène, isotrope et non magnétique ($\mu_r = 1$). Dans ce cas la réponse est représentée par le champ d'induction électrique \vec{D} tel que :

$$\vec{D}(\omega, \vec{k}) = \epsilon_0 \epsilon(\omega, \vec{k}) \vec{E}(\omega, \vec{k})$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et $\epsilon(\omega, \vec{k})$ la fonction diélectrique complexe. Cette dernière dépend de l'énergie $\hbar\omega$ et du vecteur d'onde \vec{k} . Pour des énergies proches de l'énergie de bande interdite, la réponse du semiconducteur à une onde lumineuse est fortement influencée par la présence des excitons mais également par l'absorption bande à bande.

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire l'influence des excitons sur la fonction diélectrique. Dans la suite nous établirons l'expression de la fonction diélectrique excitonique ϵ_{ex} à l'aide d'un modèle classique où la dispersion spatiale est négligée. Il s'agit du modèle local et dans ce cas la fonction diélectrique ne dépend pas du vecteur d'onde \vec{k} . Dans un deuxième temps nous considérerons la dispersion spatiale (modèle non local). Nous verrons dans une dernière partie comment ajouter à la fonction diélectrique la contribution de l'absorption bande à bande.

1.2.4.1 Modèle local

Afin de déterminer l'expression de la fonction diélectrique due aux excitons, nous assimilerons l'exciton à un oscillateur harmonique de masse m_{ex} , de pulsation de résonance ω_0 , excité par le champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$. La position de l'oscillateur sera repérée par le vecteur \vec{u} caractéristique de l'écart à l'équilibre. En plus des hypothèses émises dans le paragraphe introductif ci-dessus, nous ferons l'hypothèse de localité, c'est-à-dire que la réponse en un point de l'espace ne dépend que des propriétés en ce point. Dans ce cas, l'onde électromagnétique va alors induire une polarisation \vec{P} au sein du matériau telle que :

$$\vec{P}(t, \omega) = -eN\vec{u} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.9)$$

où e est la charge de l'électron et N le nombre d'éléments oscillants par unité de volume. χ_e est la susceptibilité électrique, et est reliée à la fonction diélectrique par la relation : $\epsilon = 1 + \chi_e$.

Il est alors possible de déterminer la susceptibilité électrique à partir de la connaissance du vecteur position \vec{u} .

L'expression de celui-ci peut être déduite facilement à partir du principe fondamental de la

dynamique :

$$m_0 \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} = -m_0 \omega_0^2 \vec{u} - m_0 \Gamma \frac{d\vec{u}}{dt} - e \vec{E} \quad (1.10)$$

où Γ correspond à l'absorption d'énergie (force de frottements fluides). La fonction diélectrique a alors pour expression :

$$\epsilon_{\text{ex}}(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{m_0 \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)} \quad (1.11)$$

Dans la relation (1.11), le terme $Ne^2/(m_0 \epsilon_0)$ est responsable du couplage entre le champ électrique et la matière. Ce terme a été obtenu à partir d'une méthode purement classique.

Dans le cas des semiconducteurs, ce terme est le carré de l'élément de matrice optique. Dans une approche quantique, et lorsque la transition entre l'état excitonique $|\Psi_{\text{ex}}\rangle$ et l'état final $|0\rangle$ est autorisée, l'expression de ce terme devient alors :

$$|H_{\text{ex}}|^2 = | \langle \Psi_{\text{ex}} | H | 0 \rangle |^2,$$

où H est l'hamiltonien de l'exciton.

La fonction diélectrique pour l'ensemble des transitions excitoniques d'un semiconducteur est alors donnée par la relation 1.12

$$\epsilon_{\text{ex}}(\omega) = \epsilon_{\text{b}} + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j \omega)} \quad (1.12)$$

où ϵ_{b} est la fonction diélectrique hors résonance, f quantifie le couplage d'une transition excitonique avec le champ électrique, f est couramment appelé force d'oscillateur et est égal à $\frac{2N|H_{\text{ex}}|^2 \omega_0}{\hbar \epsilon_0}$.

j peut désigner l'exciton A, B ou C dans son état fondamental mais aussi leurs états excités. Dans le cas des états excités, la force d'oscillateur du niveau n , dans le cadre du modèle hydrogénoïde, est égale à : $f_j^n = f_j^{n=1}/n^3$.

Nous pouvons déduire de l'expression 1.12, que la distribution en énergie des oscillateurs est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur Γ . Pour cette raison, le terme Γ est appelé élargissement homogène. Il est causé par les interactions des excitons avec d'autres particules comme les phonons, les impuretés, ou d'autres excitons⁴⁰. La densité de phonons augmentant avec la température, l'élargissement homogène va également croître avec l'élévation de la température.

Notons que du fait des règles de sélections la valeur des forces d'oscillateur dépend de la polarisation de l'onde électromagnétique par rapport à l'axe c (1.2.3). De plus, GaN et ZnO sont deux matériaux anisotropes, la valeur de la fonction diélectrique hors résonance ϵ_b dépend donc également de la polarisation de l'onde électromagnétique.

Il apparait alors clairement que l'expression de la fonction diélectrique totale dépend de l'angle entre l'axe c et la polarisation de l'onde électromagnétique.

Cependant dans les études réalisées au cours de cette thèse ces effets sont limités et ont pu être négligés.

Cas d'un élargissement inhomogène

Lorsque le matériau est inhomogène (dislocations, inhomogénéités d'épaisseur ou de contrainte) la prise en compte d'un élargissement inhomogène est inévitable. Dans ce cas, on considère une distribution gaussienne d'oscillateurs harmoniques similaires à ceux décrits par l'équation (1.12), dont l'énergie est centrée sur $\hbar\omega_0$ et d'écart type σ . Pour rappel, la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne est égale à : $2\sigma\sqrt{\ln 4}$.

L'expression de la fonction diélectrique est alors donnée par :

$$\epsilon_{\text{ex}}(\omega) = \epsilon_b + \sum_j \int \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \frac{f_j}{x^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega} \exp\left(-\frac{(x - \omega_{0j})^2}{2\sigma_j^2}\right) dx, \quad (1.13)$$

où x représente l'énergie de résonance des excitons. Cet élargissement est lié à la qualité du cristal et ne dépend donc pas de la température. Dans de nombreux matériaux il domine sur l'élargissement homogène uniquement à basse température. Expérimentalement des mesures à 5 K seront nécessaires pour estimer σ .

1.2.4.2 Modèle non local

Une des hypothèses du modèle détaillé dans la partie précédente est la localité, celle-ci aboutit alors sur un modèle ne prenant pas en compte la dispersion spatiale et donc la masse des excitons. Un modèle non local peut s'avérer utile afin d'interpréter des observations expérimentales^{41;42}. Hopfield et Thomas ont ainsi développé un modèle dispersif⁴³. Dans le modèle classique utilisé précédemment, pour tenir compte des effets dispersifs, il suffit de lier les oscillateurs entre eux. Le système est alors analogue au modèle dispersif scalaire exposé à la figure 1.8.

La fonction diélectrique s'exprime alors sous la forme :

$$\epsilon_{\text{ex}}(\omega, k) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + B_j k^2 + i\Gamma_j \omega)}. \quad (1.14)$$

Le terme B_j a alors pour expression $B_j = \frac{\hbar\omega_{0j}}{m_{\text{exj}}}$ où m_{ex} désigne la masse effective de l'exciton. On peut noter que dans ce cas le modèle dispersif ne tient pas compte de la dépendance en k de l'élargissement. Or dans certaines expériences, et notamment la transmission, une bonne modélisation ne peut être obtenue sans tenir compte cette dépendance.

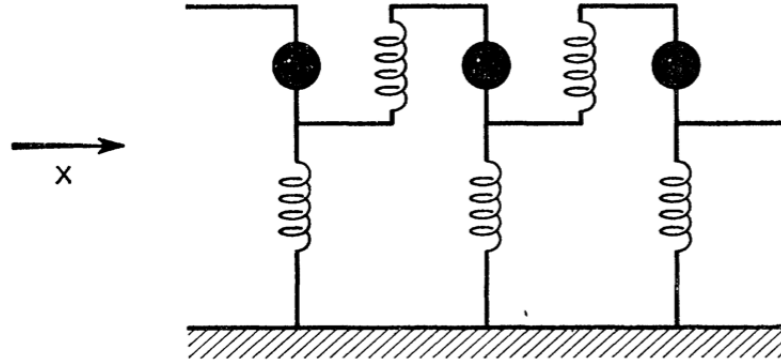


Figure 1.8 – Equivalent scalaire du modèle dispersif excitonique⁴³.

1.2.4.3 Fonction diélectrique hors résonance

Les modèles local et non local permettent de considérer les transitions excitoniques. Bien que prépondérantes dans ZnO et GaN pour des énergies proche du gap, ces transitions ne sont pas les seules à devoir être prises en compte. Ainsi le continuum des transitions bande à bande doit également être considéré. Pour cela deux modèles peuvent être utilisés :

- un modèle négligeant les effets excitoniques
- un modèle prenant en compte ces effets excitoniques. Ce dernier a été introduit par Elliott en 1957⁴⁴.

Au cours de cette thèse, les programmes développés afin de modéliser l'absorption bande à bande sont basés sur le modèle développé par Elliott. Il permet d'obtenir l'expression de la fonction diélectrique hors résonance (*cf.* annexe A) :

- si $\hbar\omega < E_g$, alors l'absorption est due aux raies excitoniques.

- si $\hbar\omega > E_g$, alors :

$$\mathcal{I}m(\epsilon_b(\omega)) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega \epsilon_0} |\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{0})|^2 \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \frac{\pi x e^{\pi x}}{\sinh(\pi x)} \quad (1.15)$$

avec μ la masse réduite, $\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}$ l'élément de matrice optique et $x = \left(\frac{R_y}{\hbar\omega - E_g} \right)^{1/2}$

La relation (1.15) est généralement appelée formule d'Elliott. A partir de cette relation et de celles de Kramers Kronig, on peut en déduire l'expression de la partie réelle de la fonction diélectrique.

Sur la figure 1.9, une comparaison de l'absorption obtenue avec un modèle tenant compte des effets excitoniques et un ne les considérant pas, est présentée⁴⁵. Il apparait que ne pas considérer les effets excitoniques revient alors à sous-estimer l'absorption.

Pour un matériau, les paramètres entrant dans l'équation 1.15 sont déduits d'expériences d'ellipsométrie.

La relation d'Elliott donnée précédemment est valable pour les transitions de première classe, c'est-à-dire les transitions pour lesquelles l'élément de matrice optique entre la bande de valence et la bande de conduction est non nul. Elle permet de décrire l'absorption des excitons s uniquement, ce qui dans le cas de ZnO ou GaN est vérifié. Pour des matériaux comme Cu₂O ce ne sera pas le cas et il faudra alors faire appel aux transitions de seconde classe pour lesquelles l'élément de matrice est proportionnel au vecteur d'onde⁴⁶.

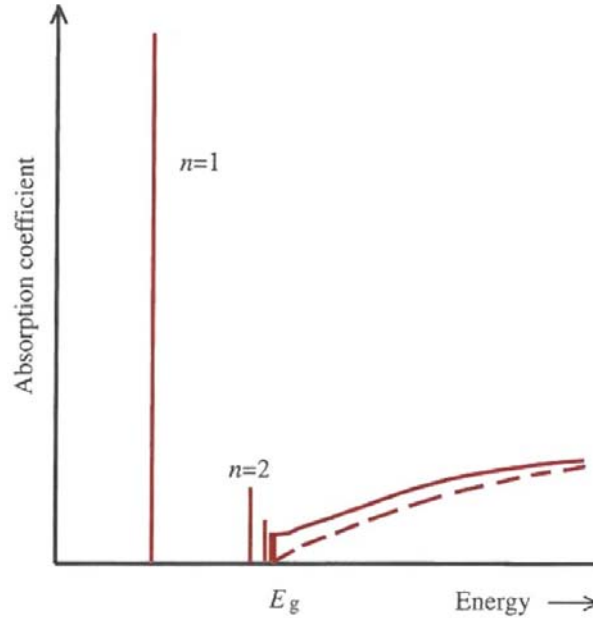


Figure 1.9 – Comparaison entre les spectres d'absorption obtenus avec un modèle considérant les effets excitoniques (trait continu) et en ne les considérant pas (en pointillé)⁴⁵

1.2.5 Couplage fort et relation de dispersion

1.2.5.1 Notion de polariton

Dans les parties précédentes nous avons traité l'absorption d'une onde électromagnétique par un semiconducteur. Pour des énergies d'excitation proches de l'énergie de bande interdite, l'absorption est alors fortement dépendante des propriétés excitoniques. Nous allons maintenant nous intéresser à la relation de dispersion d'un semiconducteur lorsque celui-ci est excité par une onde électromagnétique.

Sur la figure 1.10 est représentée la dispersion d'un photon dans un matériau non absorbant d'indice réel $N(\omega)$ ainsi que celle d'un exciton 1s de masse m_{ex} . La dispersion du photon est donnée par la relation :

$$E_{\text{ph}} = \frac{\hbar ck}{N(\omega)}$$

Alors que celle de l'exciton est obtenue à partir de :

$$E_{\text{ex}} = E_g - \frac{R_y}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{ex}}}$$

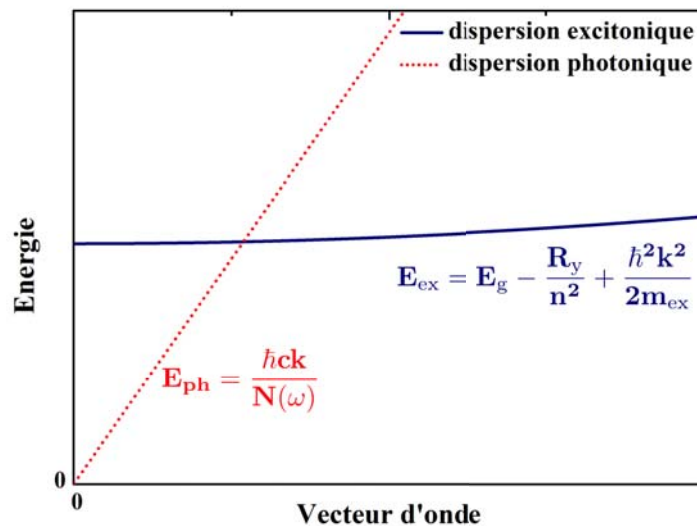


Figure 1.10 – Dispersion d'un exciton 1s (en bleu) et du photon (en pointillés rouges) dans un semiconducteur massif.

Lorsqu'un semiconducteur est excité par un photon deux types de couplage lumière-matière peuvent avoir lieu selon le type de semiconducteur :

- Le régime de couplage faible. Celui-ci est observé pour des semiconducteurs à faibles forces d'oscillateur et/ou lorsque l'élargissement excitonique (*i.e* les pertes) est important. La règle d'or de Fermi permet de décrire un tel système. Le photon d'état propre $|P\rangle$ va être absorbé formant ainsi une paire électron-trou en interaction coulombienne, c'est-à-dire un exciton d'état propre $|X\rangle$. L'exciton qui a un temps de vie fini va alors se désexciter et le système va revenir dans son état fondamental. On parle alors de régime irréversible.

Le régime de couplage faible est caractérisé par la dispersion excitonique reportée sur la figure 1.10. La dispersion de la lumière est également reportée.

- Le régime de couplage fort, dans le cas où les pertes (élargissements) sont faibles et/ou le couplage entre photon et exciton est important. Deux nouveaux états peuvent alors être observés : un avec une énergie moins importante que celles des états $|P\rangle$ et $|X\rangle$, et un avec une énergie supérieure à celles de ces états. Ces deux nouveaux états sont une superposition des états $|P\rangle$ et $|X\rangle$. La figure 1.11 représente ce couplage pour un vecteur d'onde donné. L'idée de couplage fort entre l'excitation élémentaire d'un matériau dense et la lumière a été introduite pour la première fois en 1956 par Fano⁴⁷. C'est Hopfield qui, en 1958, appliqua l'idée à l'excitation élémentaire d'un semiconducteur : l'exciton. Afin de matérialiser ce couplage exciton-photon il introduit alors une nouvelle quasi-particule qu'il nomme exciton-polariton⁴⁸ ou plus simplement polariton. On peut noter que les propriétés de ces particules dépendront partiellement de celles du photon et de l'exciton.

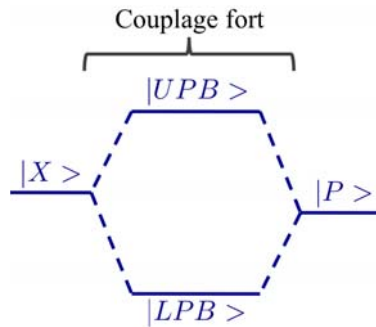


Figure 1.11 – Formation de l'exciton-polariton. $|X\rangle$ désigne l'état stationnaire excitonique, $|P\rangle$ l'état stationnaire polaritonique. Le couplage fort entre ces deux états donne deux nouveaux états.

Le polariton est donc une quasi-particule dont l'état de plus basse énergie sera noté $|LPB\rangle$ pour lower polariton branch (branche polaritonique basse en français) et celui de plus haute énergie $|UPB\rangle$ pour upper polariton branch (branche polaritonique haute). La relation de dispersion

sera donnée par l'équation implicite :

$$\frac{c^2 k(\omega)^2}{\omega^2} = \epsilon(\vec{k}, \omega). \quad (1.16)$$

En considérant l'expression de la fonction diélectrique déterminée précédemment, la relation de dispersion devient alors :

$$\frac{c^2 k(\omega)^2}{\omega^2} = \epsilon_b + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + B_j k^2 + i\Gamma_j \omega)}. \quad (1.17)$$

Dans le cas où la dispersion spatiale peut être négligée, la relation de dispersion du polariton est obtenue à partir de l'équation (1.17) avec $B_j = 0$.

Si l'on considère uniquement un type d'exciton, alors les équations ci-dessus sont du second degré et admettent deux solutions. Ces deux solutions ont été tracées sur la figure 1.12 pour un milieu non absorbant. Elles correspondent à la dispersion de la branche basse et de la branche haute :

- Pour des valeurs de k faibles, la dispersion de la LPB est fortement influencée par la dispersion photonique, à contrario, à fort k le caractère excitonique est dominant. Dans le cas d'un modèle non dispersif, à grand k , l'énergie de la branche basse va tendre vers le mode transverse de l'exciton.
- Aux faibles valeurs de k , la dispersion de la UPB est fortement excitonique alors que pour des valeurs importantes de k la dispersion est photonique. En $k = 0$ l'énergie de la branche haute est égale à l'énergie du mode longitudinal de l'exciton.

La figure 1.12 met en évidence une caractéristique du couplage fort lumière-matière. Au niveau de l'intersection entre le mode photonique et le mode excitonique, un anticroisement est observé pour la dispersion polaritonique.

Une autre caractéristique du couplage fort est l'éclatement longitudinal-transversal (LT). Le mode transversal correspond au cas où la propagation de l'onde se fait de manière transverse, dans ce cas $\omega = \omega_0 = \omega_T$. Le second mode correspond à une propagation longitudinale de l'onde, on lui associe la pulsation ω_L . L'énergie correspondant à l'éclatement LT sera alors notée $\hbar\omega_{LT}$, sa valeur dépend de la force d'oscillateur. Dans le cas où un seul type d'exciton est présent, et où l'absorption est nulle, on peut relier l'éclatement entre les deux modes (éclatement LT) à la force d'oscillateur :

$$f = 2\omega_T \epsilon_b \omega_{LT}. \quad (1.18)$$

Dans le cas de ZnO la proximité en énergie des résonances excitoniques A et B ainsi que l'importance de leur force d'oscillateur ne permet pas d'appliquer cette relation.

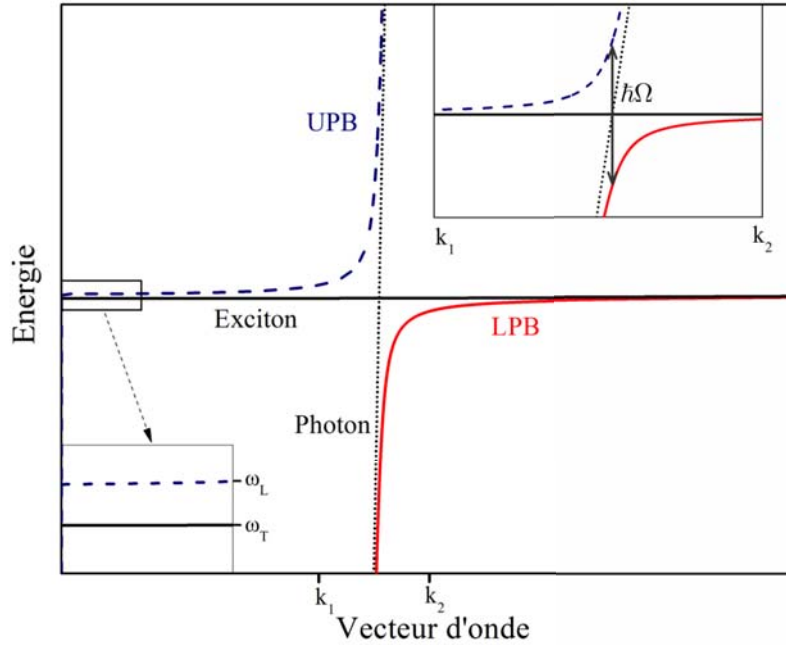


Figure 1.12 – Dispersion dans le cas du régime de couplage fort pour un milieu non absorbant. La courbe rouge correspond à la dispersion du polariton bas, la courbe bleu au polariton haut. On observe un anticroisement entre ces deux dispersions. En noir sont tracées les dispersions photonique et excitonique.

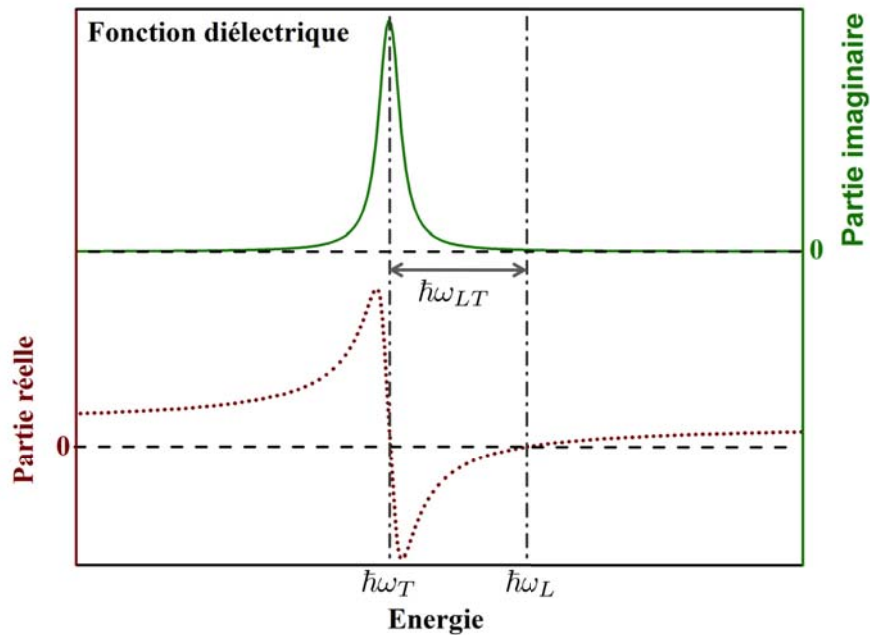


Figure 1.13 – Fonction diélectrique d'un matériau à une seule résonance excitonique.

L'éclatement LT peut également être observé par l'intermédiaire de l'étude de la fonction diélectrique⁴⁹. Sur la figure 1.13 sont représentées les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique d'un matériau absorbant ne présentant qu'une seule résonance excitonique. Le mode transverse correspond au maximum de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. L'énergie du mode longitudinal correspond à l'énergie pour laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique est croissante et nulle.

Précédemment nous avons traité du cas d'une résonance excitonique "infinie" (*i.e.* sans élargissement). Or expérimentalement tous les milieux étudiés présentent un élargissement plus ou moins important. Dans ce cas, les valeurs des vecteurs d'onde trouvées à partir de l'équation (1.17) sont complexes. La représentation graphique de la dispersion est ainsi modifiée. Sur la figure 1.14 sont tracés les dispersions pour différentes valeurs de Γ . Il apparaît que lorsqu'un élargissement est pris en compte, la dispersion de la branche haute est modifiée : pour des énergies inférieures à l'énergie du mode longitudinal des modes de propagation deviennent possibles.

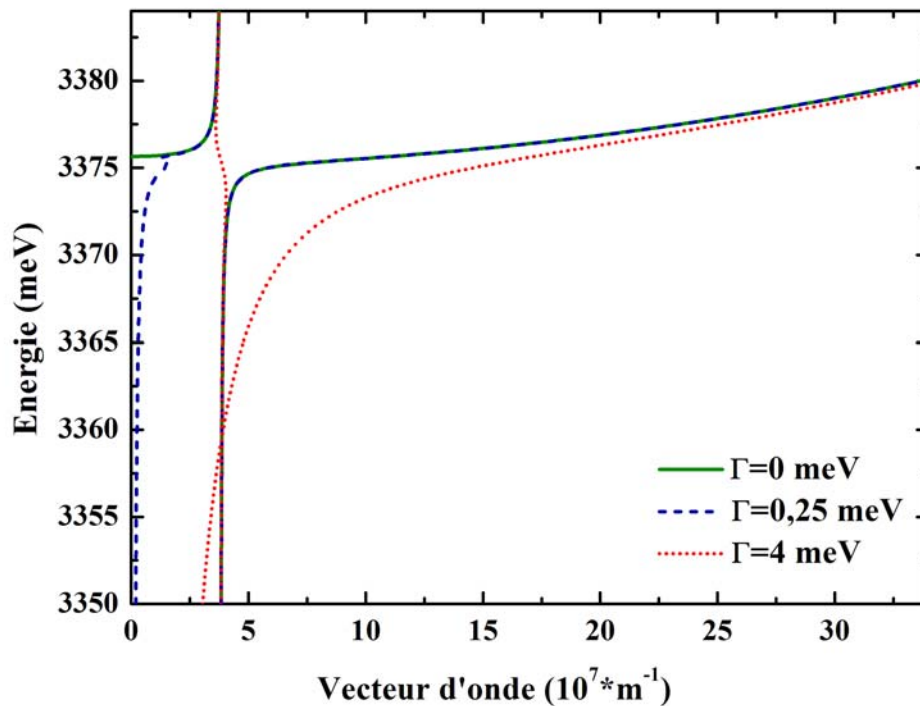


Figure 1.14 – Influence de l'élargissement sur la dispersion du polariton. Lorsque l'élargissement devient trop important l'anticroisement n'est plus observé le système est en régime de couplage faible.

Lorsque l'élargissement devient trop important, l'anticroisement entre la branche haute et la

branche basse polaritonique n'est plus observé (courbe en pointillés rouges), on retrouve alors le régime de couplage faible. La condition sur l'élargissement pour que le couplage fort soit conservé est⁵⁰ :

$$< 2^{2/3} \left(\frac{\hbar\omega_T^2\omega_{LT}}{m_{ex}c^2} \right) \quad (1.19)$$

Pour les matériaux comme GaN et ZnO, cette condition est équivalente à : $< \omega_{LT}$.

1.2.5.2 Cas de ZnO et GaN

Dans le cas de semiconducteurs comme ZnO ou GaN plusieurs transitions excitoniques sont observables et deux d'entre elles (A et B) sont proches en énergie (écart inférieur à 10 meV). L'allure de la dispersion polaritonique sera alors différente de celle de la figure 1.12. La dispersion représentée sur la figure 1.15 est celle de l'oxyde de zinc lorsque l'élargissement est négligé.

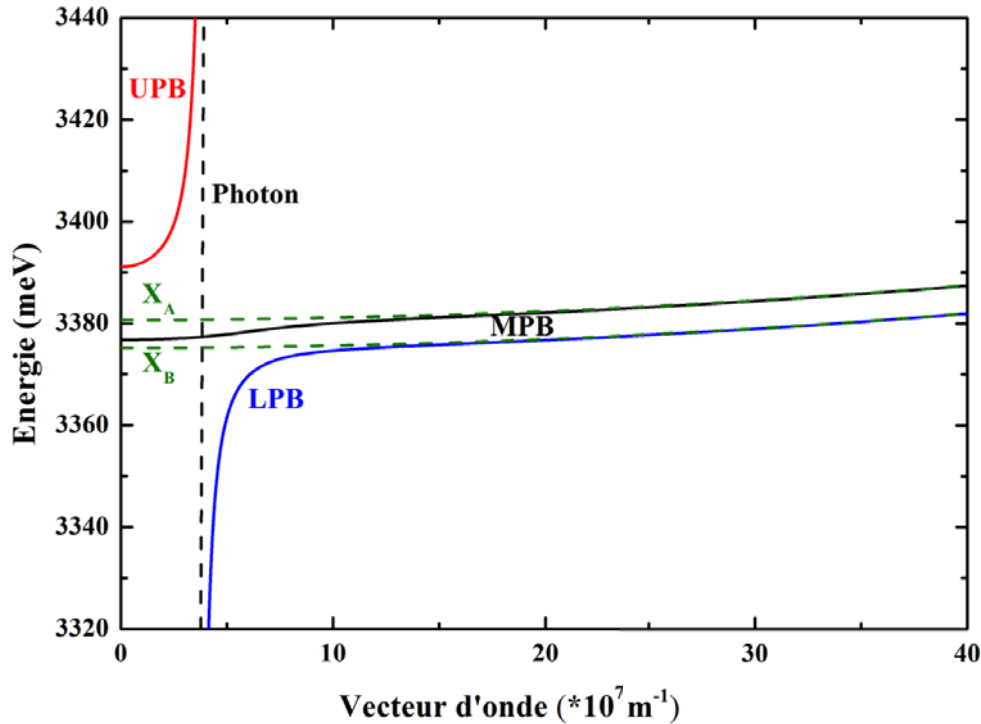


Figure 1.15 – Dispersion d'un matériau présentant deux excitons voisins (ZnO). L'élargissement des transitions excitoniques a été négligé.

On constate alors que les excitons A et B se sont couplés aux photons pour donner trois branches polaritoniques :

- la branche basse (LPB)
- la branche intermédiaire (en anglais middle polariton branch MPB)
- la branche haute (UPB)

Pour ZnO, du fait des grandes forces d'oscillateur et de la proximité des résonances A et B, l'énergie de l'éclatement LT du polariton A $\hbar\omega_{LT}^A$ est plus faible que celle observée pour le polariton B. Nous reviendrons largement sur cette dispersion dans la partie traitant des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse.

1.3 Le laser à polaritons

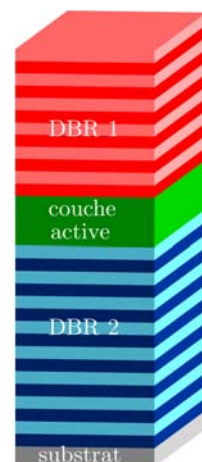
Dans la partie 1.2.5 a été introduit le concept de polariton : particule composite issue du couplage fort entre la matière (exciton) et la lumière (photon). La quasi-particule obtenue possède des propriétés physiques originales (faible masse, forte capacité à interagir avec la matière (phonons, autres polaritons...), propriétés de spin spécifiques). Ces propriétés particulières ont permis d'imaginer de nouveaux dispositifs⁵¹ optiques comme les lasers à polaritons, des sources de photons uniques, ainsi que de nouveaux composants spintroniques basés sur les propriétés de spin des polaritons (spinoptronique).

A l'heure actuelle aucun composant polaritonique n'a été commercialisé, mais la recherche dans ce domaine est en plein essor. Un des axes de recherche les plus prometteurs concerne la mise au point d'un laser à faible seuil : le laser à polaritons. Le chapitre 4 de ce manuscrit sera consacré à l'étude expérimentale de l'effet laser à polaritons dans des microcavités à base de ZnO et de GaN ainsi qu'à la comparaison des résultats obtenus dans ces deux types de microcavité.

1.3.1 Les microcavités

Les microcavités à base de semiconducteurs sont des dispositifs optiques relativement simples dont le but est de confiner le champ électromagnétique au sein de la couche active afin d'augmenter l'interaction lumière-matière. Elles sont composées :

- d'un miroir DBR (distributed Bragg reflectors) inférieur déposé sur un substrat généralement de silicium ou de saphir.
- de la couche active : celle-ci peut être constituée d'une couche massive de semiconducteur ou composée d'un empilement de puits quantiques.
- d'un miroir DBR supérieur.



Dans la suite nous décrirons tout d'abord les principales caractéristiques des miroirs de Bragg et de la cavité (modes photoniques, excitonique). Nous nous intéresserons ensuite au régime de couplage fort lumière-matière dans les cavités et aux polaritons de cavités, particules résultant du couplage fort. Dans une dernière partie nous présenterons l'effet laser à polaritons dû à l'occupation macroscopique de l'état polaritonique de plus basse énergie.

1.3.1.1 Les miroirs de Bragg

Afin de confiner au mieux la lumière, les miroirs supérieurs et inférieurs doivent présenter le coefficient de réflectivité le plus important possible et les pertes les plus faibles qu'il soit. Pour ce faire, des miroirs de Bragg constitués d'un empilement de deux matériaux transparents et présentant un fort contraste d'indice sont utilisés. Ces miroirs sont caractérisés par leur réflectivité, leur largeur de bande interdite ainsi que la longueur de pénétration du champ électromagnétique. Ces trois points sont présentés ci-dessous.

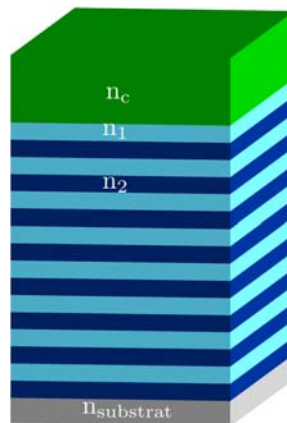


Figure 1.16 – Schéma représentant un miroir de Bragg

- *La réflectivité*

Les miroirs de Bragg sont des systèmes interférentiels pour lesquels seules quelques longueurs d'ondes sont significativement réfléchies. Les longueurs d'ondes où la réflectivité est importante sont celles pour lesquelles les interférences sont constructives.

Les miroirs DBR doivent être constitués d'un empilement de couches de deux matériaux distincts d'indice respectifs n_1 et n_2 (figure 1.16) et d'épaisseur d_i :

$$d_i = \frac{\lambda_0}{4n_i}$$

où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide à laquelle est centré le miroir de Bragg. La position de λ_0 dépendra alors fortement de l'épaisseur des couches.

La réflectivité d'une telle couche peut être calculée à partir du formalisme des matrices de transfert décrit dans le paragraphe B.3.1. Sur la figure 1.17 sont tracées les réflectivités d'un miroir AlN/Al_{0,20}Ga_{0,80}N ($n_1 \approx 2,2$, $n_2 \approx 2,47$) épitaxié sur un substrat silicium ($n_{\text{substrat}} = 6,73$) et constitué respectivement de 10, 30 et 45 paires. Le milieu ambiant est du GaN ($n_c = 2,6$). L'absorption des miroirs a été négligée. On peut constater que plus le nombre de couches sera important plus la réflectivité tendra vers un coefficient de réflectivité de 1. La réflectivité de tels miroirs, si le nombre de paires est suffisant, atteint plus de 99% et leur confère un avantage considérable par rapport aux miroirs métalliques présentant des réflectivités maximales de 86% dans l'UV.

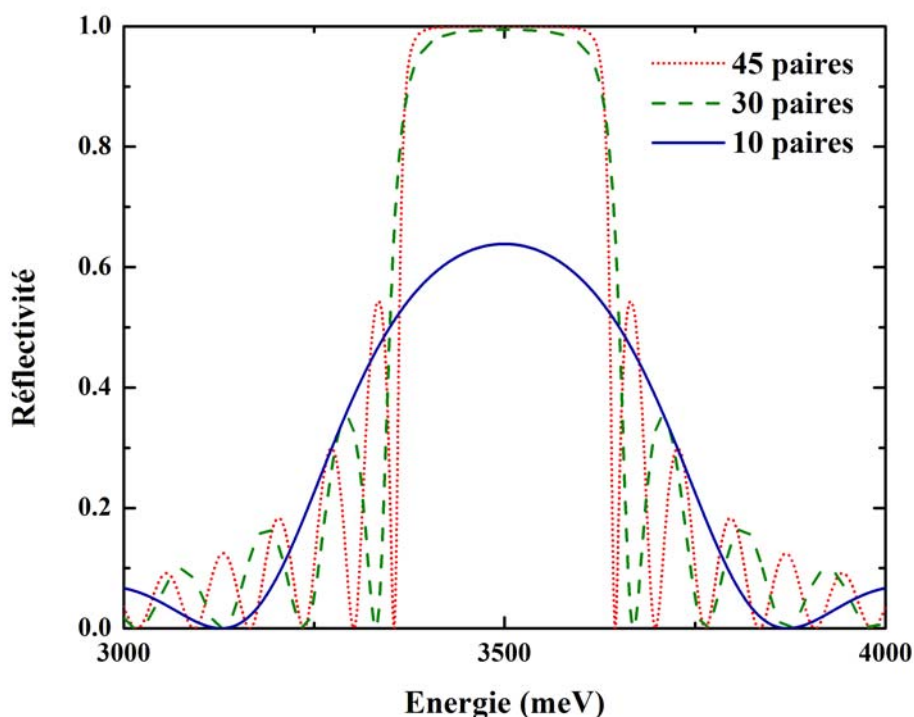


Figure 1.17 – Influence du nombre de paires AlN/Al_{0,20}Ga_{0,80}N sur la réflectivité du miroir.

- *La largeur de bande interdite*

Une autre caractéristique importante de ces miroirs est la bande d'arrêt ("stop band" en anglais) caractéristique de la périodicité unidimensionnelle du système. La forme de l'onde d'une telle structure doit obéir au théorème de Bloch. Ainsi il existe un intervalle de solutions interdites et donc sans modes photoniques. Dans le cas de structures présentant un grand nombre de paires

la largeur de cette bande interdite peut-être calculée à partir de la relation 1.20⁵² :

$$\Delta_{\text{sb}} = \frac{4E_0}{\pi} \frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2} \quad (1.20)$$

où E_0 est l'énergie à laquelle le miroir de Bragg est centré.

La formule 1.20 met en évidence l'importance du contraste d'indice sur la largeur spectrale de la bande d'arrêt. Dans le cas des miroirs AlN/Al_{0,20}Ga_{0,80}N la valeur calculée de la bande d'arrêt lorsque le miroir est centré à 3500 meV est de 250 meV. Cette valeur est théorique, expérimentalement cette valeur est alors une limite haute pour la bande d'arrêt.

- *La longueur de pénétration*

Une autre caractéristique importante des DBR est la longueur de pénétration du champ électromagnétique (L_{DBR}). Contrairement aux cas des miroirs métalliques dans lesquels le champ ne pénètre pas ou très peu, c'est un mécanisme d'interférences à l'intérieur de chaque couche qui est à l'origine de la réflectivité dans les miroirs de Bragg. Le phénomène est exposé dans la figure 1.18, où est reporté le module au carré du champ électrique à l'intérieur d'un miroir 30 paires AlN/AlGa_{0,20}N; le champ décroît alors progressivement dans les couches les plus lointaines de la source lumineuse.

En incidence normale, la longueur de pénétration est alors définie comme le double de la distance à laquelle doit être placée un miroir à phase fixe pour induire le même retard de phase sur le coefficient de réflexion⁵³.

Dans le cas où $n_1 < n_2$ alors la longueur de pénétration en incidence normale est donnée par⁵⁴ :

$$L_{\text{DBR}} = \frac{\lambda_0}{2} \frac{n_1 n_2}{n_c^2 (n_2 - n_1)}. \quad (1.21)$$

Lorsque $n_1 > n_2$ alors l'expression de la longueur de pénétration devient :

$$L_{\text{DBR}} = \frac{\lambda_0}{2} \frac{1}{n_2 - n_1}. \quad (1.22)$$

Un fort contraste d'indice permettra alors de réduire la longueur de pénétration, ce point est important dans le cas des microcavités afin de confiner au maximum le champ dans la couche active.

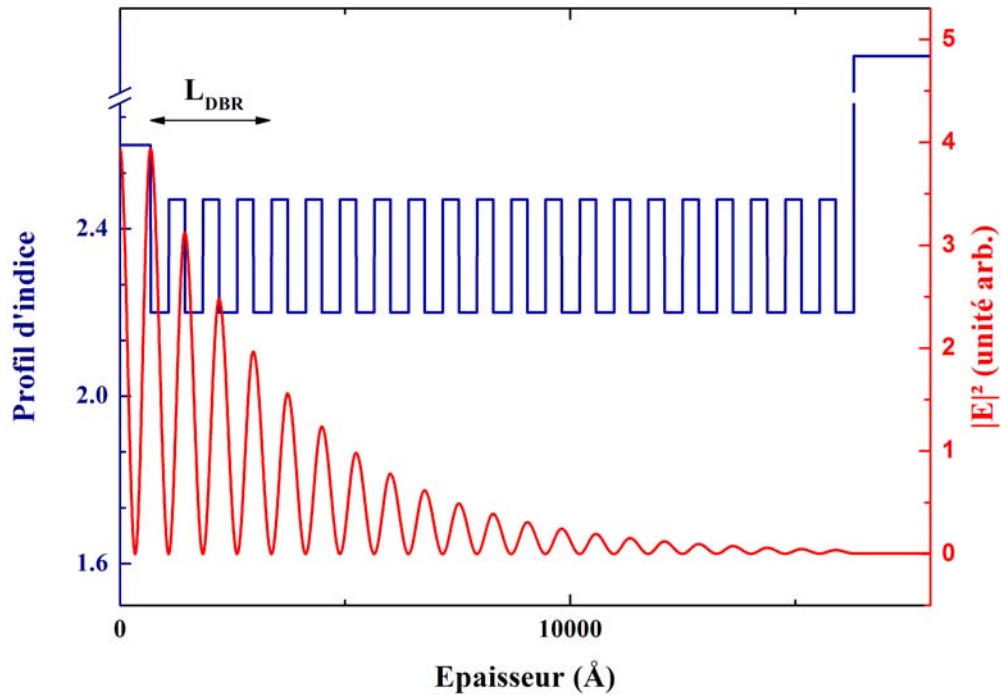


Figure 1.18 – Module au carré du champ électrique à l'intérieur d'un miroir 30 paires d'AlN/AlGaIn. Le milieu extérieur est du GaN et le substrat du silicium.

1.3.1.2 Mode photonique

- *Longueur d'onde du mode photonique*

Nous allons maintenant étudier la microcavité dans son ensemble. Celle-ci est donc composée d'une couche active entourée de deux miroirs DBR. Ce système est alors analogue à une cavité Fabry-Pérot, et donc, du fait des interférences, seuls quelques modes photoniques (encore appelé modes optiques ou modes non couplés) pourront être transmis. Les modes transmis sont ceux pour lesquels le déphasage ϕ induit par la traversée de la couche est donné par :

$$\phi = 2\pi m$$

avec $m \in \mathbb{N}$

La longueur d'onde λ_0 en incidence normale est alors reliée à l'épaisseur L_c de la cavité d'indice n_c et à l'angle d'incidence θ_c par la relation :

$$\lambda_0 = \frac{2n_c L_c \cos \theta_c}{m}.$$

La réflectivité de ces structures peut-être calculée à partir du formalisme des matrices de transfert détaillé en annexe B.3.1. Sur la figure 1.19 nous avons calculé la réflectivité d'une cavité non couplée, d'indice n_c purement réel (celui de GaN) et d'épaisseur λ_0/n_c . Les miroirs de Bragg sont constitués d'un empilement de 20 paires AlN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N d'épaisseur $\lambda/4$. Le substrat est un substrat silicium. Expérimentalement le mode de cavité, dans le cas des cavités non couplées (cavité vide) présente un creux de réflectivité moins important que celui observé à la figure 1.19. Ceci s'explique alors par l'absorption résiduelle des miroirs.

Il est à noter que pour l'exemple donné ici, un seul mode photonique est observé. Expérimentalement il est possible d'observer plusieurs modes lorsque l'épaisseur de la cavité devient plus importante ou lorsque la bande d'arrêt des structures DBR est plus large comme c'est le cas avec des miroirs diélectriques possédant un plus fort contraste d'indice (e.g. HfO₂/SiO₂).

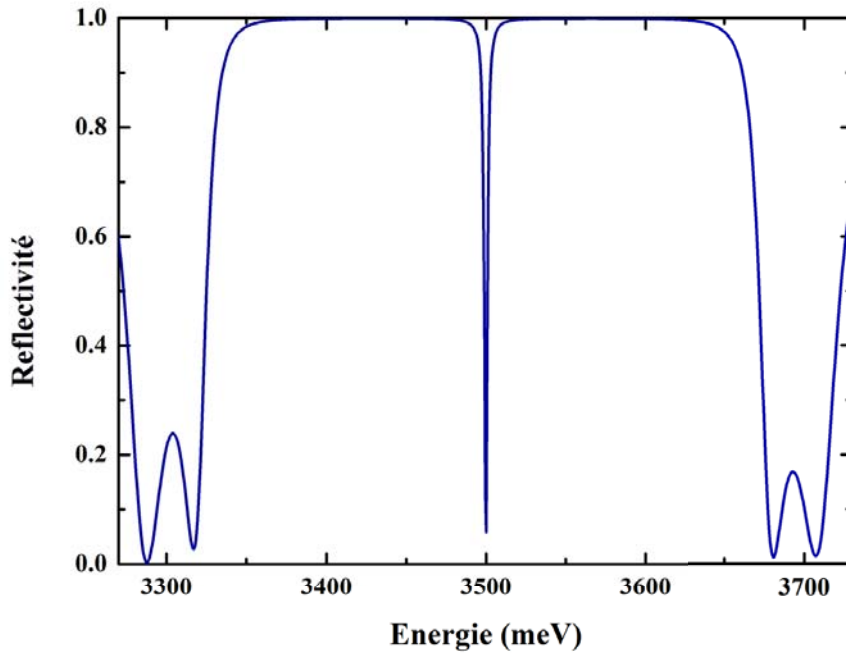


Figure 1.19 – Réflectivité d'une microcavité constituée de deux miroirs AlN/Al_{0,2}GaN_{0,8} de 20 paires. La couche active de GaN est vide d'excitons, le tout est épitaxié sur un substrat silicium.

A partir du formalisme des matrices de transfert, il est également possible de déterminer la répartition du champ électrique à l'intérieur de la cavité (figure 1.20). La distribution du module au carré $|E|^2$ du champ au sein de la structure décrite précédemment confirme la similarité de la cavité avec une cavité de Fabry-Pérot. Les relations mathématiques décrivant la cavité de Fabry-Pérot pourront alors être appliquées aux microcavités à condition de prendre en compte la pénétration du champ dans les miroirs et donc de considérer une cavité d'épaisseur effective

L_{eff} avec :

$$L_{\text{eff}} = L_c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 L_{\text{DBR}_i}. \quad (1.23)$$

De manière générale, la longueur effective de la cavité est plus importante que l'épaisseur physique de la couche active. Dans notre exemple $L_{\text{DBR}} \approx 2650 \text{ \AA}$ alors que l'épaisseur de la cavité vaut $L_c \approx 1350 \text{ \AA}$.

Du fait de cette pénétration et si la longueur d'onde de résonance de la cavité λ_0 est différente de celle des miroirs λ_{DBR} alors la longueur d'onde de résonance du mode photonique λ_{ph} sera donnée par :

$$\lambda_{\text{ph}} = \frac{\lambda_0 L_c + \lambda_{\text{DBR}} L_{\text{DBR}}}{L_{\text{eff}}} \quad (1.24)$$

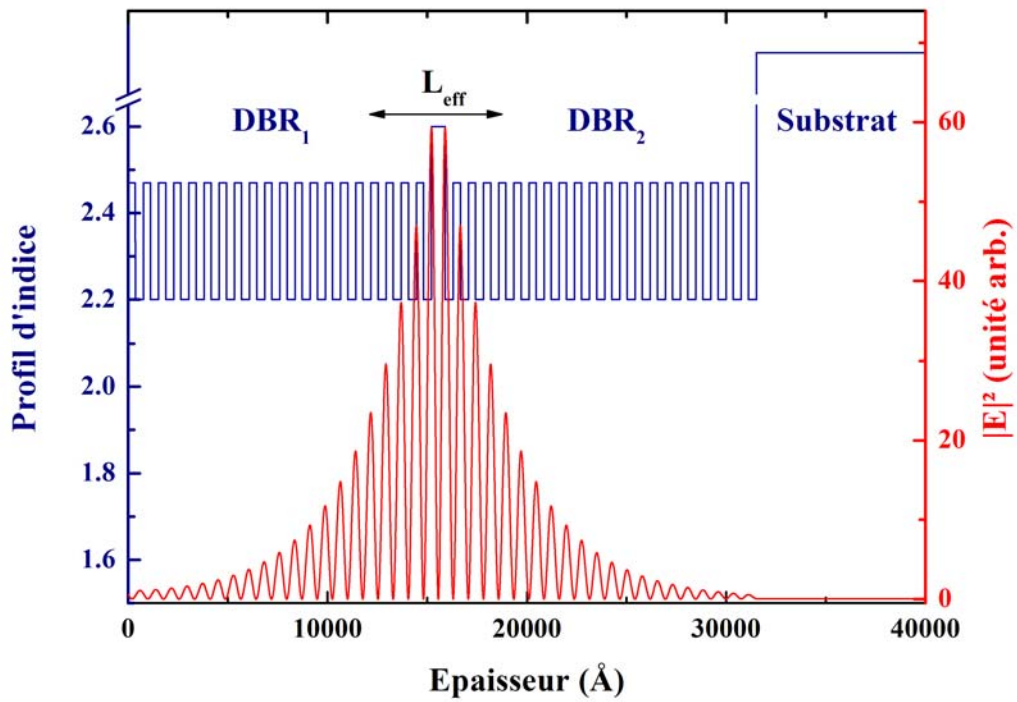


Figure 1.20 – En rouge, la répartition du module au carré du champ électrique $|E|^2$ dans une microcavité composée d'une couche active de GaN (sans excitons) et de deux miroirs DBR AlN/AlGaIn. En bleu le profil d'indice.

- *Facteur de qualité et temps de vie photonique*

Pour ce type de cavité, du fait de la non idéalité de la structure le mode photonique possède une certaine largeur à mi-hauteur γ_{ph} que l'on peut déterminer à partir du spectre de réflectivité. Sous incidence normale l'expression de γ_{ph} , en meV, est approximée par 1.25 :

$$\gamma_{\text{ph}} = \frac{\hbar c}{n_c e L_{\text{eff}}} \frac{1}{2} \sqrt{R_{\text{inf}} R_{\text{sup}}} \quad (1.25)$$

avec R_{inf} et R_{sup} la réflectivité des miroirs inférieur et supérieur.

A partir des spectres de réflectivité, il est possible de déterminer le facteur de qualité Q d'une telle structure. Celui-ci est donné par :

$$Q = \frac{E_{\text{ph}}}{\gamma_{\text{ph}}} \approx \frac{\lambda_{\text{ph}}}{\delta\lambda}$$

avec $\delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur du mode photonique.

Du fait de la non idéalité de la structure, les photons ont un temps de vie fini τ_{ph} et vont pouvoir sortir de la cavité. Le temps de vie du photons dans la cavité est relié au facteur de qualité et à la largeur à mi-hauteur γ_{ph} par :

$$\tau_{\text{ph}} = \frac{Q}{\omega_{\text{ph}}} \text{ et } \gamma_{\text{ph}} = \frac{h}{e\tau_{\text{ph}}}.$$

- *Dispersion du mode photonique*

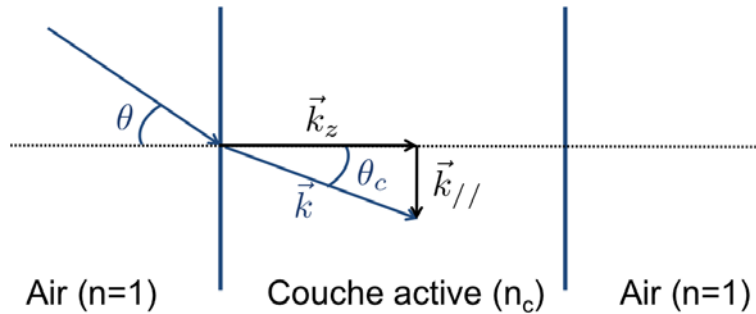


Figure 1.21 – Représentation de la microcavité. Dans la cavité le vecteur d'onde \vec{k} d'un photon peut être décomposé en deux composantes : une perpendiculaire au plan des couches \vec{k}_z , l'autre parallèle à ce plan $\vec{k}_{//}$. θ est l'angle d'incidence externe à la cavité, alors que θ_c est l'angle d'incidence interne à la cavité.

La relation de dispersion de la cavité est obtenue en projetant le vecteur d'onde \vec{k} d'un photon dans le plan de la couche et sur la direction perpendiculaire $k = \sqrt{k_z^2 + k_{//}^2}$ (figure 1.21) :

- la composante perpendiculaire au plan des couches : $k_z = 2m\pi n_c/\lambda_0$ avec $m \in \mathbb{N}$.
- la composante parallèle à ce plan $\vec{k}_{//}$

A partir de la relation $k = \sqrt{k_z^2 + k_{//}^2}$, il est possible d'établir la relation de dispersion du mode photonique :

$$E_{\text{ph}}(k) = \frac{\hbar c}{n_c} k = E_0 \sqrt{1 + \frac{k_{//}^2}{k_z^2}} = E_0 \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 c^2}{E_0^2 n_c^2} k_{//}^2} \quad (1.26)$$

avec $E_0 = \hbar c k_z / n_c$ l'énergie du photon lorsque la composante parallèle est nulle. A partir de cette relation on peut définir une masse effective du photon dans la cavité⁵⁵ :

$$M_{\text{ph}} = \hbar^2 \left[\left(\frac{d^2 E_{\text{ph}}(k)}{dk^2} \right)_{k=0} \right]^{-1} = \frac{m \hbar n_c^2}{\lambda_0 c} \quad (1.27)$$

Il est intéressant de comparer cette masse effective du photon à celle de l'exciton : $M_{\text{ph}} \approx 10^{-5} m_{\text{ex}}$. La relation de dispersion 1.26 est exprimée en fonction de la composante parallèle $k_{//}$. Expérimentalement cette grandeur n'est pas directement accessible et il est plus aisé de travailler avec l'angle d'incidence externe θ . θ est relié à l'angle d'incidence interne à la cavité θ_c via la relation de Descartes $\sin \theta = n_c \sin \theta_c$. Or : $k_{//} = k \sin \theta_c$.

La relation de dispersion en fonction de l'angle d'incidence externe à la cavité θ est alors donnée par la relation 1.28

$$E_{\text{ph}}(\theta) = E_0 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_c^2} \right)^{-1/2}. \quad (1.28)$$

La microcavité est donc un système comparable à une cavité de Fabry-Pérot pour lequel nous pouvons définir un coefficient de qualité, un temps de vie du photon. La position en énergie du mode photonique est sensible à l'épaisseur de la couche active, des miroirs mais aussi, du fait de la dispersion, à l'angle d'incidence.

En plus des modes photoniques d'autres modes dus aux miroirs peuvent exister : les modes de Bragg. Ils correspondent à un minimum secondaire de réflectivité qui va se situer hors de la bande d'arrêt du miroir.

1.3.1.3 Mode excitonique

La couche active est composée d'un semiconducteur (GaN ou ZnO) dans lequel l'excitation élémentaire est l'exciton.

Pour les faibles valeurs de vecteur d'onde, il est possible de négliger la dispersion des excitons

et donc de considérer l'énergie du mode excitonique constant.

1.3.1.4 Couplage fort dans une microcavité

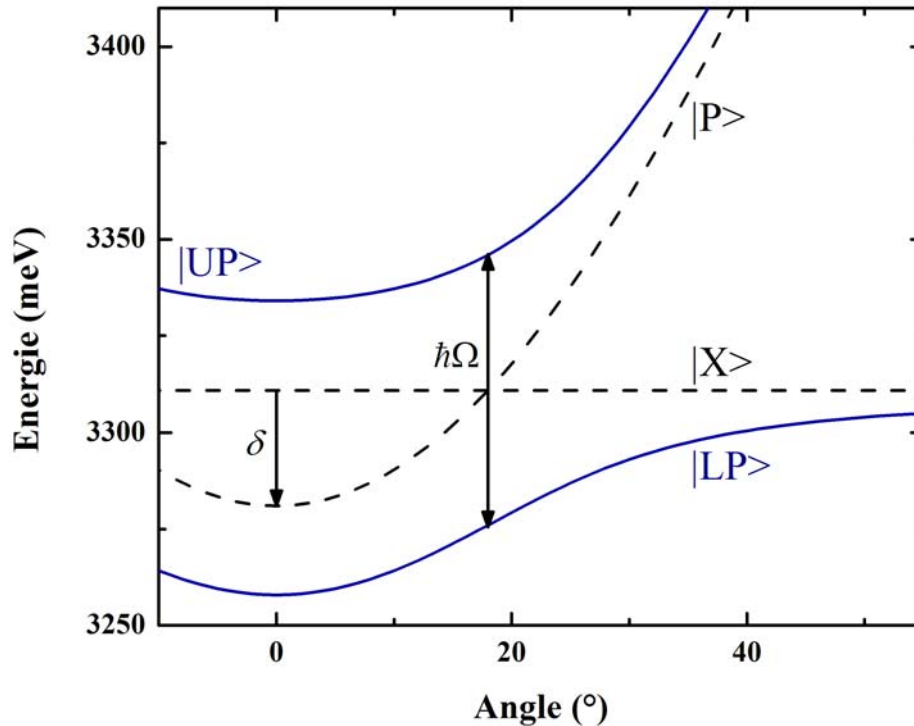


Figure 1.22 – Couplage dans une microcavité. La dispersion des modes couplés ($|LP\rangle$ et $|UP\rangle$) est tracée en bleu, la dispersion des modes non couplés ($|X\rangle$ et $|P\rangle$) est tracée en traits pointillés. Au niveau de l'anticroisement entre la branche haute $|UP\rangle$ et la branche basse $|LP\rangle$ l'écart d'énergie est minimal et est égal à l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$. δ est le désaccord entre le mode photonique et excitonique en $k=0$ (ou $\theta = 0$).

Comme ceux des échantillons massifs, les excitons de microcavités peuvent se coupler de deux manières avec le mode photonique :

- En régime de couplage faible. Les dispersions sont alors celles correspondant aux modes photonique et excitonique isolés et sont représentées par les traits pointillés sur la figure 1.22.
- En régime de couplage fort. La quasi-particule issue de ce couplage est appelée polariton de cavité. La dispersion est caractérisée par une branche basse polaritonique (LPB) et une branche haute polaritonique (UPB) (figure 1.22). L'anticroisement observé entre la

branche basse et la branche haute est une des caractéristiques du couplage fort. A ce niveau l'écart d'énergie minimal entre les deux branches est égal au dédoublement de Rabi $\hbar\Omega$.

Le régime de couplage fort dans une telle structure a été obtenu pour la première fois en 1992 par Weisbuch *et al.*⁵⁶ dans une microcavité à puits quantiques GaAs/AlGaAs. Depuis il a été étudié dans de nombreux autres matériaux et notamment dans des microcavités massives à base de GaN⁵⁷ et de ZnO^{58;59}.

Afin de décrire ce régime nous utiliserons un modèle quasi-particule 2×2 qualitatif. Ce modèle est décrit ci-dessous.

- *Modèle quasi-particule*

Dans ce modèle, l'exciton et le photon sont considérés comme deux oscillateurs harmoniques couplés amortis. L'amortissement est traduit par les élargissements excitonique Γ_{ex} et photonique Γ_{ph} . La constante de couplage V entre l'état excitonique $|X\rangle$ et l'état photonique $|P\rangle$ est fonction de la force d'oscillateur f et de l'importance du recouvrement entre les fonctions d'ondes de l'exciton et du photon :

$$V = \frac{1}{2} \sqrt{f} \int \psi_{\text{ex}}(\vec{r}) \psi_{\text{ph}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

avec $\psi_{\text{ex}}(\vec{r})$ et $\psi_{\text{ph}}(\vec{r})$ les fonctions d'onde excitonique et photonique.

L'expression de l'hamiltonien du système en interaction est alors :

$$H = \begin{pmatrix} E_{\text{ex}}(k_{//}) - i\Gamma_{\text{ex}} & V \\ V & E_{\text{ph}}(k_{//}) - i\Gamma_{\text{ph}} \end{pmatrix}. \quad (1.29)$$

La diagonalisation de la matrice précédente permet de déterminer les vecteurs propres $|LP\rangle$ et $|UP\rangle$ associés aux énergies propres :

$$E_{\text{LP}}(k_{//}) = E_{\text{m}} - i\Gamma_{\text{m}} - \sqrt{V^2 + \frac{1}{4}(\delta(k_{//}) + i\Delta)^2}, \quad (1.30)$$

et

$$E_{\text{UP}}(k_{//}) = E_{\text{m}} - i\Gamma_{\text{m}} + \sqrt{V^2 + \frac{1}{4}(\delta(k_{//}) + i\Delta)^2}, \quad (1.31)$$

$$\text{avec } \begin{cases} E_m = \frac{E_{\text{ex}}(k_{//}) + E_{\text{ph}}(k_{//})}{2} & \Gamma_m = \frac{\Gamma_{\text{ex}} + \Gamma_{\text{ph}}}{2} \\ \delta(k_{//}) = E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}}(k_{//}) & \Delta = \Gamma_{\text{ex}} - \Gamma_{\text{ph}}. \end{cases}$$

La partie réelle de ces expressions correspond à l'énergie des modes polaritoniques alors que la partie imaginaire traduit leur élargissement.

Considérons maintenant que le désaccord δ ($\delta = \delta(k_{//} = 0)$) est nul, deux cas sont alors envisageables :

- $V^2 < \Delta^2/4$, les parties réelles de 1.30 et 1.31 sont alors identiques. On est en régime de couplage faible : les énergies du système restent inchangées.
- $V^2 > \Delta^2/4$, le terme sous la racine est positif et les énergies des modes propres $|LP\rangle$ et $|UP\rangle$ diffèrent. C'est le régime de couplage fort, les interactions entre exciton et photon se font à des échelles de temps inférieures au temps de décohérence et deviennent donc réversibles. La différence d'énergie entre le polariton bas et le polariton haut est appelée dédoublement de Rabi $\hbar\Omega$ (Rabi splitting) avec Ω la pulsation de Rabi. A partir des équations 1.30 et 1.31 on obtient l'expression suivante pour le dédoublement de Rabi :

$$\hbar\Omega = 2\sqrt{V^2 - \frac{1}{4}\Delta^2}. \quad (1.32)$$

Le formalisme des matrices de transfert permet ainsi de donner une expression du dédoublement de Rabi. Il dépend de la longueur sur laquelle le champ est confiné dans la cavité, de l'épaisseur de la couche active ainsi que de la force d'oscillateur f ⁶⁰ :

$$\hbar\Omega = 2\sqrt{\frac{fL_c}{4\epsilon_b L_{\text{eff}}}}. \quad (1.33)$$

La relation 1.33 démontre l'intérêt de réduire la longueur effective de la cavité et donc de confiner au mieux le champ électrique dans la couche active.

Lorsque les élargissements excitonique et photonique sont égaux, le terme de couplage du modèle quasi-particule s'exprime simplement en fonction des grandeurs issues du modèle des matrices de transfert par :

$$V = \frac{\hbar\Omega}{2} = \sqrt{\frac{fL_c}{4\epsilon_b L_{\text{eff}}}}. \quad (1.34)$$

La figure 1.23 met en évidence l'influence de l'élargissement sur la partie réelle des énergies de la branche basse et de la branche haute en $k_{//} = 0$. Ainsi lorsque les élargissements sont trop importants le régime de couplage fort est perdu (zone hachurée).

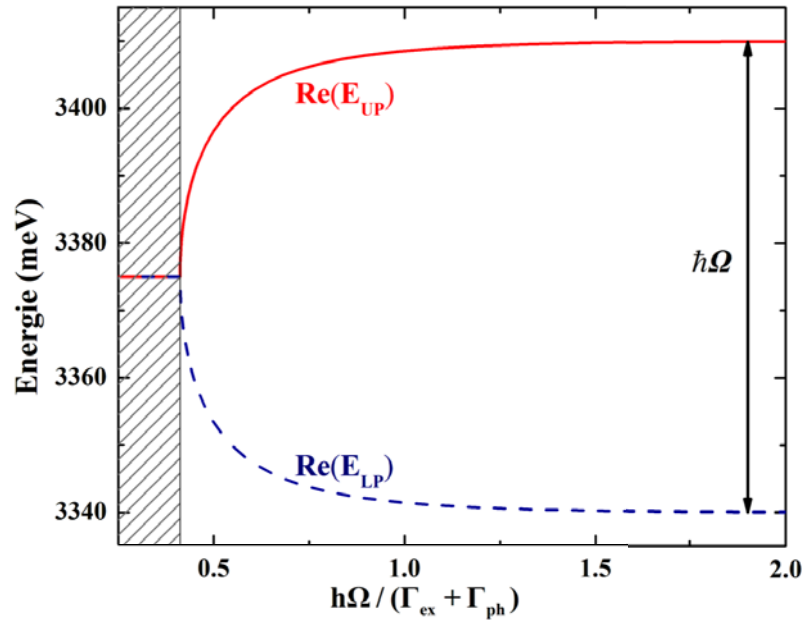


Figure 1.23 – Parties réelles des énergies de la branche basse et haute en $k_{//} = 0$. Pour des élargissements importants le système est en régime de couplage faible (zone hachurée). La microcavité présente un dédoublement de Rabi de 70 meV, le désaccord est nul et $E_{\text{ex}} = E_{\text{ph}} = 3375$ meV.

- *Poids photonique, excitonique et dispersion polaritonique*

Il est possible de définir le poids (ou fraction) photon P et exciton X des polaritons haut et bas. Pour ce faire il suffit de prendre le module au carré des coefficients d'Hopfield. Ces coefficients sont les composantes des vecteurs propres associés aux énergies propres dans la base ($|X \rangle$, $|P \rangle$) de départ .

$$\begin{aligned} X_{LP} &= |\langle X|LP \rangle|^2 & P_{LP} &= |\langle X|UP \rangle|^2, \\ X_{UP} &= |\langle X|UP \rangle|^2 & P_{UP} &= |\langle X|UP \rangle|^2. \end{aligned}$$

La connaissance des poids excitonique et photonique est importante pour la compréhension des processus de relaxation. A partir de ces fractions il est possible d'estimer le temps de vie du polariton τ_{LP} et τ_{UP} ou la masse du polariton m_{LP} et m_{UP} .

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{X_i}{\tau_{ex}} + \frac{P_i}{\tau_{ph}}, \quad (1.35)$$

$$\frac{1}{m_i} = \frac{X_i}{m_{ex}} + \frac{P_i}{m_{ph}}. \quad (1.36)$$

Où l'indice i peut désigner soit la branche basse LP , soit la branche haute UP . Notons que ces formules ne sont valables que pour une valeur de $k_{//}$ donnée. Pour obtenir un temps de vie moyen du polariton, il faudra considérer la variation du poids excitonique et photonique avec l'angle. Ainsi on obtient la relation⁶¹ :

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{\sum_{k_{//}} [X_i(k_{//})/\tau_{ex} + P_i(k_{//})/\tau_{ph}]}{N_i}, \quad (1.37)$$

avec N_i le nombre total de particules occupant la branche i .

Sur la figure 1.24, sont tracées les dispersions polaritoniques pour trois désaccords δ différents ainsi que l'évolution de la fraction photonique et polaritonique.

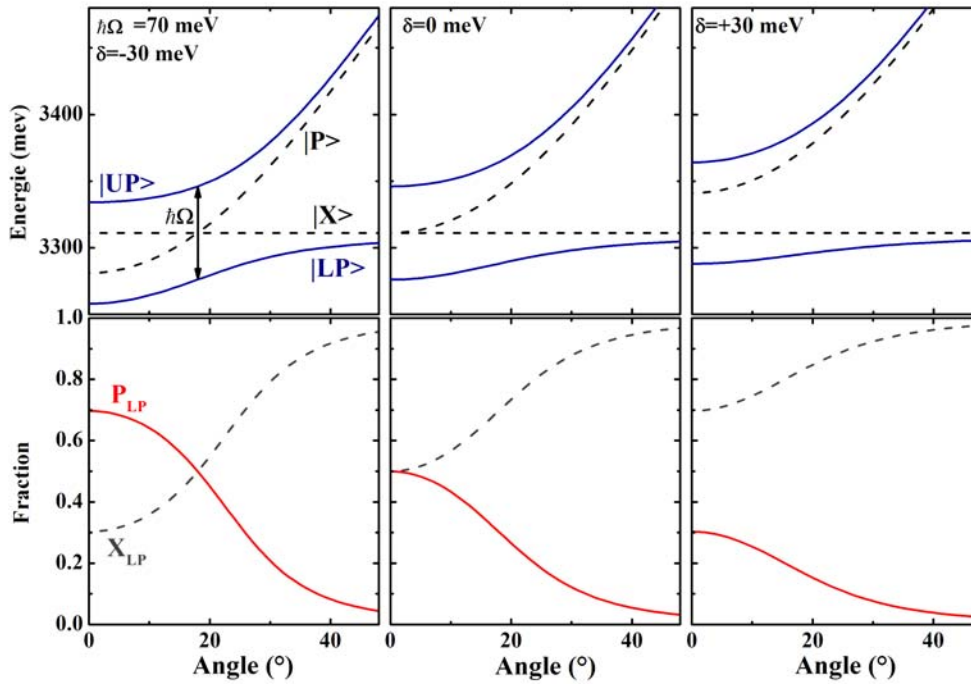


Figure 1.24 – Les figures situées en haut représentent la dispersion polaritonique, photonique et excitonique pour différents désaccords d'une structure présentant un dédoublement de Rabi de 70 meV. Les figures du bas correspondent aux poids photonique et excitonique de la branche basse pour les mêmes désaccords.

On constate que :

- Pour les désaccords très négatifs : la dispersion de la branche basse est très proche de la dispersion du mode photonique. Le polariton a alors un caractère photonique très prononcé et sa masse effective est très faible.
- Pour les désaccords très positifs : la dispersion de la branche basse est peu incurvée et est proche de la dispersion du mode excitonique. Le polariton a alors un caractère excitonique très prononcé. Sa masse effective sera proche de celle de l'exciton et les interactions avec d'autres particules (phonons, polaritons) seront importantes.

L'inflexion de la courbure de la branche d'énergie inférieure avec le désaccord sera utilisée comme preuve du régime de couplage fort dans la partie traitant des résultats expérimentaux.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié des microcavités massives dont la couche active était relativement épaisse ($\approx 3 \lambda$). La grande épaisseur de ces couches a pour conséquence un grand dédoublement de Rabi. La branche haute polaritonique aura alors une énergie largement supérieure à celle de la branche basse polaritonique, et du fait des phénomènes de thermalisation il est difficile de l'observer en photoluminescence. De plus si la branche haute se situe dans le continuum d'absorption bande à bande son observation en spectroscopie de réflectivité devient très délicate.

Nous nous intéresserons principalement aux phénomènes associés à la branche basse polaritonique. L'expression développée des poids exciton et photon relatifs à la branche basse polaritonique est égale à :

$$X_{LP} = \frac{\delta + \sqrt{\delta^2 + (\hbar\Omega)^2}}{2\sqrt{\delta^2 + (\hbar\Omega)^2}} \quad P_{LP} = \frac{(\hbar\Omega)^2}{2\sqrt{\delta^2 + (\hbar\Omega)^2}(\delta + \sqrt{\delta^2 + (\hbar\Omega)^2})}$$

Pour estimer les fractions photonique et excitonique il est nécessaire de connaître le désaccord δ entre le mode photonique et le mode excitonique. Les positions des branches polaritoniques hautes et basses devront alors être calculées à partir des équations 1.30 et 1.31.

- *Modèle à plusieurs excitons*

Précédemment, le cas d'un exciton couplé avec un photon a été traité. Dans le cas de ZnO et GaN plusieurs excitons sont présents. Afin de traiter plus rigoureusement le problème, un modèle avec plusieurs excitons et un photon serait nécessaire. Dans ce cas là, l'hamiltonien aurait pour expression :

$$H = \begin{pmatrix} E_{\text{ex}_1} - i\Gamma_{\text{ex}_1} & 0 & \dots & 0 & V_1 \\ 0 & E_{\text{ex}_2} - i\Gamma_{\text{ex}_2} & \dots & 0 & V_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & E_{\text{ex}_n} - i\Gamma_{\text{ex}_n} & V_n \\ V_1 & V_2 & \dots & V_n & E_{\text{ph}} - i\Gamma_{\text{ph}} \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

Il est possible de calculer les énergies de chaque mode polaritonique en calculant les valeurs propres de la matrice précédente. Dans le cas de ZnO et GaN, l'exciton A et B sont proches et un modèle à deux excitons devrait être considéré. A partir d'un tel modèle trois modes polaritoniques sont observés : la branche basse, la branche intermédiaire et la branche haute. Cependant à température ambiante l'élargissement excitonique est tel ($\approx 40 \text{ meV}$ pour ZnO et $\approx 25 \text{ meV}$ pour GaN) qu'il est possible de ne considérer qu'une seule résonance excitonique. De plus ce modèle comme le modèle à un seul exciton reste simpliste, il ne prend pas en compte l'élargissement excitonique inhomogène ni la nature des miroirs. Pour des calculs quantitatifs, le formalisme des matrices de transfert sera préféré.

1.3.2 Effet laser à polaritons

L'effet laser à polaritons a été proposé théoriquement pour la première fois en 1996 par A. Imamoglu *et al.*⁷. Cet effet était attendu dans les microcavités grâce à deux propriétés particulières des polaritons de cavité :

- Les polaritons sont issus du couplage fort entre deux bosons (un photon et un exciton) et sont donc des bosons. Notons que ceci reste valable uniquement lorsque la bande de conduction et la bande de valence sont pratiquement vides d'électrons et de trous. Dans le cas contraire le caractère fermionique des électrons et des trous fait perdre une partie du caractère bosonique de l'exciton.
- La branche basse polaritonique (figure 1.23) présente un minimum d'énergie en $k_{//} = 0$. Ce minimum correspond donc à l'état fondamental du système.

Ainsi il est possible de faire condenser les polaritons dans l'état de plus basse énergie. Une émission de photons cohérents et monochromatiques est obtenue lorsque les polaritons issus de ce condensat sortent de la cavité : il s'agit de l'effet laser à polaritons. Le laser à polaritons, contrairement aux lasers classiques, ne nécessite pas d'inversion de population et le terme "stimulé" ne correspond plus à l'émission de lumière mais à la relaxation des polaritons par l'occupation de l'état fondamental. Ainsi la puissance du seuil laser est au moins deux ordres de grandeur plus faible que dans le cas d'un laser avec inversion de population⁶².

Après un état de l'art sur les observations de l'effet laser à polaritons, nous rappellerons les conditions d'obtention d'un condensat et décrirons ensuite les différents processus de relaxation menant à la condensation.

- *Etat de l'art*

Après qu'Imamoglu *et al.*⁷ aient décrit théoriquement le laser à polaritons, la stimulation de l'émission de l'état fondamental a été observée pour la première fois par Le Si Dang *et al.* en 1998 dans une microcavité CdTe à puits quantiques⁶³ aux températures cryogéniques ($T=5$ K). C'est en 2003 que pour la première fois des résultats annonçant clairement l'effet laser à polaritons ont été publiés par Deng *et al.* dans une cavité GaAs à puits quantiques⁶².

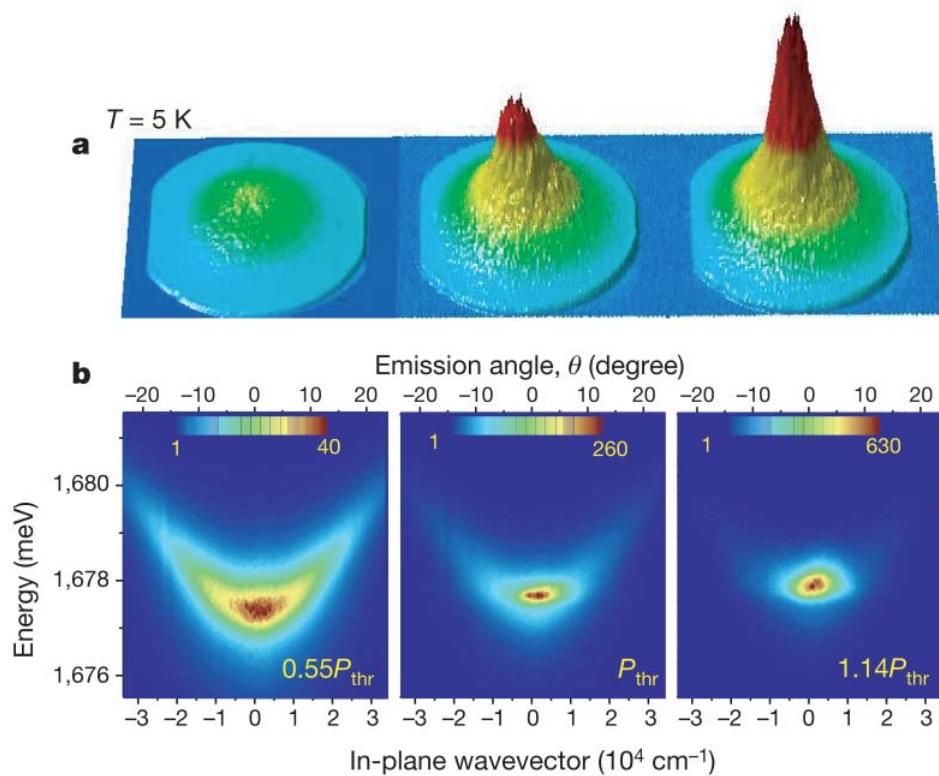


Figure 1.25 – Figure extraite du travail de Kasprzak *et al.*⁶⁴. (a) représente l'émission d'un cône angulaire compris compris entre -23° et $+23^\circ$. Au niveau du seuil laser l'émission en $k_{//} = 0$ devient très intense. (b) Distribution de la population dans l'espace réciproque. A partir du seuil, on a une occupation massive de l'état fondamental $k_{//} = 0$.

Cependant le résultat le plus marquant sur l'étude du laser à polaritons est celui obtenu en 2006 par Kasprzak *et al.*⁶⁴ dans une cavité à puits CdTe. Les auteurs ont clairement démontré l'existence d'un condensat de polaritons à l'aide notamment d'une imagerie dans l'espace réciproque

et également de mesures de cohérence spatiale. Ainsi une occupation massive de l'état fondamental (figure 1.25) a pu être mise en évidence et une longueur de cohérence du condensat mesurée.

Afin d'abaisser le seuil laser, de nouvelles structures dans lesquelles les polaritons sont confinés ont ensuite été proposées. Ces structures peuvent être des micropiliers^{65;66} ou des cristaux photoniques⁶⁷.

Dans toutes ces structures à base de GaAs, de CdTe ou d'InP, l'occupation macroscopique de l'état fondamental a été réalisée uniquement pour des températures bien inférieures à 300 K car l'énergie de liaison des excitons (<10 meV) est faible par rapport à l'énergie d'agitation thermique à 300 K (25 meV).

Il n'est donc pas envisageable de réaliser des dispositifs commercialisables avec de telles structures. A l'heure actuelle, ces structures de très grande qualité permettent principalement d'étudier les propriétés des condensats (superfluidité, monopole magnétique, vortex, etc).

En vue de réaliser un laser à polaritons fonctionnant à température ambiante Zamfirescu, Malpuech *et al.* proposent en 2002 d'utiliser des microcavités à base de ZnO⁹ ou de GaN⁸. Ces matériaux ont l'avantage d'avoir des excitons robustes ($E_B \geq 26$ meV) avec des forces d'oscillateur importantes favorisant l'obtention du régime de couplage fort.

Le premier laser à polaritons à température ambiante a d'abord été obtenu dans une cavité massive de GaN⁶⁸ puis dans une cavité à 67 puits quantiques GaN/AlGaIn⁶⁹. Pour ZnO, il faudra attendre 2011 pour voir les premières observations laser dans des cavités massives⁷⁰. Notons que la condensation des polaritons a également été observée dans des nanofils de ZnO⁷¹ à température ambiante, dans des microfils de ZnO à 450 K⁷² ainsi que dans des microcavités organiques pour lesquelles les énergies de liaisons des excitons sont considérables (≈ 1 eV)⁷³.

Malgré ces avancées de nombreux progrès sont encore à réaliser. Les méthodes utilisées pour élaborer ces cavités sont complexes et difficilement reproductibles. L'utilisation d'un substrat silicium, quasiment indispensable pour intégrer le dispositif en électronique, est également délicate. Enfin tous les résultats présentés ici l'ont été par injection optique, or il va de soi qu'une injection électrique est indispensable en vue d'une industrialisation de ces dispositifs.

- *La condensation de Bose-Einstein*

C'est en 1925 qu'Einstein⁷⁴, en se basant sur les travaux de Bose⁷⁵, prédit une nouvelle transition de phase pour des bosons sans interactions.

Cependant avec les particules atomiques cette transition n'est possible qu'à très faible température, ce qui a rendu complexe l'observation du premier condensat de Bose-Einstein. Elle a été obtenue en 1995⁷⁶ avec quelques milliers d'atomes de Rubidium refroidis à 170 nK et a valu à Cornell

et Wieman le prix Nobel en 2001.

Le calcul de la densité critique au delà laquelle la transition de phase est observée est détaillé ci-dessous. Pour ce calcul, nous considérons un système de N bosons, sans interactions, confinés dans un volume L^d (où d représente la dimension physique du système) à une température T . La distribution des bosons est donnée par la statistique de Bose-Einstein :

$$f_B(\vec{k}, T, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1.39)$$

avec \vec{k} le vecteur d'onde, k_B la constante de Boltzmann et μ le potentiel chimique c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour ajouter une particule au système. Si l'on a $E(0) = 0$ alors pour que la fonction de partition f_B soit positive, le potentiel chimique devra être négatif. Le nombre total de particules est fixé à N ce qui impose la relation :

$$N(T, \mu) = \sum_{\vec{k}} f_B(\vec{k}, T, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(0) - \mu}{k_B T}\right) - 1} + \sum_{\vec{k} \neq 0} f_B(\vec{k}, T, \mu). \quad (1.40)$$

Dans la limite thermodynamique ($L \rightarrow \infty$) la densité totale est obtenue en remplaçant la somme discrète par une intégrale dans l'espace réciproque :

$$n(T, \mu) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{N(T, \mu)}{L^d} = n_0(T, \mu) + \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{E, E > 0}^{+\infty} f_B(\vec{k}, T, \mu) d^d \tilde{k}, \quad (1.41)$$

où $n_0(T, \mu)$ est la densité dans l'état fondamental :

$$n_0(T, \mu) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^d} \frac{1}{\exp\left(\frac{E(0) - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

On peut remarquer que la densité $n_0(T, \mu)$ est différente de zéro uniquement lorsque le potentiel chimique est nul lorsque $E(0) = 0$.

Le dernier terme de l'équation 1.41 correspond quant à lui à la densité dans tous les autres états. Il est possible de montrer que, dans le cas de système de dimension supérieure à deux, ce terme converge vers la densité n_c lorsque le potentiel chimique tend vers zéro :

$$n_c(T) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{E, E > 0}^{+\infty} f_B(\vec{k}, T, \mu = 0) d^d \tilde{k} \quad (1.42)$$

Au delà de cette densité, compte tenu de l'équilibre thermodynamique, les états excités ne peuvent plus être peuplés, les particules supplémentaires vont alors occuper l'état fondamental. On a donc une transition vers un état d'occupation macroscopique de l'état fondamental, le potentiel chimique devient nul et la densité de l'état de plus basse énergie s'obtient alors simplement par la relation 1.44 :

$$n_0(T) = n(T) - n_c(T) \quad (1.43)$$

Expérimentalement il est possible de mesurer le taux d'occupation de cet état fondamental. Dans le cas des atomes de Rubidium⁷⁶ évoqué ci-dessus 90% des atomes occupent la phase condensée. Dans le cas de l'hélium 4 superfluide, qui du fait des fortes interactions entre atomes n'est pas un condensat de Bose Einstein, seulement 10% des atomes sont présents dans le condensat. Dans le cas des polaritons, la fraction condensée est de 50%.

La température critique T_c en dessous de laquelle cette transition de Bose-Einstein est observée peut être calculée. Elle est égale, pour $d = 3$ à :

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{n}{2,612} \right)^{2/3} \quad (1.44)$$

On remarque que la température critique est d'autant plus élevée que la masse des particules est faible. Ceci explique alors l'intérêt que peuvent avoir les polaritons : particules dont la masse peut être jusqu'à cinq ordres de grandeur plus faible que celle des électrons.

Notons enfin que pour les microcavités, le confinement selon l'axe de croissance confère au système un caractère 2D. Dans ce cas le dernier terme de l'équation 1.41 diverge, le potentiel chimique ne devient jamais nul et la condensation de Bose Einstein n'est pas autorisée. Cependant, avec un système 2D de particules interagissant faiblement, du fait de la quantification du système et en excluant de l'intégrale la zone proche de l'état fondamental, il est possible de faire converger l'intégrale 1.42 et une transition de phase vers un état superfluide (transition Kosterlitz-Thouless) est possible⁷⁷. Se forme alors un quasi-condensat de bosons dont les propriétés sont très proches de celles d'un condensat de Bose-Einstein (grande cohérence, occupation de l'état fondamental, etc). Dans la suite, nous emploierons le terme de condensat de polaritons afin de parler des polaritons dans l'état superfluide.

- *La relaxation des polaritons*

Sur la figure 1.26 nous avons résumé les différentes étapes qui mènent à la condensation des polaritons dans l'état de plus basse énergie⁷⁸.

1. La première étape correspond au pompage optique de la cavité. Dans notre cas le pompage se fait de manière non résonante à l'aide d'un laser (continu ou pulsé) dont l'énergie est située en dehors de la bande d'arrêt de la cavité et est supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau actif composant la cavité. Cette étape permet de créer un plasma de paires électron-trou.
2. Dans une seconde étape les paires électron-trou vont relaxer très rapidement (quelques fs) vers les états de plus basse énergie en émettant des phonons optiques. On a alors formation de polaritons (à très fort caractère excitonique) dans le réservoir excitonique situé à grand vecteur d'onde (ou grand angle).

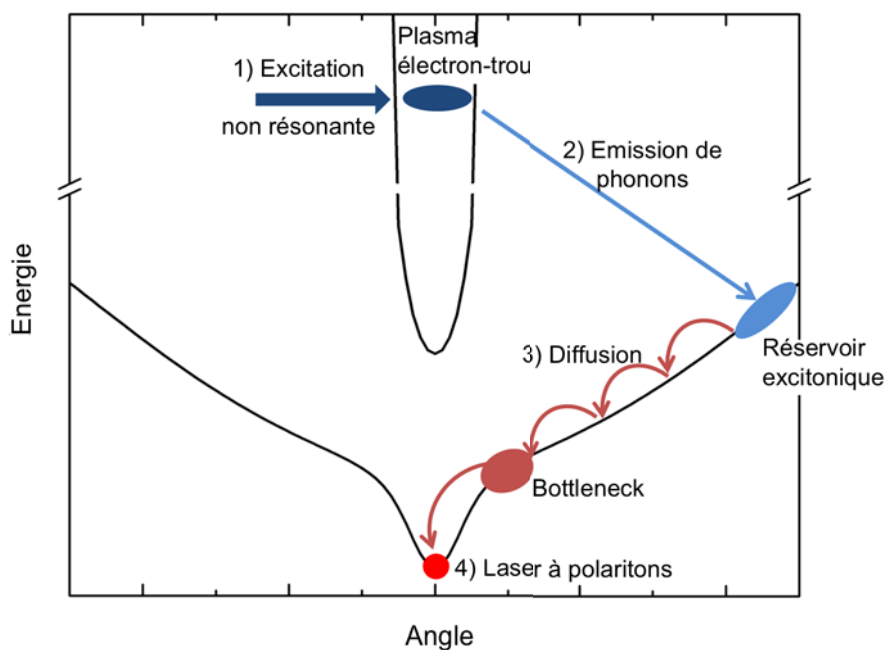


Figure 1.26 – Représentation schématique des processus de relaxation conduisant au laser à polaritons dans une microcavité planaire sous excitation non résonnante

3. Les polaritons vont ensuite thermaliser le long de la branche basse en émettant principalement des phonons optiques et acoustiques. Puis au niveau où la courbure de la branche basse change de signe, ces processus de relaxation faisant intervenir des phonons deviendront inefficaces : pour relaxer dans l'état fondamental les polaritons doivent désormais céder une grande énergie et peu de vecteur d'onde. Les polaritons vont s'accumuler au niveau du changement de courbure. Ce point est appelé "bottleneck" (goulot

d'étranglement). La difficulté pour les polaritons de relaxer au delà du bottleneck est accrue par l'augmentation de la fraction photonique, les processus d'interaction sont moins efficaces et le temps de vie moyen a diminué. Effectivement le temps de vie des photons dans les cavités GaN et ZnO est au moins deux ordres de grandeur plus faible que le temps de vie des excitons ($T_{ph} \approx 0,1 ps$). Au niveau du bottleneck, les polaritons ont donc peu de temps pour relaxer dans l'état de plus basse énergie. On pourrait imaginer une relaxation assistée via les phonons acoustiques mais ce processus est trop peu efficace pour permettre d'atteindre le minimum d'énergie⁷⁹.

Toutefois de nombreuses solutions existent pour franchir ce bottleneck :

- La cavité peut être conçue de manière à ce que les processus de relaxation via les phonons optiques permettent d'atteindre la condensation des polaritons. Ce point sera discuté dans la partie traitant des résultats expérimentaux.
- Il est possible de modifier le dédoublement de Rabi de la cavité et le désaccord pour modifier la fraction excitonique et favoriser les interactions entre particules.
- Lorsqu'on augmente la densité de porteurs, le nombre de polaritons va également croître. Les processus de diffusion polariton-polariton vont ainsi être favorisés. Ces processus permettent à un polariton d'atteindre l'état fondamental. En accord avec les principes de conservation, l'autre polariton sera envoyé à une énergie et un $k_{//}$ plus grand.
- D'autres mécanismes de diffusion ont également été étudiés dans les microcavités notamment des mécanismes faisant intervenir les biexcitons⁸⁰.

4. Lorsque le nombre de polaritons présents hors de l'état fondamental est supérieur à la densité critique $n_c(T)$ un condensat de polaritons se forme. La puissance injectée correspondante correspond à la puissance seuil pour obtenir l'effet laser à polaritons.

La résolution des équations semi-classiques de Boltzmann permet de décrire la relaxation des polaritons⁸¹. Ces équations présentent l'avantage de pouvoir inclure facilement tous les processus d'interactions affectant la relaxation des polaritons. Les résultats obtenus expérimentalement peuvent ainsi être comparés aux calculs théoriques. Ceci permet une meilleure appréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Les calculs ont été développés dans l'équipe de Guillaume Malpuech et nous en rappelons ici le principe qui est basé sur l'équation semi-classique de Boltzmann (équation 1.45) :

$$\frac{dn_{\vec{k}}}{dt} = P_{\vec{k}} - \Gamma_{\vec{k}} n_{\vec{k}} - n_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} (n_{\vec{k}'} + 1) + (n_{\vec{k}} + 1) \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k}' \rightarrow \vec{k}} (n_{\vec{k}'}) , \quad (1.45)$$

où $n_{\vec{k}}$ est la fonction de distribution des polaritons, $P_{\vec{k}}$ traduit le pompage, $\Gamma_{\vec{k}}$ décrit la recombinaison radiative ou non des polaritons.

Le terme $W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'}$ correspond au taux de diffusion d'un polariton depuis un état de vecteur d'onde \vec{k} vers un état de vecteur d'onde \vec{k}' . La contribution de nombreux processus de diffusion peut être considérée. Pour chaque type d'interaction, le taux de diffusion W pourra être calculé à partir de la règle d'or de Fermi.

Dans le cas des microcavités, les principaux processus de diffusion sont les interactions polariton-polariton, polariton-phonon, polariton-porteur libre, polariton-désordre structural. Le temps de vie radiatif du polariton est également pris en compte.

A partir de l'équation 1.45, il est alors possible de calculer la densité de population nécessaire pour former un condensat à un désaccord donné et une température donnée.

Le diagramme de phases représentant l'évolution du seuil en fonction du désaccord et de la température peut alors être tracé théoriquement. A partir de ce diagramme un désaccord optimal peut être déterminé pour chaque température⁶¹.

La position de ce désaccord optimal est le résultat d'un compromis entre deux régimes en compétition (*cf.* figure 1.28) :

1. Le régime thermodynamique. Il est observé lorsque le temps de vie τ_{pol} du polariton est long devant le temps de relaxation τ_{rel} des polaritons vers l'état fondamental. Dans le cas limite où $\tau_{\text{pol}} \rightarrow \infty$, la densité critique peut être calculée à partir de la statistique de Bose-Einstein. C'est dans ce cadre que la figure 1.27 a été obtenue. Elle représente l'évolution de la densité critique en fonction de la température (figure (a)) et en fonction du désaccord δ (figure (b)). Ce calcul a été effectué pour une microcavité GaN à puits quantiques⁶¹. Nous remarquons que l'élévation de la température a pour conséquence une élévation de la valeur de la densité critique n_c ; et que la valeur de n_c diminue lorsqu'on s'approche des désaccords plus négatifs en liaison avec la diminution de la masse effective des particules comme nous l'avons montré au paragraphe 1.3.2. Dans les microcavités, le temps de vie polaritonique n'est pas infini et le régime thermodynamique n'est observé que lorsque $\tau_{\text{pol}} > \tau_{\text{rel}}$ c'est-à-dire pour les désaccords positifs. Effectivement lorsque le désaccord augmente, et donc que la fraction excitonique devient plus grande, nous pouvons noter :
 - (i) Une augmentation du temps de vie du polariton τ_{pol} , car le temps de vie excitonique est de deux à trois ordres de grandeurs plus grand que le temps de vie photonique.
 - (ii) Une diminution du temps de relaxation τ_{rel} , associée à la diminution de la profondeur du piège et à l'augmentation du caractère excitonique qui favorise les interactions des polaritons avec les phonons ou entre eux.

2. Le régime cinétique. Il est observé lorsque $\tau_{\text{pol}} < \tau_{\text{rel}}$, c'est-à-dire lorsque la fraction excitonique est faible (*i.e.* pour des désaccords plus négatifs). Le calcul de la densité critique ne peut se faire qu'en utilisant l'équation 1.45. Aux désaccords auxquels est observé le régime cinétique, la faible masse polaritonique abaisse la densité critique n_c ; cependant cette baisse est largement compensée par la diminution de l'efficacité des interactions des polaritons avec les phonons ou les polaritons et la baisse du temps de vie polaritonique.

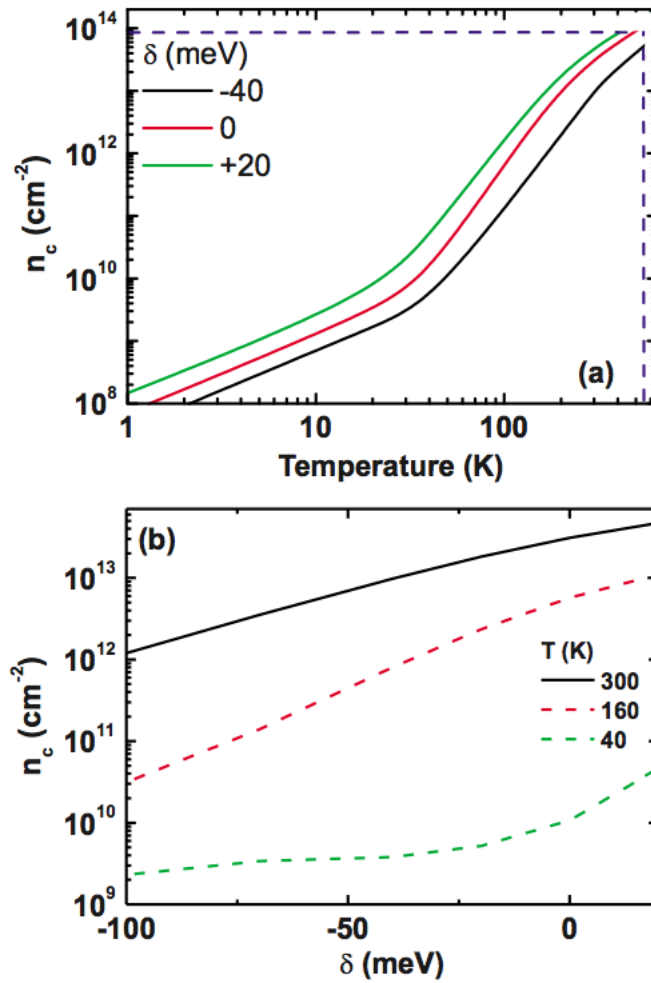


Figure 1.27 – Evolution de la densité critique en fonction de la température et du désaccord.⁶¹ Le calcul est effectué dans le cadre de la statistique de Bose-Einstein.

La figure 1.28, qui se rapporte à une cavité à puits quantiques GaN, permet de résumer les phénomènes détaillés ci-dessus, à savoir :

- La diminution du temps de relaxation τ_{rel} avec l'augmentation du désaccord δ .

— L’allongement de la durée de vie du polariton τ_{pol} avec le désaccord δ .

Notons également que la figure 1.28 met en évidence la diminution des temps de relaxation τ_{rel} et de vie du polariton τ_{pol} avec l’élévation de la température. La diminution du temps de relaxation peut-être principalement attribuée à l’augmentation de la densité de phonons avec la température. La diminution du temps de vie polaritonique est liée à la baisse du temps de vie excitonique avec l’augmentation de la température. Au delà d’une température notée T_{esc} (température d’échappement), le temps de vie du polariton diminue plus rapidement lorsque la température s’élève. Ceci s’interprète par l’énergie d’agitation thermique qui est devenue suffisamment élevée, comparée à la profondeur du piège polaritonique, pour pouvoir éjecter des polaritons du bas de la branche basse vers le réservoir excitonique.

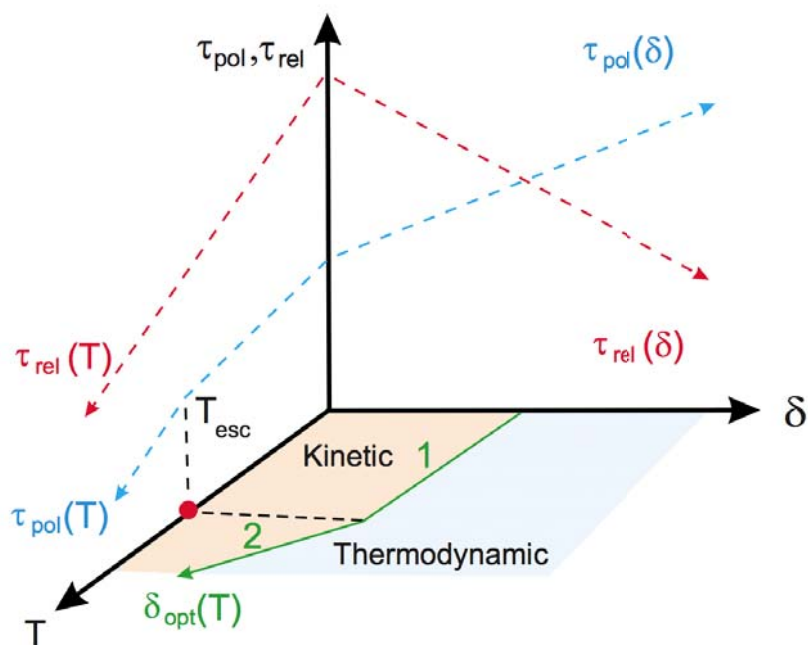


Figure 1.28 – Domaine d’existence des régimes cinétique et thermodynamique⁶¹.

Résumé

Au cours de ce chapitre nous avons donné les principales propriétés physiques de ZnO et GaN. Nous avons ensuite décrit l’interaction lumière matière dans les semiconducteurs. Cela nous a amené à introduire la notion d’exciton qui est l’excitation élémentaire dans un semiconducteur issue de l’interaction coulombienne entre un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. A partir du modèle de l’oscillateur harmonique nous avons alors donné l’expression de la fonction diélectrique dans un semiconducteur. Nous nous sommes ensuite

intéressés au régime de couplage fort dans les semiconducteurs, régime pour lequel l'émission de lumière devient réversible et peut être modélisée par le polariton, boson composite issu du couplage entre photon et exciton. Cette particule obéit alors à la statistique de Bose-Einstein et dans le cas des polaritons de cavité, une occupation macroscopique de l'état fondamental est possible. On obtient alors un condensat de polaritons et les photons issus de ce condensat possèdent les propriétés d'une émission laser (cohérence, monochromaticité, directivité). Il est alors possible de réaliser un composant optoélectronique : le laser à polaritons qui présente la particularité d'avoir un seuil d'un ou deux ordres de grandeur inférieur aux seuils des lasers à cavité verticale (VCSEL).

Spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées

Sommaire

2.1	Principe de la spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées	55
2.2	Mélange à quatre ondes dans un système à deux niveaux indépendants	56
2.2.1	Interaction d'un système à deux niveaux avec une onde électromagnétique et équations de Bloch	57
2.2.2	Cas du mélange à quatre ondes	59
2.3	Mélange à quatre ondes dans un système à trois niveaux	67
2.3.1	Cas d'un élargissement homogène	67
2.3.2	Cas d'un élargissement inhomogène	70
2.4	Cas d'un système en interaction coulombienne	70
2.5	Dispositifs expérimentaux	72
2.5.1	Mélange à quatre ondes dégénérées intégré en temps	72
2.5.2	Mélange à quatre ondes dégénérées résolu spectralement	74

Au cours du chapitre précédent nous avons présenté les propriétés physiques de GaN et ZnO. Nous avons ainsi pu voir qu'au niveau du gap les propriétés optiques du matériau sont principalement gouvernées par des particules composites qui peuvent être des excitons ou des polaritons. Afin d'étudier les propriétés excitoniques (ou polaritoniques) de matériaux massifs ou de microcavités différentes techniques spectroscopiques peuvent être utilisées. Parmi ces techniques on distingue les techniques de spectroscopie linéaire et non-linéaire.

Les techniques de spectroscopie linéaire sont associées à la mesure d'un signal optique dont l'existence peut-être expliquée par les lois de l'optique linéaire pour lesquelles la réponse de l'échantillon est proportionnelle à l'excitation ($\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$). Au cours de ma thèse j'ai ainsi pu utiliser quelques unes de ces techniques de spectroscopie linéaire (réflectivité continue, auto-corrélation et imagerie dans l'espace réel et de Fourier). Ces techniques, couramment utilisées en spectroscopie optique, sont détaillées en annexes.

Les techniques de spectroscopie non-linéaire sont quant à elle associées à la mesure d'un signal dont l'origine ne peut être expliquée par les lois de l'optique linéaire. Parmi ces techniques, j'ai pu utiliser la photoluminescence (voir annexe D) ; j'ai également mis au point et utilisé un dispositif de spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées. Le signal de mélange à quatre ondes est relatif à la polarisation d'ordre 3. L'intérêt de cette technique expérimentale réside dans la mesure du temps de déphasage T_2 (ou temps de relaxation transversale). Celui-ci correspond au temps au bout duquel, un système de dipôles oscillants en phase suite à une brève excitation, va perdre sa cohérence. Cette perte de cohérence peut-être due aux interactions des dipôles avec d'autres dipôles, des phonons du réseau, des impuretés, etc. Le temps de déphasage est logiquement relié à l'élargissement homogène Γ via les propriétés de la transformée de Fourier. La relation entre ces deux grandeurs caractéristiques de l'espace temporel et de l'espace fréquentiel est :

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2} \quad (2.1)$$

Notons toutefois que la relation ci-dessus est valable lorsque le temps de vie T_1 du dipôle est long devant le temps de déphasage T_2 . Si cette condition n'est pas respectée alors la relation 2.1 devient⁸² :

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2} + \frac{\hbar}{T_1} \quad (2.2)$$

Contrairement aux techniques de spectroscopie linéaire évoquées ci-dessus, la spectroscopie de mélange à quatre ondes permet alors une mesure directe de l'élargissement.

Dans ce chapitre, après avoir présenté le principe de la spectroscopie de mélange à quatre ondes, nous détaillerons les différents modèles mathématiques utilisés au cours de cette thèse

afin d'extraire le temps de déphasage des spectres expérimentaux. Dans une dernière partie, les différents montages expérimentaux mis au point durant ces trois années seront détaillés.

2.1 Principe de la spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées

La spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées est la mesure d'un signal optique non-linéaire : la polarisation d'ordre trois. Pour obtenir un tel signal, deux impulsions laser ultrabrèves (de l'ordre de la centaine de femtosecondes pour les semiconducteurs) sont envoyées sur l'échantillon à étudier. Le premier pulse est caractérisé par son vecteur d'onde \vec{k}_1 et le second par \vec{k}_2 (cf fig. 2.8). Les deux pulses sont séparés par un intervalle de temps τ . Celui-ci sera défini comme positif si le pulse \vec{k}_2 arrive après \vec{k}_1 . Lorsque les impulsions arrivent sur l'échantillon elles créent une polarisation d'ordre 1 selon la direction \vec{k}_1 , pour le premier pulse, et selon \vec{k}_2 , pour le second. Les deux polarisations interagissent pour former un réseau de population selon la direction $\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Sur ce réseau, le second pulse va s'autodiffracter dans la direction $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Ce signal autodiffracté est le signal de mélange à quatre ondes. La polarisation d'ordre 1 étant une exponentielle décroissante, avec une constante de temps proportionnelle à T_2 , l'intensité du réseau de population et donc le signal non-linéaire d'ordre trois seront également des fonctions exponentielles décroissantes, avec une constante de temps dépendante du temps de déphasage T_2 . Dans notre cas les deux impulsions laser ont la même énergie, on parle alors de mélange à quatre ondes dégénérés.

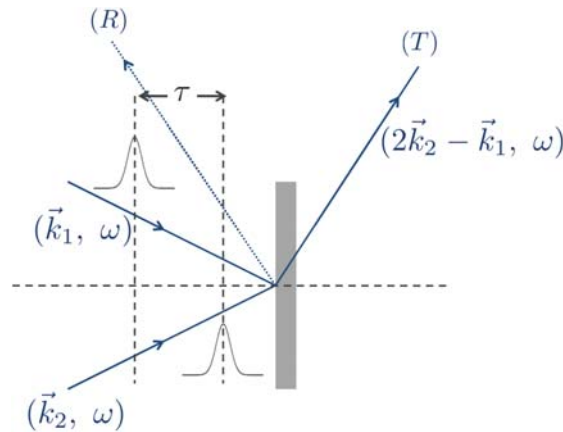


Figure 2.1 – Principe de l'expérience de mélange à quatre ondes dégénérées. Le signal non-linéaire est transmis dans la direction $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Il est issu de l'autodiffraction du pulse de vecteur d'onde \vec{k}_2 sur le réseau de population formé suite à l'interaction entre les ondes de polarisation formées par les pulses de vecteur d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 . Dans notre cas nous mesurerons le signal de mélange à quatre ondes en géométrie de réflectivité, celui-ci (R) est reporté en pointillé sur la figure.

L'origine du signal de mélange à quatre ondes détaillée ci-dessus peut-être plus complexe, en particulier dans le cas des semiconducteurs. Pour ces derniers, les interactions coulombiennes et la possible formation de biexcitons peuvent également contribuer à la polarisation d'ordre 3.

L'acquisition du signal de mélange à quatre ondes peut-être faite de différentes manières :

- avec un détecteur de type photodiode et l'intervalle de temps τ séparant les deux pulses sera la grandeur qui varie. Etant donné le temps de réponse d'une photodiode, le signal mesuré pour chaque valeur de τ sera une moyenne temporelle. Lorsqu'un tel dispositif est employé, le signal de mélange à quatre ondes intégré en temps, en anglais *time integrated four wave-mixing* (Ti-FWM), est alors enregistré.
- avec un spectrophotomètre et pour une valeur de τ donnée. Le signal étant généré par des impulsions laser ultrabrèves il a alors une certaine extension spectrale (typiquement une dizaine de meV). Un tel dispositif permet, pour τ donné, de résoudre spectralement le signal de mélange à quatre ondes intégré en temps. Il s'agit donc de mélange à quatre ondes résolu spectralement, en anglais *spectrally resolved four-wave mixing* (Sr-FWM).
- avec un dispositif complexe permettant de résoudre temporellement le signal. Un tel dispositif nécessite l'utilisation d'un cristal non-linéaire type BBO, une ligne de retard ajustable de grande précision. N'ayant pas à notre disposition un tel équipement, aucune expérience de ce genre résolu temporellement n'a été réalisée au cours de ce travail.

2.2 Mélange à quatre ondes dans un système à deux niveaux indépendants

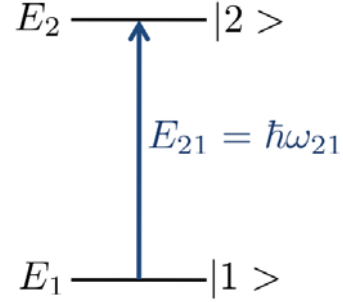
Afin de se familiariser avec les équations décrivant la polarisation au troisième ordre dans un matériau nous introduisons dans un premier temps le cas le plus simple : un système à deux niveaux indépendants. Les premiers auteurs à avoir décrit et utilisé ces équations sont T. Yajima et Y. Taira en 1979¹⁰. Seules les principales étapes du calcul menant à ces équations et à la résolution de ces dernières seront présentées.

Avant de considérer le système en interaction avec deux ondes, comme c'est le cas pour les expériences de mélange à quatre ondes, nous établissons tout d'abord les équations de base décrivant un système en interaction avec une seule onde électromagnétique.

2.2.1 Interaction d'un système à deux niveaux avec une onde électromagnétique et équations de Bloch.

Le système étudié est composé de deux niveaux quantiques indépendants : le niveau fondamental $|1\rangle$ d'énergie E_1 , et le niveau excité $|2\rangle$ d'énergie E_2 . L'écart d'énergie entre ces deux niveaux est égal à $E_{21} = \hbar\omega_{21}$.

Ce système va interagir avec une onde électromagnétique ayant une énergie proche de E_{21} . Nous appellerons n (respectivement $1-n$) la probabilité de trouver le système dans l'état $|2\rangle$ ($|1\rangle$). La cohérence entre les deux niveaux est traduite via les éléments $\rho_{12} = p$ et $\rho_{21} = p^*$



Afin de décrire ce système, et compte tenu du grand nombre d'interactions, nous allons utiliser une approche statistique qui consiste à décrire l'effet moyen de toutes les interactions via l'utilisation de la matrice densité. L'expression de la matrice est donnée par 2.3⁸³.

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & n & p \\ p^* & n & \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Lorsque le système à deux niveaux est excité par une onde électromagnétique, cette dernière va alors induire un moment dipolaire. Le moment dipolaire est noté $\hat{\vec{D}}$ et le champ électrique \vec{E} . La grandeur macroscopique caractéristique de la réponse du matériau à cette excitation est la polarisation \vec{P} . Celle-ci est reliée à l'opérateur moment dipolaire $\hat{\vec{D}}$ et aux éléments de matrice densité par la relation (2.4) :

$$\vec{P} = N\text{Tr}(\hat{\rho}\hat{\vec{D}}) = 2N\mathcal{R}e(p\vec{D}_{12}), \quad (2.4)$$

où \vec{D}_{12} est l'élément hors diagonal de l'opérateur moment dipolaire $\hat{\vec{D}}$, N est le nombre d'éléments polarisables par unité de volume. Nous pouvons noter que cette relation est valable uniquement pour une résonance élargie de manière homogène.

La résolution de l'équation de Liouville, déduite de l'équation de Schrödinger, va maintenant permettre de déterminer l'évolution de la matrice densité du système et d'accéder à la dépendance

temporelle de la polarisation.

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (2.5)$$

Avec \hat{H} l'hamiltonien du système à deux niveaux en interaction avec le champ \vec{E} . Celui-ci correspond à la somme de :

- l'hamiltonien décrivant le système à deux états indépendants non perturbé \hat{H}_0 , d'énergies respectives E_1 et E_2

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

- de l'hamiltonien d'interaction \hat{H}_i , qui dans le cadre de l'approximation dipolaire, est donné par :

$$\hat{H}_i = \begin{pmatrix} 0 & -\vec{D}_{12} \cdot \vec{E} \\ -\vec{D}_{12}^* \cdot \vec{E}^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

- de l'hamiltonien de relaxation \hat{H}_r traduisant la relaxation du système :

$$[\hat{H}_r, \hat{\rho}]_{22} = -\frac{n}{T_1}, \quad [\hat{H}_r, \hat{\rho}]_{21} = -\frac{p}{T_2^*}. \quad (2.8)$$

Ces deux équations permettent alors de décrire les deux processus de relaxation suivants :

- La recombinaison et donc le retour à l'état fondamental. Ce processus s'opère avec un temps caractéristique T_1 (temps de relaxation longitudinal) qui s'apparente à la durée de vie du niveau excité.
- La diffusion des dipôles avec des phonons, des impuretés, des défauts, d'autres dipôles... Cette dernière va conduire à un déphasage des dipôles (perte de cohérence) ; le temps caractéristique de ce phénomène est le pur temps de déphasage T_2^* .

Ces deux processus contribuent au déphasage du système. Le temps caractéristique global est le temps de déphasage T_2 . Il s'écrit :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}.$$

Or, dans les expériences menées au cours de cette thèse, le temps de vie des excitons ($T_1 > 30$ ps) est très grand devant le temps de déphasage ($T_2 \approx 1$ ps). Le temps de déphasage et le pur temps de déphasage sont par conséquent confondus, soit $T_2 \approx T_2^*$.

L'équation (2.5) se réduit ainsi au système de deux équations couplées suivant :

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{i\hbar}(p^* \vec{D}_{12} \cdot \vec{E} - p \vec{D}_{12}^* \cdot \vec{E}^*) - \frac{n}{T_1} \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \vec{D}_{12} \cdot \vec{E} (1 - 2n) + p \left(-\frac{1}{T_2} + i\omega_{21} \right) \end{cases} \quad (2.9)$$

Ces équations sont les équations de Bloch optiques pour un système à deux niveaux indépendants. Il s'agit d'un système d'équations couplées non linéaires dans lequel le terme traduisant cette non linéarité est le terme $1 - 2n$. C'est ce terme qui, dans le cas d'un système à deux niveaux indépendants, est à l'origine du signal de mélange à quatre ondes. On l'appelle blocage de Pauli ou terme de remplissage de l'espace des phases.

2.2.2 Cas du mélange à quatre ondes

- *Résolution des équations de Bloch optiques*

Le signal de mélange à quatre ondes est relié à la polarisation du troisième ordre¹⁰. Afin d'obtenir une expression de celle-ci nous devons résoudre les équations de Bloch optique décrites précédemment. Cette résolution ne peut être faite de manière analytique. Pour calculer l'expression de la polarisation de troisième ordre nous développerons la matrice densité en série de Taylor. Le champ électrique est considéré comme une perturbation, le terme $\vec{D}_{12} \cdot \vec{E}$ est donc d'ordre 1. La résolution des équations de Bloch optiques se fait alors de manière itérative à partir de la nouvelle matrice densité⁸⁴ :

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} 1 - (n^{(0)} + n^{(1)} + n^{(2)} + n^{(3)}) & p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} \\ p^{(0)*} + p^{(1)*} + p^{(2)*} + p^{(3)*} & n^{(0)} + n^{(1)} + n^{(2)} + n^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

En l'absence de perturbation seul l'état fondamental est occupé ce qui impose les conditions initiales suivantes : $n = p = 0$. En utilisant ces conditions initiales et l'expression de la matrice densité (2.10) les équations de Bloch optiques deviennent à l'ordre 1 :

$$\text{A l'ordre 1 : } \begin{cases} \frac{dn^{(1)}}{dt} = -\frac{n^{(1)}}{T_1} \implies n^{(1)} = 0 & \text{(a)} \\ \frac{dp^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \vec{D}_{12} \cdot \vec{E} + p^{(1)} \left(-\frac{1}{T_2} + i\omega_{21} \right) & \text{(b)} \end{cases} \quad (2.11)$$

La résolution de l'équation (a), en considérant les conditions initiales, donne $n^{(1)} = 0$. Il en

sera d'ailleurs de même pour tous les termes n d'ordre impair. A l'ordre 2 on obtient après simplification :

$$\text{A l'ordre 2 : } \begin{cases} \frac{dn^{(2)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}(p^{(1)*}\vec{D}_{12}\cdot\vec{E} - p^{(1)}\vec{D}_{12}^*\cdot\vec{E}^*) - \frac{n^{(2)}}{T_1} & \text{(a)} \\ \frac{dp^{(2)}}{dt} = p^{(2)}(-\frac{1}{T_2} + i\omega_{21}) \implies p^{(2)} = 0 & \text{(b)} \end{cases} \quad (2.12)$$

L'équation 2.12(b) conduit à la nullité de $p^{(2)}$. Il en sera ainsi pour tous les termes p d'ordre pair.

En considérant cette dernière condition, les équations de Bloch au troisième ordre se réduisent à la simple équation suivante :

$$\text{A l'ordre 3 : } \frac{dp^{(3)}}{dt} = p^{(3)}(-\frac{1}{T_2} + i\omega_{21}) - \frac{2}{i\hbar}\vec{D}_{12}\cdot\vec{E}n^{(2)}. \quad (2.13)$$

La résolution de ces équations permet ensuite de déterminer l'expression de $p^{(3)}$. Pour cela, il faut se placer dans une configuration de mélange à quatre ondes dégénérées : le système est excité par deux impulsions laser, \vec{k}_1 et \vec{k}_2 , séparées temporellement d'un intervalle de temps τ . Le champ électrique \vec{E} peut alors se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_1(\vec{r}, t) + \vec{E}_2(\vec{r}, t - \tau) \\ &= A_1\mathcal{E}(\vec{r}, t)e^{-i(\vec{k}_1\cdot\vec{r}-\omega t)}\vec{u}_1 + A_2\mathcal{E}(\vec{r}, t - \tau)e^{-i(\vec{k}_2\cdot\vec{r}-\omega t)}\vec{u}_2, \end{aligned} \quad (2.14)$$

avec A_1 et A_2 les amplitudes respectives de chaque champ, \mathcal{E} l'enveloppe temporelle de l'impulsion au point \vec{r} de l'espace. ω est la pulsation centrale du laser, elle est largement supérieure à la pulsation associée à la variation de l'enveloppe temporelle \mathcal{E} . Le mélange à quatre ondes étant dégénéré, la pulsation centrale ω est la même pour les deux pulses.

En utilisant les propriétés de la transformée de Fourier, la résolution des équations conduit alors à l'expression suivante pour le terme $p^{(1)}$:

$$\begin{aligned}
p^{(1)}(t) &= \frac{\vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_1}{i\hbar} A_1 e^{i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})} \int_{-\infty}^t e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_{21} - \omega)\right)(t-t')} \mathcal{E}(\vec{r}, t') dt' \\
&+ \frac{\vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_2}{i\hbar} A_2 e^{i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})} \int_{-\infty}^t e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_{21} - \omega)\right)(t-t')} \mathcal{E}(\vec{r}, t' - \tau) dt'. \quad (2.15)
\end{aligned}$$

Cette expression correspond aux deux ondes de polarisation induites par les deux impulsions. Pour résoudre l'équation (2.12)(a), on remplace dans cette dernière $p^{(1)}$ par son expression (2.15). Il apparait alors que la population $n^{(2)}$ est modulée spatialement selon trois fréquences spatiales : $\vec{0}$, $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ et $\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Cette modulation entraîne la formation de deux réseaux de population. Dans notre cas, nous mesurons le signal de mélange à quatre ondes dans la direction $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$, or celui-ci est dû à l'autodiffraction de \vec{k}_2 sur le réseau modulé selon l'axe $\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. C'est la raison pour laquelle, dans la suite seule l'expression du terme $n_{\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(2)}$ sera déterminée. Son expression, donnée par l'équation 2.16, est obtenue à partir de l'équation 2.12 en ne conservant dans l'expression de $n^{(2)}(t)$ que le terme en $e^{-i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}}$.

$$n_{\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} A_1 A_2 \vec{D}_{12}^* \cdot \vec{u}_1 \vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_2 e^{-i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \int_{-\infty}^t f(t'') e^{-\frac{(t-t'')}{T_1}} dt'', \quad (2.16)$$

avec

$$\begin{aligned}
f(t) &= \mathcal{E}(\vec{r}, t) \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(\vec{r}, t' - \tau) e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_{21} - \omega)\right)(t-t')} dt' \\
&+ \mathcal{E}(\vec{r}, t - \tau) \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(\vec{r}, t') e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_{21} - \omega)\right)(t-t')} dt'.
\end{aligned}$$

Afin de déterminer l'expression de $p^{(3)}$, l'équation (2.13) peut maintenant être résolue. Il apparait que $p^{(3)}$ possède différentes composantes orientées selon différentes directions (\vec{k}_1 , \vec{k}_2 , $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ et $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$). Nous nous intéressons ici uniquement au signal $p_{2\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(3)}$ détecté selon la direction $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. La résolution de (2.13) conduit alors à :

$$\begin{aligned}
p_{2\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(3)}(t) &= \frac{2i}{\hbar^3} A_1 A_2 \vec{D}_{12}^* \cdot \vec{u}_1 (\vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_2)^2 e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i\omega_{21}\right)t} e^{-i(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \\
&\int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t''} \int_{-\infty}^{t'''} \mathcal{E}(\vec{r}, t''' - \tau) e^{\left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_{21} - \omega)\right)t'''} e^{-\frac{(t''' - t'')}{T_1}} \\
&[\mathcal{E}(\vec{r}, t'') \mathcal{E}(\vec{r}, t' - \tau) e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_{21} - \omega)\right)(t'' - t')} \\
&+ \mathcal{E}(\vec{r}, t') \mathcal{E}(\vec{r}, t'' - \tau) e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i(\omega_{21} - \omega)\right)(t'' - t')}] dt' dt'' dt'''. \quad (2.17)
\end{aligned}$$

- Polarisation d'ordre 3 et intensité du signal de FWM

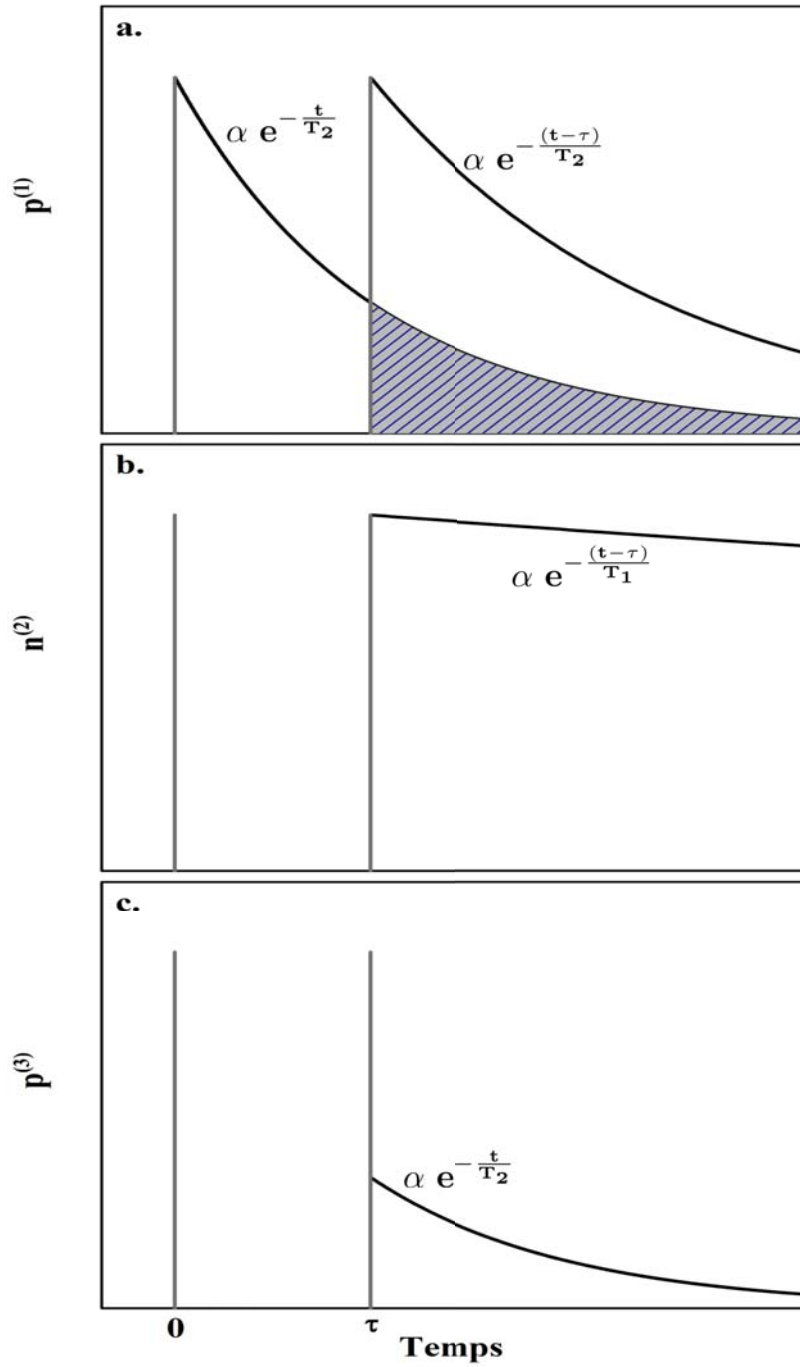


Figure 2.2 – Evolution temporelle des polarisations $p^{(1)}$, $p^{(3)}$ et de la population $n^{(2)}$ dans le cas d'une excitation résonante avec l'énergie de la transition.

Afin de simplifier le problème, nous assimilerons les pulses excitateurs à des pulses de Dirac temporels. Cette hypothèse est valable tant que la largeur temporelle du pulse est inférieure au temps de déphasage T_2 . Dans l'équation (2.17) l'enveloppe temporelle $\mathcal{E}(\vec{r}, t)$ peut alors être

remplacée par la fonction de Dirac $\delta(\vec{r}, t)$. On a alors :

$$\begin{aligned} p^{(1)}(t) &= \frac{\vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_1}{i\hbar} A_1 e^{i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})} e^{(i(\omega_{21} - \omega) - \frac{1}{T_2})t} H(t) \\ &+ \frac{\vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_2}{i\hbar} A_2 e^{i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})} e^{(i(\omega_{21} - \omega) - \frac{1}{T_2})(t - \tau)} H(t - \tau), \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} n_{\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(2)}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} A_1 A_2 \vec{D}_{12}^* \cdot \vec{u}_1 \vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_2 e^{-i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \\ &\times [e^{-\frac{t}{T_1}} e^{(i(\omega_{21} - \omega) + \frac{1}{T_2})\tau} H(t) H(-\tau) \\ &+ e^{-\frac{t - \tau}{T_1}} e^{(i(\omega_{21} - \omega) - \frac{1}{T_2})\tau} H(t - \tau) H(\tau)], \end{aligned} \quad (2.19)$$

et

$$\begin{aligned} p_{2\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(3)}(t) &= \frac{2i}{\hbar^3} A_1 A_2^2 \vec{D}_{12}^* \cdot \vec{u}_1 (\vec{D}_{12} \cdot \vec{u}_2)^2 \\ &\times e^{i\omega_{21}(t - 2\tau)} e^{-\frac{t}{T_2}} e^{2i\omega\tau} e^{-i(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} H(\tau) H(t - \tau). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Avec H la fonction de Heaviside.

Sur la figure 2.2 sont représentées les évolutions temporelles des polarisations d'ordre 1 et 3 ainsi que de la population d'ordre 2. Les évolutions temporelles ont été obtenues à partir des équations 2.18, 2.19 et 2.20 lorsque l'excitation est résonante ou quasi-résonante avec la transition : $\omega \approx \omega_{21}$. La décroissance des polarisations d'ordre 1 et 3 se fait avec une constante de temps T_2 alors que celle de la population d'ordre 2 se fait avec la constante de temps T_1 associée au temps de vie du niveau excité.

A partir de l'expression (2.4) il est possible de déterminer, dans le cas où l'élargissement est homogène, l'expression de la polarisation macroscopique à l'ordre 3 détectée dans la direction $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$, pour une excitation quasi-résonante ($\omega_{21} \approx \omega$) :

$$P_{2\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(3)}(t) \propto 2N e^{-\left(\frac{1}{T_2} - i\omega_{21}\right)t} e^{i(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} H(\tau). \quad (2.21)$$

La polarisation à l'ordre 3 oscille donc à une fréquence ω_{21} et décroît avec la constante de temps T_2 . Le signal n'existe que pour des décalages temporels positifs ($\tau > 0$). Le module au carré de la polarisation donne l'intensité du signal de mélange à quatre ondes lorsque celui-ci est résolu en temps. Dans notre cas nous avons uniquement réalisé des mesures de mélange à quatre ondes intégrées en temps ou résolues spectralement. L'intensité du signal intégré en temps est égale à :

$$I_{Ti-FWM}^{(3)}(\tau) = \int_{\tau}^{+\infty} P_{2\vec{k}_2, \vec{k}_1}^{(3)}(t) P_{2\vec{k}_2, \vec{k}_1}^{(3)*}(t) dt = \int_{\tau}^{+\infty} P_{2\vec{k}_2, \vec{k}_1}^{(3)}(t) P_{2\vec{k}_2, \vec{k}_1}^{(3)*}(t) dt$$

$$\propto e^{-\frac{2\tau}{T_2}} H(\tau). \quad (2.22)$$

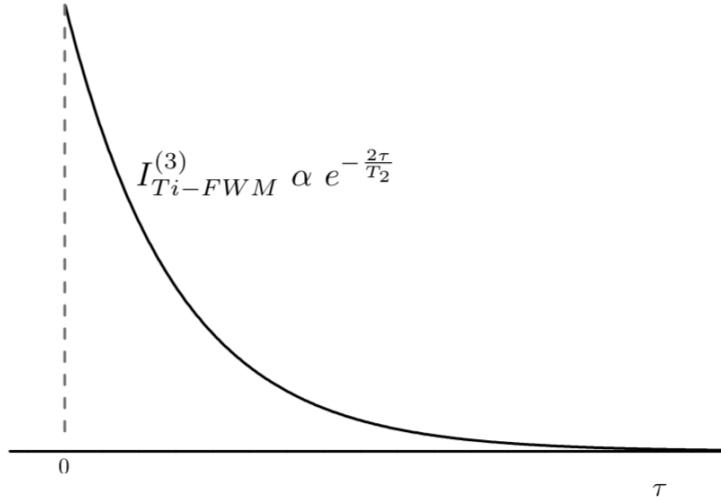


Figure 2.3 – Intensité du signal de mélange à quatre ondes intégré en temps dans le cas d'un système à deux niveaux indépendants pour une transition élargie spectralement de manière homogène. La décroissance se fait avec une constante de temps égale à $T_2/2$

Le signal décroît exponentiellement avec la constante de temps $T_2/2$ (figure 2.3). Nous rappelons que cette décroissance est valable uniquement lorsque l'élargissement est homogène.

Expérimentalement la présence d'un signal aux retards négatifs est observée, l'origine de ce signal peut-être due aux interactions colombiennes, aux biexcitons, etc. Ces cas seront traités en fin de chapitre.

Notons également que dans le cas de pulses gaussiens, comme c'est le cas expérimentalement, le recouvrement temporel des deux pulses contribue à la formation du signal non linéaire autour de $\tau = 0$.

Le signal de mélange à quatre ondes résolu spectralement est obtenu à partir de la transformée de Fourier de la polarisation à l'ordre 3. Son expression est donnée par la relation 2.23.

$$I_{Sr-FWM}^{(3)}(\tau, \omega) = TF\{P_{2\vec{k}_2-\vec{k}_1}^{(3)}(\tau, t)\}TF\{P_{2\vec{k}_2-\vec{k}_1}^{(3)*}(\tau, t)\}. \quad (2.23)$$

Le calcul de la transformée de Fourier de $P_{2\vec{k}_2-\vec{k}_1}^{(3)}(\tau, t)$ donne⁸⁵ :

$$TF\{P_{2\vec{k}_2-\vec{k}_1}^{(3)}(\tau, t)\} = P_{2\vec{k}_2-\vec{k}_1}^{(3)}(\tau, \omega) \propto \frac{e^{-\frac{\tau}{T_2}}}{\omega_{21} - \omega - i/T_2} H(\tau). \quad (2.24)$$

L'intensité du signal de mélange à quatre ondes résolu spectralement décroît donc exponentiellement avec la constante de temps $T_2/2$ et le spectre a un profil Lorentzien.

- *Cas d'un élargissement inhomogène*

Dans le cas où la résonance est également élargie de manière inhomogène alors la polarisation à l'ordre n se calcule à partir de la relation suivante¹⁰ :

$$P^{(n)} = N \int_0^\infty D_{12} \vec{p}^{(n)}(\vec{r}, t, \omega_{21}) g(\omega_{21}) d\omega_{21}, \quad (2.25)$$

avec $g(\omega_{21}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\left[\frac{(\omega_{21}^c - \omega_{21})^2}{2\sigma^2}\right]\right)$ la distribution gaussienne en fréquence d'écart type σ et ω_{21}^c la pulsation moyenne de résonance.

Le calcul de cette intégrale conduit alors à la relation :

$$I_{Ti-FWM}^{(3)}(\tau) \propto \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{4\tau}{T_2}} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\tau - \frac{\sqrt{2}}{T_2\sigma}\right)\right] \quad (2.26)$$

où erf est la fonction d'erreur telle que :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

A partir de la relation (2.26) on peut déduire l'évolution de la décroissance du signal de mélange à quatre ondes dans les deux cas limites :

(i) L'élargissement homogène domine largement ($1/T_2 \gg \sigma$) et donc :

$$I_{Ti-FWM}^{(3)}(\tau) \propto e^{-\frac{2\tau}{T_2}}.$$

Le temps de décroissance du signal est alors égal à : $T_2/2$.

(ii) L'élargissement inhomogène domine largement ($\sigma \gg 1/T_2$) et donc :

$$I_{Ti-FWM}^{(3)}(\tau) \propto e^{-\frac{4\tau}{T_2}}.$$

Dans ce cas, le temps de décroissance du signal est alors égal à $T_2/4$

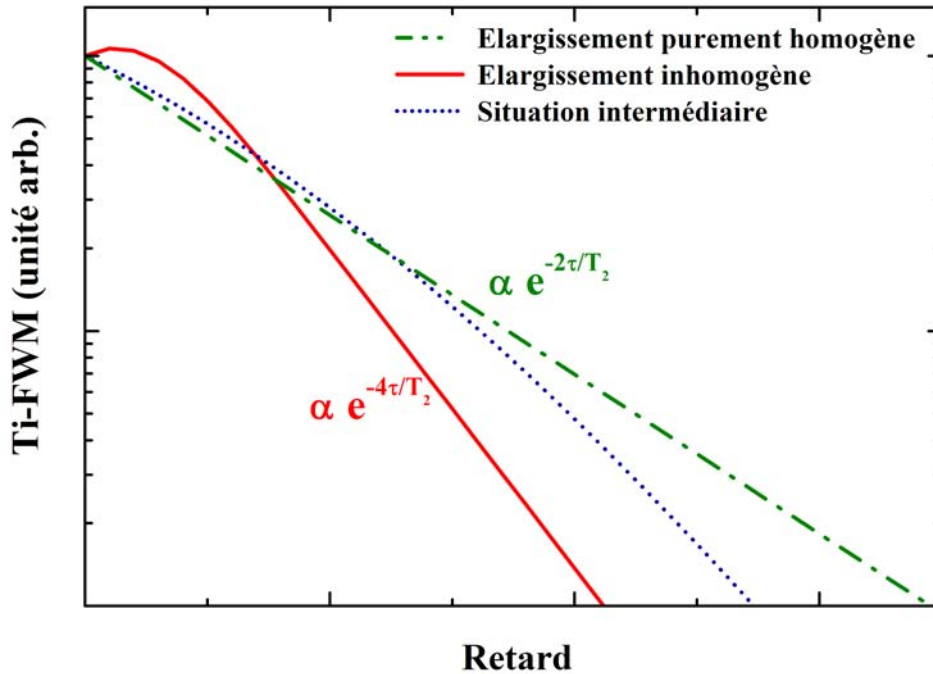


Figure 2.4 – Influence de la nature de l'élargissement sur l'allure et le temps de décroissance du signal de mélange à quatre ondes intégré en temps. Dans le cas d'un système élargi de manière inhomogène ($\sigma \gg 1/T_2$) la décroissance se fait avec une constante de temps de $T_2/4$ (en rouge), alors qu'elle est en $T_2/2$ (en vert) pour un système homogène ($\sigma \approx 0$). Le cas intermédiaire est représenté en pointillés bleus.

Sur la figure 2.4 sont représentés ces deux cas limites (en rouge pour un cas purement homogène, en vert pour un cas inhomogène), ainsi que le cas intermédiaire (en bleu) où ni l'élargissement homogène, ni l'inhomogène ne prédomine. On peut alors constater qu'en plus du temps de décroissance qui n'est pas le même dans ces trois cas, l'allure de la courbe diffère également. Ces caractéristiques s'avèreront précieuses pour déterminer la nature des élargissements excitoniques de ZnO et GaN à basse température.

2.3 Mélange à quatre ondes dans un système à trois niveaux

Dans la partie précédente, la démarche du calcul pour le cas le plus simple : système à deux niveaux indépendants a été détaillée afin de mieux appréhender les phénomènes physiques conduisant à la formation du signal de mélange à quatre ondes. Nous présentons maintenant les principales étapes du calcul de l'intensité du signal pour un système à trois niveaux⁸⁵⁻⁸⁷. Bien que ce système néglige les interactions coulombiennes il sera plus réaliste pour modéliser les spectres expérimentaux obtenus. Effectivement, ces derniers ont été enregistrés en excitant simultanément les excitons A et B de ZnO ou GaN, ce qui entraîne l'obtention de battements observables sur les spectres de Ti-FWM.

2.3.1 Cas d'un élargissement homogène

Afin de calculer l'intensité du signal non-linéaire nous devons résoudre les équations de Bloch optiques en utilisant les hypothèses suivantes :

- La relaxation des états excités vers l'état d'équilibre n'est pas pris en compte ($T_1 \gg T_2$)
- Les interactions entre les différents niveaux sont négligées
- L'élargissement est purement homogène

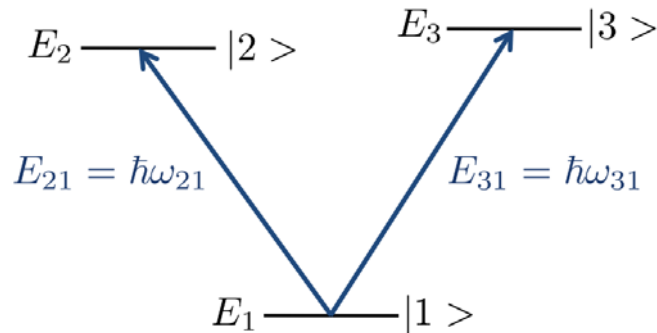


Figure 2.5 – Système à trois niveaux avec deux transitions autorisées entre un état fondamental commun et deux états excités proches en énergie.

Des battements sont observés expérimentalement dans des échantillons massifs d'oxyde de zinc et de nitrure de gallium. Ils sont causés par l'excitation simultanée de deux états excités (excitons A et B) proches en énergie et ayant le même état fondamental. Un tel système est décrit sur la figure 2.5

La matrice densité décrivant le système à trois niveaux peut se mettre sous la forme suivante :

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} n_1 & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & n_2 & 0 \\ p_{31} & 0 & n_3 \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

L'interaction de ce système avec un champ électrique \vec{E} est décrite par l'hamiltonien \hat{H}_i :

$$\hat{H}_i = \begin{pmatrix} E_1 & -\vec{D}_{12} \cdot \vec{E} & -\vec{D}_{13} \cdot \vec{E} \\ -\vec{D}_{21} \cdot \vec{E} & E_2 & 0 \\ -\vec{D}_{31} \cdot \vec{E} & 0 & E_3 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Les processus de relaxation doivent également être considérés, ici seuls les processus de relaxation transverses sont pris en compte, d'où :

$$[\hat{H}_r, \hat{\rho}]_{21} = -\frac{p_{12}}{T_2^{21}} \quad [\hat{H}_r, \hat{\rho}]_{31} = -\frac{p_{13}}{T_2^{31}}. \quad (2.29)$$

La résolution de l'équation de Liouville pour un tel système est détaillée par Erland et Balslev⁸⁶ dans le cas où le système est excité par un pulse de Dirac. La polarisation au troisième ordre est alors donnée par la relation :

$$\begin{aligned} P_{2\vec{k}_2-\vec{k}_1}^{(3)}(t, \tau) &\alpha 2iND_{21}^4 e^{i\omega_{21}(t-2\tau)-t/T_2^{21}} H(t-\tau) \\ &+ 2iND_{31}^4 e^{i\omega_{31}(t-2\tau)-t/T_2^{31}} H(t-\tau) \\ &+ iND_{21}^2 D_{31}^2 e^{(i\omega_{21}-\frac{1}{T_2^{21}})(t-\tau)} e^{(-i\omega_{31}-1/T_2^{31})\tau} H(t-\tau) \\ &+ iND_{21}^2 D_{31}^2 e^{(i\omega_{31}-\frac{1}{T_2^{31}})(t-\tau)} e^{(-i\omega_{21}-1/T_2^{21})\tau} H(t-\tau). \end{aligned} \quad (2.30)$$

La polarisation est alors composée de quatre termes :

- Les deux premiers termes de l'équation (2.30) correspondent respectivement à la polarisation d'ordre trois pour la transition : $2 \rightarrow 1$ ($P_{21}^{(3)}$) et $3 \rightarrow 1$ ($P_{31}^{(3)}$). On retrouve donc logiquement des termes similaires à ceux trouvés pour un système à deux niveaux indépendants.

- Les deux derniers termes de l'équation (2.30) traduisent les interférences entre les deux niveaux excités. Sur la figure 2.6. Ils sont responsables de la présence de battements quantiques sur le spectre de mélange à quatre ondes. La pulsation de ces battements est égale à l'écart de pulsation $\omega_{31} - \omega_{21}$ entre les deux états excités.

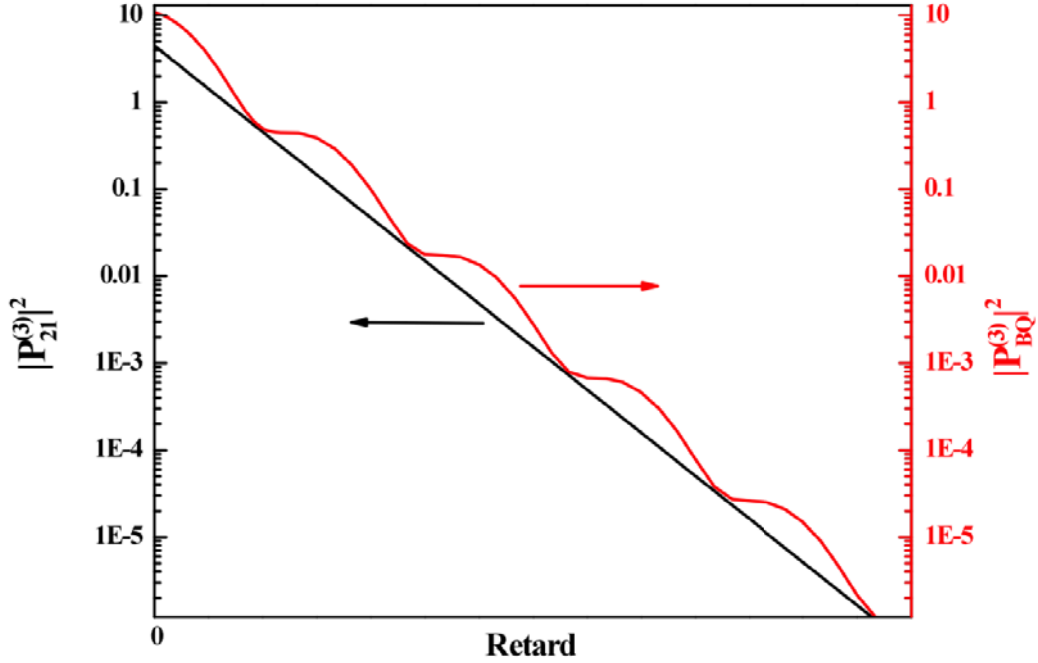


Figure 2.6 – En noir est tracé le module au carré du terme de polarisation d'ordre 3 dû au système à deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$. En rouge est représenté le module au carré du terme de polarisation d'ordre 3 traduisant l'interaction entre les états excités $|2\rangle$ et $|3\rangle$.

Comme dans la partie précédente, l'intensité de signal de mélange à quatre ondes intégré en temps est alors donnée par la relation :

$$I_{Ti\ FWM}^{(3)}(\tau) = \int_{\tau}^{+\infty} P_{2\vec{k}_2\ \vec{k}_1}^{(3)}(\tau, t) P_{2\vec{k}_2\ \vec{k}_1}^{(3)*}(\tau, t) dt.$$

Pour déterminer l'expression de l'intensité du signal résolu spectralement, nous utiliserons à nouveau la relation :

$$I_{Sr\ FWM}^{(3)}(\tau, \omega) = P_{2\vec{k}_2\ \vec{k}_1}^{(3)}(\tau, \omega) P_{2\vec{k}_2\ \vec{k}_1}^{(3)*}(\tau, \omega),$$

où $P_{2\vec{k}_2\ \vec{k}_1}^{(3)}(\tau, \omega)$ est obtenu en effectuant la transformée de Fourier de $P_{2\vec{k}_2\ \vec{k}_1}^{(3)}(\tau, t)$.

L'ajustement des calculs aux spectres expérimentaux a été effectué en utilisant une approche purement analytique. Etant donnée la lourdeur des calculs dans le cas d'un système à trois niveaux, nous avons eu recours à l'utilisation du logiciel Maple.

2.3.2 Cas d'un élargissement inhomogène

Le calcul détaillé dans la partie précédente n'est valable que lorsque l'élargissement est purement homogène. Cette situation est rarement rencontrée à basse température (5 K) et un modèle prenant en compte l'élargissement inhomogène, dû à la présence de contraintes ou de dislocations, est nécessaire. Pour ce faire Cundiff⁸⁷ puis Erland *et al.*⁸⁵ ont calculé la polarisation à l'ordre 3 en appliquant la relation suivante :

$$P_{1i}^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\text{homo}}^{(n)}(\vec{r}, t, \omega_{21}, \omega_{31}) g(\omega_{21}, \omega_{31}) d\omega_{21} d\omega_{31}, \quad (2.31)$$

où $P_{\text{homo}}^{(n)}$ désigne la polarisation macroscopique d'ordre n dans le cas d'un élargissement homogène, et $g(\omega_{21}, \omega_{31})$ est une distribution gaussienne bi-dimensionnelle de la forme :

$$g(\omega_{21}, \omega_{31}) = \frac{1}{\pi\sigma_{21}\sigma_{31}} e^{-\left[\frac{(\omega_{21}-\omega_{21}^c)^2}{2\sigma_{21}^2} + \frac{(\omega_{31}-\omega_{31}^c)^2}{2\sigma_{31}^2} - \lambda \frac{(\omega_{21}-\omega_{21}^c)(\omega_{31}-\omega_{31}^c)}{\sigma_{31}\sigma_{21}} \right]}, \quad (2.32)$$

avec σ_{i1} l'élargissement inhomogène associé à la transition $|i\rangle \rightarrow |1\rangle$ et λ un coefficient de corrélation qui, pour la modélisation des spectres de ZnO et GaN, a été fixé à 1 afin de modéliser au mieux le contraste des battements des signaux issus du mélange à quatre ondes intégré en temps.

2.4 Cas d'un système en interaction colombienne

Les modèles développés dans les parties précédentes seront suffisants pour extraire le temps de cohérence T_2 des résultats expérimentaux. Cependant lorsqu'on désire simuler un spectre de mélange à quatre ondes dans son intégralité (retards positif et négatif) ces modèles ne conviennent plus.

Pour ce faire, des modèles prenant en compte les interactions entre particules doivent être utilisés⁸⁸⁻⁹¹. Il est ainsi possible de montrer que plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de

la polarisation d'ordre 3 ; parmi les plus courants nous pouvons citer :

- Le blocage de Pauli associé à la baisse du couplage du système avec le champ électrique lorsque la densité n augmente. Ce cas a été traité précédemment.
- Les interactions colombiennes entre les excitons. Dans ce cas l'intensité du signal de mélange à quatre ondes est donnée par la relation^{84;89} :

$$I_{Ti-FWM}^{(3)}(\tau)\alpha \left(1 + \frac{2VT_2}{\hbar}\right)^2 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} H(\tau) + e^{-\frac{4\tau}{T_2}} H(-\tau). \quad (2.33)$$

Avec V un terme relatif aux interactions colombiennes. On remarque alors que pour les retards positifs, en plus du blocage de Pauli, les interactions colombiennes contribuent à la formation de signal. Ces mêmes interactions contribuent également à la formation d'un signal pour les retards négatifs.

- La corrélation exciton-exciton. Cet effet sera associé aux biexcitons.
- Le déphasage induit par l'excitation. Ce phénomène se produit lorsque la puissance d'excitation est suffisamment importante pour induire des interactions exciton-exciton.

Afin de considérer les interactions colombiennes, un terme d'interaction est ajouté à l'hamiltonien décrivant le système. A partir du formalisme des matrices densité et de l'équation de Liouville, il est possible de montrer que l'on obtient un système d'équations couplées. L'équation décrivant l'évolution temporelle de la cohérence (ou de la population) fait intervenir des termes à quatre opérateurs annihilation ou création. Ces termes sont caractéristiques des corrélations exciton-exciton. Les équations obtenues afin de déterminer l'expression de ces termes à quatre opérateurs font intervenir des termes à six opérateurs annihilation ou création, et ainsi de suite. Afin d'éviter l'obtention d'un système d'équations infini une méthode de troncature a été développée^{90;91}.

L'ordre auquel le système est tronqué dépend alors du phénomène que l'on souhaite étudier.

Enfin, afin de simplifier l'utilisation des systèmes d'équations, des modèles comme le modèle de polarisation moyenne, ont également été développés⁹².

Contrairement au terme lié au blocage de Pauli, où seul un signal était observé aux retards positifs, en considérant les termes d'interaction un signal est également mis en évidence pour les retards négatifs.

Sur la figure 2.7, les contributions au signal total du blocage de Pauli (PB), des interactions colombiennes (BCI) et de la corrélation exciton-exciton (XXC) sont comparées dans le cas d'un échantillon massif de GaAs sous fort champ magnétique⁹². Il ressort que les effets biexcitoniques sont à l'origine de la lente décroissance du signal pour les retards négatifs. Pour les retards positifs la décroissance est la même dans tous les cas. Ceci valide l'utilisation des modèles simples, décrits précédemment, pour déterminer le temps de déphasage T_2 .

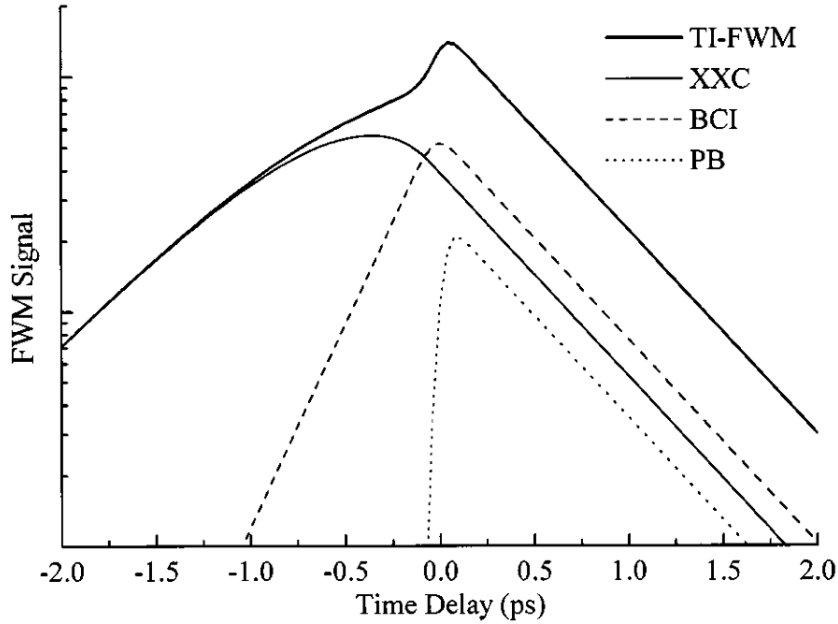


Figure 2.7 – Comparaison de la contribution au signal total des termes associés au blocage de Pauli (PB), aux interactions colombiennes (BCI) et aux corrélations exciton-exciton (XXC)⁹².

2.5 Dispositifs expérimentaux

2.5.1 Mélange à quatre ondes dégénérées intégré en temps

Le dispositif que j'ai mis au point au cours de ma thèse, permet de réaliser des mesures de mélange à quatre ondes dégénérées intégré en temps en configuration de réflectivité (*cf.* figure 2.8). Les impulsions femtosecondes sont obtenues grâce à un laser titane-saphir (MIRA) accordable en longueur d'onde (de 700 à 1000 nm). Les impulsions générées ont une largeur temporelle ajustable grâce à un système de compensation de dispersion (entre 100 et 150 fs) et le taux de répétition est de 76 MHz. Afin de pouvoir étudier les semiconducteurs à grand gap en excitation résonante, ou quasi-résonante un rayonnement dans le domaine des U.V est nécessaire. Pour ce faire, la fréquence du rayonnement, issue du Mira, est doublée grâce à l'utilisation d'un cristal de BBO (β borate de baryum), cristal anisotrope ayant un comportement optique fortement non linéaire. Un interféromètre de Michelson permet ensuite, à partir d'une seule impulsion, de générer deux impulsions non-colinéaires séparées temporellement d'un intervalle de temps τ . Un bras du Michelson peut être translaté de manière mécanique avec un pas de 17,18 nm, ce qui correspond à une variation de l'intervalle τ d'environ 0,1 fs.

Une lentille convergente permet l'obtention d'un pulse de vecteur d'onde \vec{k}_1 et d'un second de vecteur d'onde \vec{k}_2 . Selon la densité d'excitation souhaitée, deux lentilles ont été utilisées :

- une lentille de focale 15 cm permettant de former un spot de 50 μm de diamètre et d'atteindre des puissances maximales d'environ $1,4 \mu\text{J}\cdot\text{pulse}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'angle entre les impulsions \vec{k}_1 et \vec{k}_2 est de 2° .
- une lentille asphérique de 6 cm de focale formant un spot de 20 μm de diamètre et permettant d'atteindre des puissances d'environ $8 \mu\text{J}\cdot\text{pulse}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'angle entre les impulsions \vec{k}_1 et \vec{k}_2 est de 6° .

Le signal de mélange à quatre ondes renvoyé par un miroir est détecté par une photodiode silicium. La réponse du détecteur étant lente, le signal enregistré est alors intégré en temps. Afin d'éliminer un maximum de bruit, le signal non-linéaire est filtré spatialement à l'aide de diaphragmes. Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit une détection synchrone est également utilisée. Pour ce faire, un double chopper optique permet de moduler optiquement le signal : le signal du bras immobile est modulé à une fréquence f_1 et le signal issu du bras mobile à une fréquence f_2 . La détection se fait alors à une fréquence $f_1 + f_2$ ou $f_1 - f_2$.

Le spectre de mélange à quatre ondes est obtenu en faisant varier le retard τ entre les deux impulsions et en mesurant pour chaque retard l'intensité du signal.

2.5.1.1 Réglage du recouvrement temporel et spatial

Les deux points critiques dans la mise au point d'un tel montage sont le réglage du recouvrement temporel et spatial des deux impulsions après la lentille de focalisation. Le recouvrement spatial est important afin d'avoir le signal non linéaire le plus intense possible. La connaissance de la position des miroirs du Michelson conduisant à la différence de marche nulle et donc au recouvrement temporel maximal des deux pulses ($\tau = 0$) est quant à elle indispensable dans le traitement des spectres.

Le recouvrement spatial est effectif lorsque les deux impulsions convergent au même point de l'échantillon, l'intensité du signal de mélange à quatre ondes, pour un retard τ donné, est alors maximum.

L'obtention du recouvrement temporel se fait en deux étapes :

- Repérage grossier de la position du zéro temporel grâce au montage d'autocorrélation décrit dans l'annexe C. Ce repérage est important car c'est autour du zéro temporel que l'intensité du signal non-linéaire est maximum et peut ainsi être détectée plus aisément. Ce réglage n'est que grossier car la configuration du montage d'autocorrélation diffère de celle employée pour le mélange à quatre ondes.
- Afin de déterminer la position exacte des miroirs correspondant au recouvrement temporel, nous avons utilisé le fait que les signaux détectés en $-(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ et $-(2\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ sont symétriques.

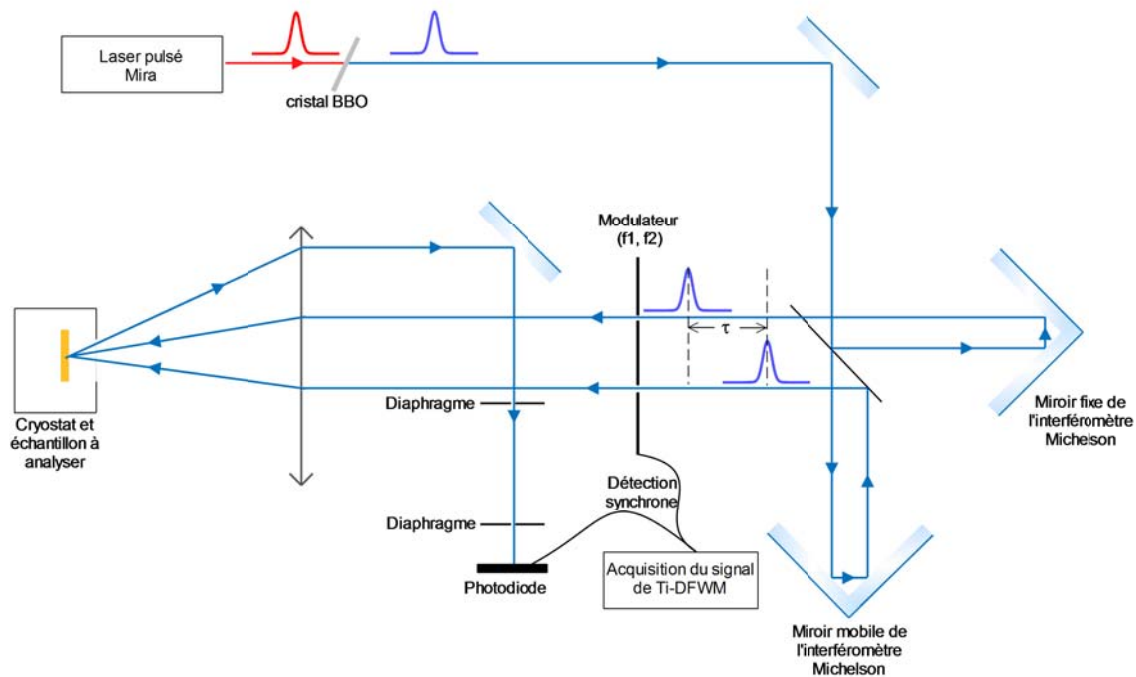


Figure 2.8 – Schéma du montage de mélange à quatre ondes dégénérées intégré en temps. La détection du signal est réalisée à l'aide d'une photodiode silicium ayant une réponse lente. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit une détection synchrone est utilisée. Le signal $I(\tau)$ est obtenu en faisant varier le retard τ entre les deux pulses par translation du miroir mobile de l'interféromètre.

2.5.2 Mélange à quatre ondes dégénérées résolu spectralement

Le montage de mélange à quatre ondes dégénérées résolu spectralement mis au point au cours de ce travail de thèse est représenté sur la figure 2.9. L'obtention du signal est réalisée avec le même dispositif que celui décrit dans la partie précédente, seule la détection diffère. En effet, afin de résoudre spectralement le signal, ce dernier est envoyé dans un spectromètre grâce à un système de miroirs. Une lentille de 30 cm de focale focalise le signal sur la fente d'entrée du spectromètre HR 640 Jobin Yvon équipé d'un réseau 2400 traits/mm blasé à 400 nm et avec une focale de 0,64 m. Celui-ci disperse alors le signal non linéaire, l'intensité de chaque longueur d'onde est alors analysée par une caméra CCD comptant 2048*512 pixels de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$.

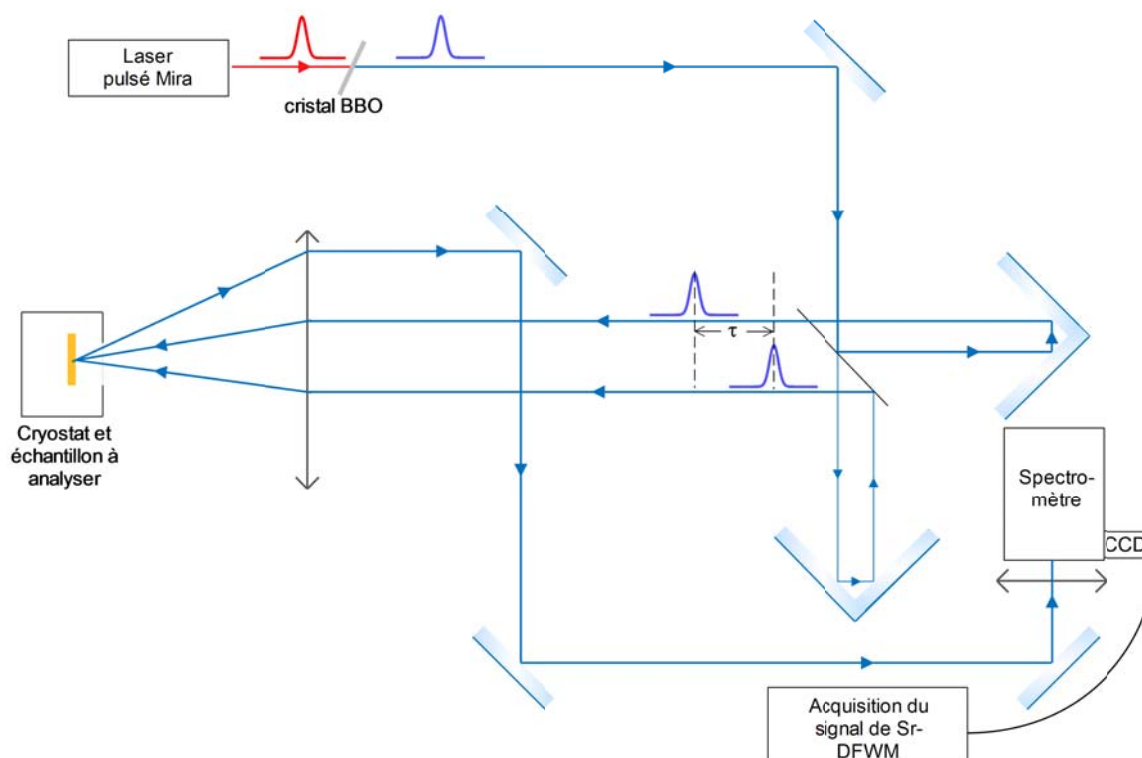


Figure 2.9 – Schéma du montage de mélange à quatre ondes dégénérées résolu spectralement. La détection s’obtient à l’aide d’un spectromètre et d’une caméra CCD. Faute de détection synchrone, la mesure du signal n’est pas directe, elle nécessite quatre acquisitions.

La caméra CCD utilisée ne permet cependant pas de détection synchrone. Des signaux parasites, dus notamment à la luminescence ou à la lumière réfléchiée par l’échantillon, s’ajoutent au signal de mélange à quatre ondes. Pour palier cette difficulté quatre acquisitions sont réalisées pour un retard τ donné :

- Une acquisition du signal total (signal non linéaire+bruit)
- Une acquisition en occultant un des bras de l’interféromètre de Michelson, ainsi seuls les signaux parasites provenant de l’autre bras et ceux extérieurs au montage sont enregistrés.
- Une acquisition en occultant l’autre bras de l’interféromètre de Michelson.
- Une acquisition en cachant les deux bras de l’interféromètre, ainsi seuls les bruits extérieurs sont enregistrés

Pour obtenir l’intensité du signal il suffit alors de soustraire à la première acquisition les deux acquisitions réalisées lorsque l’un ou l’autre des bras de l’interféromètre est occulté, puis d’additionner le signal enregistré lors de la dernière mesure afin de ne pas soustraire deux fois le bruit parasite provenant de l’extérieur.

Résumé

La spectroscopie de mélange à quatre ondes permet la mesure du temps de déphasage T_2 d'une distribution d'oscillateurs (*i.e.* des polaritons ou des excitons), temps relié à l'élargissement homogène Γ via la simple relation $\Gamma = 2\hbar/T_2$. Les techniques expérimentales utilisées au cours de ma thèse permettent d'acquérir un signal intégré en temps ou résolu spectralement. Afin d'extraire le temps de déphasage de ces spectres une modélisation est nécessaire. Pour cette modélisation nous avons alors établi l'expression de l'intensité du signal de mélange à quatre ondes intégré en temps et résolu spectralement à partir des équations de Bloch optiques. Afin de pouvoir modéliser les battements quantiques obtenus expérimentalement et dus à la proximité spectrale des polaritons A et B de ZnO ou GaN les équations résolues considèrent trois niveaux indépendants.

Propriétés des exciton-polaritons massifs de ZnO et GaN

Sommaire

3.1	Présentation des échantillons	78
3.2	Résultats expérimentaux	79
3.2.1	Spectre de photoluminescence	79
3.2.2	Etude des spectres de réflectivité	83
3.2.3	Etude des signaux de mélange à quatre ondes	86
3.3	Détermination des paramètres polaritoniques à 5 K.	92
3.4	Interprétation des paramètres excitoniques	104
3.4.1	Analyse des paramètres	104
3.4.2	Les interactions polariton-polariton	109
3.4.3	Les interactions polariton-phonon acoustique	111
3.4.4	Les interactions polariton-impureté	113
3.5	Influence de la température sur les paramètres polaritoniques de ZnO	121
3.5.1	Influence de la température sur les énergies de recombinaison polaritonique	121
3.5.2	Etude des interactions avec les phonons	125

Afin de déterminer les propriétés de l'oxyde de zinc et du nitrure de gallium, nous avons mené une étude sur des échantillons de bonne qualité. Dans un premier temps nous avons caractérisé ces derniers à l'aide d'expériences de photoluminescence, puis avons déterminé les paramètres polaritoniques à basse température. Afin d'obtenir une détermination la plus pertinente possible, plusieurs expériences complémentaires ont été réalisées : réflectivité continue, photoluminescence, mélange à quatre ondes, autocorrélation interférentielle à l'échelle de la femtoseconde. La méthodologie présentée permet notamment de distinguer la part inhomogène et la part homogène de l'élargissement spectral des transitions excitoniques.

Nous analysons ensuite les résultats obtenus sur ZnO et GaN en essayant d'élucider l'origine des élargissements homogènes déterminés à basse température. Dans une dernière partie, nous étudions par spectroscopie linéaire et non-linéaire les effets de la température sur les propriétés polaritoniques de l'oxyde de zinc. Ensuite, nous comparons les résultats de ZnO avec ceux obtenus précédemment par O. Aoudé sur GaN⁹³.

3.1 Présentation des échantillons

L'échantillon d'oxyde de zinc a été réalisé par la société Tokyo Denpa CO par synthèse hydrothermale. Il a une épaisseur de 1 mm et la croissance a été réalisée selon l'axe c . L'avantage de la méthode de croissance hydrothermale réside dans une très bonne qualité cristalline du fait des conditions de croissance proche de l'équilibre thermodynamique¹⁵. Cependant, à cause des solutions de sels fondus utilisées pour réaliser la croissance, la concentration en impuretés reste relativement élevée. Ces impuretés sont majoritairement l'hydrogène et l'aluminium. A ces impuretés s'ajoutent celles liées à la métallurgie de l'oxyde de zinc comme l'indium, le gallium, etc.

La concentration en impuretés de l'échantillon étudié n'a pas été mesurée au cours de ma thèse, mais des mesures d'effet Hall et de spectroscopie de masse (SIMS) ont été menées par S. Brochen¹⁵ sur des échantillons similaires produits par la même société. La concentration déterminée pour ce type d'échantillon est d'environ $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (type n).

L'échantillon de nitrure de gallium étudié au cours de ce travail a été élaboré par l'équipe de croissance de l'Institut Pascal en 2006. La croissance suivant l'axe c a été réalisée par HVPE en utilisant la technique ELOG (epitaxial lateral overgrowth). Cette méthode consiste à masquer partiellement le substrat afin de restreindre la croissance dans des zones définies. Dans notre cas les masques sont posés sur une couche de GaN tampon élaborée par MOCVD sur substrat saphir. Les masques permettent alors de confiner les dislocations dans un espace restreint et d'empêcher leur propagation dans la couche épitaxiée. Cette méthode permet alors d'atteindre des taux de dislocations modérés ($< 10^8 \text{ cm}^{-2}$) pour une couche de cette épaisseur (114 nm).

L'échantillon est non intentionnellement dopé, et, avec le bâti utilisé, le dopage des échantillons obtenus est d'environ 10^{18} cm^{-3} (type n)⁹³.

Au cours de sa thèse, O. Aoudé a déjà étudié la luminescence de cet échantillon⁹⁴, nous nous contenterons donc ici de rappeler les principaux résultats de luminescence.

Concernant la détermination des paramètres polaritoniques de GaN à basse température, les expériences de réflectivité et d'autocorrélation, menées par O. Aoudé, ont été complétées par des expériences de mélange à quatre ondes intégré en temps. La combinaison de tous ces résultats permet alors d'obtenir une plus grande précision sur la détermination des paramètres polaritoniques.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Spectre de photoluminescence

3.2.1.1 Etude de la luminescence de ZnO

Une première caractérisation de l'échantillon a été réalisée par photoluminescence. Pour ce faire nous avons réalisé un spectre à basse température (5 K) et à faible puissance d'excitation 1 W.cm^{-2} .

- *Dans la région excitonique*

Au niveau des excitons, le spectre de photoluminescence obtenu à 5 K et à faible excitation est celui de la figure 3.1.

- Du fait de la thermalisation, aucune raie n'est associée à la transition B. En effet l'énergie de l'exciton B est élevée comparée à celles des autres transitions. Il en est de même pour les états excités de l'exciton A.
- Concernant l'exciton A dans son état fondamental $n = 1$, deux raies lui ont été associées : une pour le mode transversal A_T (3375,2 meV), l'autre pour le longitudinal A_L (3376,7 meV). Pour interpréter la présence de ces deux raies d'émission, il faut alors considérer le caractère polaritonique de A. Le signal observé pour le mode transverse s'explique par la densité élevée de polaritons au niveau du bottleneck dont l'énergie est voisine de l'énergie du mode transverse. Le signal associé au mode longitudinal trouve son origine dans la variation que subit le coefficient de transmission au niveau de l'énergie du mode longitudinal. Cette variation aura pour conséquence une plus grande transmission à ce

niveau d'énergie. La modélisation de cet effet est très sensible au choix des conditions additionnelles permettant de représenter le comportement des excitons à la surface⁹⁵.

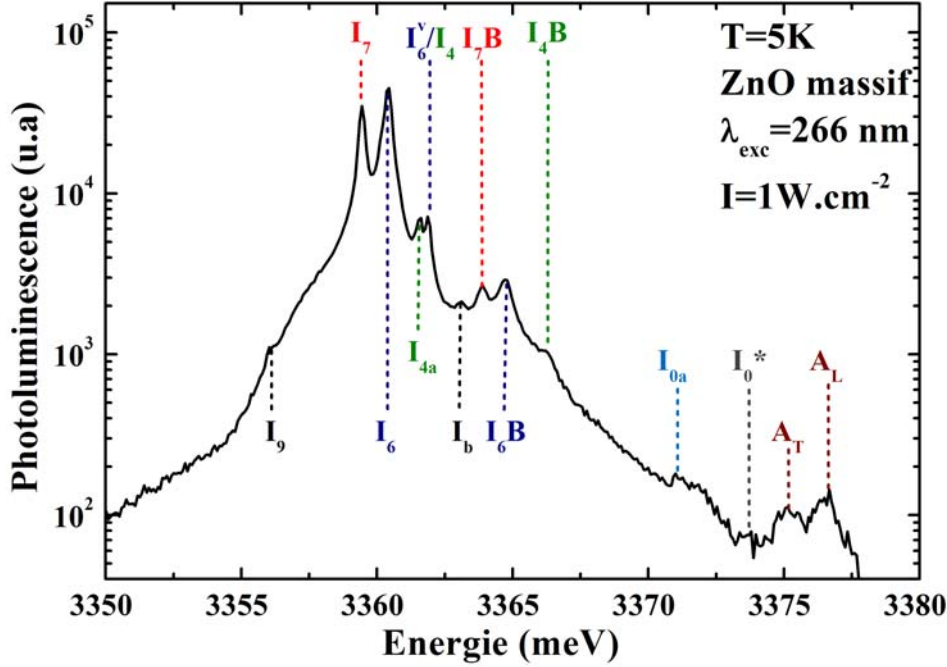


Figure 3.1 – Spectre de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO réalisé à 5 K et à faible puissance d'excitation. Le spectre est centré sur les transitions D^0X .

- Plusieurs transitions sont associées à l'exciton A ou B localisé sur des donneurs.

Afin d'identifier ces derniers états, nous avons utilisé principalement les travaux menés par Reynolds *et al.*⁹⁶ et Meyer *et al.*^{97;98}. Ces auteurs, afin de caractériser chacune des raies, ont étudié des échantillons non dopés et dopés (e.g. Na ou Li) avec différentes techniques expérimentales telles la photoluminescence, la magnéto-photoluminescence, la spectroscopie de masse ou bien encore la résonance paramagnétique électronique. Les notations utilisées pour repérer les différentes transitions sont celles de Meyer *et al.*. Ainsi, sur la figure 3.1 :

- I_{0^*} et I_{0a} ont été associés à l'exciton A lié à des donneurs ionisés (D^+X_A).
- I_4B et I_4 sont des transitions de type D^0X_B et D^0X_A . Leurs répliques à deux électrons (*cf.* ci-après) a permis d'identifier cette impureté : il s'agit de l'hydrogène dont l'énergie de liaison s'élève à 46,1 meV dans ZnO⁹⁷. Notons que l'énergie de la raie I_4 est proche de celle de I_6^v .
- I_b correspond, d'après Meyer *et al.*⁹⁸, au niveau pour lequel l'exciton A lié à un donneur I_4 est dans un état rotationnel excité.

- I_{4a} est une transition de type D^0X_A .
- I_6 est une transition de type D^0X_A et le donneur a été identifié comme de l'aluminium. On observe aussi l'état où l'exciton A lié à ce donneur est dans un état rotationnel excité. Cet état est noté I_6^v sur le spectre.
- I_7 il s'agit d'un exciton A lié à un donneur. La nature chimique de l'impureté est encore discutée, mais il est fort probable qu'il s'agisse d'un halogène (F, Cl, Br, ou I).
- I_9 est également une transition de type D^0X_A . La nature chimique du donneur est connue, il s'agit de l'indium. Pour cet échantillon le pic de luminescence I_9 est relativement faible, et le pic I_9B n'est pas visible sur le spectre.

• *Etude des répliques phononiques et à deux électrons*

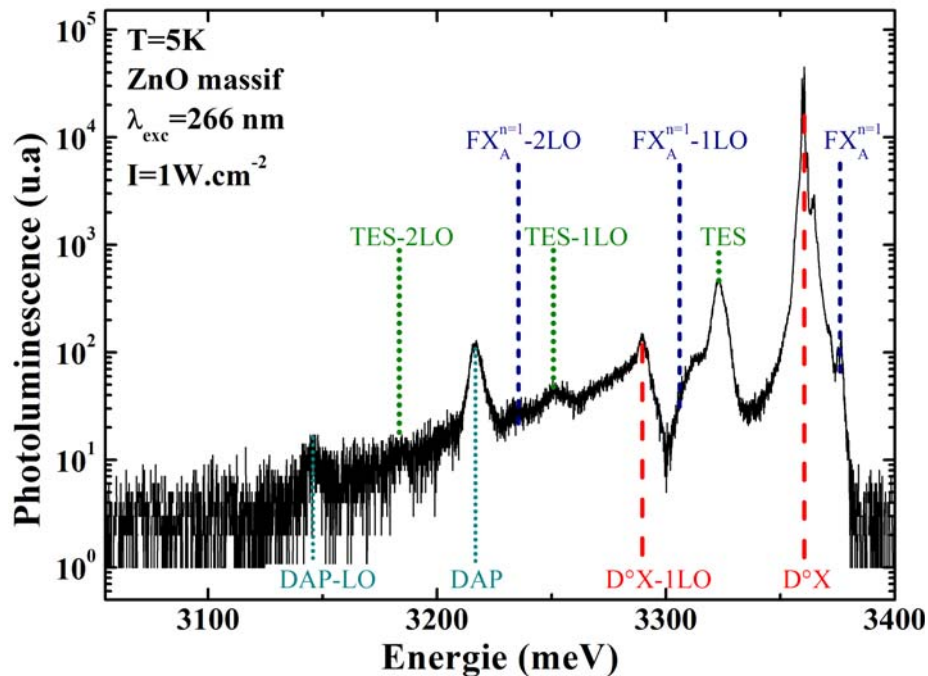


Figure 3.2 – Spectre de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO réalisé à 5 K et à faible puissance d'excitation.

La figure 3.2 présente le spectre de photoluminescence sur une bande d'énergie plus étendue que celle de la figure 3.1. Nous nous contenterons dans cette partie d'une étude rapide des différentes raies d'émission. Une description plus précise a été menée par de nombreux auteurs^{96;97;99}.

Sur le spectre de la figure 3.2 nous pouvons alors observer :

- Les répliques à deux électrons notées TES. C'est notamment grâce à ces transitions que l'on peut déterminer la nature chimique des donneurs⁹⁷. Sur ce spectre on ne distingue

qu'un large signal mais avec une meilleure résolution il est possible de distinguer les raies TES associées à chacun des donneurs. Sur le spectre présenté ci-dessus on peut également observer les répliques phonons associées aux TES. Celles-ci sont situées $mE_{LO} = m \times 72$ meV²¹ en dessous des transitions TES.

- Les répliques LO des excitons libres X_A ($FX_A^{n=1} - mLO$).
- La première réplique phonon des excitons liés ($D^0X - 1LO$).
- La transition due aux paires donneur-accepteur (DAP). L'énergie à laquelle se situe la raie d'émission est cependant très proche de celle à laquelle devrait être observée la réplique D^0X à deux phonons et le signal pourrait également être dû à cette réplique. Cependant, le faible couplage entre les phonons optiques et les excitons liés⁹⁹, nous permet d'attribuer le pic situé 3216,5 meV aux paires donneur-accepteur.

3.2.1.2 Etude de la luminescence de GaN

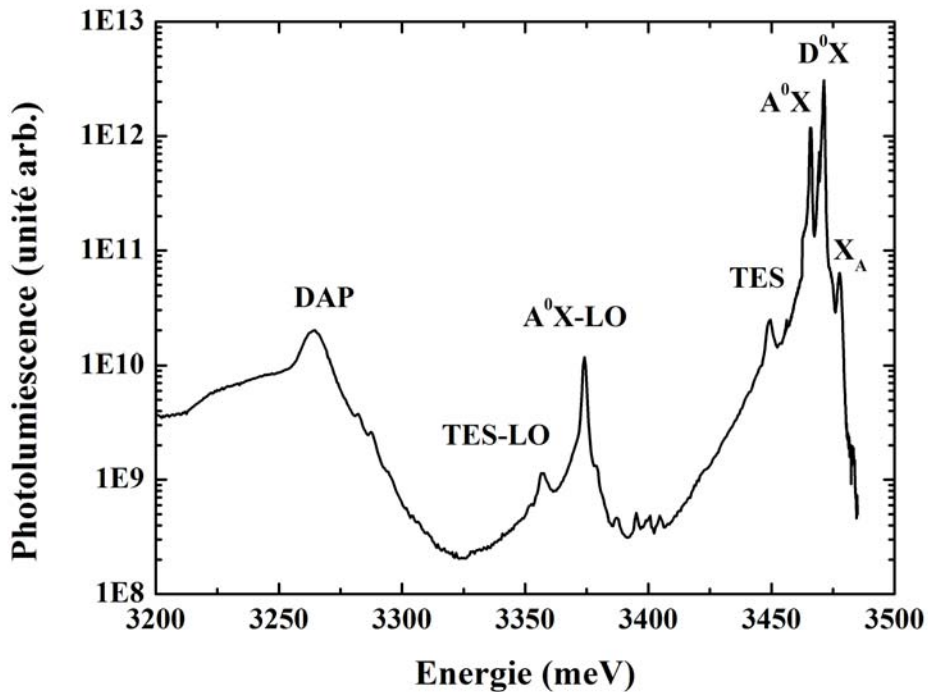


Figure 3.3 – Spectre de photoluminescence d'un échantillon massif de GaN à 5K.

Les résultats de photoluminescence présentés ici, sont donc ceux obtenus par O. Aoudé⁹³. Nous nous contentons donc ici de rappeler le résultat le plus important à savoir que les donneurs sont majoritairement l'oxygène et le silicium. Ces éléments proviennent du quartz (SiO_2) constituant le réacteur.

La concentration en impuretés de 10^{18} cm^{-3} est ainsi principalement due à la présence de ces deux éléments dans le matériau.

Sur le spectre de photoluminescence les principales transitions sont également rappelées :

- Les transitions excitoniques : l'exciton B est difficilement observable alors que pour l'exciton A l'intensité de la luminescence est relativement intense.
- Les transitions de type D^0X .
- Les transitions de type A^0X , leurs répliques phonon LO et leurs répliques à deux électrons (TES).
- La réplique phonon TES
- La transition associée aux paires donneur-accepteur.

Les énergies auxquelles se situent les répliques phonon sont en accord avec l'énergie des phonons LO trouvée dans la littérature ($\approx 91 \text{ meV}$)²⁰.

3.2.2 Etude des spectres de réflectivité

Comme détaillé dans l'annexe C, la réflectivité continue et d'autocorrélation sont deux techniques complémentaires. La modélisation des spectres expérimentaux permet d'accéder à tous les paramètres excitoniques.

3.2.2.1 Spectre de réflectivité continue

Les spectres de réflectivité présentés (figure 3.4 pour ZnO et figure 3.5 pour GaN) ont été réalisés à 5 K, sous incidence normale, à l'aide du montage $4f$ présenté à la figure 37 de l'annexe B. La lumière, provenant de la lampe xénon, n'est pas focalisée ainsi la puissance d'excitation est alors suffisamment faible pour qu'aucun signal de luminescence ne modifie l'allure de la réflectivité. Les spectres de réflectivité expérimentaux présentés sont normalisés en faisant coïncider, aux énergies supérieures à celle de la bande interdite le spectre expérimental au spectre calculé : en effet dans cette gamme d'énergie l'indice optique est connu avec une bonne précision et la réflectivité calculée à partir du modèle des matrices de transfert sert alors de référence.

La figure 3.4 confronte les spectres de réflectivité (en bleu) et de photoluminescence (en rouge). Ainsi, il est possible de repérer facilement l'énergie de l'exciton libre A. La position de l'exciton B, et des premiers états excités de A et B sont également repérées par des flèches sur les spectres de réflectivité. On remarque également une modification de forme du spectre de réflectivité liée au continuum d'absorption bande à bande.

Du fait des règles de sélection, l'exciton C n'est pas visible du fait de la configuration de l'expérience ($\vec{E} \perp c$).

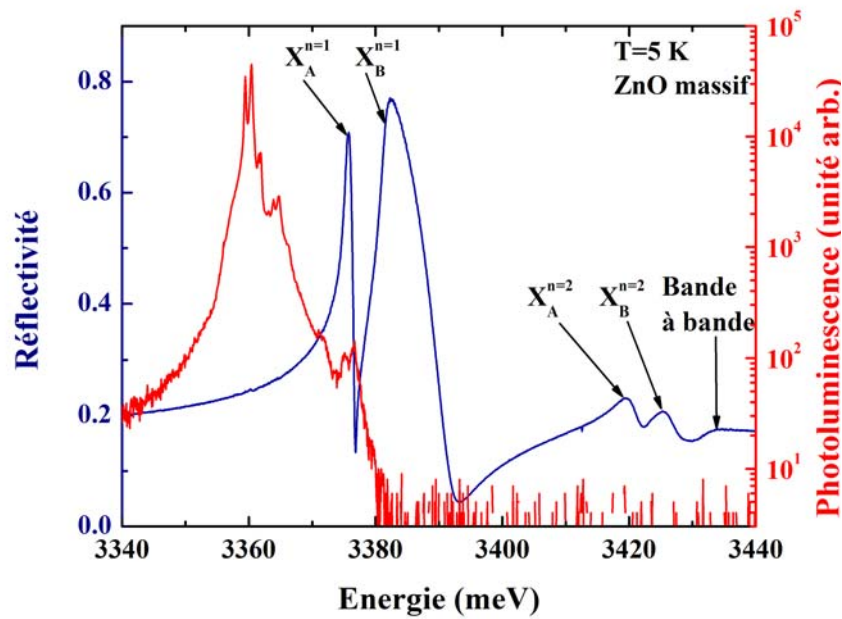


Figure 3.4 – En bleu, spectre de réflectivité, sous incidence normale à 5 K, de l'échantillon massif de ZnO. En rouge, spectre de photoluminescence à 5 K de l'échantillon. Les différentes transitions excitoniques sont repérées par des flèches.

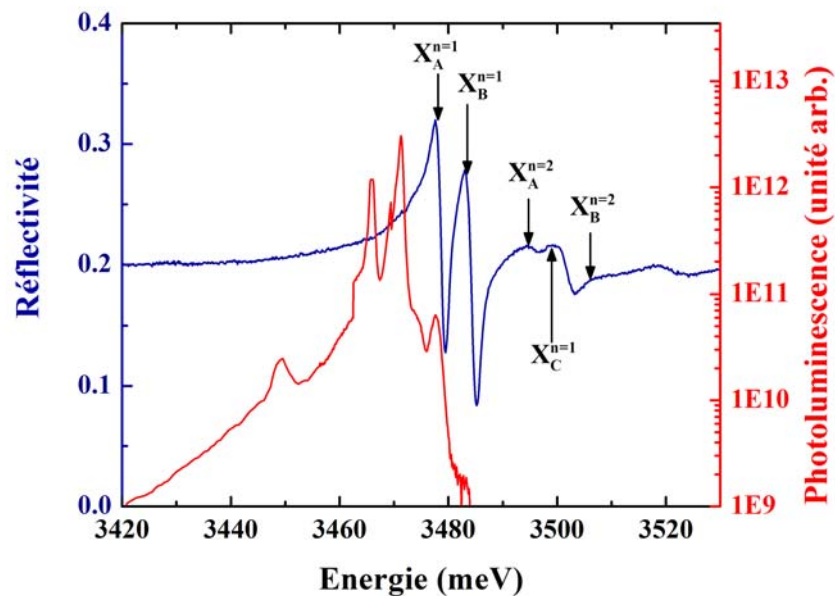


Figure 3.5 – En bleu, le spectre de réflectivité, sous incidence normale, de l'échantillon massif de GaN à 5 K. En rouge, spectre de photoluminescence à 5 K de l'échantillon.

Sur la figure 3.5 nous avons reporté les spectres de réflectivité et de luminescence de GaN. Les positions des états fondamentaux excitoniques de A, B et C sont indiquées, ainsi que celle du premier état excité de l'exciton A. La transition C est ainsi légèrement plus visible que dans le cas de ZnO.

3.2.2.2 Spectre d'autocorrélation

Le spectre expérimental d'autocorrélation présenté sur la figure 3.6 a été réalisé à 5 K, sous incidence normale, avec l'échantillon de ZnO. L'énergie des pulses est située à 3377 meV, soit entre l'énergie des excitons A et B. Comme tous les spectres d'autocorrélation présentés dans ce mémoire, ce spectre a été normalisé : les données expérimentales ont été divisées par l'intensité du signal mesurée lorsque les deux pulses ne se recouvrent pas temporellement (τ élevé), ce qui correspond à la somme des intensités des deux pulses $2I_0$.

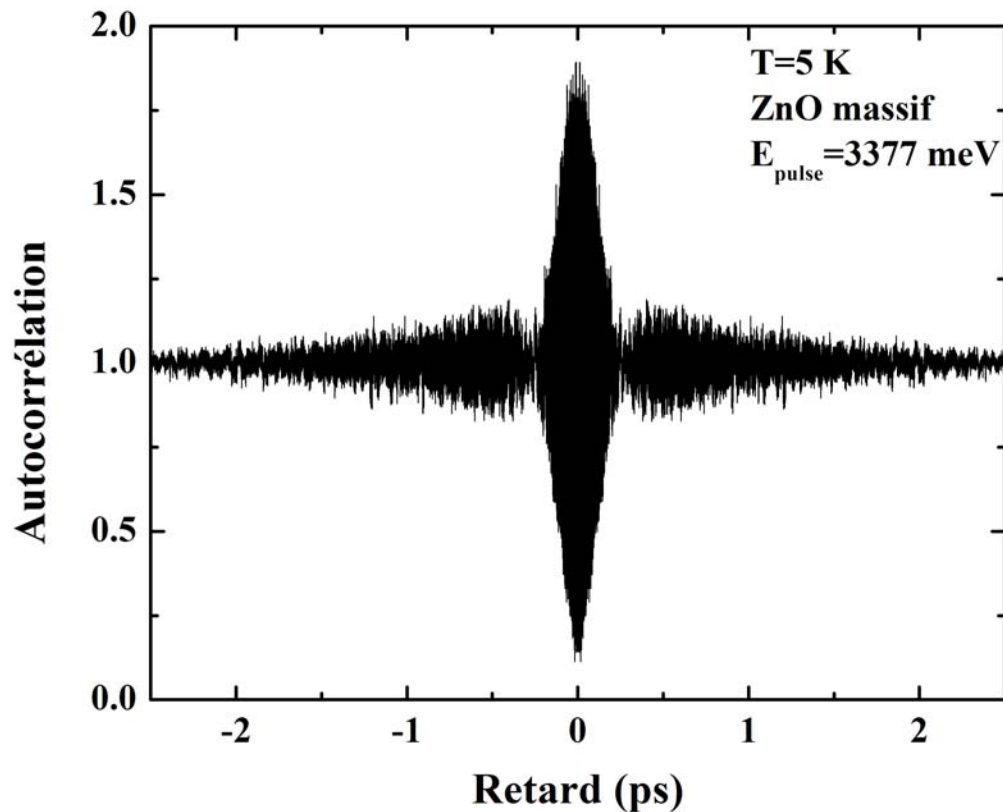


Figure 3.6 – Spectre d'autocorrélation à 5 K de l'échantillon massif de ZnO. L'énergie des pulses laser est centrée à 3377 meV.

Le spectre d'autocorrélation obtenu à 5 K, sous incidence normale, avec l'échantillon de GaN est reporté sur la figure 3.7. L'énergie des pulses est également centrée entre les deux transitions excitoniques A et B. On constate que le contraste des battements est alors nettement plus marqué dans ce cas que dans celui de ZnO. Or, comme nous l'avons détaillé en annexe C, le contraste des battements dépend de la force d'oscillateur, on peut donc conclure que les forces d'oscillateur de GaN sont plus faibles que celles de ZnO.

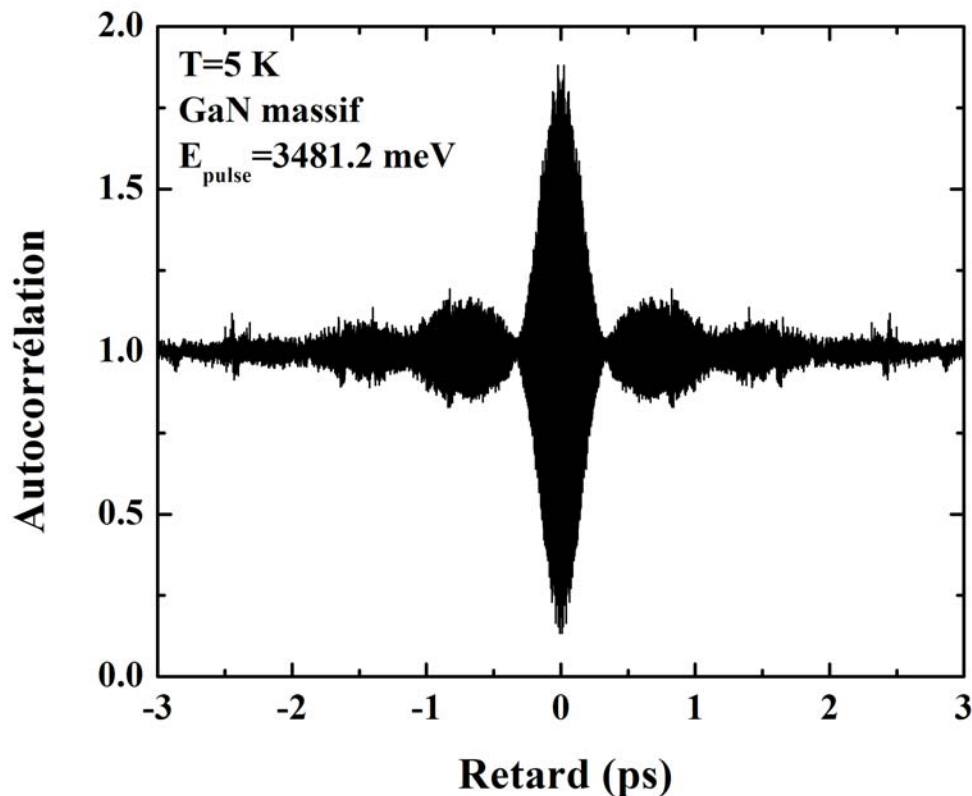


Figure 3.7 – Spectre d'autocorrélation à 5 K de l'échantillon massif de GaN. L'énergie des pulses laser est centrée à 3481,2 meV.

Afin d'analyser ces résultats de réflectivité et d'autocorrélation nous allons maintenant devoir les modéliser.

3.2.3 Etude des signaux de mélange à quatre ondes

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le mélange à quatre ondes est une technique expérimentale permettant la mesure du temps de cohérence T_2 d'une distribution d'oscillateurs.

Expérimentalement l'excitation se fait grâce à des impulsions gaussiennes qui, contrairement aux pulses de Dirac évoqués dans le chapitre 2, n'ont pas une étendue spectrale infinie. Seules certaines longueurs d'onde sont excitées et le signal de mélange à quatre ondes n'est donc dû qu'à l'excitation de quelques dipôles.

Nous proposons ici d'étudier l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur le signal de mélange à quatre ondes. Pour ce faire, nous allons étudier les spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'échantillon de ZnO puis à celui de GaN.

- *Etude de l'échantillon d'oxyde de zinc*

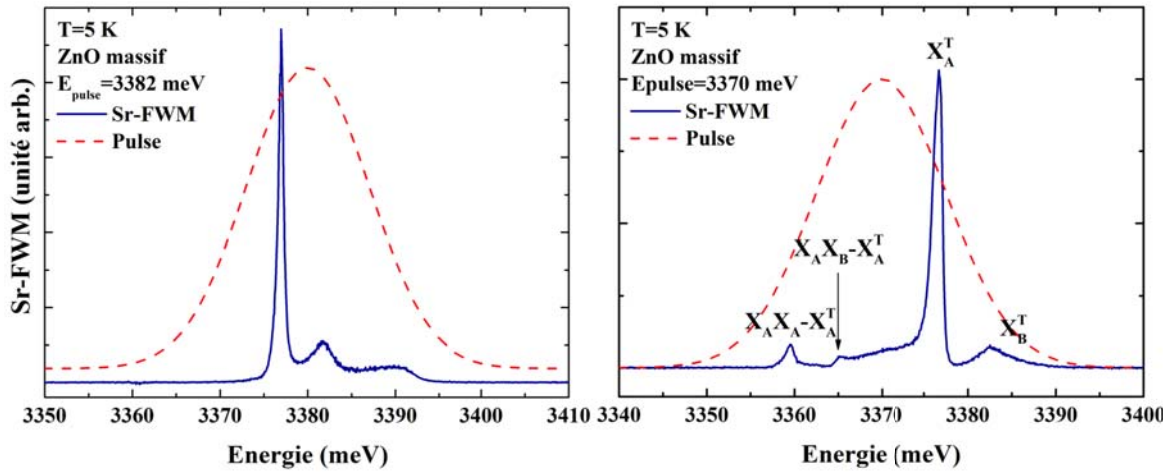


Figure 3.8 – Signaux de mélange à quatre ondes résolus spectralement d'un échantillon de ZnO massif obtenus à 5 K. A gauche l'énergie centrale du pulse est de 3382 meV, à droite elle est de 3370 meV.

Sur la figure 3.8 sont reportés deux spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement à une température de 5 K. Le retard τ entre les deux pulses est proche de zéro. Le spectre de droite a été obtenu avec des pulses gaussiens centrés autour de 3370 meV soit à une énergie inférieure à celle de l'exciton A. Cependant compte tenu de la largeur spectrale du pulse (≈ 8 meV) l'exciton A et l'exciton B sont excités.

Le spectre de gauche a été obtenu avec des pulses dont l'énergie est centrée à 3382 meV. D'une manière simple il est possible d'attribuer le premier signal à l'exciton A et les deux autres à l'exciton B. Notons que cette attribution sera discutée en détail dans la partie 3.4.4 et pour une interprétation plus précise nous utiliserons un modèle polaritonique.

Concernant la figure de droite on retrouve l'exciton A (X_A^T) et l'exciton B (X_B^T).

Deux autres signaux sont également observés dans le cas d'une excitation à 3370 meV, leur présence a été attribuée aux biexcitons¹⁰⁰.

La polarisation des pulses ($\uparrow\uparrow$) permet d'arriver aux conclusions suivantes :

- Le signal à plus basse énergie est induit par la transition entre l'homobiexciton $X_A X_A$ et l'exciton X_A .
- Le second pic est dû à la transition entre l'hétérobiexciton $X_A X_B$ et l'exciton X_A .

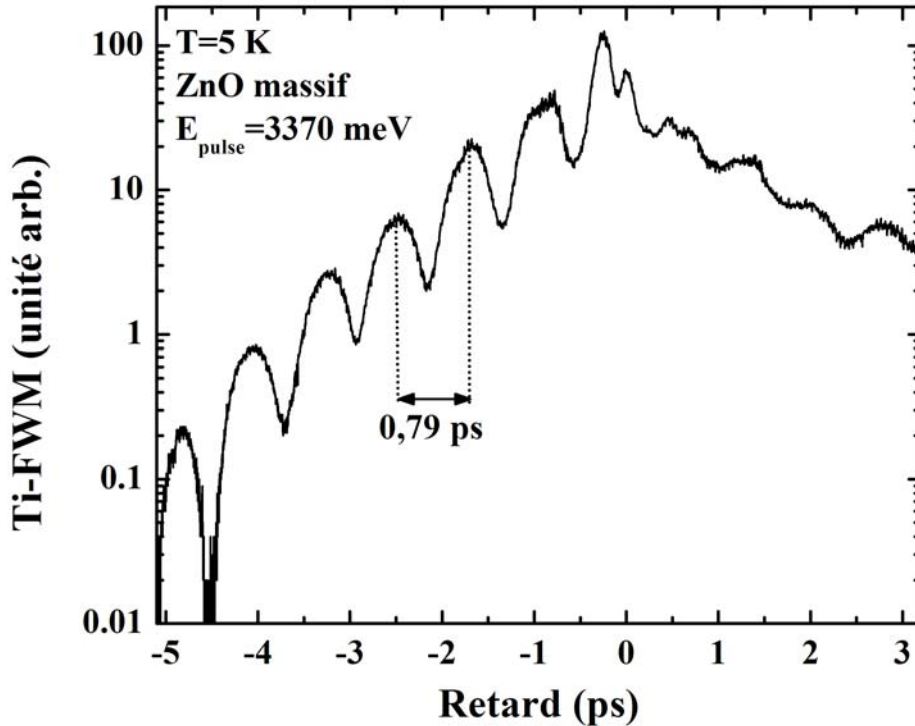


Figure 3.9 – Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps d'un échantillon de ZnO massif à 5 K. L'excitation se fait avec des pulses de 8 meV de largeur spectrale et dont l'énergie est centrée à 3370 meV.

Le signal de mélange à quatre ondes intégré en temps obtenu en excitant le matériau à la même énergie est reporté sur la figure 3.9. On constate que pour les retards négatifs la décroissance du signal est très lente. Hazu *et al.*¹⁰⁰ ont attribué la présence des battements à des interférences quantiques entre les transitions $X_A X_A - X_A$ et $X_A X_B - X_A$. La période de ces battements (0,79 ps) correspond à une énergie de séparation de 5,2 meV ce qui est en accord avec l'écart d'énergie entre les deux transitions susdites (5,1 meV). Pour les retards positifs, les battements sont dus à des interférences quantiques entre les deux résonances excitoniques X_A et X_B .

Sur la figure 3.10 est reporté le signal de mélange à quatre ondes intégré en temps à 5 K. Les

pulses ont une largeur spectrale de 14 meV et sont centrés autour de 3380 meV c'est-à-dire entre l'exciton A et B.

Pour les retards négatifs aucun signal n'est observé, si ce n'est celui dû au recouvrement temporel entre les pulses \vec{k}_1 et \vec{k}_2 . Pour les retards positifs, des battements de période temporelle $T = 0,75$ ps sont observés. Cette période correspond à un écart d'énergie de 5,6 meV ce qui permet d'attribuer les battements aux interférences entre les deux résonances excitoniques X_A et X_B .

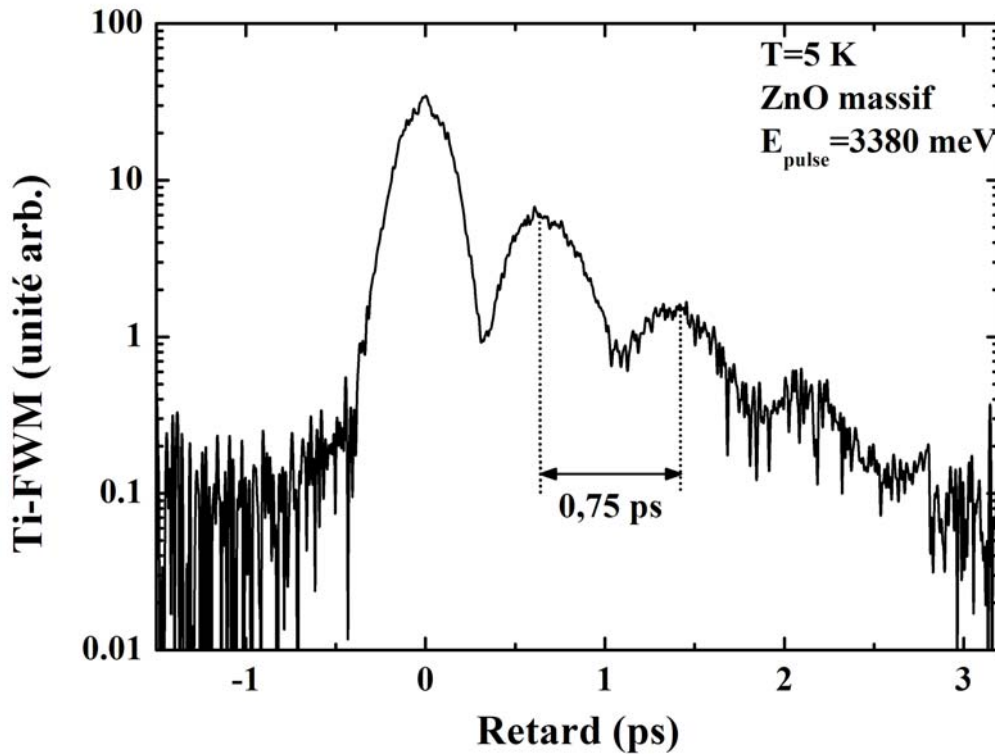


Figure 3.10 – Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps d'un échantillon de ZnO massif à 5 K. L'excitation se fait avec des pulses de 14 meV de largeur spectrale dont l'énergie est centrée à 3380 meV.

- *Etude de l'échantillon de nitrure de gallium*

Sur la figure 3.11, nous avons reporté deux spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement de l'échantillon de GaN. Comme précédemment, le retard τ est proche de zéro et pour le spectre de gauche l'excitation se fait à une énergie centrée autour de celles des excitons A et B ($E_{\text{pulse}}=3482$ meV) alors que pour le spectre de droite l'énergie d'excitation se fait à une énergie inférieure à celle de l'exciton A ($E_{\text{pulse}}=3475$ meV).

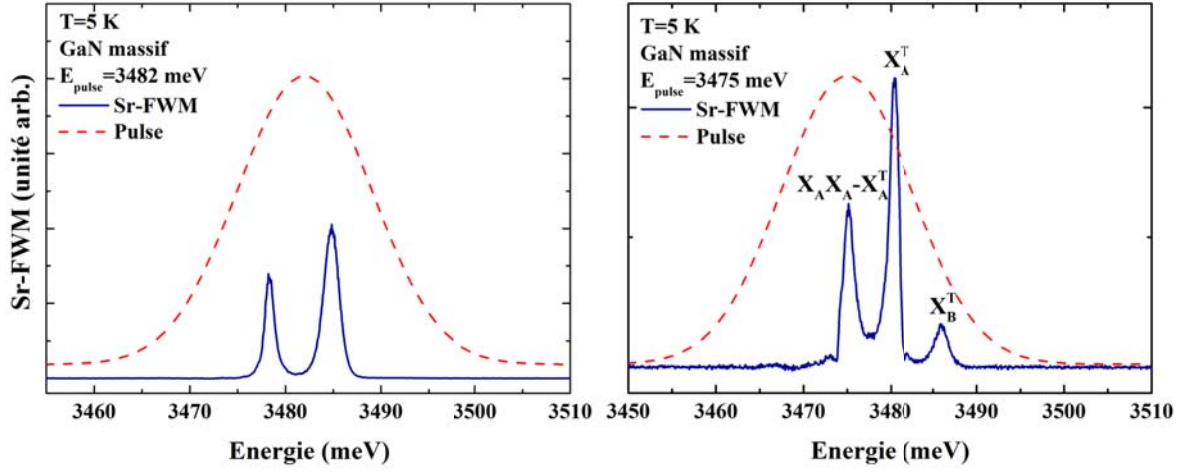


Figure 3.11 – Spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement d’un échantillon de GaN massif obtenus à 5 K. A gauche l’énergie centrale du pulse est de 3482 meV, à droite elle est de 3475 meV.

Sur le spectre de gauche, les deux signaux peuvent être attribués aux excitons A et B de GaN. Cependant, comme pour ZnO, nous discuterons de cette interprétation en considérant le caractère polaritonique des oscillateurs.

Pour le spectre obtenu en excitant à une énergie inférieure à celle de l’exciton A trois signaux sont observés. Etant donnée la polarisation ($\uparrow \uparrow$) des pulses et en se basant sur les travaux de Adachi *et al.*¹⁰¹ il est alors possible d’identifier ces raies :

- A plus basse énergie, le signal est dû à la transition entre l’homobiexciton $X_A X_A$ et l’exciton X_A .
- Le signal intermédiaire est dû à l’exciton A
- A haute énergie l’exciton B est à l’origine du signal.

Pour GaN, seules des expériences de mélange à quatre ondes intégrés en temps avec une énergie centrée autour des résonances excitoniques ont été réalisés. Les figures 3.12 et 3.13 représentent les signaux obtenus avec une énergie d’excitation centrée respectivement sur l’exciton A, et sur l’exciton B. La largeur des pulses est d’environ 8 meV. La présence de battements aux retards positifs est due à des interférences quantiques entre X_A et X_B . Le signal observé aux retards négatifs sur la figure du haut est dû à la faible excitation des biexcitons.

Notons que dans le cas de ZnO, il est difficile d’observer un signal lorsque le pulse de largeur spectrale de 8 meV est centré sur l’exciton B : le signal de mélange à quatre ondes est quasiment confondu avec celui lié au recouvrement des deux impulsions. Nous pouvons alors supposer que l’élargissement de l’exciton B de ZnO est tel que le temps de déphasage T_2 associé à cet élargissement est proche de la largeur temporelle du pulse. Pour GaN la situation est bien différente.

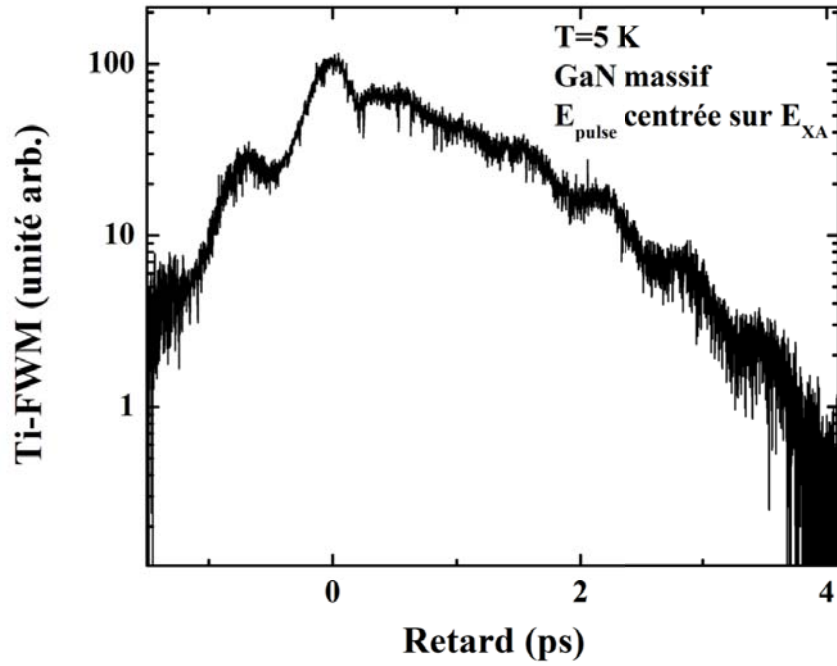


Figure 3.12 – Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps de l'échantillon de GaN obtenu à 5 K. L'énergie du pulse est centrée sur l'exciton A et la largeur spectrale du pulse est de 8 meV.

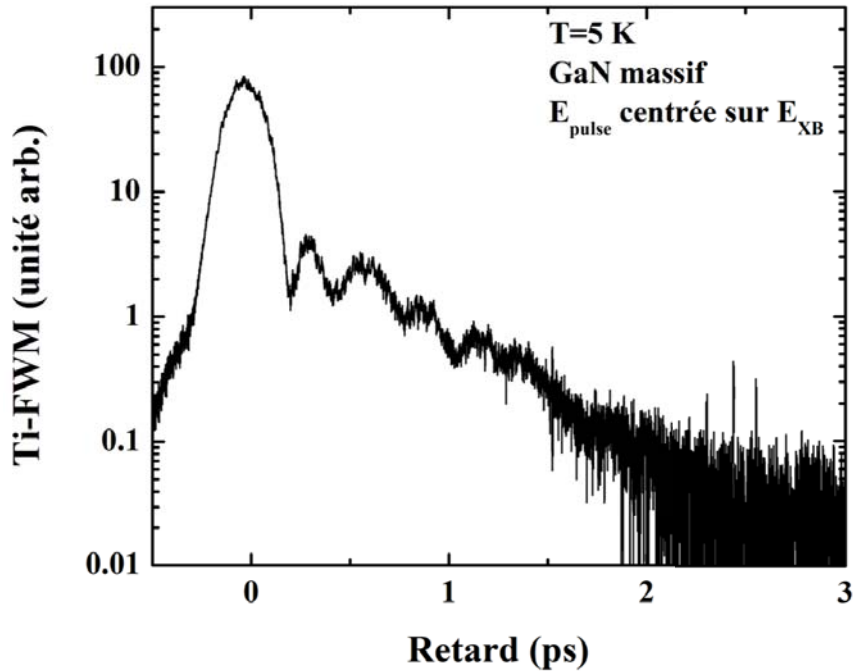


Figure 3.13 – Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps de l'échantillon de GaN obtenu à 5 K. L'énergie du pulse est centrée sur l'exciton B et la largeur spectrale du pulse est de 8 meV.

3.3 Détermination des paramètres polaritoniques à 5 K.

Afin de déterminer l'ensemble des paramètres excitoniques de ZnO et GaN à 5 K, la réflectivité continue serait suffisante. Cependant le nombre de paramètres ajustables pour cette modélisation est important (énergies, élargissements homogènes et inhomogènes et forces d'oscillateur des excitons A et B). L'incertitude sur chaque paramètre est alors relativement importante et plusieurs jeux de paramètres peuvent conduire à un même ajustement des spectres de réflectivité. C'est pourquoi afin de déterminer les grandeurs caractéristiques des excitons avec plus de précision, nous avons combiné les résultats des différentes techniques suivantes :

- La spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées intégrée en temps. Elle permet une mesure du temps de déphasage T_2 qui sera relié à l'élargissement homogène Γ par la relation : $\Gamma = 2\hbar/T_2$.
- La réflectivité permet une estimation globale de tous les paramètres excitoniques.
- L'autocorrélation permet également une estimation de tous les paramètres excitoniques. Le contraste des battements observés lorsque les deux excitons sont excités simultanément est particulièrement sensible à la valeur de la force d'oscillateur.
- La photoluminescence permet de mesurer l'éclatement LT entre le mode longitudinal et transversal de l'exciton A. A partir du calcul de la fonction diélectrique (en utilisant le modèle des matrices de transfert), il est possible de retrouver la valeur de l'éclatement LT. Cette valeur dépend fortement des forces d'oscillateur ; un bon accord entre l'expérience et le calcul signifie donc que les forces d'oscillateur ont été correctement déterminées.

Tableau 3.1 – Paramètres accessibles à partir des différentes techniques spectroscopiques.

	Réflectivité	Ti-FWM	AR	PL
Force d'oscillateur f_j	✓		✓	✓
Energie E_{0j}	✓			✓
Elargissement inhomogène σ_j	✓	✓		
Elargissement homogène Γ_j	✓	✓		

- *Cas de ZnO*

Dans un premier temps, la nature de l'élargissement est estimée à partir de la mesure du temps de décroissance T_{dec} du signal de mélange à quatre ondes et de la modélisation de la réflectivité continue à partir du modèle local.

Deux cas sont ainsi testés :

- L'élargissement est purement homogène. Dans ce cas là, le temps de décroissance T_{dec} est relié au temps de déphasage T_2 par la relation :

$$T_{\text{dec}} = \frac{T_2}{2} \implies \frac{1}{T_{\text{dec}}} = \frac{2\hbar}{T_2} = \frac{\hbar}{T_{\text{dec}}}$$

Dans le cas de l'échantillon de ZnO, le temps de décroissance mesuré sur la figure 3.10 est de $T_{\text{dec}} = 0,66$ ps. Ce qui, dans le cadre de l'hypothèse d'un élargissement purement homogène, implique $\Gamma = 1$ meV et donc $\sigma = 0$ meV. On rappelle que Γ désigne l'élargissement homogène alors que σ désigne l'inhomogène.

- L'élargissement inhomogène domine largement. Alors la relation entre le temps de décroissance T_{dec} et le temps de déphasage T_2 devient :

$$T_{\text{dec}} = \frac{T_2}{4} \implies \frac{1}{T_{\text{dec}}} = \frac{\hbar}{2T_{\text{dec}}}$$

Toujours dans le cas de l'échantillon de ZnO, cette hypothèse implique : $\Gamma = 0,5$ meV et donc $\sigma \gg 0,5$ meV

Etant donné la largeur spectrale des pulses femtoseconde, les élargissements Γ déduits de la mesure de T_{dec} sont en fait une moyenne de l'élargissement homogène des excitons A et B de ZnO.

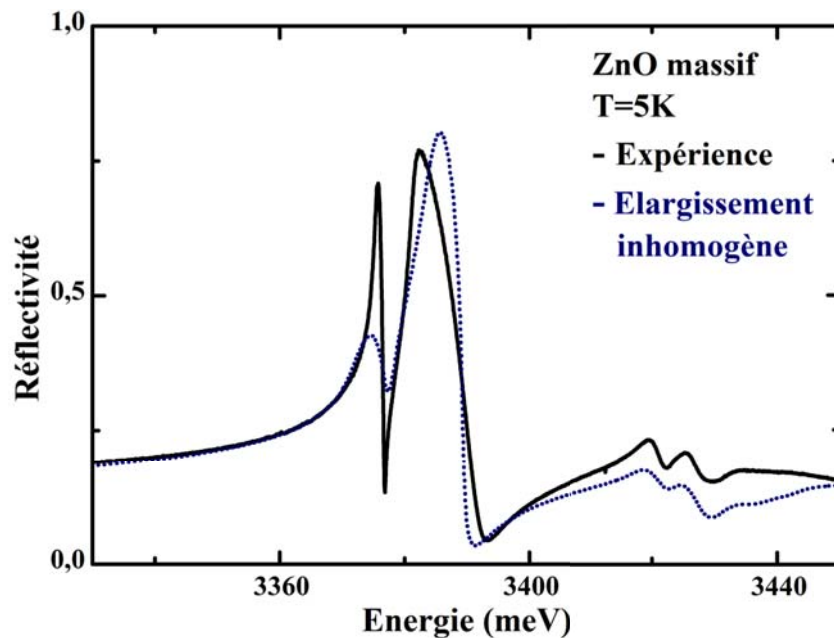


Figure 3.14 – En noir spectre de réflectivité de l'échantillon de ZnO à 5 K. En bleu, modélisation de la réflectivité dans le cas où l'élargissement inhomogène domine. L'accord entre expérience et modélisation n'est pas satisfaisant.

La modélisation de la réflectivité dans chacun des deux cas est ensuite réalisée en utilisant les élargissements déduits du mélange à quatre ondes dans la limite homogène ou inhomogène. Pour ZnO, il apparaît très vite que l'hypothèse inhomogène n'est pas envisageable : l'un des meilleurs accords obtenu avec cette hypothèse est celui de la figure 3.14. Le spectre noir correspond au spectre expérimental et le spectre bleu au spectre calculé en considérant l'élargissement inhomogène supérieur à 0,5 meV. On peut alors remarquer que le spectre calculé ne reproduit pas la forme du spectre de réflectivité.

A l'inverse, il apparaît que, dans le cadre d'un élargissement purement homogène, il soit possible de modéliser correctement la réflectivité continue avec $\sigma = 1$ meV. Ce cas est exposé sur la figure 3.15 où le spectre noir est obtenu expérimentalement et le spectre violet en considérant l'élargissement inhomogène nul et l'élargissement homogène moyen égal à 1 meV. L'accord est satisfaisant, ainsi l'élargissement dominant est de nature homogène.

Cependant, il est difficile d'imaginer un matériau sans désordre microscopique et donc avec un élargissement inhomogène nul. Afin d'estimer la valeur de cet élargissement dans cet échantillon nous avons alors cherché un nouveau jeu de paramètres avec une valeur de σ faible mais différente de zéro.

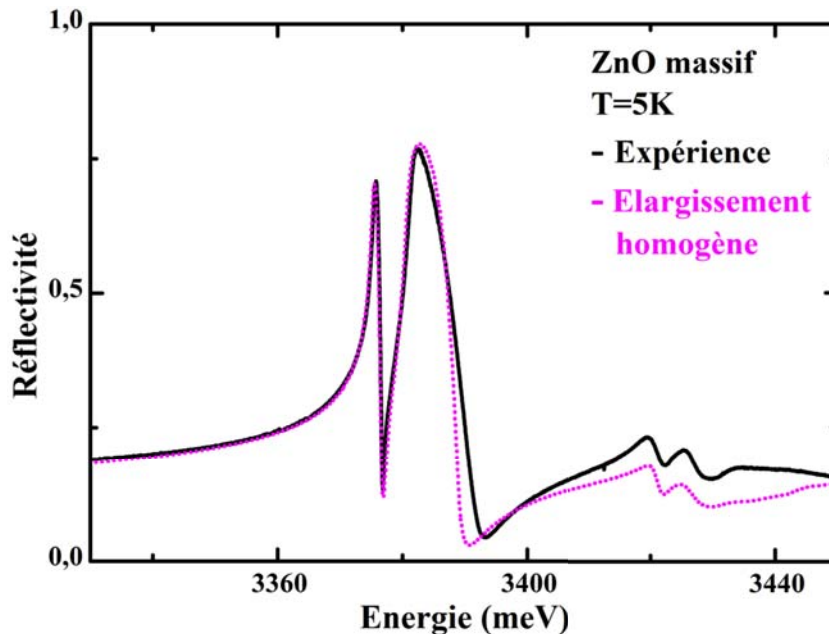


Figure 3.15 – En noir, le spectre de réflectivité de l'échantillon de ZnO à 5 K. En mauve, modélisation de la réflectivité dans le cas où l'élargissement est purement homogène. L'accord entre expérience et modélisation semble correct.

Le jeu de paramètres permettant de modéliser au mieux simultanément la réflectivité continue et le signal de mélange à quatre ondes intégré en temps est reporté dans le tableau 3.3.

Tableau 3.2 – Paramètres excitoniques de l'échantillon de ZnO massif à 5 K.

	Force d'oscillateur (meV ²)	Elargissement homogène (meV)	Elargissement inhomogène (meV)	Energie (meV)
X _A	155000 ± 5000	0,55 ± 0,05	0,20 ± 0,05	3375,2 ± 0,2
X _B	250000 ± 5000	1,35 ± 0,1	0,25 ± 0,05	3380,7 ± 0,2

Sur la figure 3.18 nous avons reporté les spectres de réflectivité continue expérimental (en noir) et calculé (en rouge) à partir de ces paramètres. Le calcul a été réalisé à partir du formalisme des matrices de transfert. Afin de modéliser la structure, un empilement de trois couches est nécessaire : l'air, une couche morte de ZnO et une couche semi-infinie de ZnO.

La couche morte est une couche dépourvue d'excitons située à la surface de l'échantillon. Son origine physique est liée à l'existence d'un potentiel de surface rendant la présence d'excitons improbable. Généralement, l'épaisseur de la couche morte est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr des excitons. Dans le cas de cet échantillon une couche morte de 60 Å a été considérée. L'indice optique de cette couche est l'indice hors résonance de ZnO.

La couche semi-infinie de ZnO est la couche active dans laquelle les excitons sont stables. Son indice est calculé à l'aide du modèle local inhomogène.

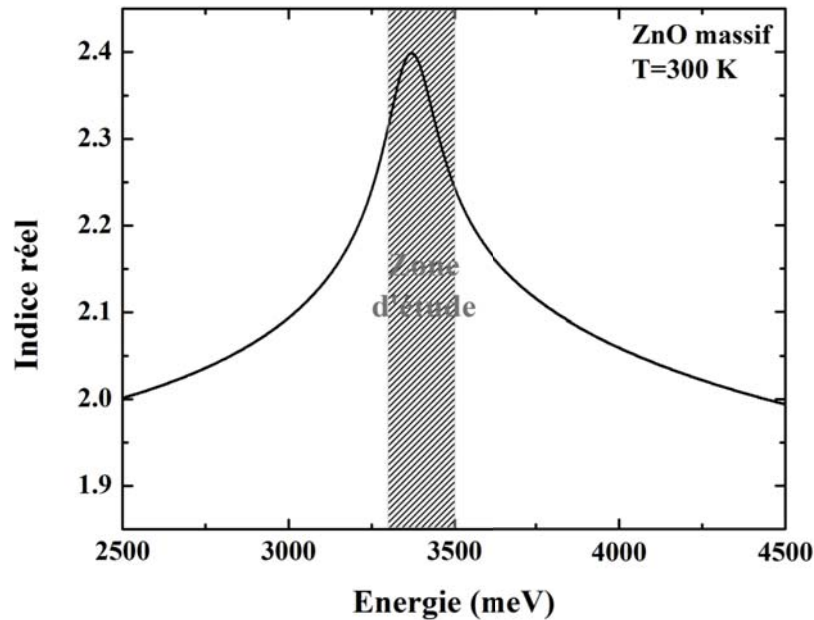


Figure 3.16 – Partie réelle de l'indice hors résonance de ZnO. La zone grisée correspond au domaine d'énergie dans lequel les spectres de réflectivité sont tracés.

Sur la figure 3.18 on remarque que l'accord entre l'expérience et le calcul est correct au niveau des excitons dans leur état fondamental. Au niveau des états excitoniques excités l'accord est moins bon. L'origine de cet écart entre expérience et calcul est multiple :

- La détermination de l'indice hors résonance excitonique se fait à partir de mesures d'ellipsométrie réalisées à 300 K sous incidence oblique. Or ces mesures sont affectées par les résonances excitoniques A, B et C (car incidence oblique). Afin d'obtenir l'indice hors résonance excitonique nous avons utilisé un traitement mathématique utilisant la relation d'Elliott et les relations de Kramers-Kronig. A partir de la relation d'Elliott nous modélisons l'absorption bande à bande (ϵ_2). Les relations de Kramers Kronig vont alors permettre de déduire de ϵ_2 la partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 . Sur la figure 3.16 nous avons reporté la partie réelle de l'indice hors résonance de ZnO à 300 K. En tenant compte de la variation de l'énergie de bande interdite avec la température l'indice hors résonance à 5 K est obtenu. Mais du fait de la méthode utilisée pour déterminer cet indice, l'incertitude est importante, notamment dans la région proche des excitons (repérée en grisé sur la figure 3.16) où l'indice varie le plus.

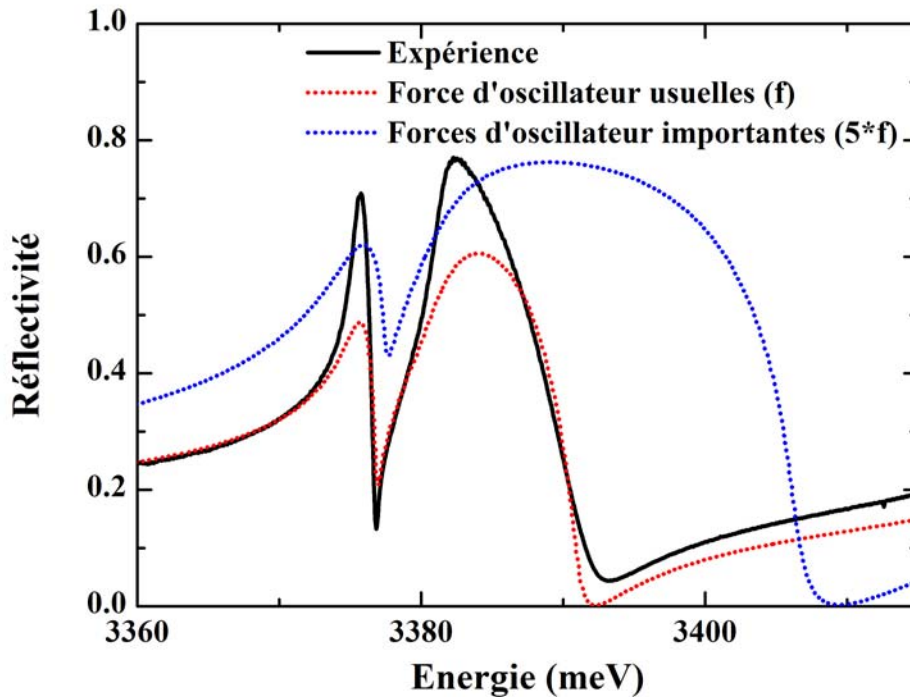


Figure 3.17 – Comparaison du spectre de réflectivité expérimental aux spectres calculés dans le cadre du modèle non local avec différentes valeurs des forces d'oscillateur.

- Le modèle utilisé est un modèle local qui ne prend pas en compte la dispersion des

excitons. Cependant le modèle non local décrit en annexe ne permet pas de modéliser la réflectivité expérimentale : même avec des élargissements infimes et des grandes forces d'oscillateur la réflectivité maximale atteinte est plus faible que la réflectivité maximale expérimentale. Ceci est illustré sur la figure 3.17 où nous avons essayé de rendre compte de la réflectivité expérimentale dans le cadre du modèle non-local. Même avec des forces d'oscillateurs 10 fois plus grande que celle utilisées usuellement l'amplitude maximale de la réflectivité est toujours plus faible que celle mesurée. D'autres modèles non locaux, et notamment des modèles quantiques sans conditions additionnelles¹⁰², auraient pu être testés, mais tous ces modèles ne permettent pas d'estimer l'élargissement inhomogène. Malgré ces imperfections, le modèle utilisé ici nous permet d'estimer simultanément les élargissements homogène et inhomogène et ainsi de pouvoir discuter des différents processus d'interaction dans ZnO et GaN.

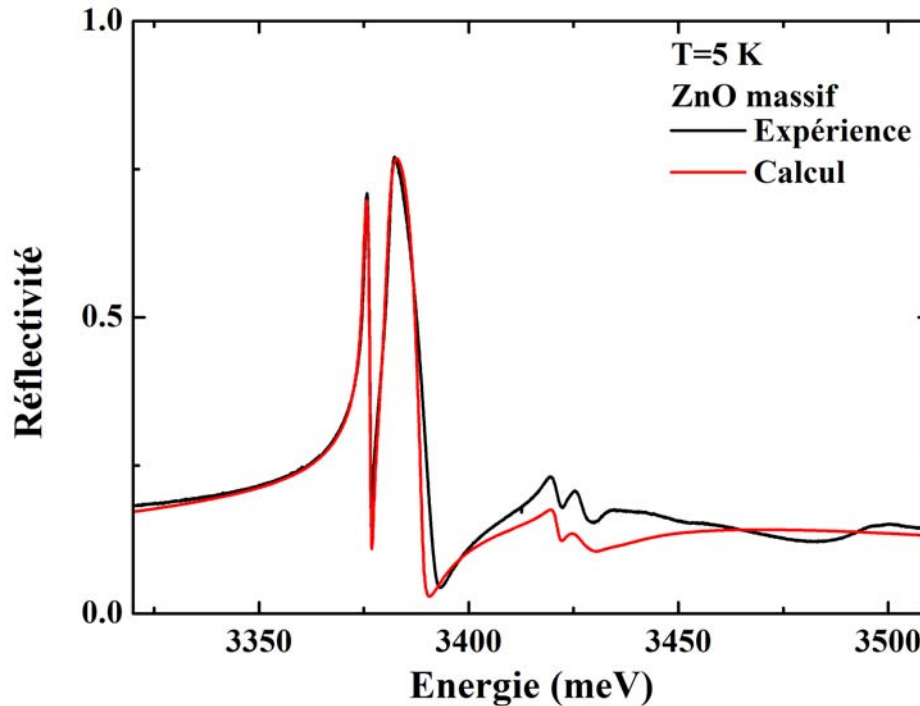


Figure 3.18 – En noir, le spectre de réflectivité expérimental de l'échantillon de ZnO à 5 K. En rouge, le spectre calculé à l'aide des paramètres résumés dans le tableau 3.3.

Le signal de mélange à quatre ondes intégré en temps obtenu expérimentalement, ainsi que sa modélisation sont reportés sur la figure 3.19. Les temps de déphasage T_2 des excitons A et B sont de l'ordre de la picoseconde (2,4 ps pour l'exciton A et 1 ps pour l'exciton B) ; le temps de vie

T_1 n'a pas été mesuré sur cet échantillon. Cependant sur des échantillons de qualité légèrement inférieure le temps de vie est de l'ordre de 200 ps à 5 K. Les hypothèses ayant permis d'établir les équations de Bloch optiques sont ainsi vérifiées.

Afin de vérifier que l'élargissement mesuré n'est pas affecté par les interactions exciton-exciton, des signaux à plus faible puissance ont été enregistrés. Il en ressort qu'à ces puissances d'excitation ($\approx 20 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$) la densité d'excitons créée n'induit pas de déphasage supplémentaire.

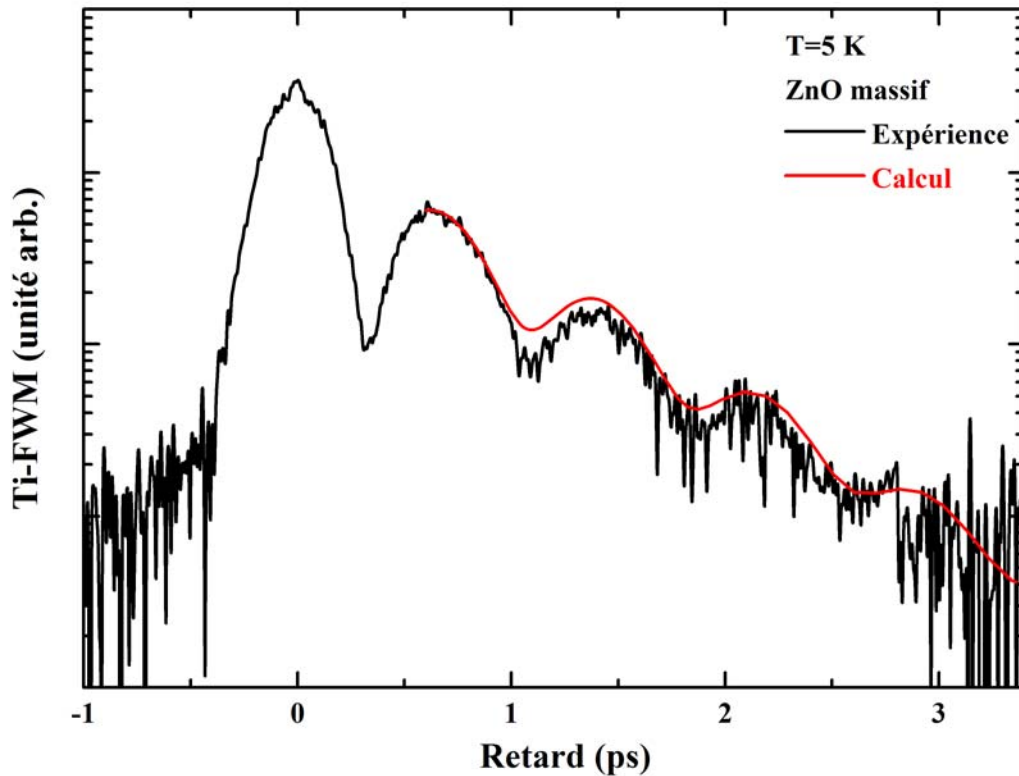


Figure 3.19 – En noir, le signal expérimental de mélange à quatre ondes intégré en temps obtenu à 5 K. L'excitation est réalisée grâce à des pulses de 14 meV de largeur spectrale et centré autour de 3380 meV. En rouge, le signal calculé à partir des paramètres du tableau 1.1.1 et de la relation 2.26.

Afin de confirmer les valeurs des paramètres excitoniques et particulièrement la valeur des forces d'oscillateur, le signal d'autocorrélation a été modélisé (à gauche sur la figure 3.20). Le formalisme utilisé est celui des matrices des transfert et la structure est également décomposée en trois couches d'une façon analogue à celle détaillée ci-dessus. L'accord entre l'expérience et le calcul semble correct et valide donc la valeur des forces d'oscillateur. Le contraste des battements obtenus par le calcul est proche de celui observé sur le spectre expérimental. Cet accord théorie/expérience satisfaisant permet de confirmer la valeur des forces d'oscillateur.

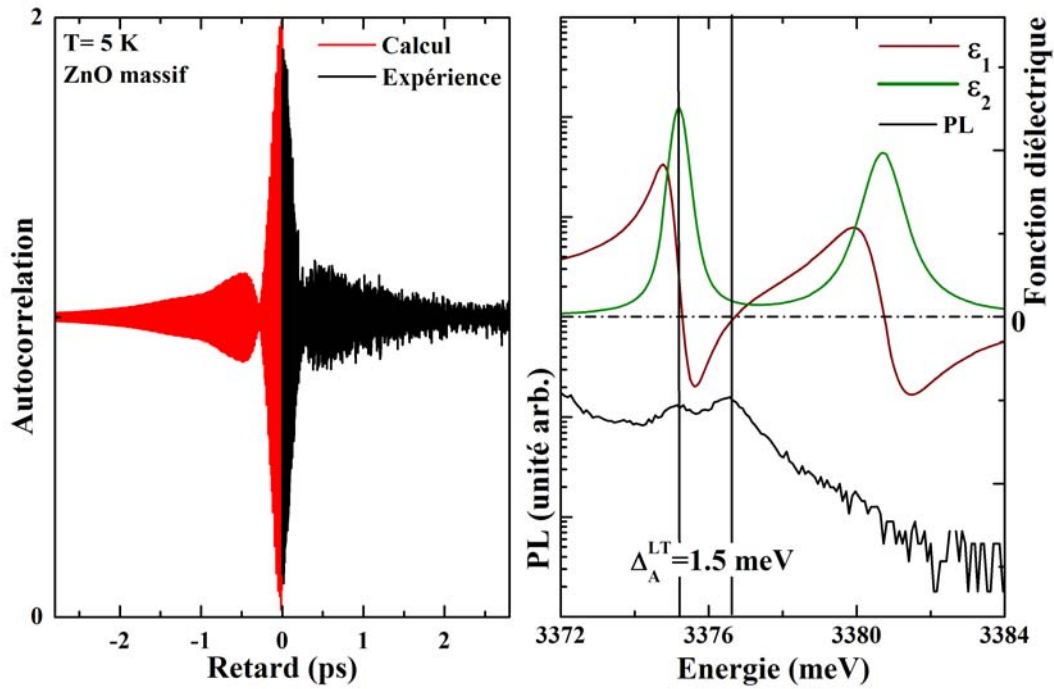


Figure 3.20 – A gauche, les signaux d'autocorrélation expérimental (en noir) et calculé (en rouge) de l'échantillon de ZnO à partir des paramètres du tableau 1.1.1. A droite le spectre de photoluminescence permet de déterminer l'éclatement LT de l'exciton A. La valeur trouvée est comparée à celle obtenue par le calcul de la fonction diélectrique.

Enfin la valeur de l'éclatement LT de l'exciton A ($\Delta_A^{LT} = 1,5 \text{ meV}$) mesurée à partir de la photoluminescence va être comparée à celle obtenue à partir de la fonction diélectrique. On rappelle qu'il est effectivement possible de déterminer l'énergie du mode transversal et celle du mode longitudinal à partir de la fonction diélectrique⁴⁹ :

- Le maximum de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_2) de la fonction diélectrique donne l'énergie du mode transverse.
- Lorsque, dans sa partie croissante, la partie réelle de la fonction diélectrique (ϵ_1) rencontre l'axe des abscisses, alors l'énergie correspondant à ce point d'intersection est celle du mode longitudinal.

Avec les paramètres du tableau 1.1.1, l'éclatement LT de l'exciton A déduit de la fonction diélectrique est alors égal à celui mesuré expérimentalement, soit $\Delta_A^{LT} = 1,5 \text{ meV}$.

Cet accord confirme les valeurs des forces d'oscillateur. Ainsi, les paramètres excitoniques ont été déterminés avec une précision supérieure à celle obtenue lors du seul ajustement de la réflectivité continue.

La combinaison de différentes techniques spectroscopiques a permis de déduire, avec une bonne précision, les différents paramètres excitoniques et notamment les élargissements homogène et inhomogène. Combiner de cette manière spectroscopie linéaire et non linéaire afin d'obtenir des informations précises n'est pas limité au seul cas de ZnO et nous allons maintenant procéder de manière similaire afin de déterminer les paramètres excitoniques de GaN.

- *Cas de GaN*

Dans le cas de l'échantillon de GaN, nous avons réalisé l'acquisition de deux signaux de mélange à quatre ondes (figure 3.12) :

- Un pour lequel l'énergie des pulses est centrée autour de celle de l'exciton A (signal de la figure 3.12). Dans ce cas le temps de décroissance est égal à $T_{\text{dec}} = 1,1$ ps.
- Un pour lequel l'exciton B est majoritairement excité (signal de la figure 3.13). Dans ce cas : $T_{\text{dec}} = 0,6$ ps.

Si l'élargissement est supposé purement homogène alors on a : $\Gamma_A = 0,6$ meV et $\Gamma_B = 1,1$ meV, les élargissements inhomogènes sont nuls.

Dans le cadre de l'hypothèse d'un élargissement majoritairement inhomogène ($\sigma \gg \Gamma$) alors : $\Gamma_A = 0,3$ meV et $\Gamma_B = 0,55$ meV et les élargissements inhomogènes sont supérieurs à ces valeurs.

Ces deux conditions nous donnent ainsi les limites basse et haute pour les valeurs des élargissements homogènes.

A partir de ces bornes, il est alors possible de déterminer un jeu de paramètres permettant de simuler au mieux les spectres de réflectivité continue et de mélange à quatre ondes.

Le jeu de paramètres optimal est donné dans le tableau 3.3. L'épaisseur de la couche morte utilisée pour modéliser la réflectivité est de 20 Å.

Tableau 3.3 – Paramètres excitoniques de l'échantillon de GaN massif à 5 K.

	Force d'oscillateur (meV ²)	Elargissement homogène (meV)	Elargissement inhomogène (meV)	Energie (meV)
X _A	40000 ± 2000	0,4 ± 0,05	0,8 ± 0,05	3478,1 ± 0,2
X _B	39000 ± 2000	0,65 ± 0,05	0,8 ± 0,05	3483,5 ± 0,2
X _C	8000 ± 1500	1,1 ± 0,2	0,8 ± 0,2	3501,5 ± 0,3

Sur les figures 3.21 et 3.22 sont tracés respectivement les spectres de réflectivité et les signaux de mélange à quatre ondes. Les spectres expérimentaux (en noir) sont confrontés aux spectres

calculés (en rouge). Pour la réflectivité, le calcul a été effectué à partir des paramètres du tableau 3.3; on peut remarquer que, comme pour ZnO, dans la région des états excités, l'écart entre l'expérience et le calcul est notable. Les raisons de cet écart sont analogues à celles évoquées précédemment pour ZnO.

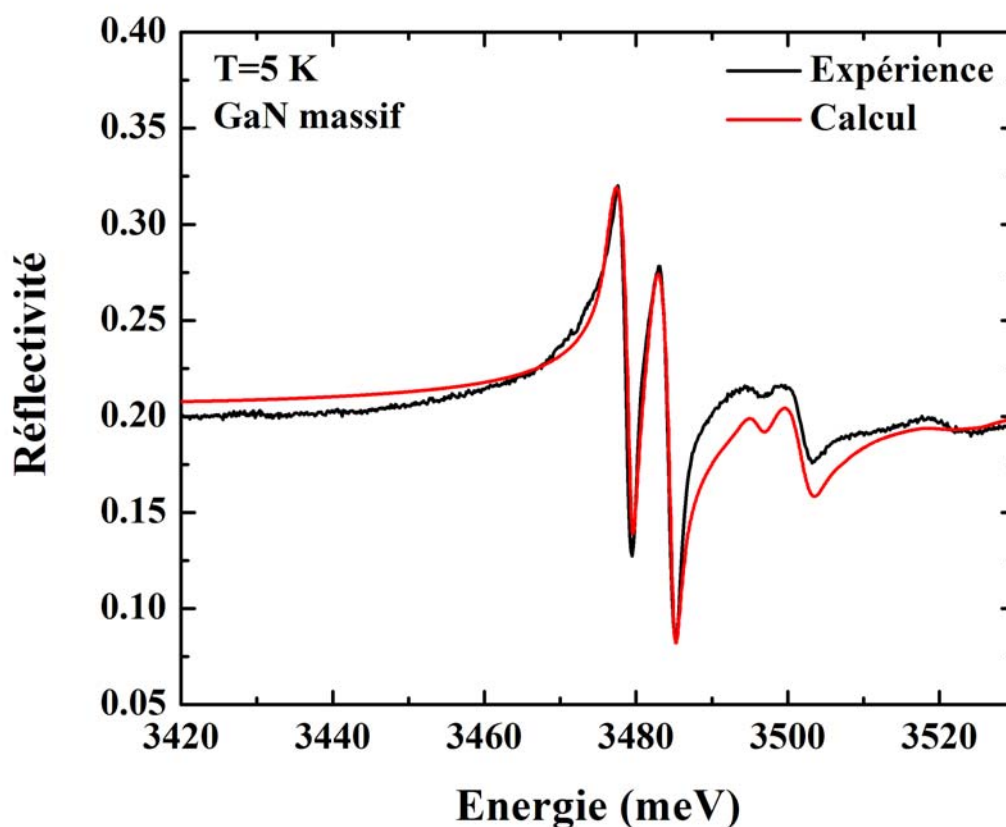


Figure 3.21 – Spectres de réflectivité expérimental (en noir) et calculé (en rouge) de l'échantillon de GaN à 5 K sous incidence normale. Les paramètres utilisés pour l'ajustement sont ceux du tableau 3.3.

Concernant les signaux de mélange à quatre ondes, nous rappelons que le signal du haut a été obtenu en excitant principalement l'exciton A, alors que le signal du bas a été réalisé en excitant plutôt l'exciton B. La modélisation a été réalisée à partir de l'équation 2.31 relative à un système à trois niveaux. Les battements quantiques observés étant très bruités il est alors difficile de les modéliser. Cela étant d'autant plus vrai sur la figure du bas, nous avons alors choisi de ne pas faire apparaître les battements sur la courbe calculée.

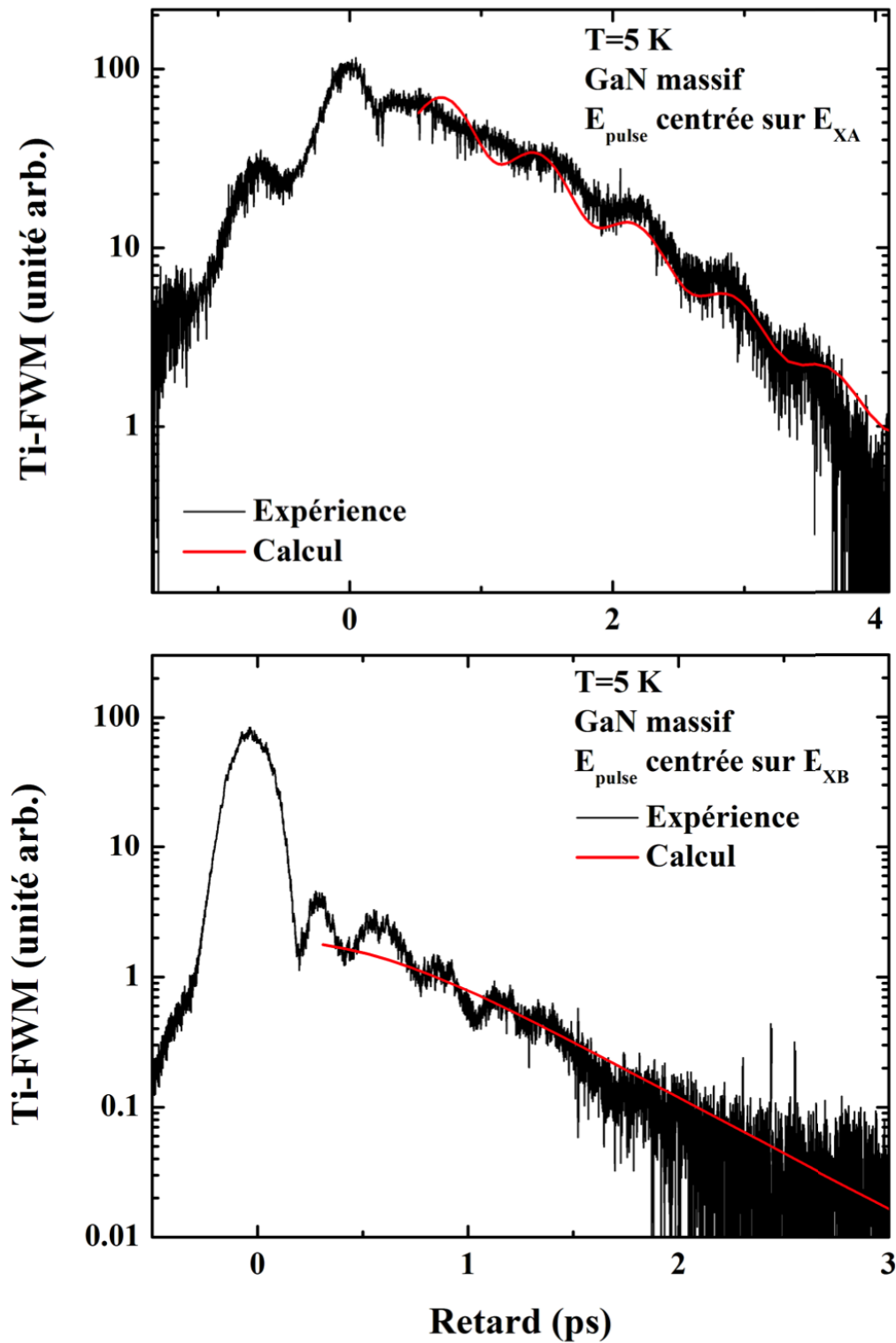


Figure 3.22 – Signaux de mélange à quatre ondes intégré en temps expérimental (en noir) et calculé (en rouge) de GaN à 5 K. La figure du haut a été obtenue en excitant principalement l'exciton A, alors que celle du bas l'a été en excitant majoritairement l'exciton B.

Dans le cas de GaN, le spectre de photoluminescence présenté sur la figure 3.3 ne permet pas de déterminer l'éclatement LT, et donc de confirmer la valeur des forces d'oscillateur. Cependant à partir de ce spectre il est possible de mesurer l'énergie de l'exciton A, la valeur mesurée est de 3477,9 meV ce qui est en accord avec la valeur du tableau 3.3.

Afin de confirmer ces valeurs, le signal d'autocorrélation 3.7, réalisé avec des pulses dont l'énergie est centrée entre celle de l'exciton A et B, a été modélisé avec les paramètres du tableau 3.3. Sur la figure 3.23 nous avons reporté le spectre calculé (en rouge) à partir des paramètres du tableau 3.3, le spectre expérimental est quant à lui tracé en noir. L'accord satisfaisant (figure 3.23) entre l'expérience et le calcul confirme alors les valeurs des paramètres déterminés.

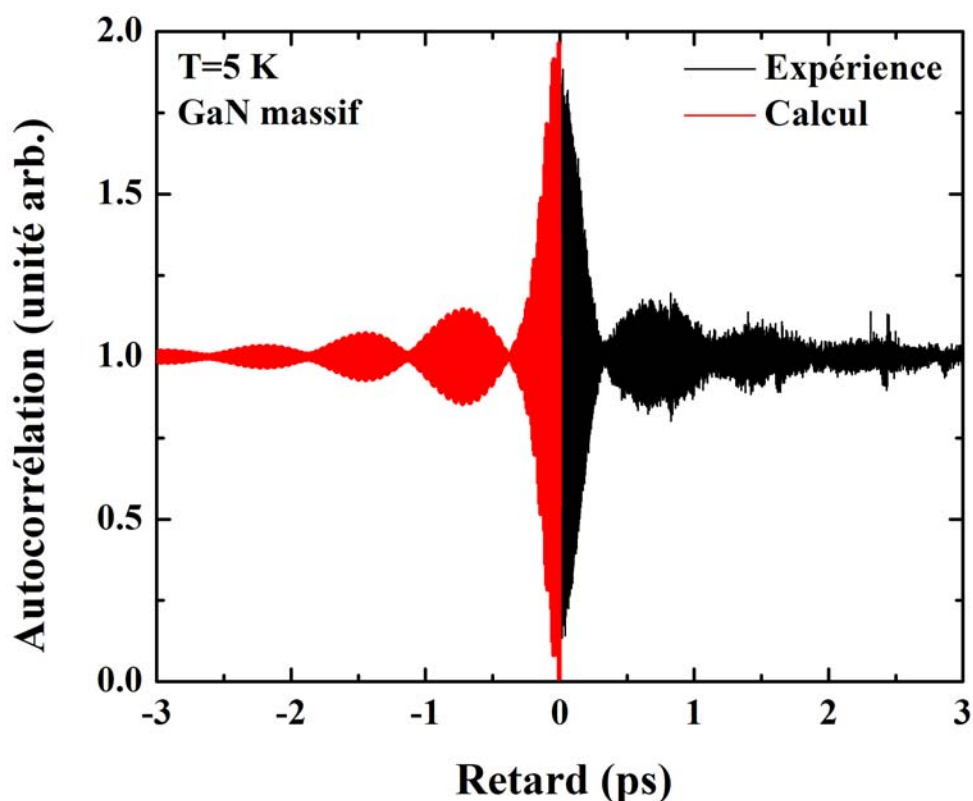


Figure 3.23 – Signaux d'autocorrélation expérimental (en noir) et calculé à partir de modèle local inhomogène (en rouge). L'incidence est normale et la température de 5 K.

Nous venons donc de déterminer les paramètres excitoniques de l'oxyde de zinc et du nitrure de gallium en combinant les résultats obtenus par spectroscopie linéaire et non linéaire. Nous allons maintenant interpréter ces résultats et également comparer les propriétés de ces deux

semiconducteurs.

3.4 Interprétation des paramètres excitoniques

3.4.1 Analyse des paramètres

Le tableau 3.4.1 résume les paramètres déterminés précédemment.

Tableau 3.4 – Paramètres excitoniques de l'échantillon de ZnO et GaN massifs à 5 K.

	Force d'oscillateur (meV ²)	Elargissement homogène (meV)	Elargissement inhomogène (meV)	Energie (meV)
ZnO				
X _A	155000 ± 5000	0,55 ± 0,05	0,20 ± 0,05	3375,2 ± 0,1
X _B	250000 ± 5000	1,35 ± 0,1	0,25 ± 0,05	3380,7 ± 0,1
GaN				
X _A	40000 ± 2000	0,4 ± 0,05	0,8 ± 0,05	3478,1 ± 0,2
X _B	39000 ± 2000	0,65 ± 0,05	0,8 ± 0,05	3483,5 ± 0,2

Concernant ZnO, à partir des paramètres de ce tableau, trois remarques peuvent être faites.

- L'élargissement homogène domine à faible température.
- Concernant les valeurs des élargissements homogènes de l'exciton A et B, une différence est notable.
- Concernant les valeurs des forces d'oscillateur de l'exciton A et B, une différence existe également. Celle-ci a été interprétée par J. Wrzesinski *et al.*¹⁰³. Pour ce faire, les auteurs ont établi l'expression de l'hamiltonien décrivant les excitons 1s d'une structure de type wurtzite.

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2}al_h^2 - bl_{h,z}^2 - 2c\sigma_{h,z}l_{h,z} - \sqrt{2}d(\sigma_{h,x}l_{h,x} + \sigma_{h,y}l_{h,y}) + 4f\vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_h,$$

où l_h , $\vec{\sigma}_h$ et $\vec{\sigma}_e$ désignent respectivement le moment angulaire et les opérateurs de spin pour les trous et les électrons. a est la référence absolue en énergie, b est relatif à l'éclatement dû au champ cristallin, c et d sont les paramètres d'interaction spin-orbite anisotrope et f est un terme d'échange isotrope. L'hamiltonien est alors une matrice 12×12 . L'expression de cette matrice montre que du fait du terme d'échange f , les forces d'oscillateur des

excitons A et B ne peuvent plus être égales : on va obtenir un mélange de ces forces d'oscillateur conduisant ainsi à la dissymétrie observée.

A partir du tableau 3.4.1, il est également possible de constater que, dans le cas de GaN, l'élargissement inhomogène est le plus important et qu'une légère dissymétrie est observée entre les valeurs des élargissements homogènes de l'exciton A et de B.

Une différence importante entre ces deux matériaux est donc la nature de l'élargissement à 5 K. Pour GaN, l'élargissement inhomogène domine et est plus important que pour ZnO. L'élargissement inhomogène est principalement dû à des fluctuations de l'état de contrainte du matériau ; or, du fait de son fort caractère covalent, GaN est un matériau relaxant peu la contrainte contrairement à ZnO (*cf.* tableau 1.2). L'élargissement inhomogène plus important du matériau III-V est donc cohérent.

Quant à la dissymétrie entre les élargissements homogènes des excitons A et B, celle-ci est observée pour ZnO et pour GaN, même si elle est plus faible pour ce dernier. Afin de confirmer cette dissymétrie nous avons enregistré des signaux de mélange à quatre ondes résolus spectralement.

La figure 3.24 présente les signaux de mélange à quatre ondes résolus spectralement pour un retard $\tau = 0, 1$ ps. Ces spectres sont respectivement ceux de ZnO (figure a) et de GaN (figure b) et sont les mêmes que ceux présentés à gauche sur les figures 3.8 et 3.11. Ils ont été obtenus en centrant l'énergie des pulses au niveau des résonances excitoniques A et B. Les pics observés avaient été attribués dans un premier temps aux excitons A et B. Cette interprétation un peu simpliste ne donnait pas la raison pour laquelle, pour ZnO, trois signaux sont observés alors que dans le cas de GaN seulement deux le sont.

Pour déterminer l'origine des signaux on doit tenir compte du fait que le signal de mélange à quatre ondes est maximum dans les zones où¹⁰⁴ :

- le couplage avec la lumière est fort : cette caractéristique est observée au voisinage de la courbe de dispersion de la lumière dans le matériau.
- la densité d'états est élevée ; or les fortes densités d'états se situent dans les zones où la dispersion est faible (*i.e.* zone où la courbe de dispersion est plate).

Afin de mieux comprendre la position des signaux de mélange à quatre ondes, nous avons tracé sur la figure 3.24 les relations de dispersion des polaritons A et B dans le cadre d'un modèle non local (figure c pour ZnO et d pour GaN).

On note tout d'abord que l'anticroisement observé sur ces dispersions est la preuve du régime de couplage fort et le terme polariton est alors plus adapté que celui d'exciton. Dans la suite nous emploierons donc uniquement le terme de polariton.

On constate également que la position des pics ne correspond pas à l'énergie des excitons A et B.

Pour ZnO on peut attribuer les signaux de la façon suivante :

- le signal de plus basse énergie est dû aux polaritons de la branche basse polaritonique (LPB) et de la branche intermédiaire (MPB) lorsque celle-ci tend vers les vecteurs d'ondes nuls.
- le signal d'énergie intermédiaire est associé à la MPB lorsque celle-ci tend vers l'énergie de la résonance excitonique B.
- le dernier signal est attribué aux polaritons de la branche haute polaritonique (UPB).

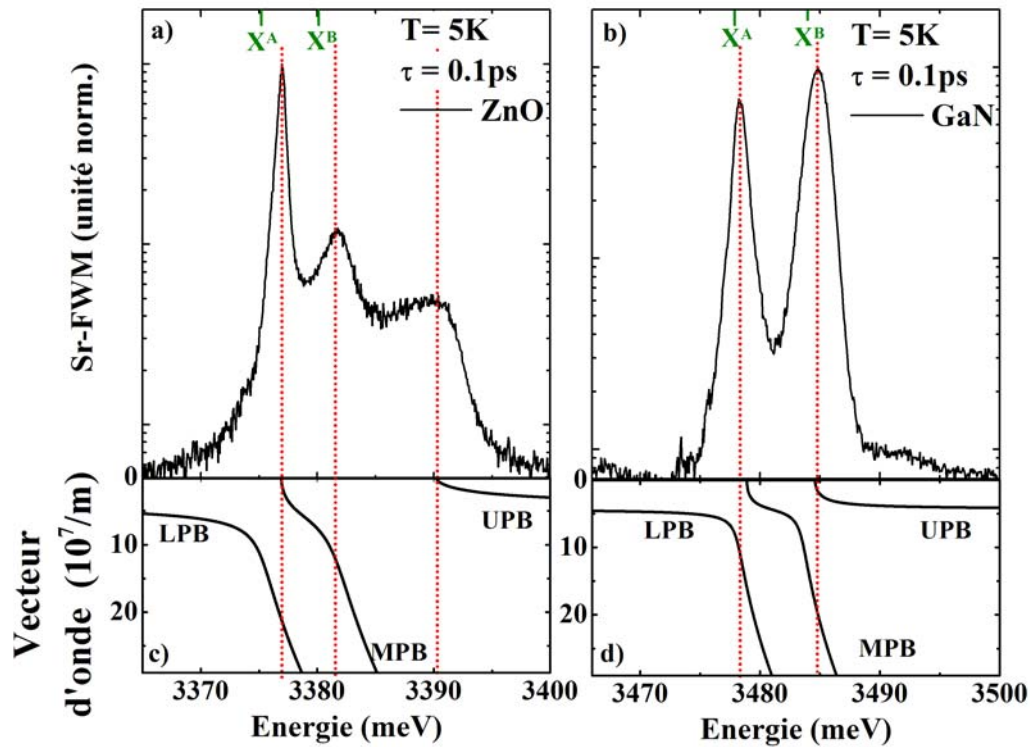


Figure 3.24 – Signaux de mélange à quatre ondes résolus spectralement de ZnO (a) et GaN (b) à 5 K. Afin d'identifier l'origine des différents signaux observés, la dispersion des polaritons de ZnO et GaN a été tracée (pour un élargissement nul) sur les figures du bas.

Dans le cas de GaN l'attribution est quelque peu différente :

- le signal de plus basse énergie est ainsi dû aux polaritons de la branche basse polaritonique (LPB) et de la branche intermédiaire (MPB) lorsque le vecteur d'onde tend vers zéro.
- le second signal est associé aux polaritons de la branche haute (UPB) ainsi qu'à ceux de la branche intermédiaire lorsque l'énergie tend vers E_B (B-MPB)

La différence entre les deux matériaux s'explique à partir de l'examen des forces d'oscillateur. Pour GaN celles-ci induisent un éclatement LT faible (≈ 1 meV)¹⁰⁵, et il n'est donc pas possible de distinguer les différentes émissions (LPB, MPB($\vec{k} \approx 0$), B-MPB, UPB).

Pour ZnO, la proximité des énergies des résonances A et B ainsi que l'importance des forces d'oscillateur induit un faible éclatement LT pour le polariton A et un éclatement LT important pour le polariton B. Ainsi au voisinage de l'énergie de A il ne sera pas possible de distinguer le signal associé à la LPB de celui correspondant à la MPB($\vec{k} \approx 0$); a contrario il est possible de distinguer le signal lié à UPB de celui associé à B-MPB.

En spectroscopie de mélange de quatre ondes résolue spectralement, des effets similaires, liés à la force d'oscillateur, avaient déjà été observés par Rappen *et al.* dans un échantillon composé de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ sous champ magnétique.

L'origine des signaux observés sur les spectres de la figure 3.24 étant déterminée, nous pouvons maintenant constater que, pour les deux matériaux, la largeur des pics augmente avec l'énergie. Ceci est alors cohérent avec la dissymétrie observée au niveau des élargissements homogènes. Les images de la figure 3.25 sont également en adéquation avec les observations faites précédemment. Effectivement ces dernières correspondent au signal de mélange à quatre ondes résolu spectralement pour différents retards τ et la décroissance du signal est fonction du temps de déphasage T_2 . Ainsi un signal décroissant lentement sera associé à un élargissement homogène faible.

Dans le cas de ZnO nous avons réalisé deux images, une avec des pulses dont l'énergie est centrée entre le signal associé à B-MPB et celui associé à UPB, l'autre pour des pulses centrés au niveau du signal du polariton A. Chaque image est réalisée à partir de l'empilement de 60 spectres résolus spectralement, obtenus pour différents retards, ce qui permet d'atteindre une résolution de 0,06 ps. Sur la première image on peut toutefois observer le signal de plus basse énergie mais l'intensité de celui-ci est faible et rapidement on ne pourra plus le distinguer car il sera confondu avec le bruit de fond. Pour les signaux de plus haute énergie (polariton B), on constate que le signal décroît très rapidement suggérant ainsi un temps de déphasage très court. Ce résultat conforte la constatation que nous avons pu faire en spectroscopie de mélange à quatre ondes intégrée en temps : au niveau du polariton B l'élargissement est tel qu'il est délicat de réaliser l'acquisition d'un spectre intégré en temps.

Sur la seconde image nous observons le signal lié au polariton A. On constate que le temps de décroissance est nettement plus long que celui du polariton B.

Pour GaN, les deux pics étant proches en énergie, il est alors possible, avec des pulses d'une dizaine de meV de largeur d'exciter simultanément les deux polaritons. Le temps de décroissance

du polariton B semble plus court que celui du polariton A.

En comparant les trois images on vérifie également que la dissymétrie est plus importante pour le matériau II-VI que pour le III-V.

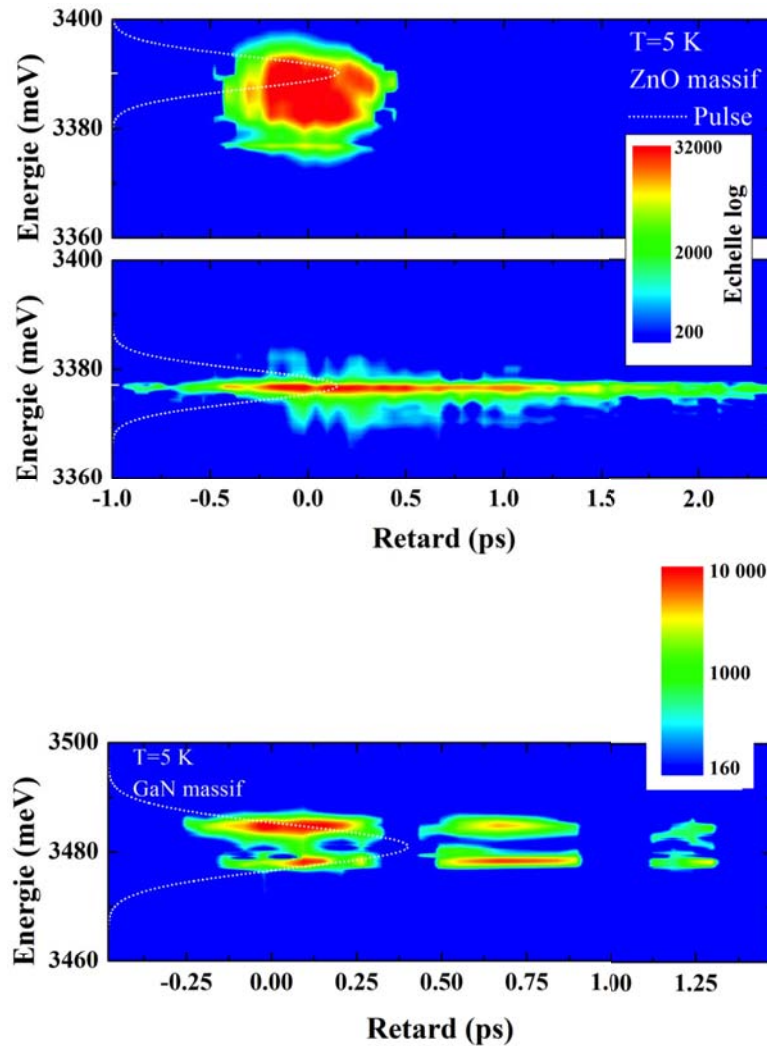


Figure 3.25 – Signaux de mélange à quatre résolu spectralement pour différents retards τ dans le cas de ZnO (en haut) et de GaN (en bas). Les profils des pulses utilisés pour l'excitation sont représentés par les pointillés blancs. Chaque image a été réalisée à partir d'un empilement de 60 spectres résolus spectralement, la résolution pour l'échelle du temps est donc de l'ordre de 0,06 ps.

Ainsi nous venons de mettre clairement en évidence l'augmentation de l'élargissement homogène avec l'énergie. Afin de comprendre cette évolution nous allons maintenant nous intéresser aux différentes origines de l'élargissement homogène à basse température. Celles-ci sont multiples,

on compte principalement :

- les interactions polariton-polariton¹⁰⁶
- les interactions polariton-phonon acoustique^{107;108}
- les interactions polariton-impureté^{109–112}

3.4.2 Les interactions polariton-polariton

Les signaux étudiés ici, ont été enregistrés à faible puissance d'excitation et donc l'élargissement causé par les interactions polariton-polariton est faible.

Afin de s'assurer de ce point, il a été vérifié qu'en diminuant la puissance d'excitation le temps de déphasage T_2 ne variait pas ; ainsi dans nos conditions expérimentales standards ces interactions apporteront une contribution négligeable à l'élargissement global.

Cependant, il peut être intéressant de connaître l'influence des interactions polariton-polariton sur l'élargissement.

Dans le cas de GaN une étude a déjà été menée par Pau *et al.*¹⁰⁶. Les auteurs ont alors montré que la dépendance de l'élargissement en fonction de la densité d'excitons pouvait s'exprimer par la relation suivante :

$$\Gamma_{xx} = \beta_{xx} a_B^3 R_y n, \quad (3.1)$$

où β_{xx} un coefficient caractéristique de l'efficacité des interactions dépendant du matériau et de l'exciton (A ou B), a_B le rayon de Bohr de la particule et n la densité d'excitons.

Dans le cas de GaN, la valeur de β_{xx} a été déterminée pour deux échantillons de GaN. Dans un cas la valeur trouvée est de 6,8 et pour l'autre cas de 5,1¹⁰⁶. Ce type de mesures est délicat car il est difficile d'estimer correctement la densité d'excitons, les incertitudes sont alors importantes et peuvent expliquer la différence importante de β_{xx} entre les deux échantillons.

Nous proposons alors ici d'étudier ces interactions dans le cas de ZnO. Pour ce faire nous allons utiliser le mélange à quatre ondes résolu spectralement, afin de modifier la densité de polaritons, nous changerons la puissance d'excitation. La densité de polaritons photocréés est ensuite estimée à partir de la relation ci-après⁸⁴ :

$$n \approx n_{\text{ph}} = \frac{0,865P}{\pi r^2 f} \int \frac{\mathcal{A}(\omega)\mathcal{L}(\omega)}{\hbar\omega l_{\text{pen}}} d\omega. \quad (3.2)$$

où n_{ph} est la densité de photons que nous supposons être égale à la densité de polaritons. Cette hypothèse surestime alors le nombre de polaritons créé. l_{pen} est la longueur de pénétration du faisceau excitateur ($1/l_{\text{pen}} = 4\pi k/\lambda$, avec k la partie imaginaire de l'indice optique) , P est la puissance moyenne du faisceau, r le rayon du spot, f le taux de répétition du laser, \mathcal{A}

l'absorption du matériau. Ce dernier terme est déterminé à partir du calcul de la réflectivité de l'échantillon. Le terme \mathcal{L} est le spectre normalisé du laser.

Afin de déterminer la largeur spectrale du polariton A, nous avons utilisé la relation 2.23.

Les élargissements polaritoniques extraits de l'étude en puissance sont reportés sur la figure 3.26 où l'échelle horizontale est logarithmique. L'étude a été réalisée avec une lentille de 15 cm de focale, puis pour les plus fortes puissances d'excitation avec une lentille de 6 cm de focale. La taille du spot est respectivement d'environ $50 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$ pour chacune des lentilles. En modélisant l'évolution par une loi de type 3.1, on déduit alors le terme β_{xx} , dans ce cas : $\beta_{xx} = 9,6 \pm 1,5$.

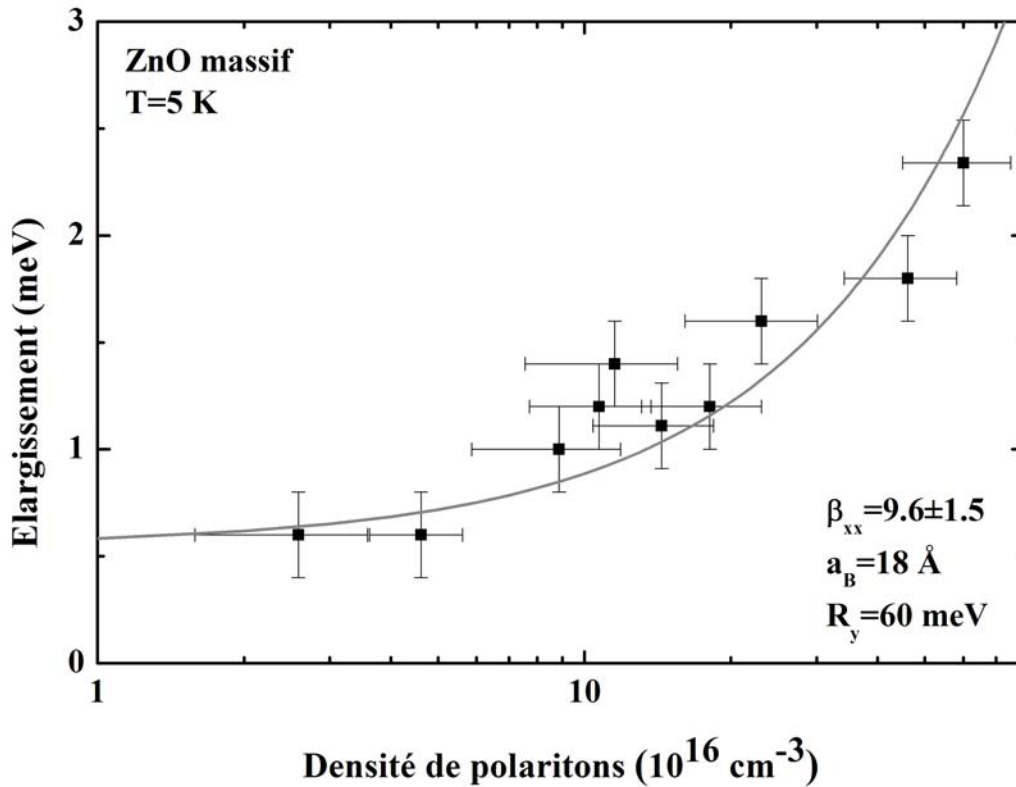


Figure 3.26 – Nous avons tracé l'évolution de l'élargissement du polariton A en fonction de la densité de polaritons n . L'échelle horizontale est logarithmique.

Nous pouvons noter que l'incertitude sur ce terme est relativement importante car l'estimation de la densité de polaritons est effectuée en considérant que chaque photon crée un polariton. De plus, la relation à partir de laquelle l'élargissement a été déduit n'est valable que pour un oscil-

lateur indépendant ce qui n'est pas rigoureusement le cas ici. Notons qu'avec un modèle à deux oscillateurs il est délicat de modéliser le spectre de mélange à quatre ondes résolu spectralement dans le cas de ZnO.

On peut remarquer qu'aux faibles puissances d'excitation ($< 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) les processus d'interactions exciton-exciton sont faibles et peuvent être négligés.

3.4.3 Les interactions polariton-phonon acoustique

Les interactions des polaritons avec les phonons acoustiques peuvent se faire via deux processus différents :

- L'interaction de type déformation de potentiel. Le potentiel périodique vu par les électrons et les trous est modifié par les ondes sonores, c'est-à-dire les phonons, qui entraînent un déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre et donc une modification de la structure de bande. Les effets sont alors analogues à l'application d'une contrainte.
- L'interaction piezoélectrique due uniquement aux phonons acoustiques et pour les matériaux non-centrosymétriques. Le champ de contrainte dû à la propagation des ondes acoustiques va entraîner, via l'effet piezoélectrique, un champ électrique. Ce champ va alors interagir avec les électrons et les trous.

Parmi ces deux types d'interaction la première est prépondérante¹¹³, c'est pourquoi dans la suite nous estimerons uniquement l'influence de ce type d'interaction sur l'élargissement.

Ainsi à partir de la règle d'or de Fermi, il est possible de donner une expression pour l'élargissement dû aux interactions de déformation de potentiel le long de la branche haute à 0 K¹¹⁴ :

$$\Gamma_{\text{ac}}^{\text{UPB}} = \frac{k^3}{\pi \hbar \rho v_s v_g} (D_c - D_v)^2. \quad (3.3)$$

Avec k le vecteur d'onde, ρ la masse volumique, v_s la vitesse du son dans le matériau, D_c et D_v les potentiels de déformation de la bande de conduction et de valence et v_g la vitesse de groupe définie comme $v_g = 1/\hbar (dE/dk)$. Concernant la vitesse du son, nous considérerons uniquement la vitesse du son des ondes longitudinales, la contribution des ondes transverses acoustiques est en effet très faible. Les paramètres des matériaux pris pour le calcul ont été extraits de la littérature^{38;115;116} et sont résumés dans le tableau 3.4.3. Les vitesses de groupe v_g associées à chaque vecteur d'onde k sont calculées à partir de la dispersion de la branche polaritonique haute. Cette dernière est quant à elle déduite de la relation (1.17) qui pour rappel est égale à :

$$\frac{\hbar c^2 k(\omega)^2}{\omega^2} = \epsilon_b + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + B_j k^2 + i\Gamma_j \omega)}.$$

Avec $B_j = \frac{\hbar\omega_{0j}}{M_j}$.

Le calcul de la vitesse de groupe est effectué en fixant les termes Γ_j à zéro^{112;114}. En effet avec le calcul on cherche à déterminer la valeur de l'élargissement induit par les interactions avec les phonons, on suppose donc qu'initialement la valeur de Γ est nulle.

Tableau 3.5 – Paramètres utilisés pour déterminer l'élargissement causé par les interactions déformation de potentiel.

	ρ (kg.m ⁻³)	$v_{s(\text{LA})}$ (m.s ⁻¹)	$D_c - D_v$ eV	M_j/m_0
ZnO ³⁸	5676	$6,07 \times 10^3$	-3,5	0,87
GaN ^{115;116}	6150	$7,96 \times 10^3$	-6,9	1,1

L'élargissement associé à la branche basse est donné par la relation¹¹⁴ :

$$\Gamma_{\text{ac}}^{\text{LPB}} = \frac{4}{3}\Gamma_{\text{ac}}^{\text{UPB}}. \quad (3.4)$$

Pour l'élargissement associé à la branche intermédiaire, aucune relation n'a été trouvée. Cependant la branche intermédiaire correspondant à un mélange entre la branche haute de A et la branche basse de B, nous prendrons alors comme expression pour l'élargissement la même que celle utilisée pour la branche basse (relation 3.3). Ainsi l'élargissement lié à cette branche est très probablement majoré.

A partir des relations 3.3 et 3.4 il est alors possible d'estimer l'évolution de l'élargissement en fonction de l'énergie. Cette évolution est reportée pour ZnO (courbe noire) et GaN (courbe rouge) sur la figure 3.27. Nous avons repéré la position en énergie des résonances excitoniques A et B (X_A^T et X_B^T).

On constate alors que les interactions polariton-phonon acoustique rendent compte de l'augmentation de l'élargissement avec l'énergie et donc de la dissymétrie observée entre le polariton A et le B. Cependant les ordres de grandeurs des élargissements estimés restent inférieurs à ceux observés expérimentalement. Les interactions polariton-phonon acoustique ne sont donc pas la seule origine des élargissements à basse température.

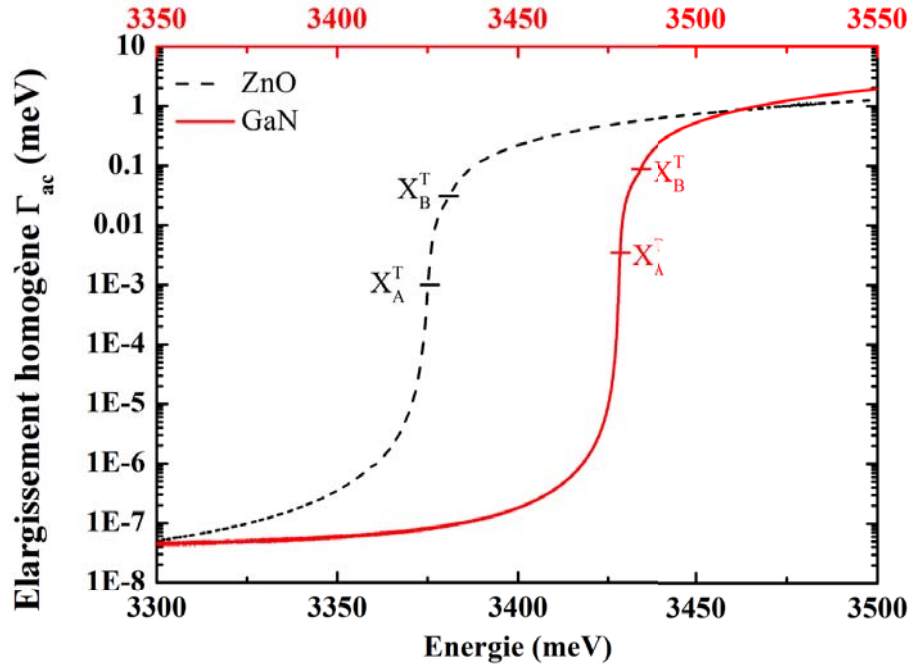


Figure 3.27 – Estimation des élargissements homogènes dus aux interactions de déformation de potentiel pour ZnO (pointillés noirs) et GaN (trait continu rouge). Les positions en énergie des excitons A et B sont repérées par X_A^T et X_B^T dans chacun des cas.

3.4.4 Les interactions polariton-impureté

Afin d'étudier les interactions avec les impuretés nous avons choisi d'utiliser un modèle collisionnel classique dans lequel l'élargissement induit par les interactions polariton-impureté est donné par la relation 3.5¹⁰⁹.

$$\Gamma_{\text{imp}} \equiv N_{\text{imp}} S v_g, \quad (3.5)$$

où N_{imp} est la densité d'impuretés, S est la section efficace de diffusion et v_g la vitesse de groupe.

Pour rappel, la densité d'impuretés dans l'échantillon de GaN a été mesurée et est égale à $N_{\text{imp}} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Pour l'échantillon de ZnO, des mesures réalisées sur un échantillon similaire révèlent une densité d'impuretés du même ordre de grandeur que celle de GaN $N_{\text{imp}} \approx 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nous considérerons que les sections efficaces sont proportionnelles au carré du rayon de Bohr.

Concernant la vitesse de groupe celle-ci est calculée de la même manière que précédemment. Les termes Γ_j sont également considérés nuls initialement pour les mêmes raisons que celles évoquées

dans le cas des interactions polariton-phonon.

Sur le bas de la figure 3.28 est reportée l'évolution des vitesses de groupe des polaritons bas et haut de ZnO (à gauche) et de GaN (à droite). Concernant la branche intermédiaire, les vitesses de groupes n'ont pas été reportées dans le but d'une meilleure lisibilité.

Les relations de dispersion (en haut) ainsi que les spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement (au milieu) obtenus avec chacun des échantillons sont également reportés sur la figure 3.28. La dispersion de la branche haute polaritonique est représentée en rouge et la branche basse en bleu.

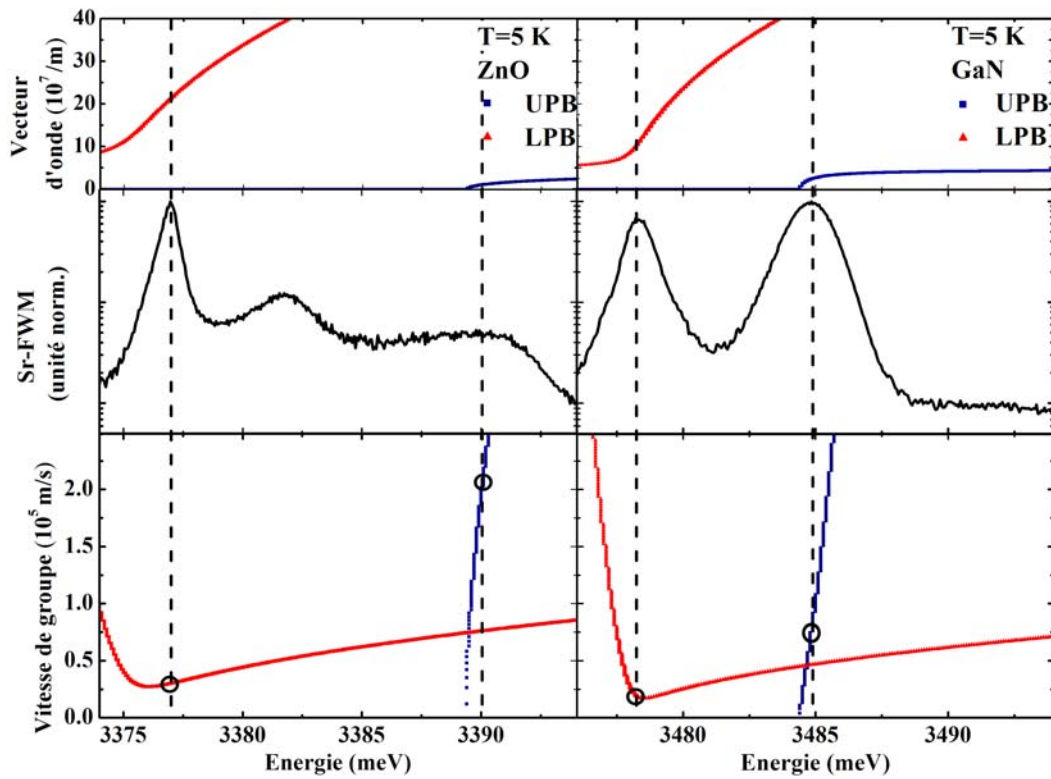


Figure 3.28 – Les spectres du haut correspondent à la dispersion du polariton haut (en bleu) et bas (en rouge) pour ZnO (à gauche) et GaN (à droite). Les spectres du milieu correspondent aux spectres de mélange à quatre ondes résolus spectralement pour un retard τ proche de zéro. La figure du bas correspond à l'évolution de la vitesse de groupe avec l'énergie du polariton bas (en rouge) et haut (en bleu) dans le cas de ZnO (à gauche) et de GaN (à droite).

On constate alors, que pour les deux semiconducteurs, la vitesse de groupe associée au premier signal de Sr-FWM est plus faible que celle associée au dernier. D'après la relation 3.5 l'élargissement va alors augmenter lorsque l'énergie augmente. Ce résultat explique alors la dissymétrie observée entre les élargissements homogènes de A et B pour les deux matériaux.

De plus, dans le cas de ZnO, la variation de vitesse de groupe est plus marquée que pour GaN, ce qui semble cohérent avec les observations réalisées précédemment et consistant avec des forces d'oscillateur moins importantes dans GaN. En effet, les forces d'oscillateur moins importantes de GaN sont responsables d'une dispersion polaritonique plus plate est donc de vitesse de groupe moins élevée. Cette conclusion s'accorde également avec les valeurs des élargissements reportés pour les deux semiconducteurs dans le tableau 3.4.1.

Cependant, cette conclusion doit être prise avec précaution car une comparaison directe des deux matériaux est ici délicate : la concentration d'impuretés pour l'échantillon de ZnO n'est pas connue avec précision.

L'augmentation des élargissements avec l'énergie peut donc être attribuée majoritairement aux interactions polariton-impureté. Dans le cas de ZnO, la vitesse de groupe des polaritons est plus élevée, et augmente plus rapidement avec l'énergie, que dans le cas de GaN. Ceci explique alors les plus grands élargissements homogènes mesurés dans le matériau II-VI ainsi que la plus grande dissymétrie entre l'élargissement du polariton A et celui de B.

Afin de vérifier nos conclusions, nous proposons d'exposer les résultats obtenus à partir de l'étude d'échantillons de concentration en impuretés variable.

- *Cas de GaN*

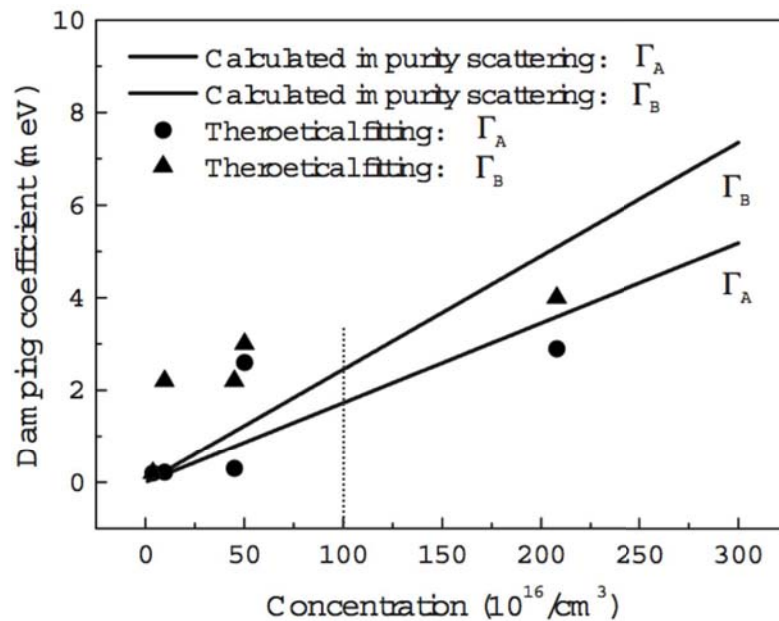


Figure 3.29 – Evolution de l'élargissement des polaritons A et B de GaN avec la concentration d'impureté¹¹². Les pointillés permettent de positionner les valeurs relatives à notre échantillon sur les courbes.

Une étude détaillée des interactions polariton-impureté dans GaN a déjà été réalisée par Wang *et al.*¹¹². Les auteurs ont déterminé les élargissements des transitions A et B d'échantillons

de GaN ayant des concentrations en impuretés différentes. L'évolution obtenue est reportée dans la figure 3.29. Les droites traduisant l'évolution des élargissements des excitons A et B ont été tracées à partir de l'équation 3.5. On constate qu'avec une concentration N_{imp} de 10^{18} cm^{-3} , comme c'est le cas avec notre échantillon, des élargissements proches de 1,8 meV et de 2,1 meV sont obtenus pour A et B. Ce résultat est supérieur à ce qui a été déterminé dans notre étude ; cependant le modèle utilisé par Wang *et al.* pour déterminer les paramètres est un modèle purement homogène. L'élargissement déterminé inclut en fait l'élargissement homogène et inhomogène ; ce dernier étant majoritaire dans GaN.

- Cas de ZnO

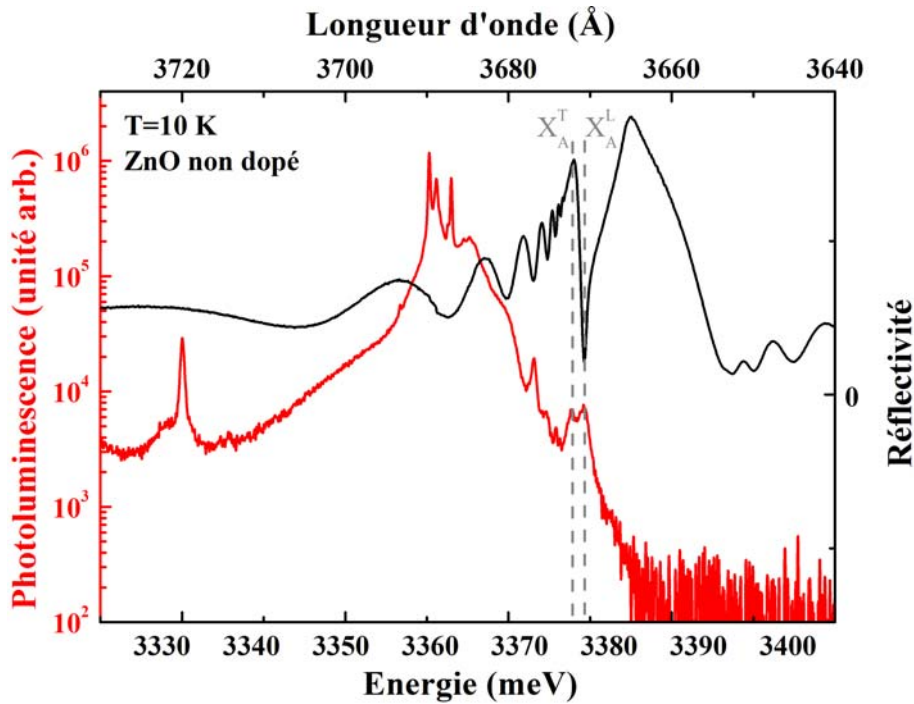


Figure 3.30 – Spectres de réflectivité (en noir) et de photoluminescence (en rouge) d'un échantillon de ZnO non intentionnellement dopé (épaisseur 400 nm).

En ce qui concerne ZnO aucune étude n'a été réalisée à notre connaissance. C'est pourquoi nous souhaitons mener une analyse comparable à celle de Wang *et al.* pour GaN. Trois couches minces ($\approx 400 \text{ nm}$) homoépitaxiées de polarité Zn, d'axe de croissance c ont alors été élaborées par le CHREA par MBE. Parmi ces trois échantillons un échantillon est non intentionnellement dopé, les deux autres ont été dopés avec du gallium (Ga). Le dopage de l'échantillon de concentration intermédiaire a été effectué avec une température de cellule de gallium égale à 400° , alors que pour l'échantillon de plus forte concentration la température était de 500° .

Sur la figure 3.30, nous avons tracé les spectres de réflectivité (en noir) et de photoluminescence

(en rouge) obtenus à 5 K pour l'échantillon non dopé. Les énergies des modes transverses des polaritons sont également reportés. L'amplitude du spectre de réflectivité est comparable à celle de l'échantillon de ZnO étudié dans le paragraphe précédent ; on peut déduire un élargissement des transitions excitoniques peu important. Sur le spectre de photoluminescence, les modes longitudinal (X_A^L) et transversal (X_A^T) du polariton A sont nettement visibles. La finesse des raies de luminescence est une preuve de la grande qualité de l'échantillon comparable à celle de l'échantillon massif étudié précédemment. Au niveau de la luminescence on peut toutefois noter une légère différence : une nouvelle raie est présente à 3333 meV. Cette raie a été identifiée comme étant due à un exciton lié à un défaut de structure⁹⁷. La qualité cristalline de l'échantillon pourrait alors s'avérer légèrement inférieure à celle de l'échantillon obtenu par synthèse hydrothermale.

Pour l'échantillon de concentration intermédiaire, les spectres de photoluminescence et de réflectivité continue sont reportés sur la figure 3.31. L'effet du dopage sur l'élargissement des transitions est alors très marqué ; il n'est plus possible de distinguer les différentes transitions sur le spectre de luminescence. De même, l'amplitude de la réflectivité de cette échantillon est plus faible que celle de l'échantillon le moins dopé, cette observation révèle un élargissement spectral plus important.

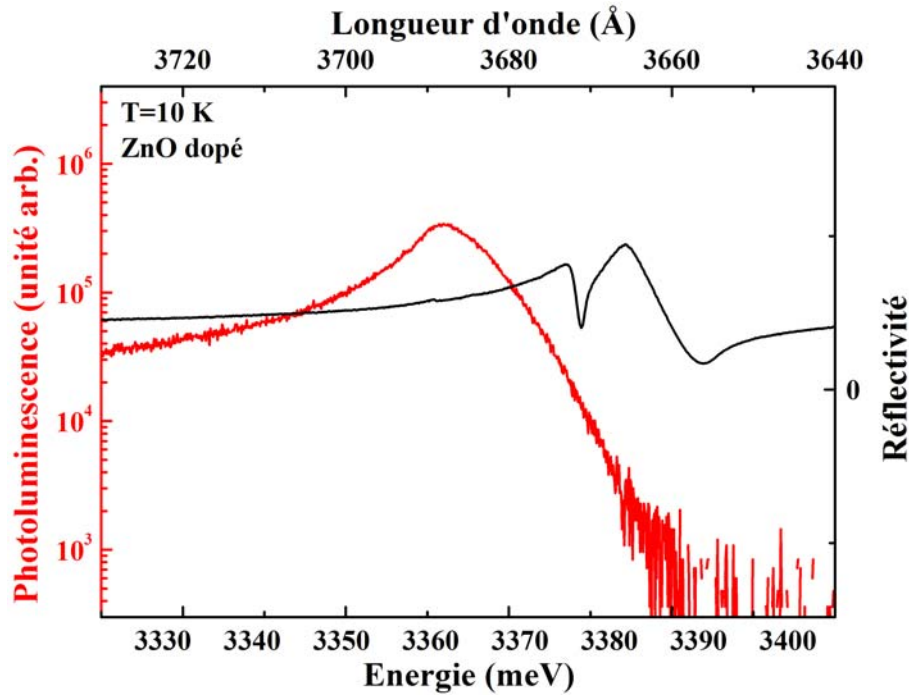


Figure 3.31 – Spectres de réflectivité (en noir) et de photoluminescence (en rouge) d'un échantillon de ZnO dopé n.

Concernant l'échantillon le plus dopé le spectre de photoluminescence et celui de réflectivité

sont reportés sur la figure 3.32. Le spectre de luminescence a été obtenu avec la même puissance d'excitation que pour les deux autres échantillons ($\approx 1,5 \text{ W.cm}^{-2}$).

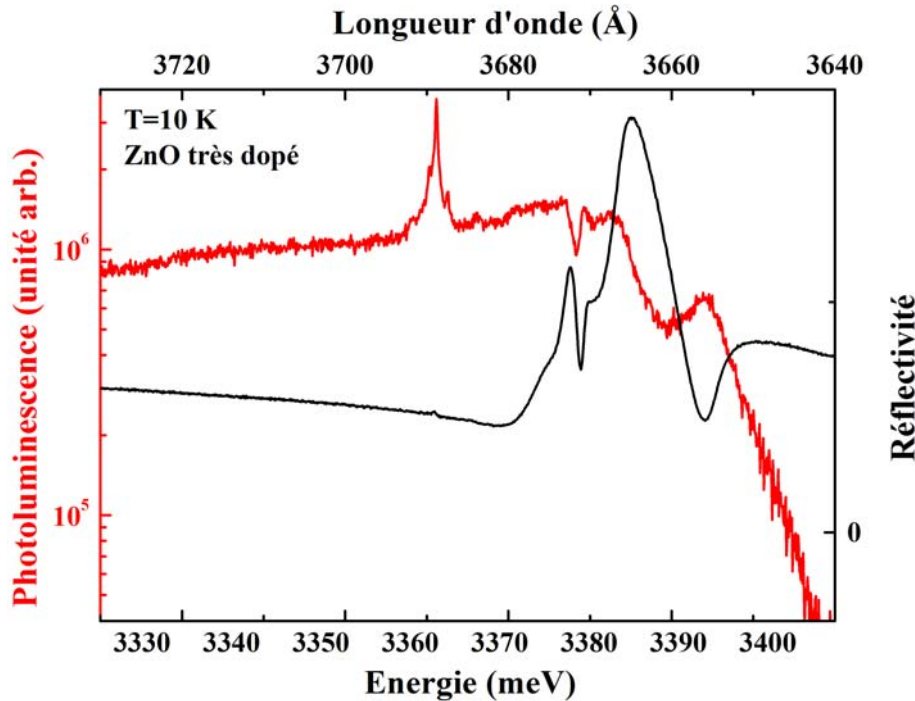


Figure 3.32 – Spectres de réflectivité (en noir) et de photoluminescence (en rouge) d'un échantillon de ZnO fortement dopé n.

On remarque que, contrairement aux deux autres échantillons, un signal de luminescence existe à des énergies supérieures à celle du polariton A, de plus la luminescence semble subir une modulation. On peut également observer l'émission de raies fines caractéristiques d'un échantillon de bonne qualité.

Les trois observations faites ci-dessus sont la preuve que le dopage effectué sur cet échantillon est tellement important que le semiconducteur est maintenant dégénéré : le niveau de Fermi est alors dans la bande de conduction, le matériau est alors transparent dans la zone excitonique. Il est alors possible d'interpréter les trois remarques précédentes de la façon suivante :

- La luminescence de la couche dopée est due à des transitions du continuum d'états de la bande de conduction (sous le niveau de Fermi) vers la bande de valence : on constate donc un décalage vers les hautes énergies par rapport à la photoluminescence des deux autres échantillons.
- Les raies fines observées correspondent à la luminescence des donneurs du substrat qui, du fait de la transparence de la couche dopée, peut être transmise à l'extérieur de

l'échantillon.

- Une partie de la luminescence de la couche dopée est réfléchiée au niveau de l'interface avec le substrat. La luminescence est alors modulée par la réflectivité de l'ensemble.

Comme les excitons n'existent plus dans le dernier échantillon, il n'est alors possible d'étudier l'influence du dopage sur l'élargissement qu'à partir des deux premiers échantillons (non dopé et dopé). Deux échantillons ne permettent pas de réaliser une étude quantitative. Suite à un problème de croissance la production de nouveaux échantillons avec un dopage intermédiaire a été rendue impossible dans l'immédiat. C'est pourquoi seule une étude qualitative a été menée à partir de ces deux échantillons afin de vérifier l'effet de la densité d'impuretés sur l'élargissement.

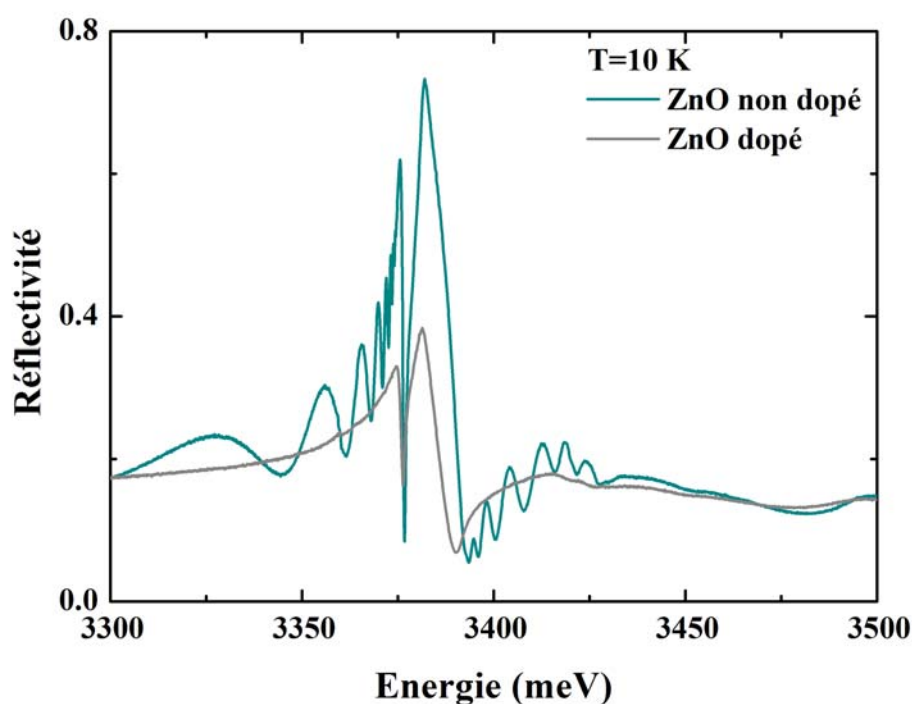


Figure 3.33 – Comparaison des spectres de réflectivité des échantillons de ZnO non dopé (en bleu) et dopé (en gris).

Les figures 3.33 et 3.34 comparent respectivement les spectres de réflectivité continue et les signaux de mélange à quatre ondes intégré en temps des deux échantillons. Il apparaît alors clairement que sur la réflectivité, l'amplitude du signal a fortement diminué suite au dopage. Ce résultat est une première preuve de l'augmentation de l'élargissement. On remarque également que pour l'échantillon dopé les oscillations interférentielles dans la couche ont disparu. Ce point peut être expliqué par l'augmentation de l'absorption extrinsèque : le rayonnement ne peut plus

atteindre l'interface avec le substrat et les interférences ne peuvent donc pas avoir lieu. La réflectivité permet donc de penser que l'élargissement a bien augmenté du fait des interactions polariton-impureté. Les signaux de mélange à quatre ondes permettent également de confirmer cette observation. Le temps de déphasage T_2 mesuré pour l'échantillon non dopé est de $T_2 = 1,2$ ps, en supposant l'élargissement purement homogène et correspond à un élargissement moyen de 1,1 meV. Il n'est pas possible d'observer le signal de mélange à quatre ondes provenant de l'échantillon dopé car la largeur temporelle des pulses est au moins égale au temps de déphasage T_2 . On peut donc estimer que l'élargissement moyen pour le second échantillon est supérieur ou égal à 4 meV.

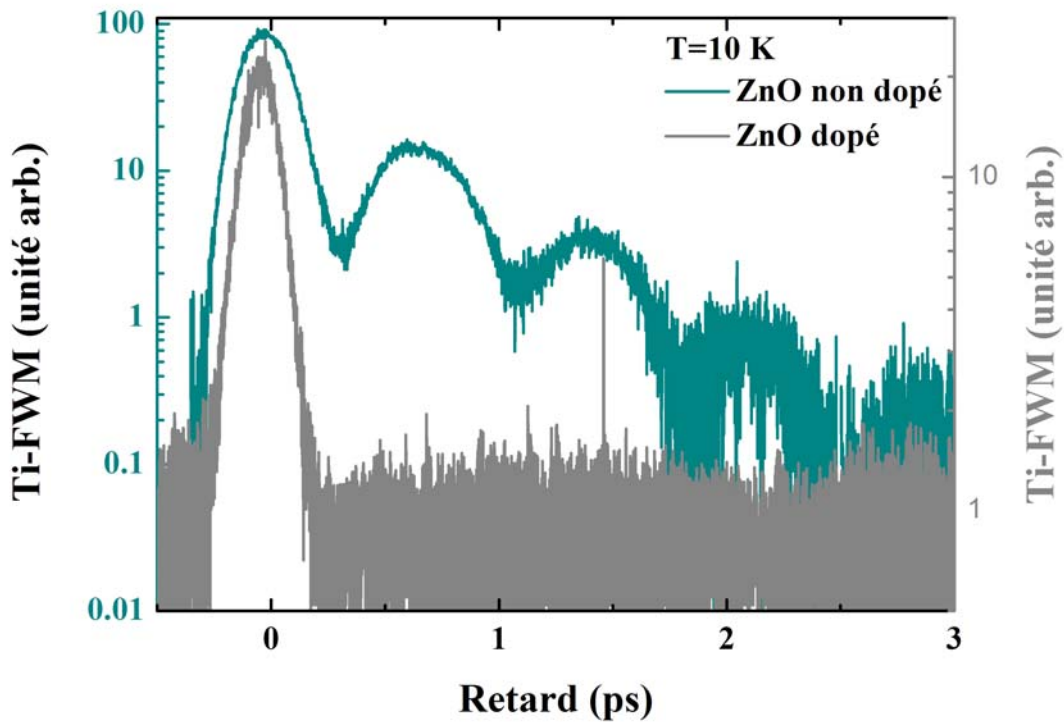


Figure 3.34 – Comparaison des signaux de mélange à quatre ondes intégrés en temps des échantillons de ZnO non dopé (en bleu) et dopé (en gris).

L'influence de la diffusion polariton-impureté qui se traduit par l'augmentation de l'élargissement homogène à basse température avec la concentration semble être confirmée par cette étude. Afin de mieux connaître ces processus de diffusion, il serait intéressant de compléter cette étude en étudiant des échantillons dont la concentration en impuretés serait comprise entre celle de l'échantillon non dopé et celle de l'échantillon intermédiaire.

- *Résumé*

La combinaison de différentes techniques spectroscopiques a permis de déterminer avec une bonne précision les paramètres polaritoniques de l'oxyde de zinc et du nitrure de gallium. Parmi les différences marquantes entre ces deux matériaux on peut signaler le facteur six entre les forces d'oscillateur de ZnO et celle de GaN et également la nature de l'élargissement dominant à 5 K. Dans GaN, du fait des fluctuations de contrainte l'élargissement inhomogène domine alors que dans ZnO c'est l'élargissement homogène qui domine.

L'origine de l'élargissement homogène à faible température a ensuite été analysée. Elle a été attribuée majoritairement aux interactions polariton-impureté, les autres processus étant les interactions polariton-phonon acoustique et polariton-polariton. Ce dernier pourrait toutefois dominer si la puissance d'excitation devenait importante.

Les interactions polariton-impureté sont également à l'origine de l'augmentation de l'élargissement avec l'énergie ; cette augmentation sera plus marquée si les forces d'oscillateur sont importantes.

3.5 Influence de la température sur les paramètres polaritoniques de ZnO

Aux faibles températures, la détermination des paramètres polaritoniques est rendue plus évidente par les faibles largeurs des raies excitoniques. Ainsi les forces d'oscillateur sont déterminées avec une plus grande précision. Cependant, ZnO et GaN sont principalement étudiés afin de réaliser des dispositifs optoélectroniques fonctionnant à température ambiante. A ces températures, la densité de phonons est importante et les transitions sont alors élargies du fait des interactions polariton-phonon ; une diminution de l'énergie des transitions excitoniques est également associée à l'augmentation des températures.

Afin de déterminer l'influence des phonons sur l'élargissement des transitions et sur leurs positions en énergie, une étude en température a été menée. Cette étude ayant déjà été réalisée sur l'échantillon de GaN au cours de la thèse d'Oloum Aoudé⁹³, nous nous intéresserons ici à l'échantillon de ZnO. Au final, l'étude va nous permettre d'avoir une plus ample connaissance des propriétés polaritoniques de ZnO et des interactions dans ce matériau.

3.5.1 Influence de la température sur les énergies de recombinaison polaritonique

Pour étudier l'évolution de l'énergie des polaritons avec la température, nous avons réalisé des expériences de réflectivité continue. Les différents spectres obtenus sont présentés dans la figure 3.35. En noir, sont reportés les spectres expérimentaux et en rouge les spectres obtenus à partir

du calcul utilisant le modèle des matrices de transfert. L'énergie des transitions est déterminée par ajustement des calculs aux spectres expérimentaux. Notons que tous les spectres enregistrés et simulés ne sont pas représentés sur cette figure afin de ne pas la surcharger.

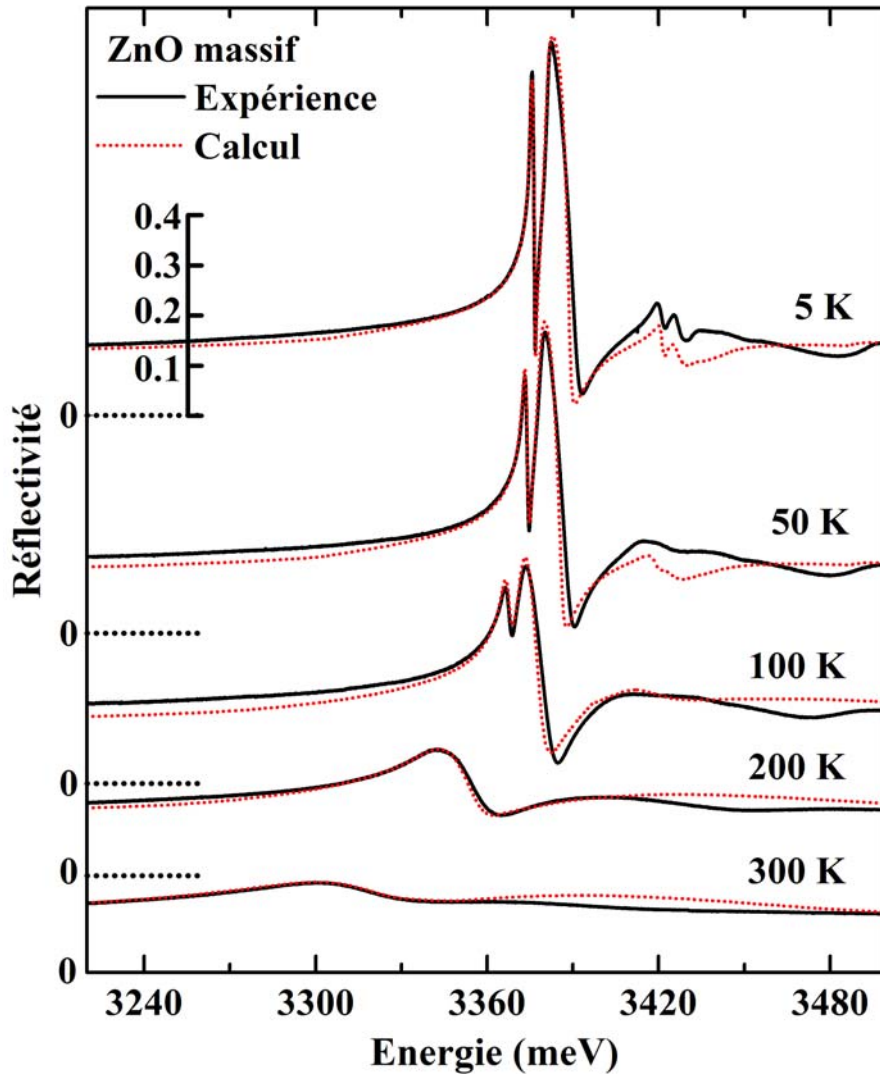


Figure 3.35 – En noir sont représentés les spectres de réflectivité de ZnO sous incidence normale pour différentes températures. En rouge, la modélisation des spectres de réflectivité obtenue à partir du formalisme des matrices de transfert est reportée.

La photoluminescence permet également de mesurer l'énergie des polaritons. A partir de l'étude en température de la luminescence de l'échantillon de ZnO (figure 3.36), il est possible d'avoir accès à l'énergie du polariton A jusqu'à 150 K, au-delà de cette température il devient délicat

de repérer la transition avec précision.

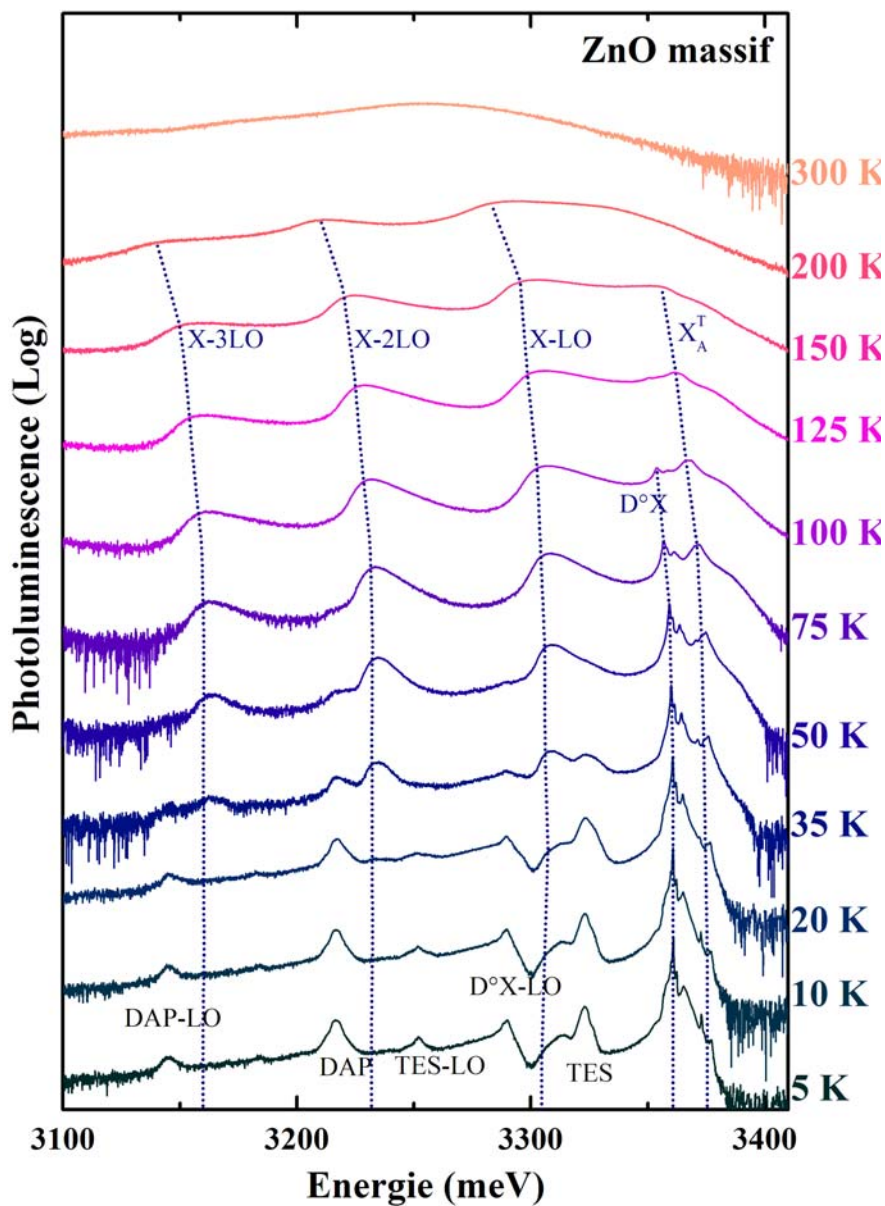


Figure 3.36 – Spectres de photoluminescence de l'échantillon massif de ZnO réalisés pour différentes températures

L'évolution des énergies des polaritons avec la température est tracée sur la figure 3.37.

La diminution de l'énergie des polaritons avec la température est associée à la celle de l'énergie de bande interdite. L'énergie de liaison des excitons ne variant pas, ou très peu, avec la température,

l'évolution de l'énergie de bande interdite et identique à celle des transitions polaritoniques.

La réduction de l'énergie de la bande interdite est causée par deux mécanismes¹¹⁷ :

- L'expansion thermique du réseau.
- Les interactions électron-phonon.

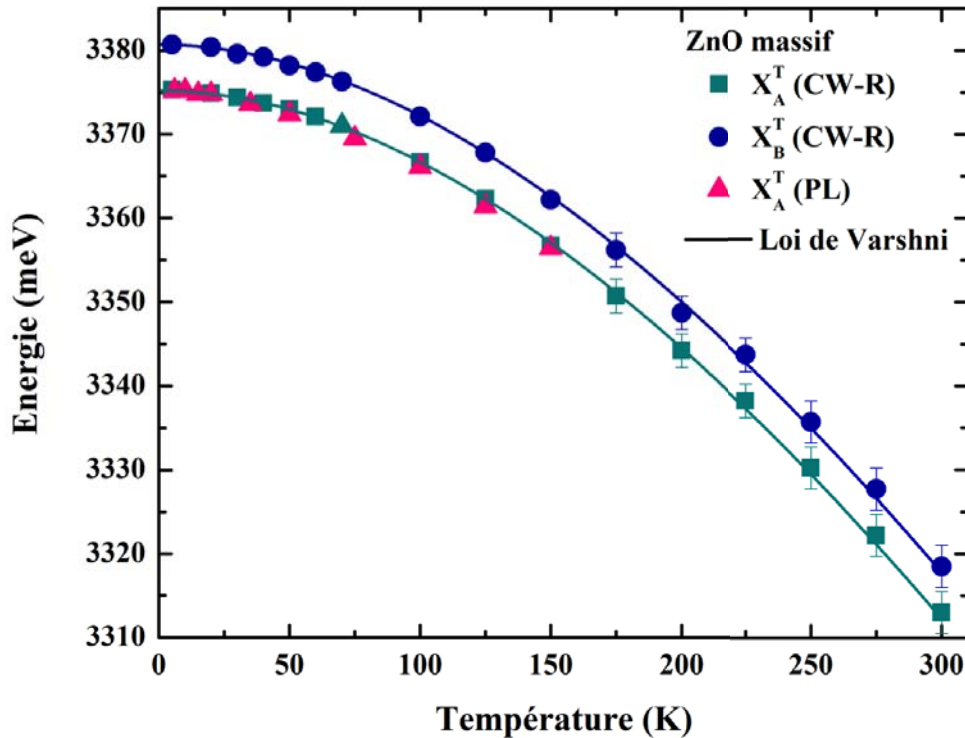


Figure 3.37 – Les carrés bleus et les points bleus représentent l'évolution de l'énergie des modes transverses polaritoniques A et B de ZnO avec la température. La position en énergie a été obtenue à partir de la modélisation des spectres de réflectivité. Les triangles roses correspondent à l'évolution de la position du polariton A avec la température obtenue à partir des spectres de photoluminescence. Les courbes bleu clair et bleu foncé ont été obtenues à partir de la loi de Varshni.

A l'aide de l'hamiltonien décrivant le système, Biernacki *et al.*¹¹⁷ ont mis en équation ces deux mécanismes. Ils ont ainsi montré que l'influence de l'expansion thermique du réseau est faible comparée à celle qu'ont les interactions électron-phonon.

Afin de modéliser la réduction de l'énergie des transitions polaritoniques, différents modèles ont été mis au point^{118;119}. Cependant, afin de pouvoir comparer le cas de ZnO avec celui de GaN, nous modéliserons l'évolution de l'énergie des polaritons avec la température avec le modèle le plus répandu : la loi de Varshni.

Il s'agit d'un modèle purement phénoménologique et a été proposé par Varshni en 1967¹²⁰. L'évolution de l'énergie du gap E_g avec la température est décrite par la relation 3.6 qui porte son nom.

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (3.6)$$

où E_0 est l'énergie de bande interdite à 0 K et T désigne la température en Kelvin. α et β sont deux paramètres ajustables caractéristiques du matériau. Dans ZnO, les paramètres caractéristiques de l'évolution du polariton A et de celle de B sont très proches et sont reportés dans le tableau 3.6. Ces valeurs sont comparées à celles de la littérature ainsi qu'à celles obtenues pour GaN. On peut remarquer que le terme β peut varier significativement d'une étude à l'autre, cette variation pouvant être attribuée à la technique utilisée pour déterminer l'énergie des polaritons à haute température (réflectivité, photoluminescence).

On constate que le terme β de ZnO est plus faible que celui de GaN ce résultat est en accord avec la plus faible énergie des phonons de ZnO (*cf.* tableau 1.4).

Tableau 3.6 – Valeurs des paramètres d'ajustement décrivant l'évolution des énergies polaritoniques en fonction de la température par la loi de Varshni.

		α (meV/K)	β (K)
ZnO	Ce travail	$0,79 \pm 0,03$	830 ± 30
	Tröger <i>et al.</i> ¹²¹	–	≥ 800
	Wang <i>et al.</i> ¹²²	$0,82 \pm 0,03$	700 ± 30
GaN	Aoudé ⁹³ ($X_A^{n=1}$)	1,15	1230
	Li <i>et al.</i> ¹²³ ($X_A^{n=1}$)	1,28	1190

3.5.2 Etude des interactions avec les phonons

L'évolution du gap avec la température est donc un effet imputable aux interactions électron-phonon. Une autre conséquence de l'augmentation de la densité de phonons avec la température est l'élargissement des transitions polaritoniques.

Nous avons quantifié ces effets entre 5 K et 300 K : les élargissements polaritoniques ont été déduits de la modélisation des spectres de réflectivité obtenus dans cette gamme de température (figure 3.35). Ces mesures ont également été combinées à des mesures de mélange à quatre ondes intégré en temps. Ces dernières, reportées dans la figure 3.38, n'ont été effectuées que jusqu'à 100 K ; au delà le temps de déphasage devient plus court que la largeur temporelle du pulse (≈ 110 fs).

On peut remarquer l'absence de battements quantiques sur ces spectres de mélange à quatre ondes. Ce point s'explique par le fait que l'énergie du pulse est centrée légèrement en dessous de l'énergie de l'exciton A. L'excitation est alors plus importante sur l'exciton A que sur l'exciton B et les battements ne sont plus visibles. La largeur du pulse est telle que l'exciton B est également excité et le temps de déphasage, déduit du temps de décroissance du signal, est alors une moyenne du temps de déphasage T_2 de l'exciton A et de l'exciton B. Le temps de déphasage moyen a été obtenu à partir de la relation (2.22) valable dans le cas d'un système à deux niveaux. Les modélisations des spectres sont représentées en pointillés bleus sur la figure 3.38.

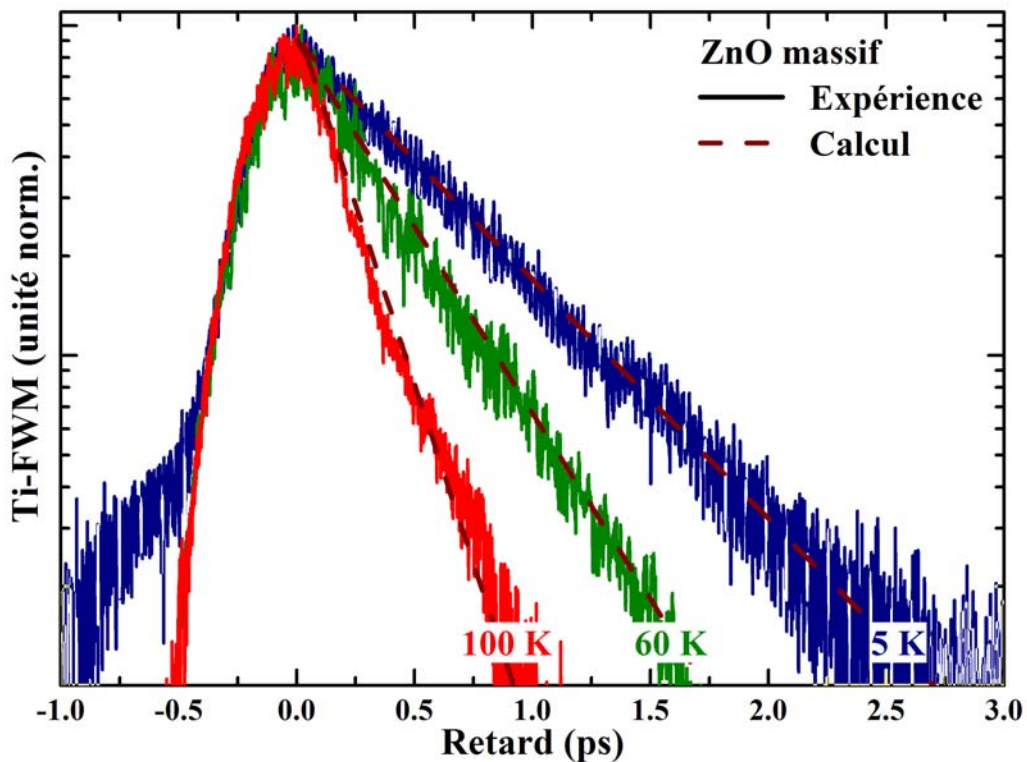


Figure 3.38 – Mélange à quatre ondes intégré en temps de ZnO massif pour différentes températures. Les résultats expérimentaux apparaissent en traits continus alors que les spectres modélisés apparaissent en pointillés bleus.

Les valeurs des élargissements homogènes obtenues entre 5 K et 300 K grâce à la spectroscopie de mélange à quatre ondes et celle de réflectivité continue sont reportées sur la figure 3.39.

La distinction entre le polariton A et B n'a été faite que jusqu'à 100 K ; au delà cette température il est très délicat de distinguer A et B en réflectivité et seul un élargissement moyen est obtenu. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes principalement intéressés à l'élargissement homogène moyen.

L'augmentation de l'élargissement avec la température est dû à l'augmentation de la densité de phonons. Les interactions exciton-phonon deviennent alors plus importantes et pour les quantifier, Rudin *et al.* ont proposé un modèle¹¹³ conduisant à la loi de Segall couramment utilisée pour décrire l'évolution de l'élargissement homogène en fonction de la température.

Ce modèle considère les trois interactions suivantes :

- L'interaction de Fröhlich, qui est due à l'interaction des électrons (et des trous) avec le champ électrique longitudinal produit par les phonons LO. Cette interaction n'existe que pour les matériaux polaires.
- L'interaction de type déformation de potentiel déjà évoquée précédemment. Le potentiel périodique vu par les électrons et les trous est modifié par les ondes sonores, c'est-à-dire les phonons, entraînant un déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre et donc une modification de la structure de bande. Les effets sont alors analogues à l'application d'une contrainte. Les phonons acoustiques sont majoritairement impliqués dans ce processus.
- L'interaction piezoélectrique due uniquement aux phonons acoustiques qui n'est observée que dans les matériaux non-centrosymétriques. Le champ de contrainte dû à la propagation des ondes acoustiques va entraîner, via l'effet piezoélectrique, un champ électrique. Ce champ va alors interagir avec les électrons et les trous.

En considérant ces trois types d'interactions Rudin *et al.*¹¹³ ont alors montré que l'évolution de l'élargissement avec la température suit la loi de Segall :

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_{ac}T + \frac{\Gamma_{op}}{\exp \frac{E_{LO}}{k_B T} - 1}. \quad (3.7)$$

où Γ_0 est l'élargissement à 0 K ; son origine a été largement discutée dans la partie précédente. Γ_{ac} et Γ_{op} sont les paramètres traduisant respectivement les interactions polariton-phonon acoustique et polariton-phonon optique. Il est possible, à partir de l'hamiltonien décrivant le système en interaction, d'exprimer ces coefficients en fonctions des paramètres caractéristiques du matériau tels la vitesse du son, la masse volumique, les potentiels des déformations, etc¹¹³. Les expressions ainsi obtenues démontrent que pour Γ_{ac} la contribution de l'effet piézoélectrique est négligeable par rapport à celle du potentiel de déformation.

A partir de la loi de Segall, il est alors possible d'ajuster l'évolution de l'élargissement homogène dans le cas de ZnO (figure 3.39). Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau 3.7 où ils sont comparés aux valeurs trouvées pour ZnO, GaN et GaAs, dans la littérature.

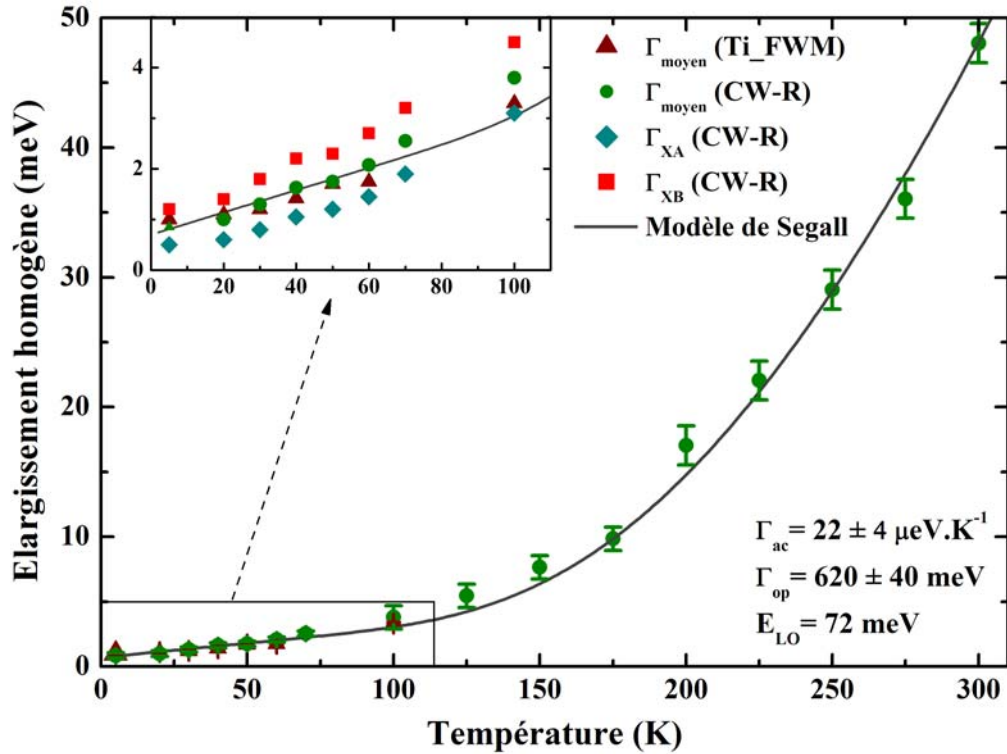


Figure 3.39 – Evolution des élargissements polaritoniques en fonction de la température pour l'échantillon de ZnO massif. Les points représentent l'élargissement moyen des polaritons A et B déduits des spectres de réflectivité. L'évolution est modélisée par la loi de Segall en trait continu. Pour les températures inférieures à 100 K, nous avons aussi reporté l'élargissement moyen déduits des expériences de mélange à quatre ondes (triangles) et séparément les élargissements des polaritons A et B déduits des expériences de réflectivité (carrés et losanges).

En accord avec la littérature²¹, l'énergie du phonon LO a été fixée à 72 meV. Les autres paramètres sont déduits de l'ajustement de la loi de Segall aux données expérimentales. Il apparaît ainsi que les interactions polariton-phonon optique sont caractérisées par un paramètre Γ_{op} plus fort que pour GaN. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'élargissement, à température ambiante, des polaritons de ZnO (≈ 45 meV) est plus important que celui associé aux excitons de GaN (≈ 20 meV), il s'explique par la grande polarité de ZnO. La faiblesse des interactions polariton-phonon acoustique est responsable du faible élargissement aux basses températures et la valeur du terme de couplage polariton-phonon acoustique est du même ordre de grandeur que dans GaN.

On peut noter qu'il est délicat de comparer les constantes d'interactions Γ_{ac} et Γ_{op} de ZnO avec celles issues de la littérature. Hauschild¹²⁴ et Hazu¹²⁵ ne considèrent pas l'énergie du phonon LO mais une énergie de phonon moyenne. De plus l'étude faite par Hazu *et al.* s'arrête à 70 K ; or le couplage des polaritons avec les phonons LO intervient aux températures plus élevées.

Seuls Makino *et al.*¹²⁶ ont fixé l'énergie des phonons LO à 72 meV. Excepté l'élargissement à 0 K, Γ_0 , les paramètres déduits par ces derniers sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans notre étude. La différence pour le terme Γ_0 peut s'expliquer par la différence de qualité entre les matériaux. De plus, ces derniers auteurs ont extrait les valeurs des élargissements des spectres d'absorption ce qui à basse température semble impossible¹²⁷ : la largeur des pics d'absorption est imposée par l'éclatement LT ($\hbar\omega_{LT}$), les auteurs ont alors mesuré la valeur de cet éclatement ($\hbar\omega_{LT} = 1,5$ meV pour l'exciton A et $\hbar\omega_{LT} \approx 8$ meV pour l'exciton B).

Dans le tableau 3.7, nous comparons également les paramètres de ZnO et GaN à ceux de GaAs. Il ressort que le terme d'interaction exciton-phonon acoustique Γ_{ac} est du même ordre de grandeur dans GaAs que dans GaN ou ZnO. Concernant le terme de couplage exciton-phonon optique celui-ci est nettement plus faible dans GaAs que dans les deux autres matériaux, ce qui s'explique par la faible polarité de GaAs.

Tableau 3.7 – Paramètres de la loi de Segall pour différents échantillons

		Γ_0 (meV)	Γ_{ac} ($\mu\text{eV}/\text{K}$)	Γ_{op} (meV)	E_{LO} (meV)
ZnO	Ce travail	0,8*	22 ± 4	620 ± 40	72
	Hauschild <i>et al.</i> ¹²⁴	0,6**	16**	47**	33
	Hazu <i>et al.</i> ¹²⁵	0,25	8,4	14	13
	Makino <i>et al.</i> ¹²⁶ (X_B)	≈ 8	26,5	783,3	72
GaN	Aoudé <i>et al.</i> ¹²⁸	0,1	10	420	91,8
	Korona <i>et al.</i> ¹²⁹	1,3	15,3	208	92,3
GaAs	Gopal <i>et al.</i> ⁴⁰	0,32	13	30,4	36

* Moyenne des élargissements des transitions A et B.

** Les auteurs ont reporté la demi-largeur à mi-hauteur.

Résumé

Tout au long de ce chapitre nous avons étudié les propriétés polaritoniques de l'oxyde de zinc et du nitrure de gallium massifs. Une méthodologie, combinant spectroscopie linéaire et non linéaire, a permis de déterminer avec une bonne précision les paramètres polaritoniques de ZnO et GaN à 5 K. Dans cette détermination, l'apport de la spectroscopie de mélange à quatre ondes est important : il permet une mesure directe du temps de déphasage T_2 et donc l'élargissement

homogène. Notons que cette méthode ne se limite pas à ces deux seuls semiconducteurs et pourrait être appliquée à d'autres matériaux.

La détermination des paramètres polaritoniques a mis en évidence des différences notables entre GaN et ZnO.

La première différence concerne la valeur des forces d'oscillateurs qui pour le polariton A est quatre fois plus élevée dans ZnO que pour GaN ; pour le polariton B cette différence est encore plus marquée (facteur six).

Une deuxième différence concerne la nature des élargissements à basse température. Dans GaN l'élargissement inhomogène plus important peut s'expliquer par la contrainte inhomogène présente dans GaN. Pour ZnO, la faible contrainte résiduelle induit un faible élargissement inhomogène. En ce qui concerne l'élargissement homogène, dans ZnO celui-ci est de manière générale élevé par rapport à l'élargissement inhomogène mais nous avons pu relever une dissymétrie entre l'élargissement du polariton A et du polariton B : pour B la valeur est plus élevée. Dans le cas de GaN, l'élargissement homogène de la transition B est également plus important que celui de la transition A mais cette dissymétrie est moins marquée que pour ZnO et de manière générale cet élargissement reste faible comparé à ZnO.

Nous avons ensuite pu attribuer l'origine de cet élargissement aux interactions polariton-impureté, les contributions des interactions polariton-polariton et polariton-phonon acoustique sont quant à elles faibles. Nous avons alors pu mettre en évidence que l'efficacité des interactions polariton-impureté est accrue lorsque la vitesse de groupe du polariton est élevée. La vitesse de groupe, $v_g = 1/\hbar(dE/dk)$, dépend de la pente de la courbe dispersion du mode polaritonique : lorsque la pente est importante la vitesse de groupe est élevée. Or la pente de la courbe de dispersion dépend principalement de la valeur des forces d'oscillateur. Ainsi dans le cas de ZnO où les forces d'oscillateur sont importantes les vitesses de groupe seront élevées, notamment pour le polariton B, et l'élargissement polaritonique sera important. Pour GaN les forces d'oscillateur sont plus faibles les élargissements homogènes seront alors moindres.

L'étude en température a révélé que les interactions polariton-phonon optique sont plus importantes pour ZnO et sont alors responsables d'un plus grand élargissement des transitions à température ambiante.

Dans le prochain chapitre nous allons étudier l'effet laser à polaritons dans les microcavités planaires à base de GaN ou de ZnO. Pour cette étude la connaissance des paramètres polaritoniques est importante que ce soit pour la conception de la cavité ou pour la compréhension des différents processus de relaxation conduisant à la formation du condensat de polaritons.

Effet laser à polaritons à 300 K dans des microcavités planaires à base de ZnO et GaN : similitudes et différences.

Sommaire

4.1 Le laser à polaritons dans les microcavités GaN et ZnO.	133
4.1.1 Les cavités GaN	133
4.1.2 Les cavités ZnO	135
4.1.3 Bilan et cavités mesas	138
4.2 Propriétés des cavités mesas	140
4.2.1 Propriétés photoniques des cavités mesas	140
4.2.2 Eclatement de Rabi et confinement du champ.	147
4.2.3 Etude de la couche active	151
4.3 Mise en évidence du couplage fort et de l'effet laser à polaritons à 300 K	152
4.3.1 Etude du couplage fort	152
4.3.2 Laser à polaritons dans les cavités mesas	155
4.4 Influence du désaccord et diagramme de phases	160
4.4.1 Diagramme de phases de GaN	160
4.4.2 Diagramme de phases de ZnO	169
4.4.3 Comparaison des diagrammes de phases des cavités ZnO et GaN.	174

L'intérêt des microcavités en polaritonique a réellement débuté au début des années 1990 avec les premières observations du couplage fort à basse température dans des cavités à base de GaAs^{56;130}. Très vite, la possibilité de réaliser une condensation de polaritons et donc un émetteur de lumière cohérente a été émise par Imamoglu⁷. La condensation de Bose-Einstein a été démontrée expérimentalement à basse température dans une cavité à base de CdTe^{63;64}. Cependant les microcavités à base de semiconducteurs à petit gap (CdTe, GaAs) ne permettent pas d'obtenir un laser à polaritons fonctionnant à température ambiante car les excitons ne sont pas assez robustes⁷⁸. C'est la raison pour laquelle l'équipe de G. Malpuech a proposé, en 2002, de réaliser des microcavités à base de ZnO⁹ et de GaN⁸. Effectivement la robustesse de leurs excitons et le fort couplage lumière-matière contribuent à considérer ces deux matériaux comme des candidats idéaux pour obtenir un laser à polaritons fonctionnant à température ambiante.

Au cours de la dernière décennie, l'effet laser à polaritons a donc été étudié indépendamment dans des cavités GaN ou ZnO. Ces études ont notamment permis de mieux comprendre les processus conduisant à la relaxation des polaritons jusque dans l'état fondamental. Elles ont également confirmé le potentiel de ces deux semiconducteurs pour réaliser à terme un dispositif. Dans la continuité de ces études, nous proposons dans ce chapitre une comparaison de l'effet laser à polaritons dans ces deux matériaux. Pour ce faire, deux microcavités planaires élaborées sur substrat "patterné", aux propriétés photoniques comparables (facteur de qualité, désordre photonique), sont étudiées. La comparaison des diagrammes de phases obtenus avec chacune des cavités nous conduit logiquement à l'analyse des processus physiques conduisant à la condensation ainsi que les différences entre ces deux matériaux.

Dans une première partie, afin de mieux situer notre étude dans le contexte, nous rappellerons les principaux résultats obtenus dans les microcavités à base de GaN et ZnO. Nous décrirons ensuite la structure des cavités sur mesas étudiées au cours de cette thèse.

Dans une seconde partie nous nous intéresserons à l'étude des propriétés photoniques et excitoniques de ces cavités.

La troisième partie sera consacrée à l'étude de l'effet laser à polaritons dans ces cavités. Nous commencerons par la démonstration du régime de couplage fort à 300 K ainsi que de l'effet laser à polaritons à température ambiante. Ensuite l'étude et la comparaison des diagrammes de phases de ces deux structures nous renseignera sur l'importance des interactions polariton-polariton ou des interactions polariton-phonon lors de la relaxation des polaritons vers l'état de plus basse énergie.

4.1 Le laser à polaritons dans les microcavités GaN et ZnO.

4.1.1 Les cavités GaN

- Cavité massive de GaN.

Historiquement, c'est avec ce matériau que le premier laser à polaritons à température ambiante a été obtenu en 2007 par une équipe de l'EPFL dirigée par N. Grandjean⁶⁸. La cavité étudiée (figure 4.1) est composée d'une couche massive de GaN de $3\lambda/2$ d'épaisseur. Le DBR supérieur est constitué de 10 paires $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ alors que le DBR inférieur compte 35 paires de $\text{Al}_{0,85}\text{In}_{0,15}\text{N}/\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$. Le substrat utilisé pour cette cavité est un substrat de saphir et la valeur de l'éclatement de Rabi est d'environ 50 meV.

Une étude de la cavité vide avait également permis d'estimer le désordre photonique ; sur des zones de 50 μm , l'énergie du mode de cavité non couplé pouvait alors varier au maximum de 20 meV¹³¹.

Le principal atout de cette cavité réside dans l'utilisation de miroirs inférieurs $\text{AlInN}/\text{AlGaInN}$ épitaxiés. Effectivement le faible désaccord de maille avec la couche active permet d'éviter qu'une énergie de déformation soit accumulée pendant la croissance. La formation de fissures est alors limitée et le facteur de qualité de cette cavité peut atteindre localement 2800, mais en moyenne il est de l'ordre de 1000.

La contrepartie à l'utilisation de ces miroirs est le faible contraste d'indice entre les deux matériaux constituant le DBR ($\Delta n/n = 10\%$ à 340 nm¹³²). Afin d'atteindre un coefficient de réflectivité élevé, le DBR est donc constitué d'un nombre important de couches. La largeur de la bande d'arrêt sera réduite conduisant à des pertes dans les modes de Bragg.

- Cavité GaN à puits quantiques

En 2008, la même équipe a observé l'effet laser à polaritons dans une cavité à puits quantiques⁶⁹. Le substrat et les DBRs sont identiques à ceux de la cavité massive (excepté le nombre de paires pour le miroir supérieur). La couche active, est quant à elle, constituée d'un empilement de 67 puits quantiques $\text{GaN}(1,2 \text{ nm})/\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}(3,6 \text{ nm})$, soit une épaisseur totale de 3λ conduisant à un éclatement de Rabi de 56 meV. Le coefficient de qualité de la structure est légèrement



Figure 4.1 – Structure de la cavité GaN étudié par Christopoulos *et al.*⁶⁸.

supérieur à 1000.

L'avantage de cette microcavité à puits quantiques¹³³ où les excitons sont confinés, est l'augmentation de la force d'oscillateur des excitons et par conséquent l'augmentation de leur énergie de liaison (de 26 meV à 50 meV). Le couplage lumière-matière plus important et des excitons plus robustes rendent favorable l'obtention d'un laser à polaritons stable à température ambiante⁸. Cependant la réalisation d'une telle cavité est techniquement très délicate : dans une structure à puits quantiques on doit limiter l'élargissement inhomogène ainsi que l'effet Stark confiné quantiquement afin de rester en régime de couplage fort. Afin de limiter l'effet Stark, dû au champ électrique interne (polarisations spontanée et piézoélectrique) présent dans l'hétérostructure, l'épaisseur des puits doit être restreinte. Il faut alors utiliser un nombre de puits élevé et la réalisation de la cavité devient encore plus délicate.

De nombreux résultats ont été obtenus à partir de cet échantillon. Parmi les plus marquants nous pouvons citer l'établissement d'un diagramme de phases entre 5 et 320 K pour des désaccords compris entre 0 et -160 meV⁶¹. Il a ainsi été montré qu'en plus des relaxations induites par les diffusions polariton-polariton, polariton-phonon (comme cela avait déjà été observé dans CdTe¹³⁴), des processus faisant intervenir les biexcitons¹³⁵ peuvent dans certains cas faciliter la relaxation des polaritons.

Le diagramme de phases a également mis en évidence une fuite des polaritons du bas de la branche basse vers le réservoir excitonique lorsque l'énergie d'agitation thermique devient du même ordre de grandeur ou supérieur à la profondeur du piège polaritonique (piège formé par la branche basse polaritonique). Le désaccord optimal sera alors décalé vers les désaccords négatifs afin d'augmenter la profondeur du piège et ainsi éviter ces phénomènes d'échappement thermique.

L'émission laser de la cavité massive était multimodes, au contraire dans la cavité à puits quantiques, l'observation d'un laser monomode est caractéristique d'une bonne homogénéité de l'échantillon.

- Conclusions

Bien que le couplage fort ait été observé dans d'autres cavités à base de GaN⁵⁷, l'effet laser à polaritons dans des microcavité GaN a été observé uniquement par l'équipe suisse.

En 2013, Daskalakis *et al.* ont publié¹³⁶ une étude sur le couplage fort dans une cavité "tout diélectrique" sur substrat saphir. Ils ont également démontré un effet laser mais la proximité entre le mode laser et le mode de cavité non couplée ne leur permet pas d'affirmer qu'il s'agisse d'un laser à polaritons.

Parmi les trois cavités GaN évoquées ici, la cavité à puits quantiques semble être à l'origine des meilleurs résultats. Cependant, la croissance des 67 puits quantiques est une phase très délicate et difficilement reproductible. De plus, en vue de la production d'un dispositif commercial injecté électriquement, le nombre élevé de puits est problématique et il n'est possible d'injecter 4 ou 5 puits seulement ; au delà la qualité de l'échantillon est fortement dégradée¹³⁷. La nature du substrat (saphir) semble également être un inconvénient : dans un circuit tout polaritonique un substrat silicium serait mieux adapté.

Un autre inconvénient des puits quantiques est l'épaisseur réduite des puits imposée par la nécessité de réduire le champ piézoélectrique interne qui conduit à une augmentation de l'élargissement inhomogène.

4.1.2 Les cavités ZnO

Concernant les cavités d'oxyde de zinc, de nombreuses équipes ont observé l'effet laser à polaritons. Les microcavités dans lesquelles cet effet a été obtenu peuvent être classées en deux catégories :

- Les cavités semi-hybrides constituées d'un DBR diélectrique (généralement le miroir supérieur) et d'un DBR à base de semiconducteur. L'un des avantages de ces cavités est la possibilité de faire croître une couche active de bonne qualité directement après la croissance du miroir inférieur (cavité monolithique). Le principal inconvénient est le faible contraste d'indice entre les deux matériaux du DBR inférieur : pour atteindre un bon coefficient de qualité, le miroir doit compter un nombre important de paires qui entraîne la formation de nombreuses dislocations et fissures.
 - Les cavités "tout diélectrique". Elles sont composées de deux miroirs diélectriques présentant un fort contraste d'indice et donc une large bande d'arrêt, une faible longueur de pénétration ainsi qu'une bonne réflectivité pour un faible nombre de paires. Le principal inconvénient est le nombre d'étapes technologiques mis en jeu pour réaliser de telles structures.
- Les cavités semi-hybrides

La première publication traitant de l'effet laser à polaritons dans ZnO a été publiée en 2011, elle concerne l'étude d'une cavité massive semi-hybride⁷⁰. L'épaisseur de la couche active est de $5\lambda/4$, le miroir supérieur est composé de 10 paires de $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ et le miroir inférieur de 13 paires de AlN/AlGaIn reposant sur un substrat silicium. L'éclatement de Rabi d'une telle structure est de 120 meV et le coefficient de qualité peut atteindre localement 650. La conception et l'étude de cette cavité ont été réalisées par un consortium de laboratoires français : le CHREA

à Valbonne, le LPN à Marcousis, le L2C à Montpellier et notre laboratoire (Institut Pascal). L'effet laser observé jusqu'à 120 K a permis de mettre en évidence le rôle des phonons LO dans les processus de relaxation : lorsque l'écart d'énergie entre le bas de la branche basse et le réservoir excitonique est résonant avec l'énergie du phonon LO le seuil est abaissé¹³⁸. Les points faibles de cette cavité proviennent du miroir AlN/AlGaN. En effet, pour limiter la formation de fissures ou de dislocations, le DBR inférieur est composé uniquement de 13 paires d'AlN/AlGaN. De plus, le faible contraste d'indice entre les deux matériaux ($\Delta n/n = 13\%$) limite la largeur de la bande d'arrêt ; l'énergie des modes de Bragg étant proche de celle du mode polaritonique, des fuites de polaritons dans le mode de Bragg ont été observées.

Avec ce type de cavité, un groupe américano-taïwanais a publié, en 2012, une étude où l'effet laser à polaritons a été observé jusqu'à température ambiante¹³⁹. Il s'agit alors de la première publication traitant de cet effet à 300 K, mais ces résultats sont controversés. L'épaisseur de la couche active est de $3\lambda/2$, le dédoublement de Rabi proche de 100 meV et le coefficient de qualité d'environ 220. Le faible coefficient de qualité, mesuré dans des conditions similaires à la cavité ZnO décrite ci-dessus (taille du spot proche de $2\ \mu\text{m}$), peut s'expliquer par l'empilement de 30 paires d'AlN/AlGaN. L'échantillon présente alors de nombreuses dislocations et fissures observables sur les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 4.2), malgré l'incorporation de couches GaN/AlN toutes les six couches d'AlN/AlGaN afin de diminuer l'énergie élastique¹⁴⁰.

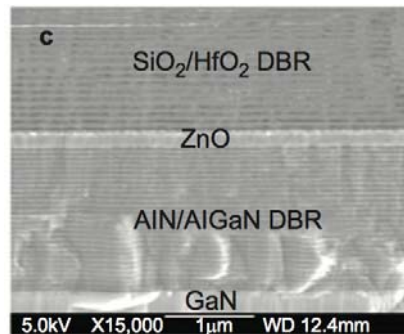


Figure 4.2 – Image MEB de la cavité étudiée par Lu *et al.*^{139;140}. On peut observer de nombreuses fissures sur le miroir inférieur, celles-ci sont dues au nombre élevé de paires AlN/AlGaN et ont pour conséquence un faible facteur de qualité (≈ 220).

Ce faible facteur de qualité soulève des interrogations quant à l'observation de l'effet laser à polaritons. De plus, le fait que l'énergie à laquelle est observée l'émission laser soit très proche de celle du mode de cavité pourrait plutôt être la signature d'un effet laser à photons classique.

- Les cavités "tout diélectrique"

Un groupe allemand a obtenu, en 2012¹⁴¹, un laser à polaritons dans une cavité ZnO ($\lambda/2$) jusqu'à 250 K. Les DBRs diélectriques sont composés de 10,5 paires de YSZ (zirconne stabilisé à l'oxyde d'yttrium). La valeur de l'éclatement de Rabi est d'environ 80 meV et le facteur de qualité moyen de 1000.

Malgré la bonne qualité optique des miroirs, l'effet laser n'a été reporté que jusqu'à 250 K, au delà les désaccords accessibles avec cette cavité n'étaient pas favorables à la condensation des polaritons. De plus la qualité cristalline de la couche active est insuffisante de part la méthode de fabrication de la cavité.

Le point faible de cette cavité est donc la gamme de désaccords accessibles et la qualité médiocre de la couche active.

Ces problèmes ont été surmontés par Feng Li *et al.*¹⁴² avec la réalisation d'une cavité épaisse de grande qualité qui présente un fort gradient d'épaisseur et donc une large gamme de désaccords.

Dans la suite, nous nommerons cette cavité ZFeng.

Cette cavité présente de nombreux avantages :

- La couche active a été obtenue par amincissement (mécanique et chimique) d'un substrat de ZnO massif, la qualité cristalline de cette couche est donc excellente.
- L'amincissement ayant été fait de façon mécanique et chimique, la cavité présente un très fort gradient d'épaisseur (100 nm jusqu'à 800 nm).
- les miroirs diélectriques à fort contraste d'indice ($\Delta n/n \approx 37\%$) permettent d'obtenir un assez bon facteur de qualité ($Q > 1000$) et une bande d'arrêt large ($\Delta E \approx 500$ meV).

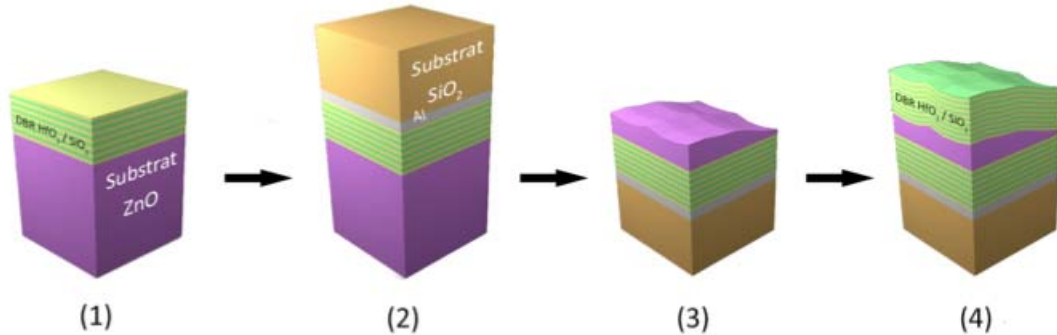


Figure 4.3 – Différentes étapes de la réalisation de la cavité ZFeng (1) croissance du DBR inférieur, (2) dépôt d'une couche d'aluminium et du substrat SiO₂, (3) retournement de la structure et amincissement de la couche de ZnO, (4) dépôt du DBR supérieur. Au final l'épaisseur de la couche active varie entre 100 nm et 800 nm, son coefficient de qualité est supérieure à 1000, le Rabi est compris entre 180 meV et 260 meV.

La détermination du diagramme de phases correspondant à cet échantillon a alors permis d'étudier la compétition entre les régimes cinétique et thermodynamique¹⁴³. Ce diagramme présente un minimum secondaire qui est dû à l'abaissement du seuil lorsque l'énergie de la

branche basse est résonnante avec la réplique phonon LO.

L'étude de cette cavité a également conforté les calculs effectués par l'équipe de G. Malpuech montrant que le seuil laser est abaissé lorsque le Rabi est élevé. Les résultats de ces calculs¹⁴⁴ sont reportés sur la figure 4.4. On constate la diminution de la densité critique lorsque le dédoublement de Rabi augmente. L'effet du coefficient de qualité est également reporté mais celui-ci semble avoir moins d'influence sur le seuil que le dédoublement de Rabi.

L'intérêt de réaliser des cavités épaisses avec un dédoublement de Rabi élevé a ainsi clairement été mis en évidence.

Cette cavité "tout diélectrique" semble être la structure conduisant aux coefficients de qualité les plus élevés et aux résultats les plus intéressants. Cependant le procédé utilisé pour amincir la couche active est très long et difficilement reproductible et a conduit, de plus, à une couche active présentant un très fort gradient d'épaisseur ainsi que de fortes inhomogénéités.

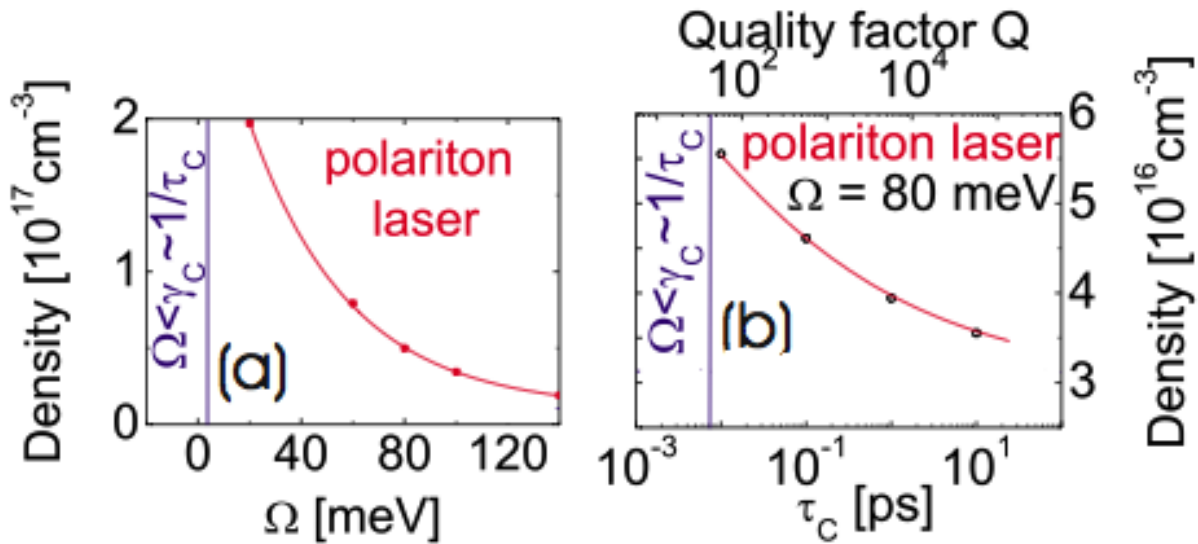


Figure 4.4 – Influence du dédoublement de Rabi et du facteur de qualité sur le seuil laser à polaritons¹⁴⁴. La figure montre l'intérêt de réaliser des cavités épaisses avec un bon facteur de qualité. τ_C est le temps de vie du photon dans la cavité qui est relié au facteur de qualité ($Q = \omega_0 \tau_C$)

4.1.3 Bilan et cavités mesas

L'effet laser à polaritons a donc été observé à température ambiante dans quatre ou cinq cavités seulement. A terme, la consécration de ces recherches serait la réalisation d'un dispositif injecté électriquement intégrable à un circuit tout polaritonique dont la production peut se faire de manière industrielle.

Pour la réalisation d'un tel dispositif trois points semblent importants :

- Une cavité monolithique facilite la réalisation du dispositif. Une telle croissance est possible avec un DBR inférieur à semiconducteurs épitaxié directement sur silicium.
- Un substrat silicium, comparé à un substrat saphir, est plus facile à graver, abaisse les coûts, possède une meilleure conductivité thermique et facilite l'intégration du dispositif à la filière silicium.
- Une couche active épaisse permet d'abaisser le seuil car le dédoublement de Rabi est important.

Au cours de ma thèse j'ai pu étudier une structure répondant à ces trois critères. Cette cavité est composée d'un DBR $\text{AlN}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ épitaxié sur un substrat silicium "patterné", d'une couche active de GaN ou de ZnO et d'un DBR supérieur $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ limitant la longueur de pénétration et donc augmentant le dédoublement de Rabi Ω ($\Omega = 2(fL_c/(4\epsilon_b L_{\text{eff}}))^{1/2}$).

La particularité de cette cavité est le nombre important de couches $\text{AlN}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ composant le DBR inférieur. Cette prouesse a été rendue possible grâce à un nouveau procédé de croissance des DBR. En effet ces derniers ont été épitaxiés sur un substrat "patterné" ; le silicium forme des mesas sur lesquelles le DBR inférieur est élaboré. L'échantillon est alors composé de petites cavités. La relaxation de la contrainte peut alors se faire par les faces latérales des mesas. Grâce à cette relaxation, seul un nombre très restreint de fissures se forme ; ce nombre est bien inférieur à ce qui est communément observé dans des cavités épitaxiées sur substrat silicium ou saphir non "patterné". Ce procédé a été proposé par l'équipe du CRHEA avec laquelle nous collaborons¹⁴⁵.

Dans la suite de ce chapitre nous proposons d'étudier les caractéristiques d'une cavité GaN et d'une cavité ZnO composées d'un substrat silicium "patterné", d'un DBR inférieur de 30,5 paires d' $\text{AlN}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ (30 paires pour ZnO), d'une couche active d'épaisseur 3λ ($7\lambda/4$ pour ZnO) épitaxiée par MBE et d'un miroir supérieur composé de 11 paires d' $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$. Lors de la croissance de la couche active le substrat n'a pas été mis en rotation afin d'induire un léger gradient d'épaisseur.

Dans un premier temps, nous étudierons les propriétés photoniques et excitoniques de la cavité. Dans une seconde partie nous démontrerons le couplage fort à température ambiante dans les deux cavités ainsi que l'effet laser à polaritons. Enfin, dans une dernière partie nous nous intéresserons à l'influence du désaccord et de la température sur l'effet laser à polaritons afin de déterminer les diagrammes de phases respectifs de ces deux cavités.

4.2 Propriétés des cavités mesas

4.2.1 Propriétés photoniques des cavités mesas

- *Présentation de la cavité*

La réalisation des cavités sur mesas est effectuée en trois étapes :

- La gravure du substrat silicium (Si(110)) est réalisée de manière chimique par voie humide avec de la potasse caustique (KOH) et par gravure par voie sèche avec de l'hexafluorure de soufre (SF_6). Cette étape détermine les formes (hexagone, losange carré, etc) et les tailles (de 50×50 à $500 \times 500 \mu\text{m}^2$) des mesas.
- La croissance par MBE du DBR inférieur, composé de 30,5 paires d' $\text{AlN}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ (30 pour ZnO), et de la couche active épaisse de 3λ pour GaN (414 nm) et de $7\lambda/4$ pour ZnO (280 nm) est ensuite effectuée. L'épaisseur des miroirs n'est pas constante, un léger gradient d'épaisseur permet de faire varier l'énergie à laquelle est centrée la bande d'arrêt. De même, un léger gradient a été introduit intentionnellement lors de la croissance de la couche active afin de pouvoir avoir accès à une grande plage de désaccords. Cette couche également réalisée par MBE est alors de bonne qualité cristalline.
- Le DBR supérieur composé de 11 paires d' $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ est ensuite déposé par évaporation.

La photo de la cavité de ZnO étudiée dans la suite est reportée sur la figure 4.5. On peut observer des mesas de tailles et de forme différentes. La partie étudiée au cours de ma thèse et la partie notée b sur l'échantillon. Elle correspond à la zone dans laquelle la bande d'arrêt du miroir est centrée au mieux par rapport à l'énergie de résonance excitonique.

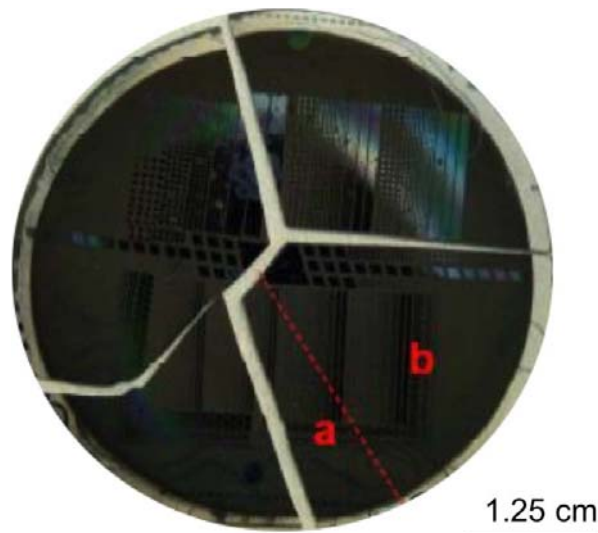


Figure 4.5 – Photo de la cavité à mesas de ZnO.

Sur la figure 4.6, sont reportées les images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure (a) correspond à une vue de dessus d'une mesa. On peut vérifier que grâce au substrat silicium "patterné" aucune fissure n'est présente en surface. La figure (b), correspond à une coupe transverse de la cavité ZnO. On observe alors peu de fissures comparé à la figure 4.2 où le DBR inférieur de 30 paires a été épitaxié sur substrat non "patterné".

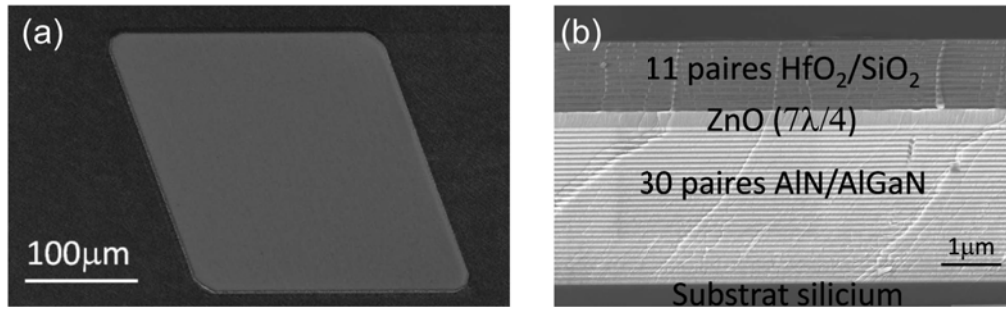


Figure 4.6 – La figure (a) correspond à l'image de la surface de la cavité ZnO. La figure (b) présente une coupe transverse de l'échantillon. On remarque que très peu de fissures sont observées comparé à la figure 4.2.

L'image de la coupe transversale de la cavité GaN (figure 4.7) réalisée par microscopie électronique en transmission (TEM) montre également une très bonne qualité cristalline de l'échantillon.

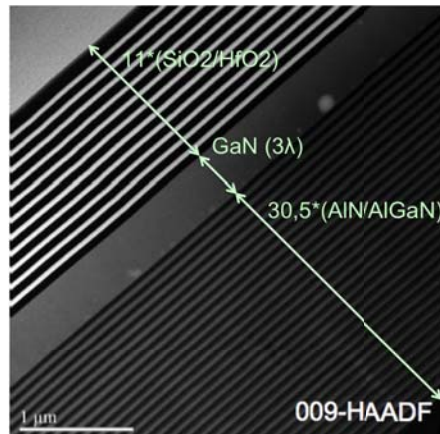


Figure 4.7 – Image réalisée par microscopie électronique en transmission de la cavité GaN.

Les images réalisées en microscopie attestent de la très bonne qualité structurale de la structure. Nous allons maintenant étudier la qualité optique et estimer le désordre photonique de la structure grâce à une caractérisation optique réalisée par micro-photoluminescence.

- *Etude de la qualité optique*

Nous pouvons déjà noter que le procédé de croissance commun aux deux cavités conduit à des propriétés photoniques similaires. Dans la suite nous reporterons uniquement les résultats obtenus avec la cavité GaN.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la mesure du coefficient de qualité Q de la cavité. En moyenne le coefficient de qualité est de 1000 mais localement cette valeur peut dépasser 2500. Sur la figure 4.8 sont reportés les spectres de micro-photoluminescence de deux zones où le coefficient de qualité est élevé (respectivement 2500 pour la figure de gauche et 3550 pour celle de droite). Le coefficient de qualité reporté sur cette figure est un coefficient effectif : le coefficient de qualité est défini par rapport à la largeur du mode photonique, or ici nous mesurons la largeur du mode polaritonique. Cependant, les mesures ont été réalisées à des désaccords très négatifs ; la fraction photonique P est donc très grande (ici $P = 93%$) ; de plus les mesures ont été réalisées à 70 K, l'élargissement excitonique à ces températures est faible (≈ 4 meV), le coefficient de qualité effectif est alors proche du coefficient de qualité de la cavité.

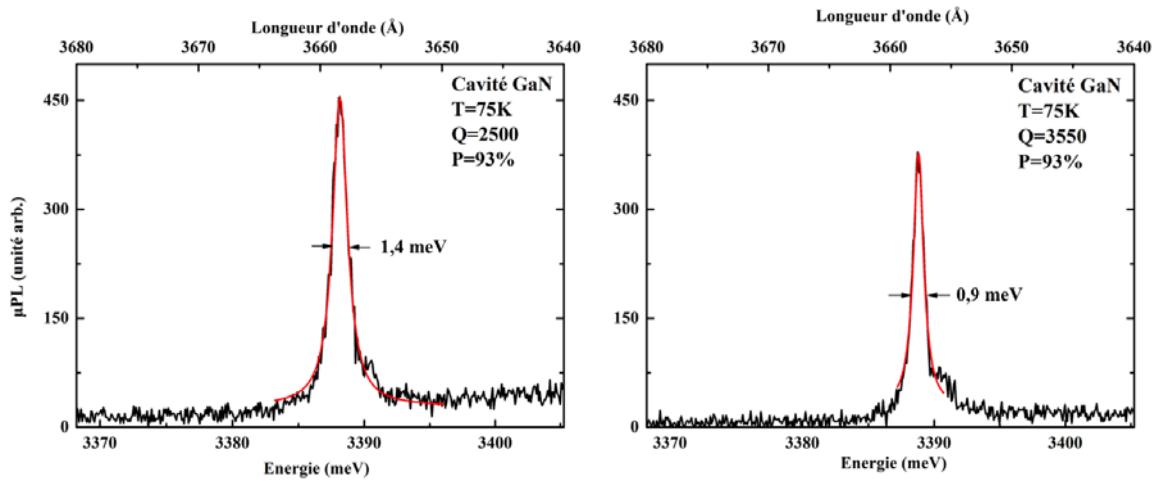


Figure 4.8 – Détermination du coefficient de qualité de la cavité GaN à partir des spectres de micro-photoluminescence. A gauche le coefficient de qualité effectif est de 2500 à droite de 3550. Ces valeurs sont nettement supérieures au coefficient de qualité moyen de la cavité ($Q_{\text{moy}} \approx 1000$). La résolution expérimentale est de 0,3 meV.

Comparée à la cavité semi-hybride réalisée en 2011 par notre consortium⁷⁰, pour laquelle le meilleur facteur de qualité était d'environ 650, le facteur de qualité de cette cavité mesa est alors nettement supérieur. Notons qu'il semble encore possible d'améliorer ce dernier en augmentant le nombre de paires AlN/ AlGaN : effectivement les images MEB ont révélé que les 15 premières couches AlN/AlGaN (couches en contact avec le substrat) sont de moins bonne qualité : quatre

couches de compositions différentes sont observées (figure 4.9).

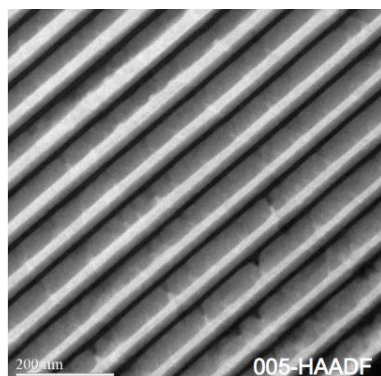


Figure 4.9 – Image TEM des miroirs DBR inférieurs.

La figure 4.10 représente l'évolution du coefficient de qualité effectif de la cavité le long d'une mesa (en rouge) et sur une zone non "patternée" (en noir). Sur la zone "patternée", le coefficient de qualité effectif varie entre 500 et 1500, mais est en moyenne égale à 900. Dans certaines régions le coefficient de qualité ne varie que très peu.

Sur la zone non "patternée", le coefficient de qualité effectif moyen est alors nettement inférieur (≈ 700).

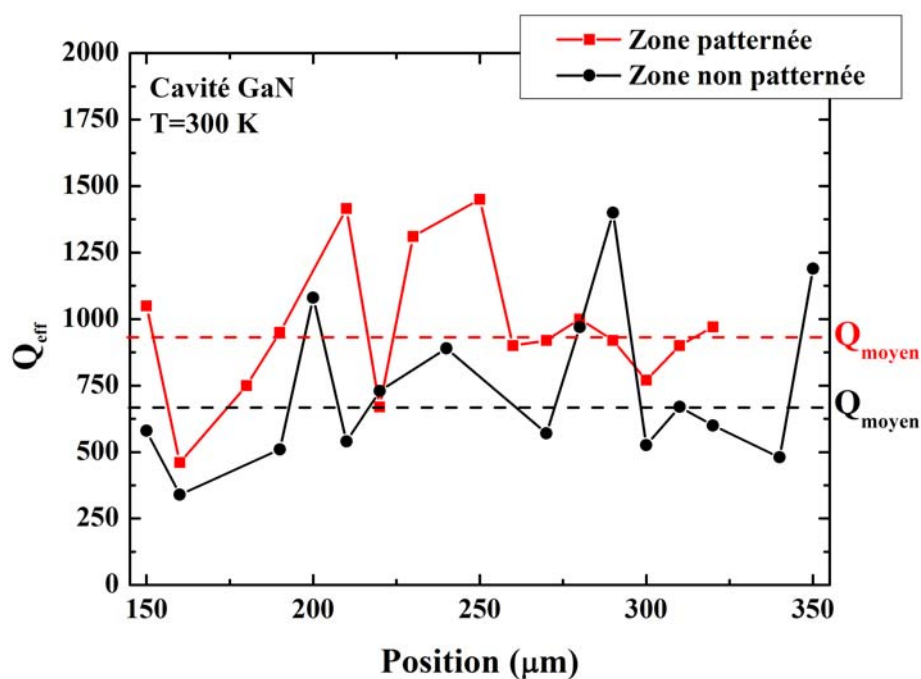


Figure 4.10 – Evolution du coefficient de qualité effectif le long d'une mesa (en rouge) et sur une zone non "patternée" (en noir).

Afin d'estimer le désordre photonique de la cavité nous avons mesuré l'énergie de la branche basse en différents points d'une mesa. Notons que nous avons choisi pour cela une zone pour laquelle la fraction photonique P est très importante. Les résultats obtenus sont reportés en rouge sur la figure 4.11. L'énergie du mode polaritonique varie au maximum de 6 meV et sur des zones de $50 \mu\text{m}$ la variation peut être inférieure au meV (*cf.* zone entourée en rouge sur la figure). Cette variation est alors caractéristique d'un désordre photonique peu important, donc d'une très grande qualité des miroirs et d'une grande homogénéité de la couche active. Comparé aux autres cavités GaN et ZnO existantes, le faible désordre photonique correspond à l'état de l'art sur les cavités à base de GaN et de ZnO.

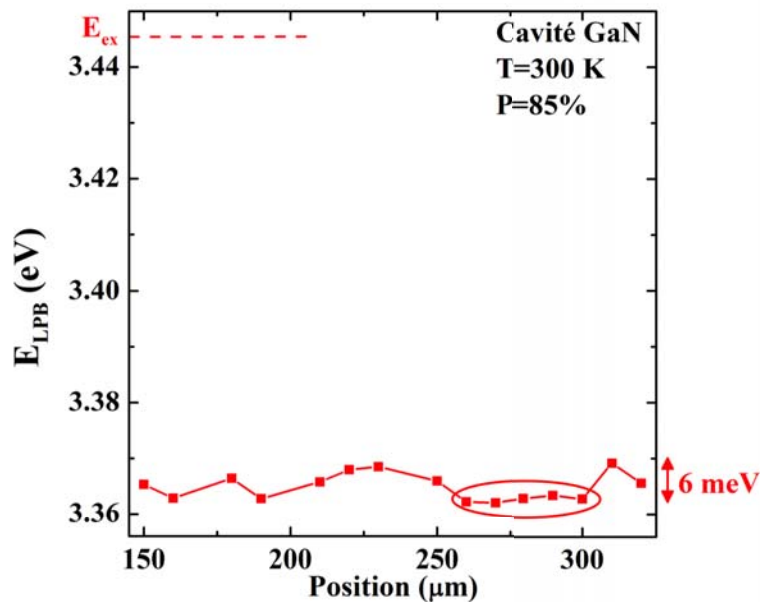


Figure 4.11 – Evolution de l'énergie du mode polaritonique le long d'une mesa (en rouge) dans une région où la fraction photonique P est importante.

Le faible désordre photonique s'explique par l'homogénéité de la cavité mais aussi par sa faible rugosité de surface. Celle-ci a alors été mesurée par microscopie à force atomique (AFM). La figure 4.12 représente deux images de la surface de la cavité ZnO réalisées par AFM : une sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (à gauche), l'autre sur une surface plus faible de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (à droite). A partir de ces images la rugosité moyenne a pu être déterminée : elle est d'environ 2,6 nm. Cette valeur atteste des bonnes propriétés morphologiques de la structure.

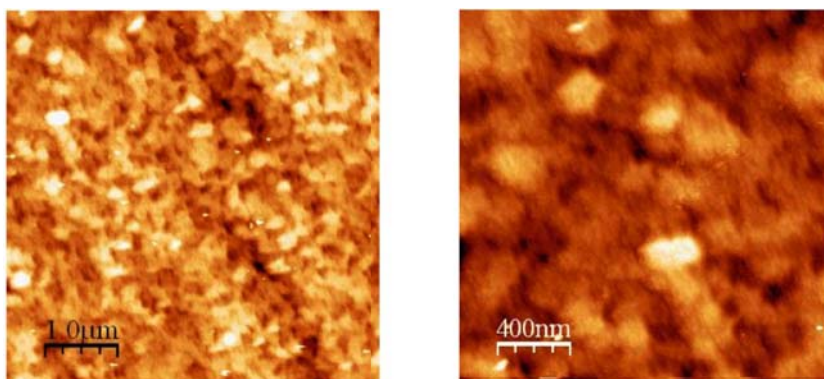


Figure 4.12 – Image de la surface de la cavité ZnO réalisée par microscopie à force atomique. A gauche la surface de la zone imagée est de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, à droite elle est de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. A partir de ces images il est alors possible de déterminer la rugosité moyenne. Ici elle est d'environ 2,6 nm.

- *Caractéristiques des miroirs*

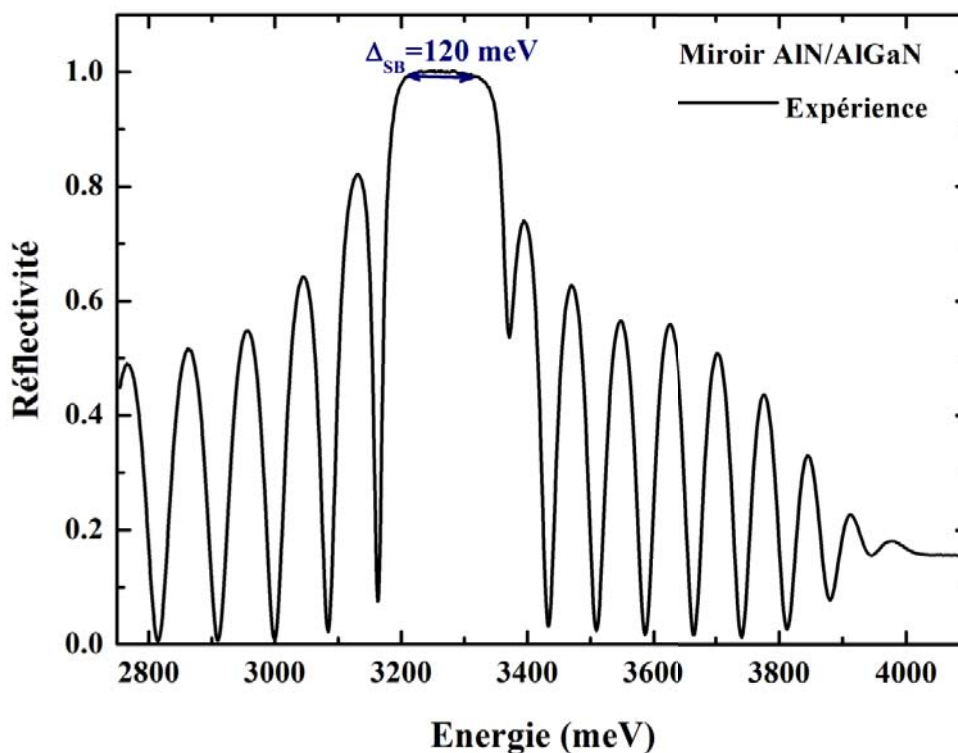


Figure 4.13 – Réflectivité du DBR inférieur AlN/AlGaN

L'une des caractéristiques propres d'un miroir de Bragg est la bande d'arrêt. Nous allons nous intéresser tout d'abord à l'étude du DBR semiconducteur inférieur $\text{AlN}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ de plus faible largeur de bande d'arrêt. Afin de déterminer cette largeur expérimentalement nous avons réalisé une expérience de réflectivité absolue (*cf* annexe B). Le spectre obtenu est celui de la figure 4.13. On remarque alors que la réflectivité maximale est de 99,96% et la largeur de la bande d'arrêt de 120 meV. Notons qu'il existe différents critères pour mesurer la bande d'arrêt, dans notre cas nous avons choisi le critère strict utilisé pour l'étude des laser VCSELs à savoir que nous considérons que la réflectivité dans la bande d'arrêt doit être supérieure ou égale à 99%.

Sur la figure 4.13, le fait que la bande d'arrêt soit centrée autour de 3300 meV est convenable pour la réalisation de la cavité ZnO où l'énergie des excitons à 300 K est d'environ 3315 meV. Pour la cavité à base de GaN, l'épaisseur des couches $\text{AlN}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ doit alors être modifiée de manière à centrer la bande d'arrêt autour de 3445 meV, ce qui correspond à l'énergie des excitons à 300 K.

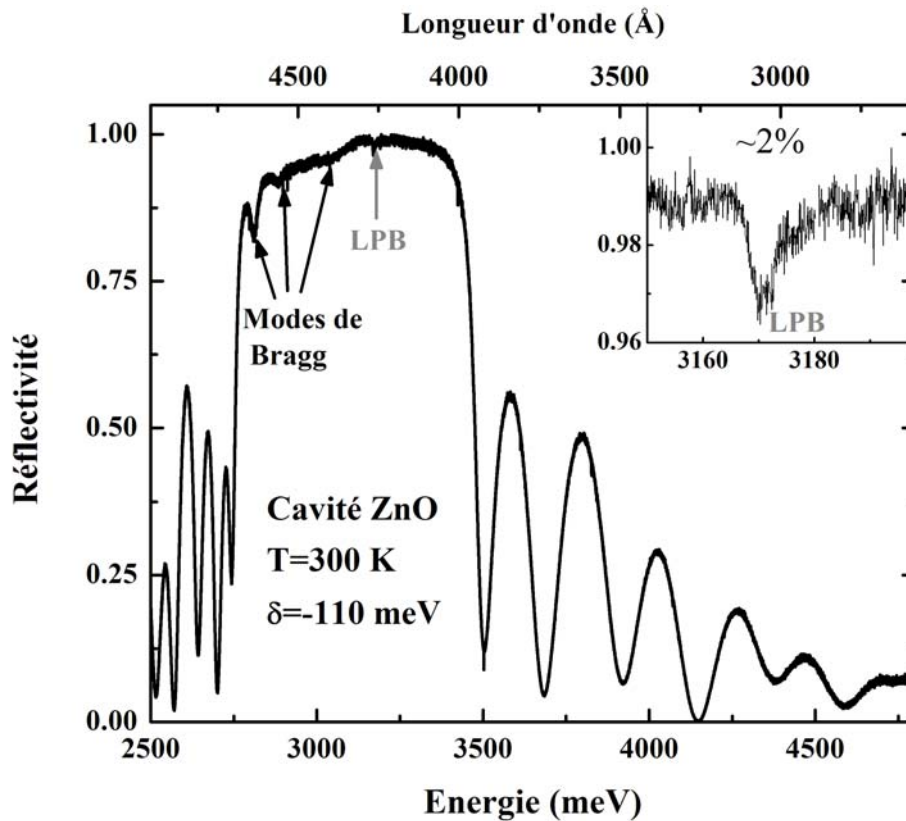


Figure 4.14 – Micro-réflectivité de la cavité ZnO à 300 K. Les modes de Bragg et le mode polaritonique sont repérés par des flèches.

La figure 4.14 montre le spectre de micro-réflexivité de la cavité complète de ZnO. La micro-réflexivité étant réalisée sur la face supérieure de la cavité, la bande d'arrêt observée correspond à la bande d'arrêt du miroir supérieur ($\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$). Du fait du fort contraste d'indice entre les deux matériaux diélectriques cette bande d'arrêt est large. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la bande d'arrêt du miroir inférieur est plus faible, et des modes de Bragg du miroir inférieur sont présents dans la bande d'arrêt du miroir diélectrique. Ces modes sont repérés par des flèches.

Le mode associé au polariton bas est également repéré sur la figure 4.14 et pour une meilleure visibilité nous l'avons également reporté dans l'insert. On peut alors faire deux remarques concernant le mode polaritonique :

- La proximité de celui-ci avec les modes de Bragg peut être à l'origine de la fuite des polaritons dans ces modes comme cela avait été observé avec la précédente cavité semi-hybride réalisée par notre collaboration¹⁴⁶.
- Le creux de réflexivité au niveau du mode polaritonique est peu prononcé. Ce résultat s'explique principalement par l'absorption résiduelle dans les miroirs et dans la couche active. Bien que faible ($\alpha \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ pour HfO_2 , $\alpha \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ pour AlN et AlGaIn et $\alpha \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ pour SiO_2), étant donné le nombre de paires, cette absorption ne pourra pas être négligée.

Notons que l'absorption résiduelle des miroirs et l'absorption de la couche active a été l'une des principales difficultés rencontrées au cours de ma thèse. Effectivement, après la mise au point de l'expérience de mélange à quatre ondes, nous espérons pouvoir utiliser cette technique expérimentale afin d'étudier l'évolution du temps de déphasage T_2 le long de la branche basse. Pour ce faire, une excitation résonante ou quasi-résonante, est indispensable. Or dans notre cas, le faible creux de réflexivité associé au mode polaritonique n'a pas permis une telle excitation : les pulses d'excitation sont réfléchis et absorbés par le miroir. Cette difficulté, imposée par la technologie, n'a pu être surmontée jusqu'alors et lors de mes tous derniers mois de thèse je n'ai pu réaliser qu'une étude des cavités via une excitation non-résonante.

4.2.2 Eclatement de Rabi et confinement du champ.

- *Eclatement de Rabi.*

Comme précisé dans le premier chapitre, le dédoublement de Rabi ne peut être mesuré directement à partir des expériences de photoluminescence lorsque la valeur de celui-ci est trop important. En effet :

- Lorsque le dédoublement de Rabi est important l'énergie de la branche haute est élevée comparée à celle de la branche basse, l'intensité de la luminescence de celle-ci sera alors très faible, voire inexistante.
- L'énergie de la branche haute se situe dans la zone d'absorption bande à bande, l'émission provenant de la branche haute est alors absorbée.

Afin de déterminer l'éclatement de Rabi, nous calculons, à partir du modèle des matrices de transfert, la réflectivité de la cavité ZnO et GaN pour un désaccord nul. Afin de déterminer l'énergie de la branche haute, nous ne considérons pas l'absorption bande à bande dans le calcul. Notons que ce calcul est relativement aisée car les propriétés excitoniques de ZnO et GaN ont été déterminées avec précision dans le chapitre 3.

Sur la figure 4.15, le spectre de réflectivité simulé de la cavité GaN, pour un désaccord nul et une incidence normale, est tracé en rouge.

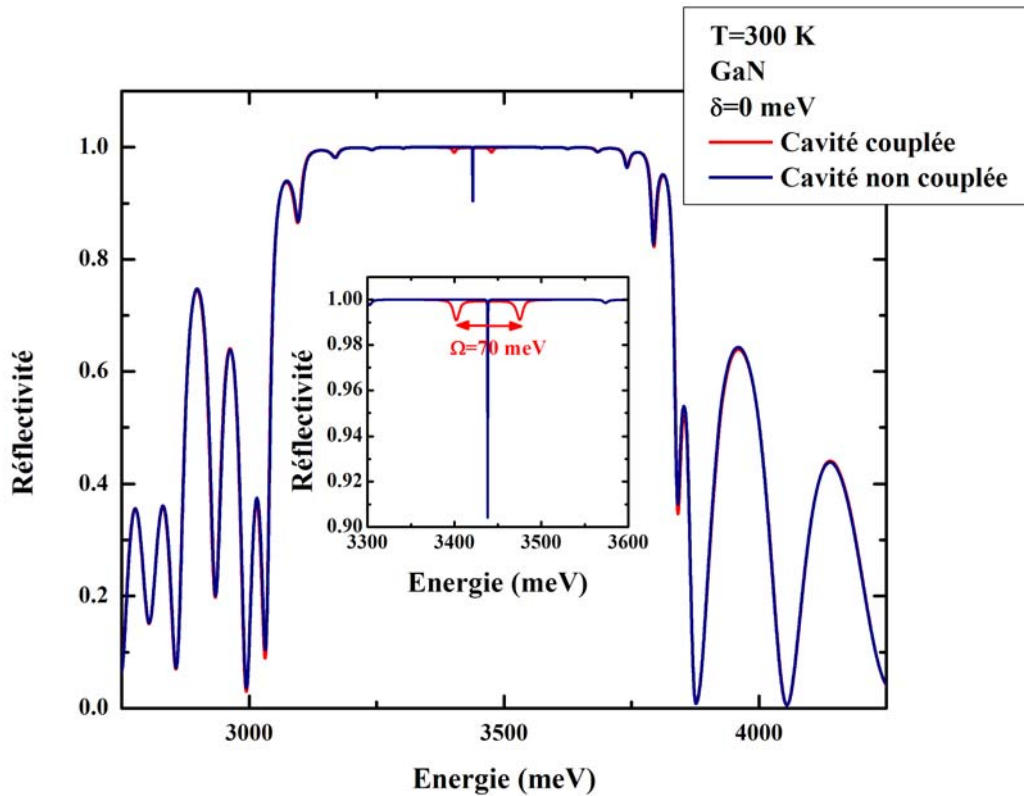


Figure 4.15 – Calcul du dédoublement de Rabi de la cavité GaN. La réflectivité de la cavité couplée (calculée à partir du modèle des matrices des transferts) est tracée en rouge alors que la réflectivité de la cavité non couplée est tracée en bleu.

Nous avons également tracé en bleu le spectre de réflectivité, sous incidence normale, dans le cas où la cavité est non couplée. Le dédoublement de Rabi est alors de 70 meV, soit environ 15 meV de plus que celui de la cavité à puits quantiques étudiée par l'équipe de l'EPFL. Les phénomènes d'échappement thermique observés pour des températures proches de la température ambiante, relatifs au passage de polaritons du bas de la branche basse dans le réservoir excitonique, seront ainsi limités.

La simulation numérique effectuée pour la cavité ZnO qui permet la détermination de l'éclatement de Rabi est reportée sur la figure 4.16. Pour cette cavité, le dédoublement est égal à 160 meV. Le plus grand dédoublement de Rabi dans le cas de ZnO, malgré une couche active plus fine, s'explique par des forces d'oscillateur environ cinq fois plus importantes pour ZnO que pour GaN.

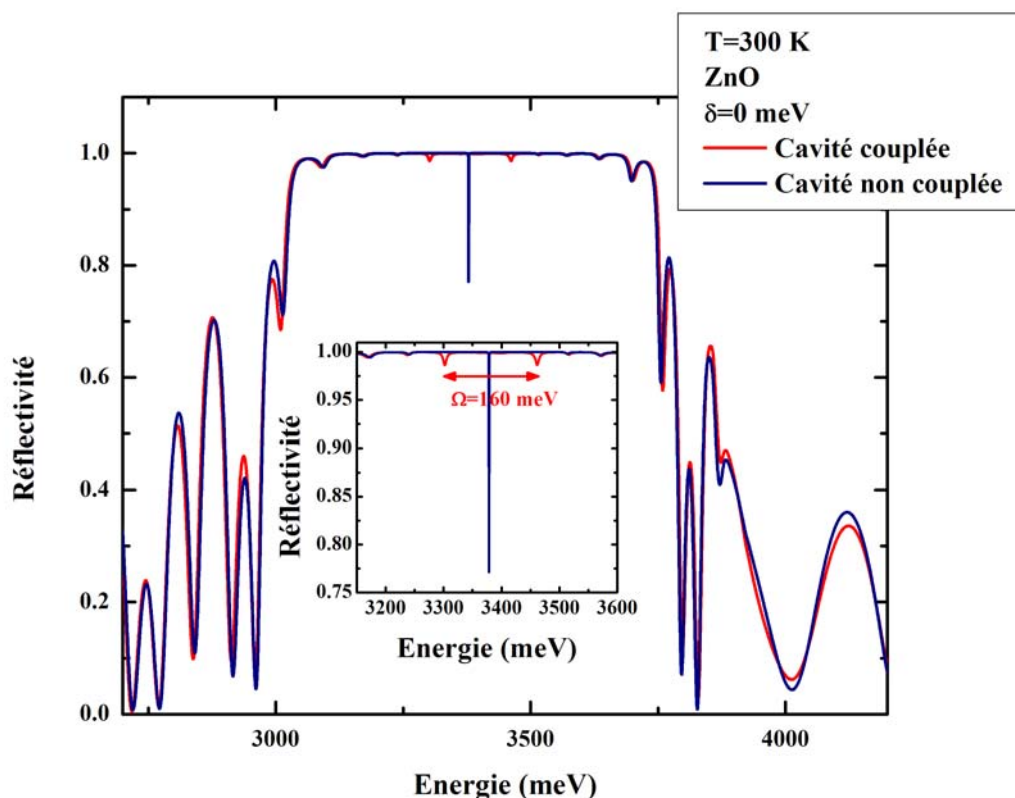


Figure 4.16 – Calcul du dédoublement de Rabi de la cavité ZnO. La réflectivité de la cavité couplée (calculée à partir du modèle des matrices des transferts) est tracée en rouge alors que la réflectivité de la cavité non couplée est tracée en bleu.

- *Confinement du champ électrique.*

Toujours à partir du modèle des matrices de transfert, il est également possible de calculer l'évolution du champ à l'intérieur de la cavité. Sur la figure 4.17, le module au carré du champ électrique dans la cavité GaN est représenté en rouge en fonction de la profondeur dans la structure. En bleu nous avons tracé le profil d'indice de la cavité. On note le confinement du champ dans la couche active : la longueur effective de la cavité est d'environ 1040 nm alors que l'épaisseur de la couche active est d'environ 414 nm. La faible longueur de pénétration est à l'origine du bon recouvrement de la fonction d'onde excitonique avec le champ électrique qui induit un dédoublement de Rabi important.

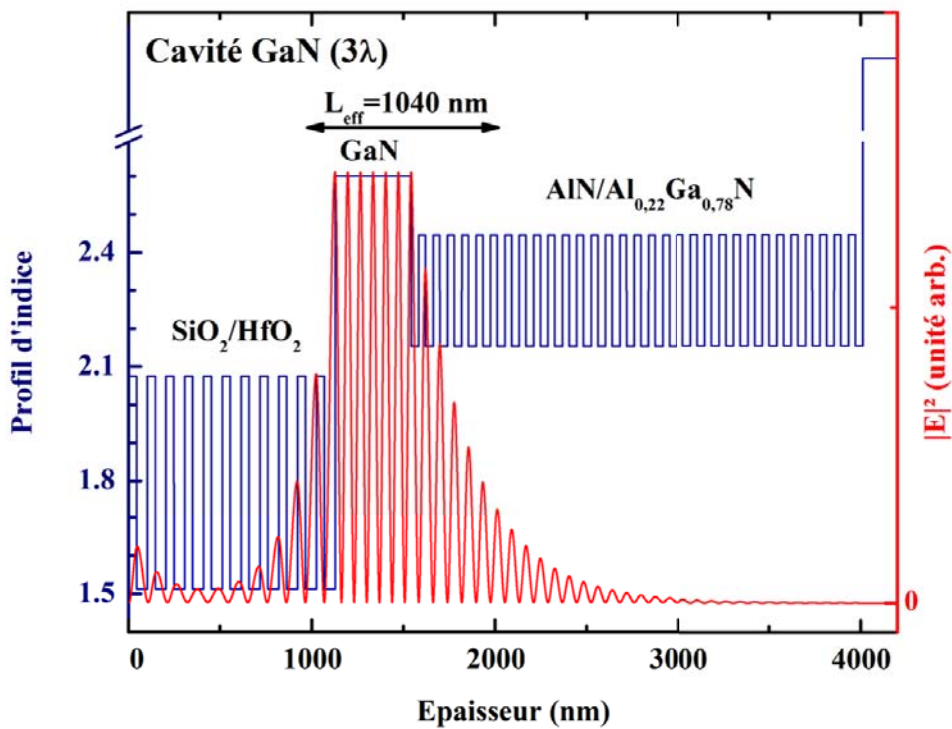


Figure 4.17 – Le module au carré du champ électrique dans la cavité GaN est représenté en rouge en fonction de la profondeur dans la structure. Le profil d'indice a été tracé en bleu.

Dans le cas de la cavité ZnO, le confinement du champ est un peu moins bon ($L_{\text{eff}} = 1490 \text{ nm}$). Ce résultat s'explique par le faible contraste d'indice entre ZnO et $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$. Dans le cas de GaN, le contraste d'indice était plus élevé, le matériau GaN étant épitaxié directement sur l'AlN. La croissance de ZnO sur une couche d' $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ est imposée : il est en effet très difficile de faire croître de l'oxyde de zinc de bonne qualité sur l'AlN alors que la croissance de

ZnO sur $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ est relativement bien maîtrisée.

4.2.3 Etude de la couche active

Afin d'étudier la qualité de la couche active nous avons réalisé des expériences de photoluminescence avant que le miroir supérieur ne soit déposé.

Les résultats obtenus à 300 K pour la cavité GaN sont reportés sur la figure 4.18. Nous pouvons observer le mode de demi-cavité (côté basses énergies) et le mode excitonique (côté hautes énergies). La déconvolution par des lorentziennes permet alors une estimation de la largeur à mi-hauteur des modes respectifs.

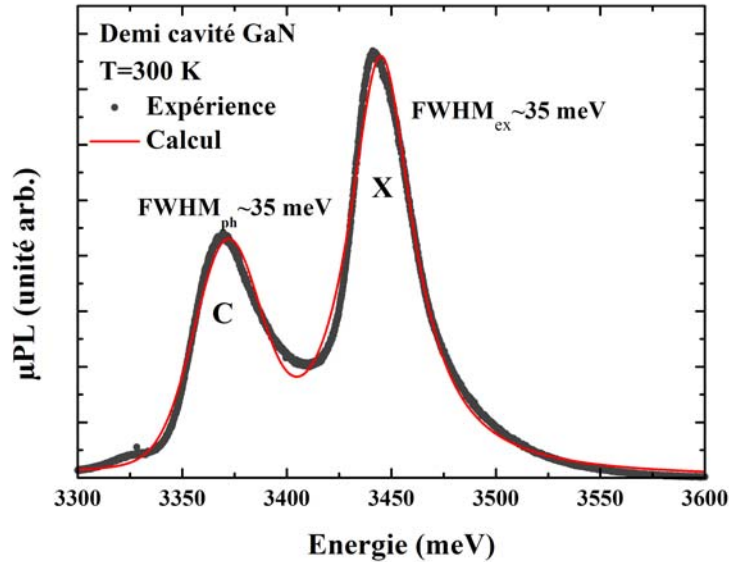


Figure 4.18 – Etude de la demi-cavité GaN.

La largeur des modes non couplés est importante (≈ 35 meV dans les deux cas), mais le dépôt du DBR supérieur permettra de réduire considérablement la largeur du mode de cavité et d'atteindre un facteur de qualité de 1000.

La largeur à mi-hauteur du mode excitonique de la cavité GaN (≈ 35 meV) est légèrement supérieure à la valeur déterminée à partir de l'étude d'échantillon massif⁹³ (≈ 25 meV) car l'élargissement inhomogène dans la cavité est supérieur à celui déterminé dans le massif mais surtout car le mode dont la largeur est mesurée doit être associé à l'exciton A et l'exciton B. En effet, étant donné leur proximité (<10 meV) et les élargissements importants à ces températures,

il n'est pas possible de résoudre les deux transitions excitoniques. Notons toutefois que la largeur spectrale du mode ne correspond pas à la somme des largeurs des transitions excitoniques étant donnée la proximité de ces transitions en énergie.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée pour GaN est alors significative d'un matériau GaN de bonne qualité, comparable à celle de la cavité massive de l'EPFL¹⁴⁷ (elle même supérieure à la cavité à puits (FWHM \approx 42 meV¹³³)), et nettement meilleure que celle correspondant à la dernière cavité GaN réalisée sur substrat silicium non "patterné" dans le cadre de notre collaboration (la largeur à mi-hauteur était de 55 meV¹⁴⁸).

Nous pouvons également noter que l'énergie excitonique moyenne est d'environ 3445 meV ce qui à 300 K, correspond à un matériau GaN assez contraint ($\sigma \approx 10$ kbar).

Dans le cas de ZnO, les expériences de photoluminescence ont permis de mesurer une largeur du mode excitonique d'environ 50 meV. On note comme pour GaN une valeur légèrement supérieure à celle mesurée précédemment dans le massif¹⁴⁹ (≈ 45 meV) qui provient essentiellement de la proximité spectrale des excitons A et B.

L'étude des spectres de luminescence des demi-cavités ZnO et GaN démontre la bonne qualité des couches actives.

4.3 Mise en évidence du couplage fort et de l'effet laser à polaritons à 300 K

4.3.1 Etude du couplage fort

Avant d'étudier l'effet laser à polaritons à température ambiante dans les deux cavités, nous devons d'abord démontrer que le régime de couplage fort est conservé jusqu'à température ambiante.

Nous pouvons toutefois noter, qu'étant donnée la grande qualité des cavités étudiées ici, comparée à celle des premières cavités pour lesquelles le régime de couplage fort avait été observé à 300 K (en 2005 pour GaN¹⁵⁰ et 2008 pour ZnO¹⁵¹), il semble peu probable que le régime de couplage fort ne puisse être préservé dans ces cavités mesas.

Pour mettre en évidence le régime de couplage fort, on peut étudier l'évolution de la forme de la courbe de dispersion de la branche basse du polariton en fonction du désaccord. Pour estimer le désaccord, nous avons utilisé le modèle quasi-particule : à partir de ce modèle il est possible de modéliser l'allure de courbe de dispersion de la branche basse polaritonique. Dans ce calcul différents paramètres sont mis en jeu :

- L'énergie des excitons E_{ex} . Cependant dans le chapitre précédent et dans la thèse de O. Aoudé ces énergies ont été déterminées pour différentes températures, ce paramètre est alors fixé. Ces valeurs sont également rappelées à la fin du manuscrit
- Le terme de couplage V . Ce terme est égal au demi-éclatement de Rabi.
- L'énergie du mode de cavité non couplée $E_{\text{ph}}(k_{//} = 0)$ et l'indice optique effectif du milieu n_c caractéristique de la courbe de dispersion du mode non couplé. L'indice du milieu est connu, et l'énergie $E_{\text{ph}}(k_{//} = 0)$ est le seul paramètre ajustable du calcul. La détermination de ce paramètre mène alors à la détermination du désaccord $\delta = E_{\text{ph}} - E_{\text{ex}}$.

Lorsque le désaccord varie les fractions excitonique X et photonique P sont modifiées. La masse effective du polariton m_{LPB} est alors affectée par ces modifications ainsi que la courbure de la branche basse :

$$\frac{1}{m_{\text{LPB}}} = \frac{X}{m_{\text{ex}}} + \frac{P}{m_{\text{ph}}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}.$$

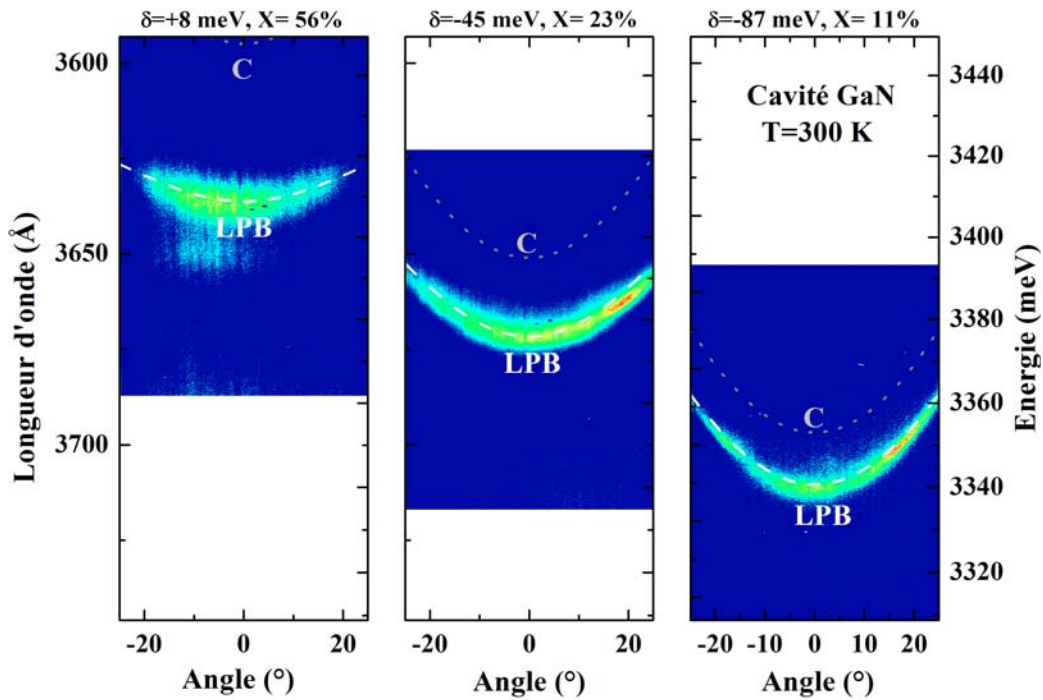


Figure 4.19 – Evolution de la dispersion de la branche basse polaritonique de GaN en fonction du désaccord et à température ambiante. L'augmentation de la courbure de la LPB (diminution de la masse effective du polariton) avec le désaccord est preuve du couplage fort.

La figure 4.19 montre la courbe de dispersion de la branche basse pour trois désaccords différents. Ces images en fausses couleurs de micro-photoluminescence ont été réalisées par la technique d'imagerie de Fourier détaillée en annexe E.1.

- Désaccord légèrement positif ($\delta = +8$ meV); dans ce cas le caractère excitonique du polariton est très prononcé (la fraction excitonique est de 56%). La masse effective du polariton est importante et la courbe de dispersion assez plate.
- Désaccord négatif ($\delta = -45$ meV), dans ce cas la fraction excitonique n'est plus que de 23%, la masse effective est alors plus faible et la courbe de dispersion plus incurvée.
- Désaccord très négatif ($\delta = -87$ meV), la fraction excitonique est très faible (11%), la masse effective est alors faible et l'allure de la courbe de dispersion se rapproche de celle du mode de cavité non couplé.

Le changement de courbure de la dispersion observé avec la variation du désaccord est la preuve du régime de couplage fort. En régime de couplage faible aucune évolution de la dispersion ne serait observée. Afin de rendre la figure plus lisible nous avons reporté les courbes de dispersions calculées à partir du modèle quasi-particule de la branche basse et du mode de cavité.

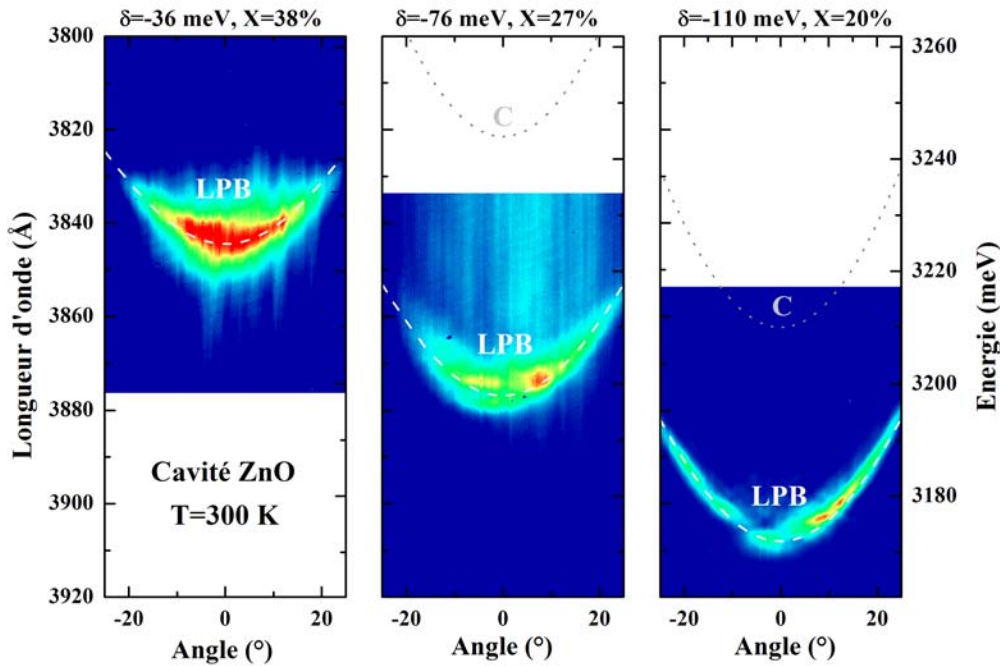


Figure 4.20 – Les images correspondent à la dispersion de la branche basse polaritonique de la cavité ZnO pour trois désaccords différents à température ambiante. La diminution de la masse effective de la LPB avec le désaccord est une preuve du couplage fort.

Nous avons également montré la modification de la courbe de dispersion de la branche polaritonique basse dans le cas de la cavité ZnO lorsque le désaccord varie. Les images sont celles de la figures 4.20. Comme pour GaN, la diminution de la masse effective de la LPB lorsque le désaccord diminue est typique du régime de couplage fort.

Sur la figure 4.20 on remarque que les polaritons relaxent bien en $k=0$ pour le désaccord le plus positif (le piège est peu profond et la fraction excitonique élevée rend les processus d'interactions efficaces). Par contre on observe un léger bottleneck au désaccord le plus négatif : les polaritons s'accumulent à $\theta \approx 10^\circ$. En effet, pour ces désaccords le piège polaritonique est profond, la fraction excitonique est faible et donc les interactions polariton-polariton et polariton-phonon peu efficaces. L'augmentation de l'intensité de pompage permettra d'améliorer les interactions polariton-polariton et donc aux polaritons de relaxer à l'état fondamental ($\theta = 0$).

Ainsi les deux cavités mesas sont en régime de couplage fort et il est alors possible, lorsque la puissance de pompe reste inférieure à la densité de Mott (densité à partir de laquelle un plasma électron-trou se forme), d'observer l'effet laser à polaritons induit par la condensation des polaritons dans l'état fondamental.

4.3.2 Laser à polaritons dans les cavités mesas

- *Etude de la cavité GaN.*

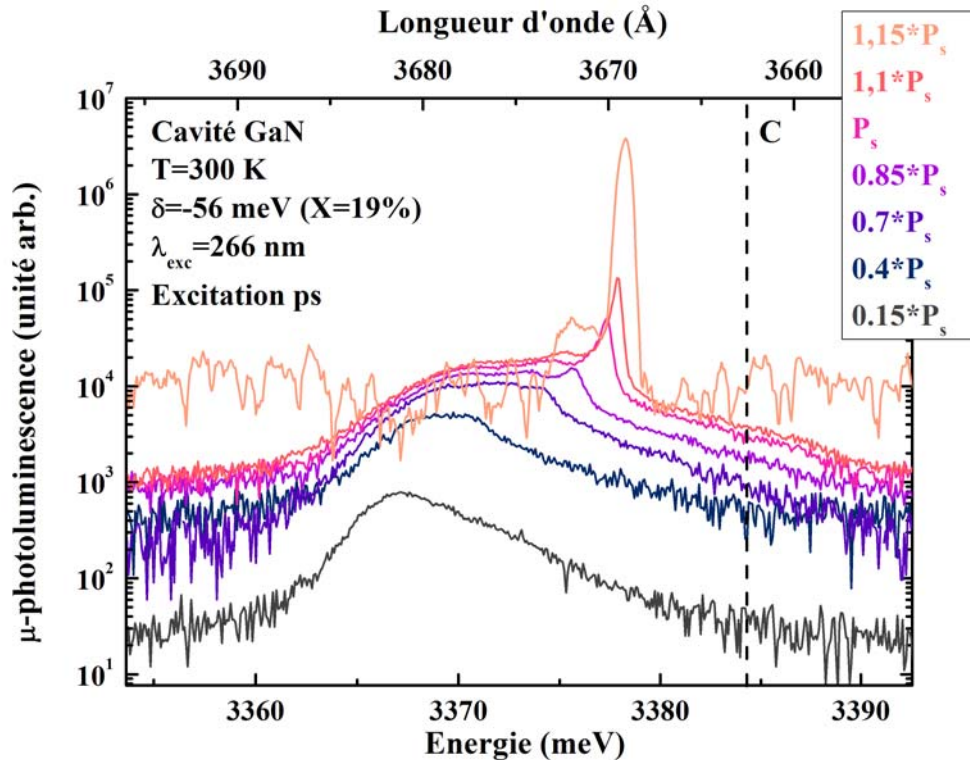


Figure 4.21 – Etude de la luminescence de la cavité GaN pour différentes puissances d'excitation à 300 K. Le désaccord de -56 meV correspond à une fraction excitonique de 20%.

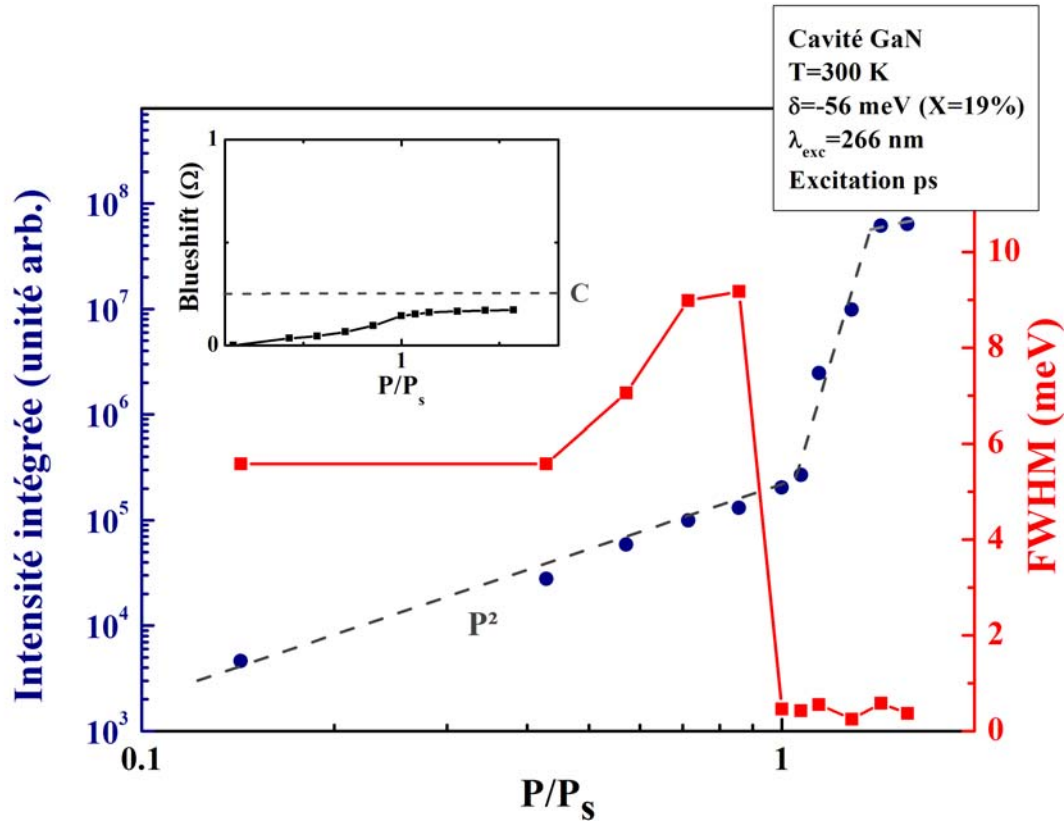


Figure 4.22 – Evolution de l'intensité int gr e (en bleu) et de la largeur à mi-hauteur de la LPB (en rouge) en fonction de la puissance d'excitation normalis e par la puissance au seuil P_s . Les pointillés grisés servent de guide pour les yeux. Dans l'insert est report e l'évolution de l'énergie de la LPB en $k=0$.

On peut remarquer sur la figure 4.21 un affinement de l'émission de la branche basse ainsi qu'une augmentation de son énergie (blueshift) lorsque la puissance d'excitation augmente.

Nous avons également mesuré l'intensité int gr e de l'émission de la branche basse, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la branche basse, et l'énergie de la LPB en $k=0$ en fonction de la puissance d'excitation. Ces trois grandeurs sont report es sur la figure 4.22 en fonction de la puissance d'excitation normalis e par la puissance au seuil P_s .

On peut noter qu'à faible puissance d'excitation, l'intensité int gr e évolue en P^2 .

Une très forte non-linéarité est ensuite observ e : l'intensité int gr e augmente d'un facteur 500 alors que la puissance d'excitation n'a augmenté en relatif que d'un facteur 1,7. La forte augmentation de l'intensité int gr e est également associ e à une réduction drastique de la largeur à mi-hauteur de l'émission de la branche basse (de 5,6 meV à une valeur correspondant à la limite de résolution de notre dispositif soit 0,3 meV).

Nous pouvons également remarquer que l'évolution de l'énergie de la LPB en $k=0$ en fonction de la puissance d'excitation est quasi-linéaire.

La forte non-linéarité observée sur la figure 4.22 est attribué à un effet laser obtenu en régime de couplage fort c'est-à-dire à l'effet laser à polaritons. La forte augmentation de l'intensité intégrée et l'affinement spectral du mode polaritonique sont caractéristiques de l'effet laser et de la cohérence temporelle de l'émission. La conservation du régime de couplage fort lorsque l'émission laser est obtenue, est quant à elle confortée par :

- L'écart d'énergie entre l'émission laser provenant de la LPB et le mode de cavité non couplé (10 meV) ainsi que le faible blueshift observé, comparé à la valeur de l'éclatement de Rabi ($\Delta E/(\hbar\Omega) \approx 15\%$).
- La variation monotone de l'énergie du mode (décalage vers les hautes énergies) lorsque la puissance d'excitation augmente. Ceci est un comportement typique de la branche basse polaritonique. Ce comportement est à opposer à celui d'un laser VCSEL où, le régime de couplage fort perdu, l'émission laser se produit au niveau du mode photonique, mode dont l'énergie ne varie pas avec la puissance d'excitation.

Dans le cas du laser à polaritons, le décalage de la LPB peut avoir trois origines^{152;153} :

- (i) La renormalisation du gap due aux interactions coulombiennes entre électrons et trous. Ce processus entraîne alors une réduction de l'énergie de bande interdite et donc un décalage vers les basses énergies (redshift) des excitons.
- (ii) Le blocage de Pauli : l'ajout de nouveaux excitons est de moins en moins favorable car les fonctions d'onde des orbitales ne peuvent plus s'étendre librement induisant une baisse de l'énergie de liaison excitonique et de la force d'oscillateur. La position en énergie des excitons va être décalée vers les hautes énergies (blueshift), de plus la diminution des forces d'oscillateur va induire une baisse de l'éclatement de Rabi et donc un blueshift de la LPB et un redshift de la UPB.
- (iii) Les interactions répulsives exciton-exciton sont également à l'origine d'un blueshift de l'énergie de la transition excitonique.

Dans le cas des microcavités ZnO et GaN il a été montré que le blueshift peut être attribué majoritairement à la diminution du dédoublement de Rabi dû au blocage de Pauli^{146;154} ; l'influence des autres contributions est quasiment nulle car ces contributions se compensent et l'énergie de l'exciton ne varie pas avec la puissance¹⁵⁵.

L'étude en puissance nous renseigne également sur les interactions mises en jeu dans la relaxation des polaritons. Avant le seuil, l'évolution de l'intensité intégrée proportionnelle au carré de la puissance d'excitation est typique des interactions polariton-polariton¹³⁸.

Notons qu'avant le seuil, l'augmentation observée de la largeur à mi-hauteur de la LPB avec la puissance d'excitation peut être due à :

- La cohabitation temporelle : comme le laser est pulsé, l'énergie de la LPB ne sera alors pas constante avec le temps du fait des effets décrits précédemment (écrantage de la force d'oscillateur et renormalisation du gap). L'intégration du spectre dans le temps conduira alors à un élargissement artificiel de l'émission de la LPB.
- La cohabitation spatiale : le spot ayant un profil gaussien, l'émission de la zone située sous le spot subit un blueshift plus important que la zone périphérique. Au delà du seuil, on observe également la cohabitation spatiale de plusieurs modes. Effectivement, étant donnée la taille du spot ($20 \mu\text{m}$) la zone étudiée n'est pas parfaitement homogène et présente des marches atomiques : plusieurs modes correspondant à des épaisseurs de cavité différentes sont donc susceptibles de cohabiter.
- L'augmentation de la densité de polaritons entraîne des interactions polariton-polariton plus fortes et donc, comme nous avons pu le voir au cours du chapitre précédent, un élargissement homogène plus important.

- *Etude de la cavité ZnO.*

Nous avons procédé de la même manière que pour GaN afin de démontrer l'effet laser à polaritons dans la cavité ZnO. L'étude de la luminescence pour différentes puissances d'excitation est reportée dans la figure 4.23. A partir de cette étude nous avons pu tracer sur la figure 4.24 l'évolution de l'intensité intégrée (en bleu) et celle de la largeur à mi-hauteur de l'émission de la LPB en $\vec{k} = \vec{0}$ (en rouge) en fonction de la puissance d'excitation.

Dans l'insert de la figure 4.24 est également tracée l'évolution de l'énergie de la branche basse polaritonique avec la puissance d'excitation.

Comme pour GaN, l'étude en puissance montre un affinement de l'émission lorsque le seuil laser est atteint. Cet affinement (figure 4.24) est combiné à la forte non-linéarité de l'intensité de l'émission de la branche basse. L'écart entre la LPB et le mode photonique ($> 35 \text{ meV}$) et le blueshift de la LPB lorsque la puissance d'excitation augmente atteste de la conservation du couplage fort. L'effet laser à polaritons est donc bien observé.

Par contre l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de la puissance injectée avant le seuil est différente. Cette dernière est quasiment linéaire (évolution en $P^{1,3}$) aux faibles puissances d'excitation ce qui est caractéristique d'une relaxation principalement assistée par les phonons LO. Aux puissances plus importantes, l'évolution en P^2 atteste d'une relaxation des polaritons vers l'état fondamental impliquant fortement les interactions polariton-polariton. Dans des mi-

crocavités ZnO un tel comportement avait déjà été remarqué expérimentalement et également confirmé par le calcul à partir de l'équation semi classique de Boltzmann.¹³⁸.

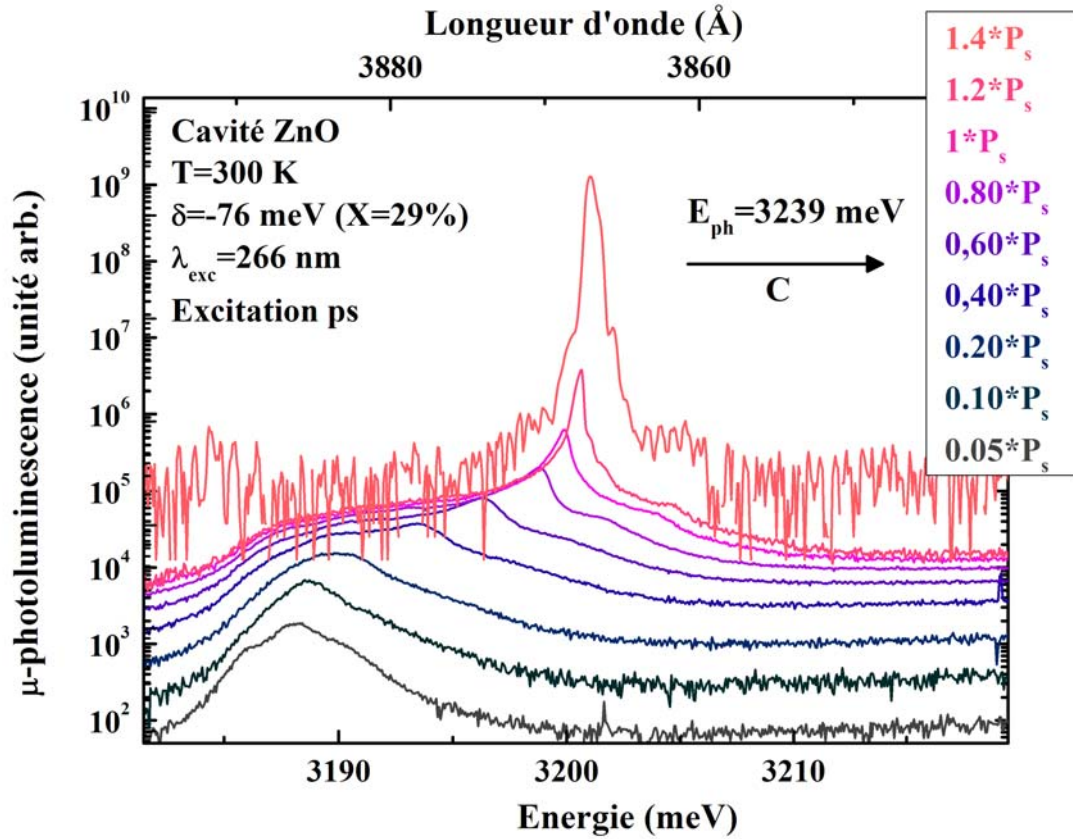


Figure 4.23 – Etude de la luminescence de la cavité ZnO pour différentes puissances d'excitation à 300 K. Le désaccord est de -76 meV.

En résumé, nous venons de démontrer qu'il est possible d'obtenir l'effet laser à polaritons à température ambiante avec chacune des deux cavités. Notons que les études reportées ci-dessus ont été réalisées avec un laser Q-switched quasi-continu. Les avantages de cette source, comparée à une excitation via notre source laser femtoseconde, sont une énergie par pulse plus élevée et un taux de répétition plus faible permettant d'éviter les problèmes liés au chauffage.

Cependant nous ne disposons de cette source quasi-continue que depuis très peu de temps et la quasi-totalité des résultats présentés dans la suite a été obtenue avec la source femtoseconde triplée. Du fait de la plus faible puissance de ce laser, les études en puissance réalisées ne présenteront que peu de points au delà du seuil.

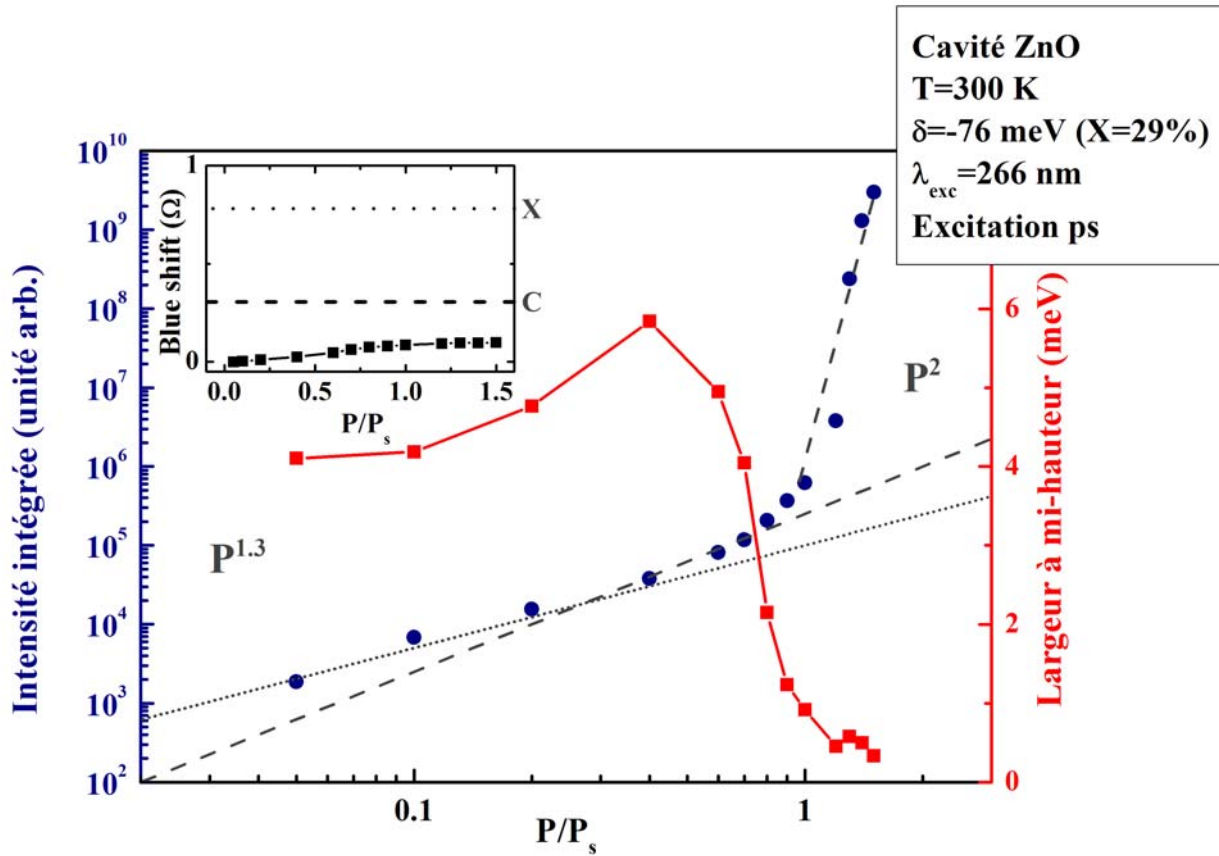


Figure 4.24 – Evolution de l'intensité intégrée (en bleu) et de la largeur à mi-hauteur (en rouge) du pic d'émission de la branche basse du polariton (LPB). Dans l'insert est reportée l'énergie de la LPB en $k=0$ en fonction de la puissance d'excitation.

4.4 Influence du désaccord et diagramme de phases

L'établissement d'un diagramme de phases est essentiel à la compréhension des phénomènes physiques impliqués dans la relaxation et la condensation des polaritons dans l'état fondamental. Il permet aussi de déterminer le désaccord pour lequel le seuil laser est minimal.

4.4.1 Diagramme de phases de GaN

- *Résultats expérimentaux*

Afin d'étudier l'influence du désaccord et de la température sur la valeur du seuil laser nous avons mesuré cette valeur en différents points de la cavité c'est-à-dire pour différents désaccords

et à différentes températures. Ainsi nous avons établi un diagramme pour chacune des cavités. Dans le cas de GaN, le diagramme de phases obtenu est celui de la figure 4.25.

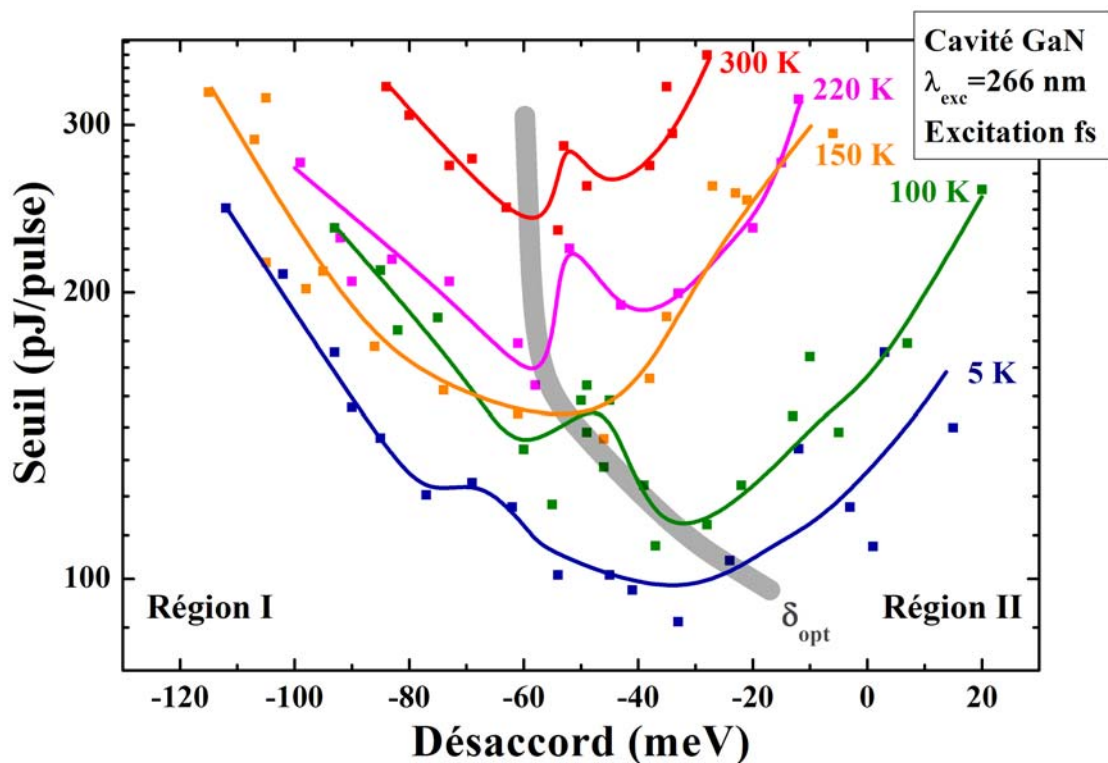


Figure 4.25 – Diagramme de phases de la cavité GaN. La bande grisée est un guide pour les yeux permettant de suivre l'évolution du désaccord optimal avec la température. La région I est la région pour laquelle le régime cinétique est à l'origine de l'élévation du seuil lorsque le désaccord décroît, alors que dans la région II, c'est le régime thermodynamique qui permet d'expliquer l'élévation du seuil avec l'augmentation du désaccord.

Sur le diagramme on remarque alors :

- un désaccord optimal pour chaque température, la bande grisée est un guide pour les yeux rendant compte de l'évolution de ce désaccord optimal
- un minimum secondaire pour chaque température à l'exception de 150 K où les deux minima (principal et secondaires) semblent être confondus.
- un facteur 3 entre les valeurs du désaccord optimal à 5 K et à 300 K.
- à 5 K, l'effet laser à polaritons a été observé pour des désaccords allant de -120 meV à 10 meV soit pour une fraction excitonique allant de 10% jusqu'à 55%.
- à 300 K, la gamme de désaccords accessible est plus restreinte ; l'effet laser à polaritons a été obtenu pour une gamme allant de -90 meV jusqu'à -35 meV, soit une fraction excitonique allant de 12 % jusqu'à 38 %.

Dans le cas de GaN la totalité du diagramme a été tracée en réalisant le pompage de manière non résonante avec la source femtoseconde. Toutefois afin de vérifier la reproductibilité de nos mesures nous avons réalisé la courbe à 300 K en utilisant le laser Q-switched. Sur la figure 4.26, nous avons reporté les points obtenus à partir de l'excitation femtoseconde (en rouge) et ceux obtenus à partir de la source quasi-continue (en bleu). Le bon accord entre les deux expériences prouve la reproductibilité de la mesure. Notons que les zones de l'échantillons étudiées avec le laser femtoseconde et celles étudiées avec le laser quasi-continue ne sont pas identiques. Cependant la cavité étant homogène, le coefficient de qualité des zones étudiées est comparable.

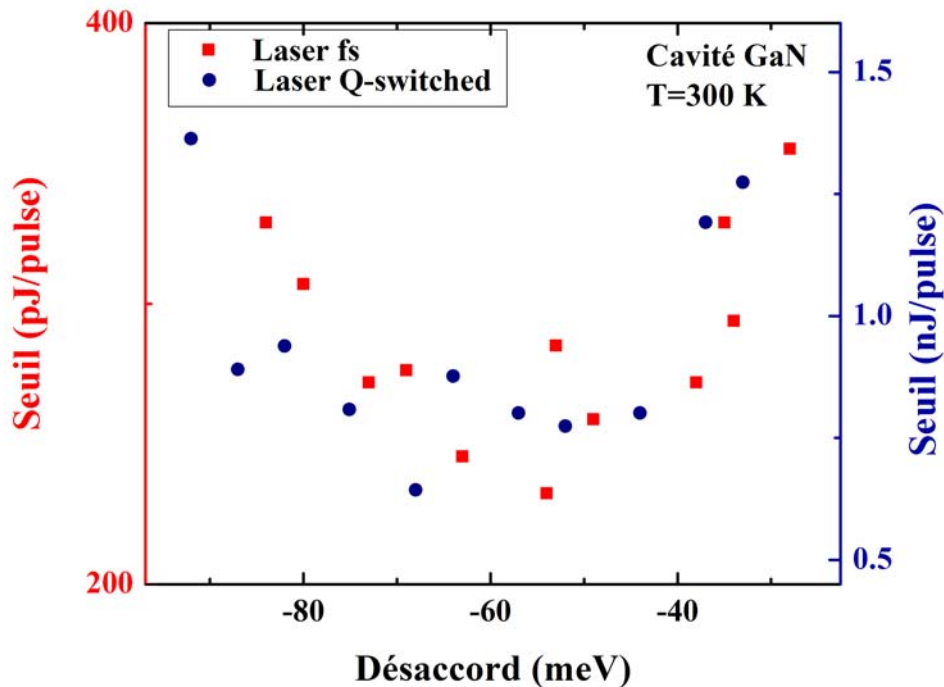


Figure 4.26 – Comparaison de l'évolution du seuil en fonction du désaccord à 300 K obtenu avec une source femtoseconde (en rouge) et une source quasi-continue (en bleu). Le bon accord entre les deux mesures démontre la reproductibilité de la mesure.

Notons enfin que la réalisation d'un tel diagramme de phases est délicate et notamment pour la cavité GaN, en effet :

- (i) Pour tous les points du diagramme de phases, les coefficients de qualité doivent être proches. Or, comme nous l'avons vu à la figure 4.10, le coefficient de qualité peut varier d'un facteur 3 d'un point à l'autre d'une mesa. Il apparaît alors nécessaire de mesurer le coefficient de qualité pour chaque point, ce qui est aisé pour les désaccords négatifs : la valeur du coefficient de qualité effectif est proche du coefficient de qualité. Pour les

désaccords moins négatifs, l'estimation du coefficient de qualité devient délicate : la fraction excitonique n'est plus négligeable.

Afin de tenir compte de la variation du coefficient de qualité à travers la mesa nous avons alors enregistré le plus de points possible pour chaque température. Une tendance moyenne se dégage alors : le coefficient de qualité pour les points suivant cette évolution est égal au coefficient de qualité moyen de la cavité soit 1000.

- (ii) Du fait de la croissance sur mesa, des fortes variations de contrainte sont observées entre le centre d'une mesa et le bord. La variation d'énergie des excitons, très forte en bord de mesa, peut atteindre jusqu'à 20 meV. C'est pourquoi, pour chaque point du diagramme, nous avons dû caractériser l'état de contrainte de l'échantillon grâce à la luminescence des excitons ou des excitons liés aux donneurs. Nous avons alors pu constater qu'en moyenne le GaN est plutôt très contraint (≈ 10 kbar) sur une large partie centrale de la mesa.

- *Interprétation*

Sur la figure 4.25 nous avons pu observer un désaccord optimal pour chaque température. La position de ce désaccord optimal résulte de la compétition entre deux régimes (*cf.* 1.3.2) :

- Le régime thermodynamique, pour lequel le temps de vie du polariton τ_{pol} est très supérieur au temps de relaxation τ_{rel} . Le seuil laser est alors plus bas que la température est faible et que le désaccord est négatif (masse polaritonique faible). En régime thermodynamique, le seuil augmente lorsque les désaccords sont de plus en plus positifs.
- Le régime cinétique, observé lorsque $\tau_{pol} \ll \tau_{rel}$, c'est-à-dire aux désaccords très négatifs. En effet, lorsque le désaccord est négatif :
 - (i) Le piège polaritonique est profond, les polaritons ont plus de difficultés pour atteindre le bas de la branche basse et le temps de relaxation augmente.
 - (ii) La fraction excitonique, et donc le caractère matière, diminue. Les interactions polariton-polariton et polariton-phonon sont alors moins efficaces et le temps de relaxation augmente alors.
 - (iii) La fraction photonique augmente, le temps de vie du photon ($\approx 0,2$ ps) étant environ deux ordres de grandeurs plus faible que celui de l'exciton (≈ 50 ps pour la cavité à puits quantique de l'EPFL⁶¹, dans notre cas aucune mesure n'a été réalisée), le temps de vie polaritonique diminue.

Pour les désaccords négatifs, l'évolution du seuil est gouvernée par la cinétique de relaxation des polaritons.

Sur la figure 4.25, les valeurs de désaccord pour lesquelles τ_{pol}/τ_{rel} est très grand (régime thermodynamique, région I) ou τ_{pol}/τ_{rel} est très petit (régime cinétique, région II) correspondent à des valeurs de seuils élevées. Entre ces deux zones, on trouve alors logiquement la position du désaccord optimal : pour cette zone la masse effective des polaritons est faible et les processus

de relaxation restent suffisamment efficaces. Notons que l'évolution de ce désaccord maximal est relativement proche de celle observée sur la cavité à puits quantiques de l'EPFL⁶¹.

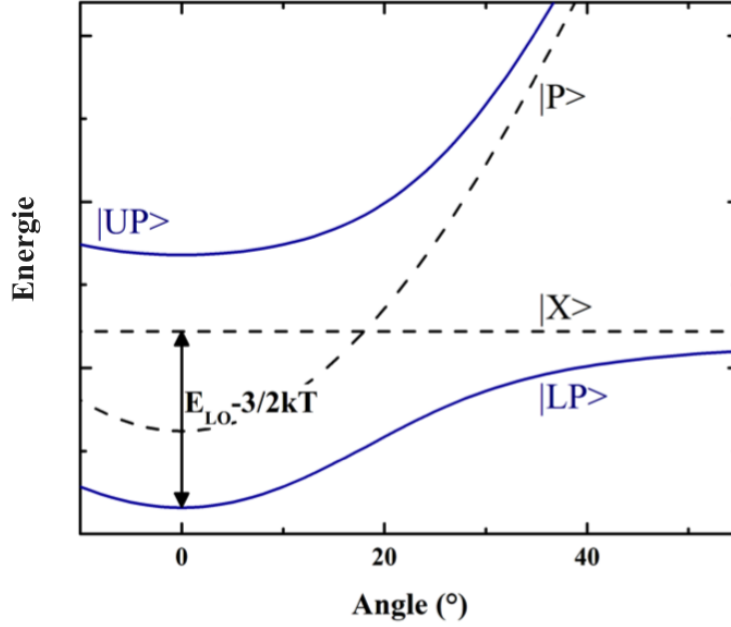


Figure 4.27 – Dispersion polaritonique dans le cas où le bas de la LPB est résonant avec la première réplique phonon LO de GaN. En pointillés sont représentées les dispersions photonique et excitonique.

La position du second minimum peut être expliquée par une relaxation assistée par les phonons LO, comme cela est illustré sur la figure 4.27. Afin de conforter cette hypothèse, nous avons calculé la valeur du désaccord pour laquelle le bas de la branche basse est résonant avec la première réplique phonon LO des excitons de GaN.

Pour ce calcul, nous avons pris en compte la dépendance en température de l'énergie de la première réplique LO. En effet comme Gross *et al.*¹⁵⁶ l'ont observé, puis Segall *et al.*¹⁵⁷ l'ont démontré, l'intensité de la première réplique LO s'exprime par la relation :

$$I_{\text{PL}}^n(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (E_{\text{cin}})^{1/2} \exp\left[-\frac{E_{\text{cin}}}{k_{\text{B}}T}\right] W^n(E_{\text{cin}}) & \text{pour } E_{\text{cin}} > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.1)$$

avec $E_{\text{cin}} = \frac{\hbar^2 k_{\text{ex}}^2}{2M}$ l'énergie cinétique de l'exciton, $\hbar\omega = E_{\text{g}} - R_{\text{y}} - \hbar\omega_{\text{LO}} + E_{\text{cin}}$ et $W^n(E_{\text{cin}})$ la probabilité de créer un phonon d'énergie E_{cin} . Du fait de la conservation du vecteur d'onde, la probabilité $W^n(E_{\text{cin}})$ est d'autant plus élevée que l'énergie cinétique (et donc le vecteur d'onde

de l'exciton) est grande : la probabilité est proportionnelle à l'énergie cinétique E_{cin} et donc au carré du vecteur d'onde excitonique k_{ex} . L'intensité de la luminescence de la première réplique LO est alors donnée par l'expression :

$$I_{\text{PL}}^n(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (E_{\text{cin}})^{3/2} \exp\left[-\frac{E_{\text{cin}}}{k_{\text{B}}T}\right] & \text{pour } E_{\text{cin}} > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.2)$$

Le maximum de l'émission se situe alors à l'énergie E tel que :

$$E = E_{\text{ex}} - E_{\text{LO}} + \frac{3}{2}kT \quad (4.3)$$

Notons que l'énergie des excitons est fonction de la température et rappelons que cette dépendance a été étudiée pour ZnO dans le chapitre précédent.

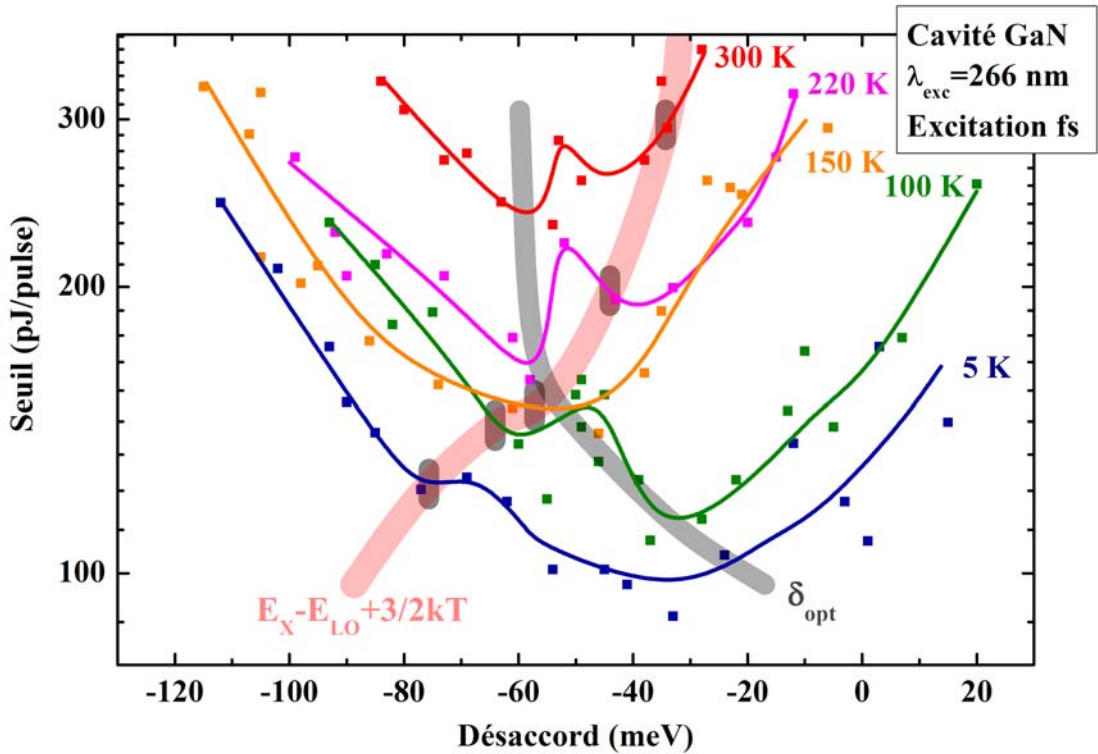


Figure 4.28 – Diagramme de phases de la cavité GaN. La bande gris e est un guide pour les yeux permettant de suivre l'évolution du désaccord optimal avec la température. Les traits gris correspondent aux désaccords pour lesquels le bas de la branche basse est résonnant avec la première réplique LO des excitons libres. La bande rouge est un guide pour les yeux.

La position de ce désaccord pour chaque température est représentée par un trait vertical gris. La courbe rouge est un guide pour les yeux afin de suivre l'évolution de la position de ce désaccord. Nous constatons que ces traits verticaux gris coïncident avec des minima (éventuellement locaux) des courbes seuils fonction du désaccord. Ceci confirme l'abaissement du seuil grâce à la relaxation assistée par un phonon LO.

- *Etude de l'émission laser dans des conditions où la relaxation est assistée par un phonon LO*

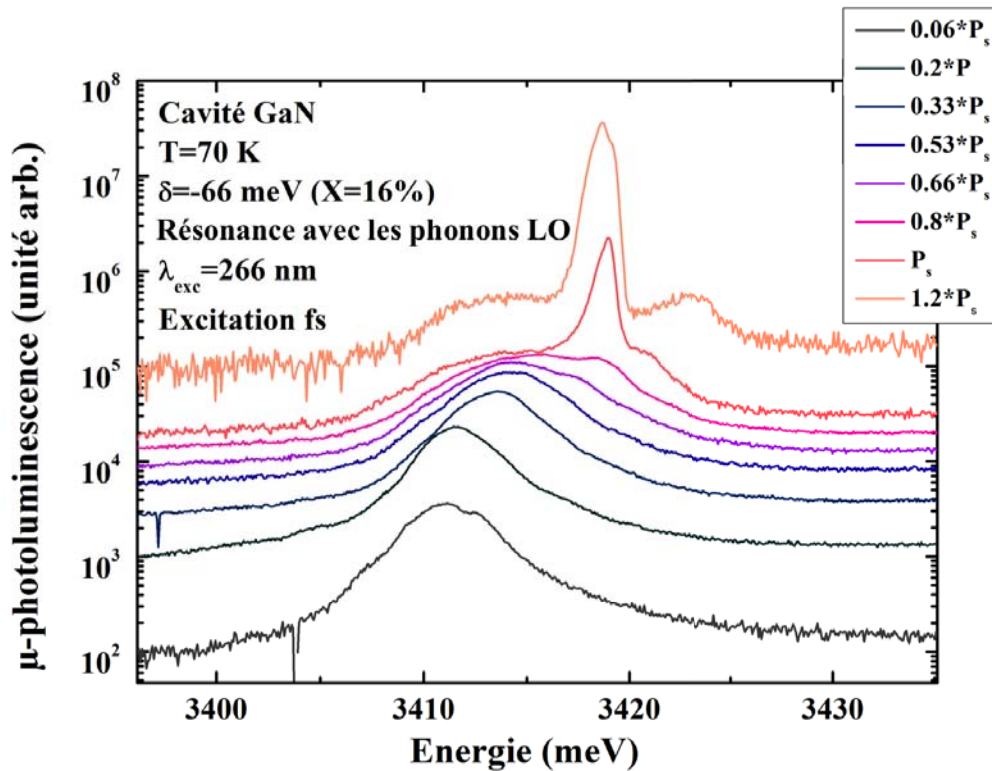


Figure 4.29 – Etude de la luminescence de la cavité GaN à 70 K pour différentes puissances d'excitation. Le désaccord correspond à la situation pour laquelle le bas de la LPB est résonant avec la première réplique phonon LO des excitons libres.

Afin de confirmer le rôle joué par les phonons LO dans la relaxation des polaritons, nous avons réalisé une étude en puissance de la luminescence à 70 K à un désaccord pour lequel le bas de la branche basse polaritonique est résonant avec la première réplique phonon, soit $\delta = 66$ meV. Les spectres de micro-photoluminescence sont reportés sur la figure 4.29. La largeur du mode polaritonique et l'intensité de l'émission polaritonique en fonction de la puissance d'excitation extraits des spectres de photoluminescence sont reportés sur la figure 4.30. Avant le seuil, l'intensité de l'émission est proportionnelle à $P^{1,6}$. Pour interpréter le facteur 1,6 nous rappelons que¹³⁸ :

- une évolution en P^2 est obtenue dans le cas des interactions polariton-polariton

— une évolution en P^1 traduit plutôt une relaxation assistée par les phonons LO.

Le facteur 1,6 montre alors que l'implication des phonons LO dans la relaxation des polaritons est associée aux interactions polariton-polariton. Toutefois à la différence de la cavité ZnO pour laquelle le rôle des phonons LO dans la relaxation avait également été mis en évidence¹³⁸ l'évolution n'est pas strictement proportionnelle à la puissance d'excitation. Les coefficients de couplage polariton-phonon LO déterminés au cours du chapitre précédent corroborent cette explication. La valeur du terme de couplage plus faible pour GaN ($\omega_{op} = 420$ meV) que pour ZnO ($\omega_{op} = 620$ meV) peut alors expliquer la moins grande efficacité des interactions polariton-phonon LO dans GaN.

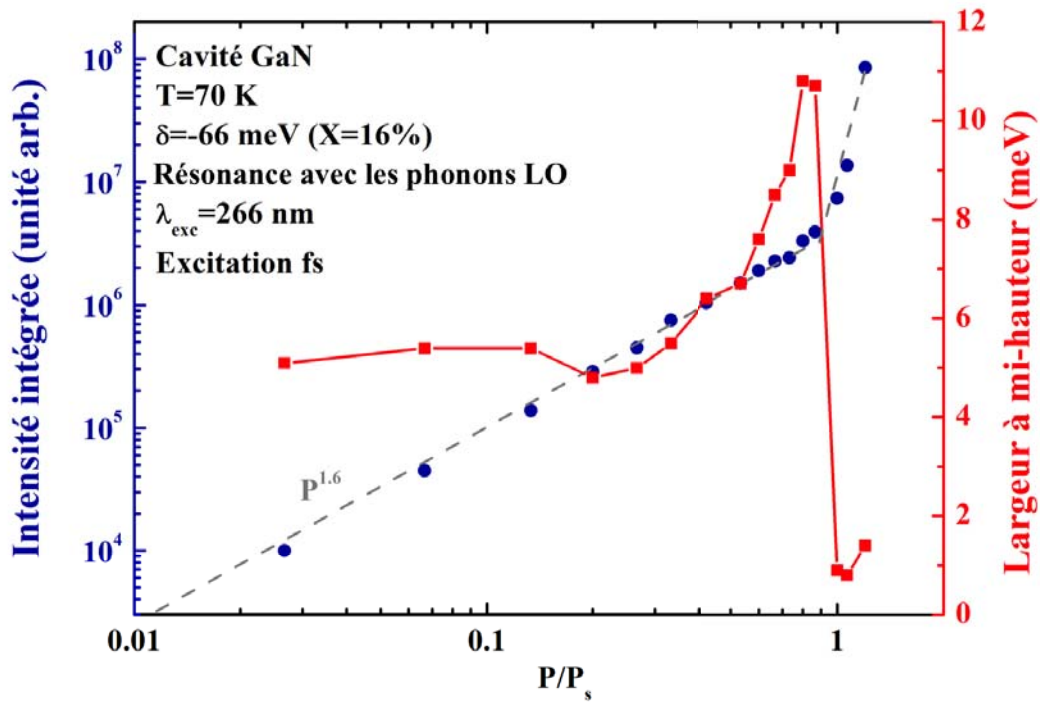


Figure 4.30 – Evolution de l'intensité intégrée (en bleu) et de la largeur à mi-hauteur (en rouge) du pic d'émission de la branche basse du polariton (LPB) à 70 K.

Notons enfin que pour cette cavité GaN, il est possible d'observer cette résonance avec la première réplique LO car l'éclatement de Rabi de la cavité est important (70 meV) : il n'est donc pas nécessaire d'avoir un désaccord très négatif, la fraction photonique reste alors suffisamment faible pour que les interactions polariton-phonon et polariton-polariton restent efficaces. Le rôle de la première réplique LO avait déjà été reporté dans la cavité à puits GaN de l'EPFL, cependant cette observation n'avait été réalisée qu'à 5 K¹³⁵.

On peut également remarquer qu'à 150 K, les positions du désaccord optimal et du second minimum lié à la relaxation assistée par les phonons coïncident, un seul minimum est alors observé et la valeur du seuil est alors sensiblement abaissée.

- *Confrontation théorie/expérience*

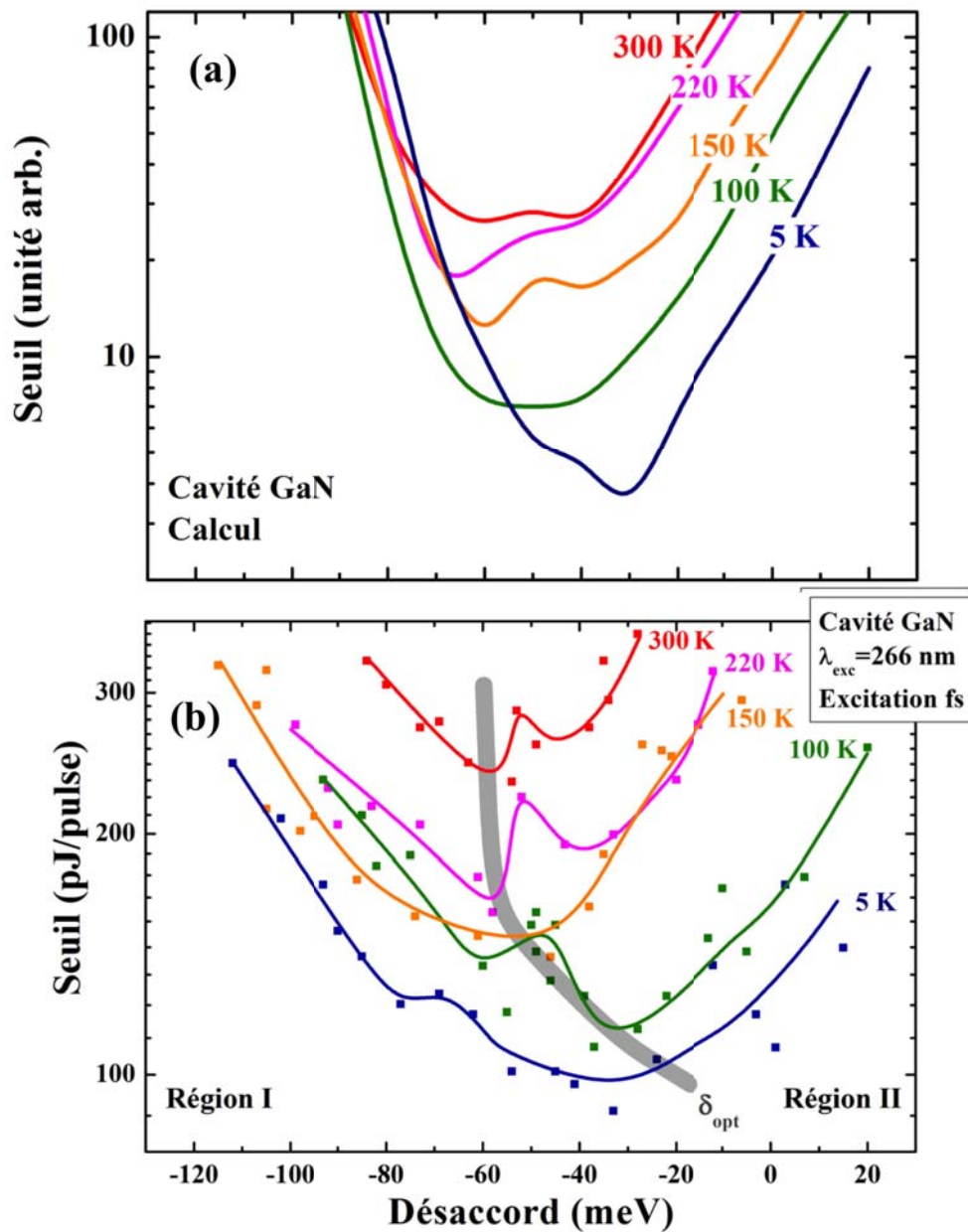


Figure 4.31 – Comparaison des diagrammes de phases calculé (a) et expérimental (b) de la cavité GaN.

A partir de l'équation semi-classique de Boltzmann, l'équipe de théoriciens du laboratoire (D. Solnyshkov et G. Malpuech) a simulé l'allure du diagramme de phases de la cavité de GaN sur mesas. Les paramètres du calcul sont peu nombreux :

- Le coefficient de qualité de la cavité
- L'élargissement inhomogène.
- Le temps de vie non radiatif et radiatif des excitons. Dans le cas de cette cavité, une mesure directe de ces temps de vie n'a pas été réalisée. Les valeurs considérées sont donc des estimations du temps de vie en se basant sur la littérature.

Sur le diagramme de phases calculé (figure 4.31 (a)) on retrouve alors un minimum principal et un minimum secondaire. La position de ces deux minimums est confondue pour une température légèrement supérieure à 100 K. Expérimentalement, le point de croisement entre ces deux minima se situe aux alentours de 150 K. Le diagramme calculé reproduit bien l'allure du diagramme expérimental et conforte les interprétations précédentes.

Notons toutefois une différence importante entre le calcul et les données expérimentales : le seuil optimal à 5 K est environ 8 fois plus faible que celui à 300 K. Expérimentalement, nous observons un facteur 3. Cette différence s'explique par la grandeur physique représentée en ordonnée : dans le calcul, le seuil correspond à la densité d'excitons injectée dans le réservoir excitonique alors qu'expérimentalement la grandeur mesurée est la puissance d'excitation au seuil laser.

Le passage de la puissance injectée à la densité de polaritons est délicat dans le cas des micro-cavités pompées de manière non résonnante. En effet, le pompage non résonnant forme d'abord un plasma électron-trou, puis, après relaxation rapide des paires électron-trous avec émission de phonon LO, conduit à la formation d'excitons dans le réservoir excitonique. Les excitons vont ensuite relaxer le long de la branche basse où une perte des polaritons dans les modes de Bragg voisins est également possible. La relation liant la puissance de la pompe et la densité de polaritons est donc très difficile à établir.

4.4.2 Diagramme de phases de ZnO

- *Résultats expérimentaux*

Le diagramme de phases de la cavité ZnO est reporté sur la figure 4.32. Toutes les courbes, à l'exception de celle à 300 K, ont été réalisées en excitation non résonnante ($\lambda_{\text{ex}}=266$ nm) avec notre laser femtoseconde. A 300 K le seuil est plus élevé, la puissance injectée avec le laser femtoseconde induit alors des phénomènes de chauffage, phénomène absent dans la cavité GaN car la couche active, d'épaisseur plus importante, permet une meilleure dissipation de la chaleur. Pour surmonter cette difficulté nous avons utilisé le laser Q-switched permettant une excitation

à $\lambda_{\text{ex}}=266$ nm avec une puissance plus élevée. Le taux de répétition de ce laser (20 kHz contre 76 MHz pour le laser femtoseconde) étant plus faible, le temps entre deux impulsions est plus important et la chaleur peut être évacuée entre deux impulsions.

Pour pouvoir comparer la courbe réalisée à 300 K avec celles réalisées aux températures inférieures, nous avons utilisé les résultats exposés à la figure 4.26 comparant les seuils laser obtenus avec l'excitation femtoseconde et avec l'excitation quasi-continue.

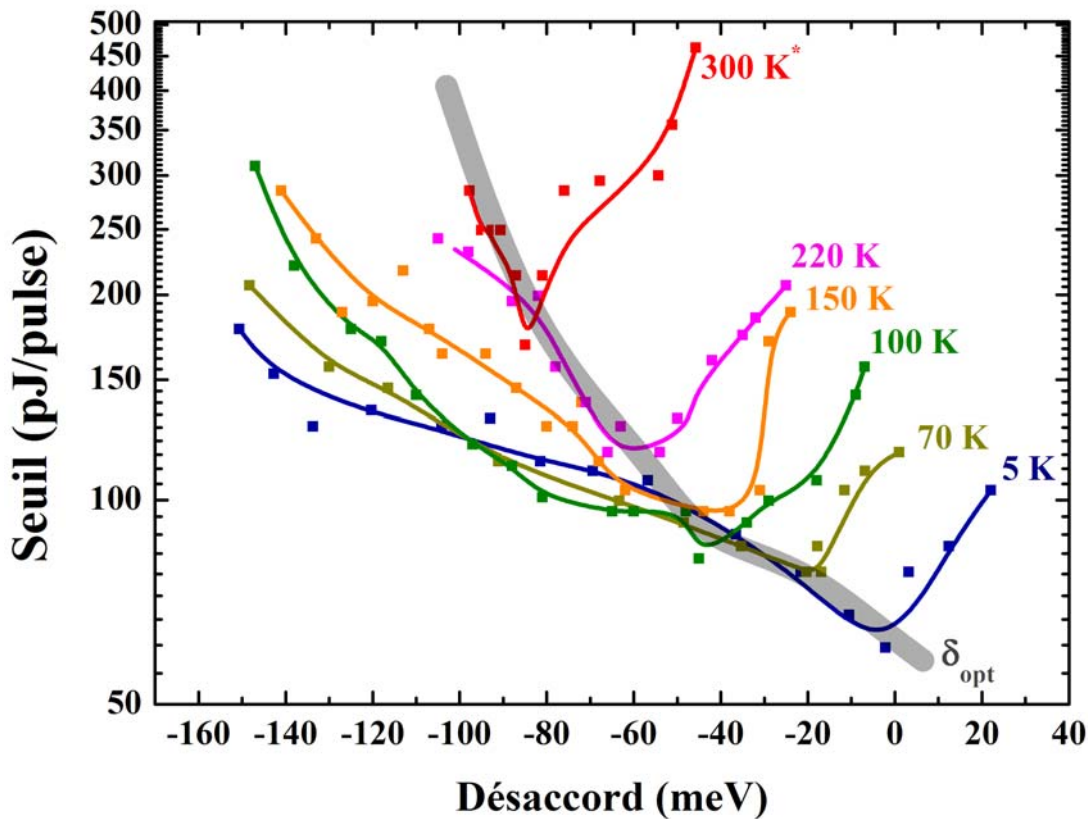


Figure 4.32 – Diagramme de phases de la cavité ZnO. Le large trait grisé est un guide pour les yeux permettant de suivre l'évolution du désaccord optimal. De 5 K à 220 K les courbes ont été obtenues avec le laser femtoseconde. A 300 K la courbe a été obtenue avec le laser Q-switched.

On peut alors remarquer :

- l'existence d'un désaccord optimal pour chaque température, la bande grisée est un guide pour les yeux rendant compte de l'évolution du désaccord optimal avec la température.
- contrairement à la cavité GaN, il n'existe pas de désaccord optimal secondaire.
- nous relevons un facteur 2 entre les valeurs du désaccord optimal à 5 K et à 220 K, valeur comparable à celle obtenue pour GaN.
- à 5 K, l'effet laser à polaritons a été observé pour des désaccords variant de -150 meV

à 21 meV soit pour une fraction excitonique allant de 16% jusqu'à 56%. Notons que nous n'avons pas pu aller vers les désaccords plus positifs; de tels points n'étaient pas disponibles sur la cavité.

- à 300 K, la gamme accessible est plus restreinte et l'effet laser à polaritons a été obtenu pour une gamme variant de -100 meV jusqu'à -45 meV, soit une fraction excitonique allant de 24% jusqu'à 37%.

Notons également qu'avec la cavité ZnO, le tracé du diagramme de phases est moins délicat, l'énergie des excitons ne varie pas en fonction de la position sur la mesa. En raison de l'absence de contrainte résiduelle dans ZnO l'énergie des excitons est donc constante.

- *Interprétation*

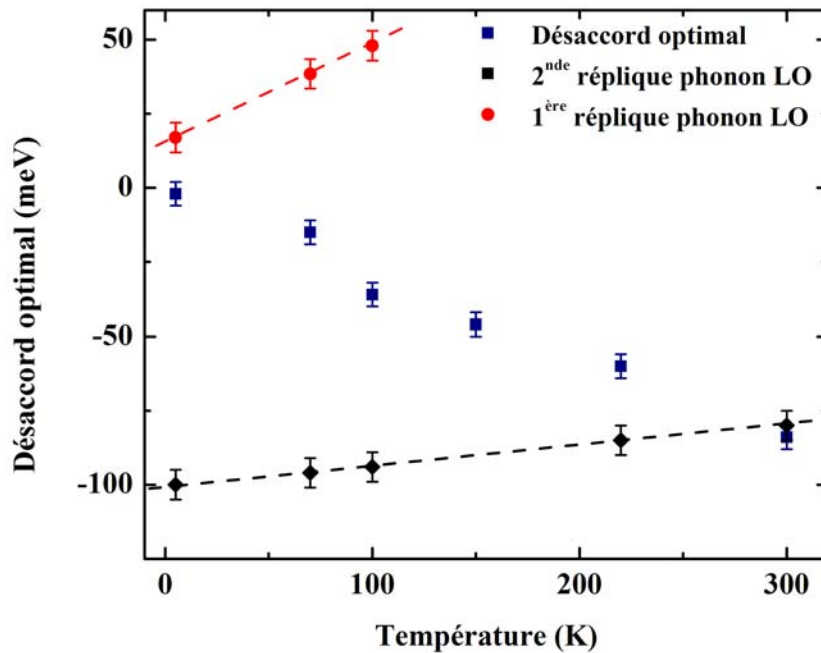


Figure 4.33 – Les carrés bleus représentent l'évolution du désaccord optimal dans la cavité à base de ZnO, les ronds rouges et les losanges noirs correspondent aux désaccords pour lesquels le bas de la branche basse est résonnant avec respectivement la première et la seconde réplique phonon LO.

Sur la figure 4.33, nous avons reporté la position du désaccord optimal pour chaque température (carrés bleus). Afin d'interpréter la position du désaccord optimal, nous avons calculé les désaccords pour lesquels le bas de la branche basse est résonnant avec la première réplique LO (ronds rouges) et la seconde réplique LO (losanges noirs). L'énergie de la seconde réplique LO est calculée en

utilisant la relation¹⁵⁷ :

$$E = E_{\text{ex}} - 2E_{\text{LO}} + \frac{1}{2}kT \quad (4.4)$$

L'origine du terme $1/2$ s'explique par l'expression de l'intensité de la luminescence qui est donnée par l'expression :

$$I_{\text{PL}}^n(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (E_{\text{cin}})^{1/2} \exp\left[-\frac{E_{\text{cin}}}{k_{\text{B}}T}\right] & \text{pour } E_{\text{cin}} > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.5)$$

avec $\hbar\omega = E_{\text{g}} - R_{\text{y}} - 2\hbar\omega_{\text{LO}} + E_{\text{cin}}$ et où, contrairement au cas de la réplique 1 LO, la probabilité de création de deux phonons, $W^n(E_{\text{cin}})$, est indépendante du vecteur d'onde de l'exciton k_{ex} .

La position du désaccord optimal est le résultat de la compétition entre régime cinétique et thermodynamique. Toutefois, comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.33, à 5 K, le désaccord optimal et le désaccord pour lequel le bas de la LPB est résonnant avec la première réplique LO sont proches ($\delta \approx 0$ meV), ce qui abaisse alors probablement le seuil.

A 300 K, le désaccord optimal concorde avec la valeur du désaccord où le bas de la LPB est résonnant avec la seconde réplique LO ($\delta \approx -80$ meV), ce qui abaisse également le seuil. Cet abaissement est nettement visible sur le diagramme de phases.

- *Comparaison avec le diagramme de phases obtenu pour ZFeng*

Pour la cavité ZFeng ($\Omega = 240$ meV), nous avons reporté le diagramme de phases sur la figure 4.34. On peut remarquer que les positions de désaccord optimal sont largement décalée vers les désaccords positifs. A première vue, les résultats semblent donc être très différents des nôtres. Cependant une analyse fine de ce diagramme permet de remarquer qu'à 300 K la position du désaccord optimal correspond au désaccord pour lequel le bas de la LPB est résonnant avec la seconde réplique LO. La forte différence entre les valeurs des désaccords optimums de la cavité Zfeng et ceux de la cavité sur mesas, s'explique alors par la différence du dédoublement de Rabi entre ces deux cavités. Le dédoublement de Rabi étant plus grand dans la cavité "toute diélectrique" un faible désaccord suffit pour repousser la LPB vers les faibles énergies. Nous avons illustré cet effet sur la figure 4.35, où nous avons tracé, pour les deux cavités, la courbe de dispersion à 300 K de la LPB et du mode de cavité non couplé lorsque le bas de la LPB est résonnant avec la seconde réplique LO. Le désaccord nécessaire pour arriver à la résonance est alors plus faible dans la cavité ZFeng.

Dans le cas des cavités ZnO, le fort couplage entre polariton et phonon (fort couplage démontré dans le chapitre précédent) semble alors influencer la position du désaccord optimal à 300 K.

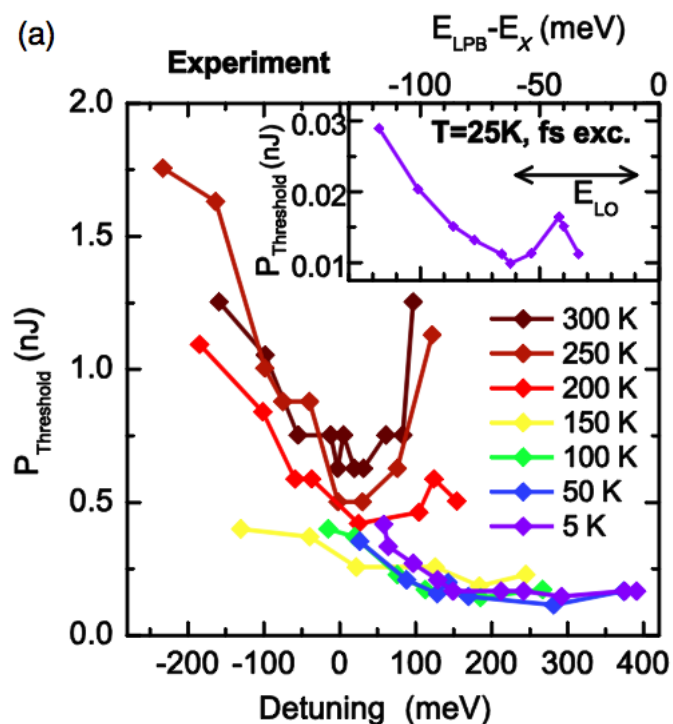


Figure 4.34 – Diagramme de phases obtenu avec la cavité ZFeng¹⁴³.

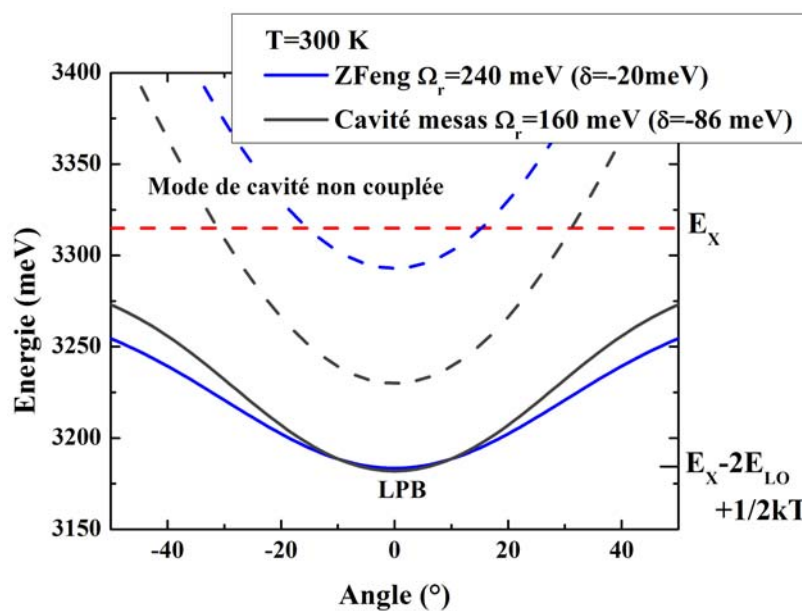


Figure 4.35 – Résonance avec la réplique phonon 2 LO pour la cavité ZFeng et la cavité sur mesas. Les pointillés rouges correspondent au mode excitonique (à 300 K), les courbes bleues (grises) à la LPB (trait continu) et au mode de cavité non couplée (en pointillés) pour la cavité ZFeng (respectivement cavité sur mesas).

4.4.3 Comparaison des diagrammes de phases des cavités ZnO et GaN.

A partir des résultats précédents, il est possible de noter quelques différences entre les deux cavités ZnO et GaN élaborées sur mesas :

- Dans la cavité GaN, la réplique 1 LO permet, entre 5 K et 300 K, l'abaissement du seuil sur une certaine gamme de désaccords.
- Dans le cas de ZnO, la réplique 1 LO ne joue un rôle qu'à 5 K. Le grand dédoublement de Rabi ne permet pas de rendre ce mécanisme efficace aux températures plus élevées. La position du minimum à 300 K semble être imposée par la seconde réplique LO.
- Pour GaN, du fait de la plus faible valeur du dédoublement de Rabi et de la grande énergie des phonons LO l'abaissement du seuil par la relaxation assistée par deux phonons n'est pas observable.

Notons enfin que, même si les phonons LO jouent un rôle important dans les deux cavités (ZnO et GaN), les études en puissance réalisées au cours de cette thèse, tendent à démontrer que les interactions polariton-phonon sont plus efficaces dans le cas de ZnO. Dans la cavité GaN, lorsque le bas de la LPB est résonant avec la première réplique LO, une évolution en P^1 n'a pu être observée contrairement aux cavités ZnO¹⁴⁶.

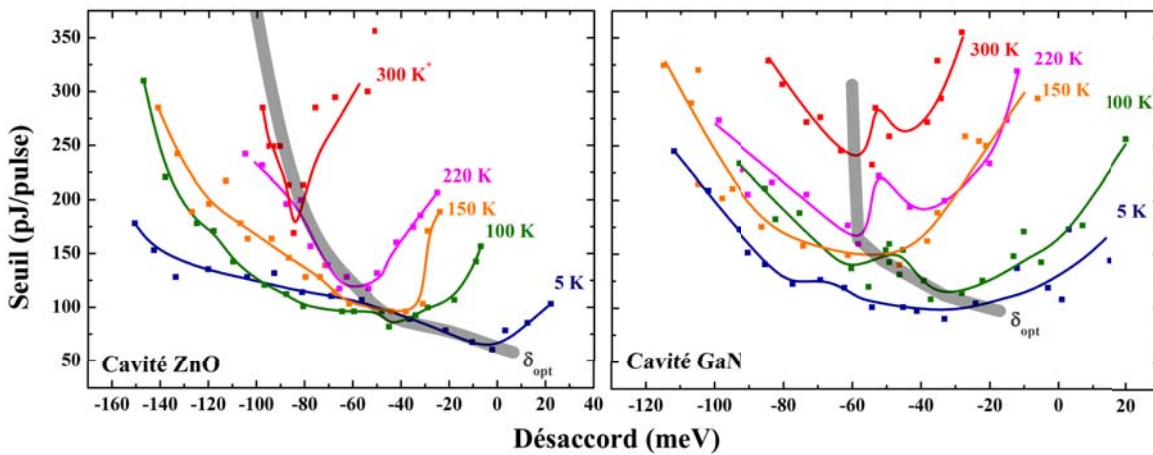


Figure 4.36 – Comparaison des diagrammes de phase des cavités mesas ZnO (à gauche) et GaN (à droite).

Afin de montrer les différences en terme de seuil, nous avons reporté les diagrammes de phase des cavités ZnO et GaN sur la même figure 4.36. A l'exception de la courbe à 300 K de ZnO, toutes les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (mêmes réglages et même source laser). Il est alors possible de comparer directement ces deux diagrammes. Contrairement aux paragraphes précédents l'échelle des ordonnées est une échelle linéaire.

Le premier point remarquable concerne la valeur du seuil optimal qui est plus faible dans le cas de ZnO que dans celui de GaN. Les seuils plus faibles dans la cavité ZnO s'expliquent par son dédoublement de Rabi plus élevé¹⁴⁴. Notons qu'avec l'élévation de température la valeur du seuil le plus faible évolue avec la température de manière quasiment similaire dans les deux cavités.

Par contre nous pouvons remarquer qu'entre 220 K et 300 K, la position du désaccord optimal varie de manière significative dans le cas de ZnO alors que pour la cavité GaN la variation est limitée. Dans GaN, cette observation est en accord avec le calcul (figure 4.31).

Dans le cas de ZnO, la variation notable du désaccord optimum entre 220 et 300 K peut être expliqué par la résonance impliquant la seconde réplique LO. En effet à 300 K, nous avons clairement mis en évidence que la position du seuil minimal correspond à la position pour laquelle le bas de la LPB est résonnant avec la seconde réplique LO de ZnO, ce qui a alors tendance à abaisser le seuil pour cette gamme de désaccords. Le seuil optimal défini comme le compromis entre régime cinétique et thermodynamique n'est alors plus visible.

En terme de seuil optimal, la comparaison menée est plutôt à l'avantage de ZnO du fait des forces d'oscillateurs et du dédoublement de Rabi plus élevés. Nous pouvons noter qu'une différence plus marquée était attendue. Nous rappelons qu'expérimentalement la valeur du seuil donnée correspond à la puissance optique de pompe. Cette puissance ne considère pas l'absorption de ZnO et GaN, la fuite dans les modes de Bragg et le taux de génération d'excitons. Or ce taux de génération n'est très probablement pas le même dans les deux cas (les temps de vie radiatif et non, l'énergie des phonons LO ne sont pas les mêmes pour GaN et ZnO). Le faible écart observé entre les deux seuils correspond à une configuration où l'excitation est réalisée de manière non résonante; une étude en pompage quasi-résonant permettrait de compléter la comparaison.

Cependant, il ressort de cette étude qu'il est possible d'abaisser le seuil d'émission des cavités GaN et ZnO en faisant coïncider le désaccord optimum avec le désaccord pour lequel la LPB est résonnante avec respectivement la première et la seconde réplique LO. Pour réaliser cette configuration, le principal paramètre à faire varier sera le dédoublement de Rabi. Dans le cas de ZnO, du fait de ses grandes forces d'oscillateur, la gamme de dédoublement de Rabi est importante, ce qui confère à ce matériau un avantage certain.

Résumé

Au cours de ce chapitre nous avons pu étudier deux cavités sur mesas aux propriétés photoniques semblables et les comparer à deux autres cavités de référence. La technologie mesa permet alors d'obtenir une cavité sans fissures malgré un miroir nitrure inférieur composé d'un nombre élevé de paires (30 paires). Ainsi les propriétés photoniques des structures sont exceptionnelles pour des cavités à base de ZnO et GaN : le facteur de qualité moyen est supérieur à 1000 et localement peut atteindre 3500 ; le désordre photonique est très faible, la variation de l'énergie du mode de cavité peut-être inférieure à 1 meV sur des zones de 50 μm ce qui est à l'état de l'art. Le miroir nitrure inférieur permet également de réaliser une croissance monolithique et d'insérer une couche active de bonne qualité cristalline.

Nous avons ensuite démontré le régime de couplage fort et l'effet laser à polaritons à 300 K pour chacune des cavités. Enfin, nous avons étudié et comparé les diagrammes de phase de chacune de ces cavités. Nous avons montré que la position du désaccord optimal peut être interprétée par la compétition entre le régime thermodynamique et le régime cinétique. Cependant nous avons pu observer, dans le cas de GaN, un minimum secondaire dont l'origine est attribué à la relaxation des polaritons assistée par un phonon (réplique 1 LO). A 150 K la position de ce minimum secondaire et du minimum principal sont confondus ce qui se traduit par un abaissement du seuil. Dans le cas de ZnO, le rôle des phonons a également pu être mis en évidence, notamment à 300 K. En effet, à cette température, le seuil est abaissé de manière significative dans une gamme restreinte de désaccords. La position de ces désaccords correspond au cas où le bas de la LPB est résonnant avec la réplique 2 LO de ZnO : la relaxation est alors assistée par deux phonons. Une telle résonance est possible dans le cas de ZnO du fait de l'importance de son dédoublement de Rabi (lié aux forces d'oscillateur élevées).

Ainsi nous avons clairement mis en évidence le rôle des interactions polariton-phonon LO dans l'abaissement du seuil laser, interactions qui semblent être plus marquées dans le cas de ZnO.

Afin de concevoir de nouvelles cavités avec des seuils encore plus faibles, nous devons alors considérer le rôle des phonons LO : en faisant coïncider le désaccord pour lequel un compromis entre régime thermodynamique et cinétique existe et le désaccord pour lequel le bas de la LPB est résonnant avec la première (ou seconde pour ZnO) réplique LO.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce cette thèse, nous avons étudié les propriétés polaritoniques d'échantillons massifs et de microcavités à base d'oxyde de zinc et de nitrure de gallium. Ces matériaux sont deux semiconducteurs inorganiques à large bande interdite très prometteurs pour la réalisation du laser à polaritons à 300 K : laser à faible seuil où l'émission de photons provient d'un condensat de polaritons qui est dû à la relaxation stimulée des polaritons par l'occupation de l'état fondamental.

Afin de mieux appréhender les différents processus de relaxation, mais également afin d'optimiser le design des dispositifs dans lesquels l'effet laser à polaritons pourra être obtenu dans les meilleures conditions, une bonne connaissance des propriétés des polaritons de ZnO et de GaN est indispensable.

Une partie importante de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés polaritoniques de l'oxyde de zinc et du nitrure de gallium massif. En plus des techniques spectroscopiques usuellement utilisées dans notre laboratoire (réflectivité continue, autocorrélation, photoluminescence), nous avons mis au point une expérience de spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées. Le principal intérêt de cette technique est la mesure directe du temps de déphasage T_2 des polaritons, temps relié à l'élargissement homogène polaritonique. La combinaison des résultats obtenus à partir de cette technique expérimentale avec ceux obtenus à partir des autres techniques spectroscopiques a permis une détermination pointue des paramètres polaritoniques à 5 K de ZnO et de GaN (force d'oscillateur, énergie de résonance, élargissements homogène et inhomogène). Nous avons pu aussi distinguer la part de l'élargissement homogène de celle correspondant à l'inhomogène. Dans le cas de GaN, à 5 K, l'élargissement inhomogène est dominant et peut être attribué notamment aux fluctuations de contrainte à travers la couche. Pour ZnO, les valeurs déterminées expérimentalement pour l'élargissement inhomogène sont plus faibles du

fait de l'absence de contrainte résiduelle dans ce matériau et l'élargissement est majoritairement homogène. Dans ce matériau, l'élargissement homogène est également plus important pour le polariton B que pour le A. Afin de déterminer l'origine de l'élargissement homogène dans GaN et dans ZnO, une étude approfondie des interactions des polaritons avec respectivement d'autres polaritons, les phonons acoustiques et les impuretés a été menée. Nous avons ainsi pu montrer, que lorsque la densité de polaritons est relativement faible ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), les effets des interactions polariton-polariton dans les deux matériaux sont négligeables. Concernant l'influence des interactions polariton-phonon acoustique, celles-ci induisent une légère dissymétrie entre les élargissements des polaritons A et B : ces interactions deviennent plus importantes lorsque l'énergie du polariton augmente. Cependant, nous avons montré que ces interactions ne suffisent pas, à elles seules, à expliquer la valeur de l'élargissement homogène à 5 K. Cet élargissement provient également des interactions polariton-impureté. Ces interactions sont d'autant plus fortes que la vitesse de groupe du polariton est élevée, or dans ZnO (et dans une moindre mesure pour GaN) la vitesse de groupe est plus élevée pour le polariton B que pour le polariton A. Ce type d'interaction permet d'interpréter l'importance de l'élargissement homogène relevé dans ZnO et également la dissymétrie entre les élargissements des polaritons A et B.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux interactions polaritons-phonon optique dans ZnO. Pour ce faire nous avons suivi, par spectroscopie de mélange à quatre ondes et de réflectivité, l'évolution de l'élargissement homogène en fonction de la température. L'augmentation de cet élargissement est imputable aux interactions polariton-phonon LO et la modélisation de cette évolution par la loi de Segall a permis de déterminer l'importance du couplage polariton-phonon LO. La comparaison des résultats avec ceux obtenus dans GaN par O. Aoudé¹²⁸ a montré un couplage plus fort dans ZnO que dans GaN qui se traduit par une largeur de raie ($\approx 45 \text{ meV}$) à 300 K dans ZnO bien supérieure à celle de GaN ($\approx 15 \text{ meV}$).

La seconde partie de cette thèse est consacrée à l'obtention de la condensation des polaritons dans deux microcavités planaires (une à base de ZnO et l'autre à base de GaN) en régime de couplage fort et à l'étude de l'effet laser à polaritons dans ces microcavités. La particularité de ces deux cavités est l'utilisation d'un miroir inférieur composé de 30 paires d'AlN/AlGaN épitaxié directement sur un substrat silicium "patterné". Elles sont épitaxiées sur des mesas de tailles réduites (de l'ordre de quelques dizaines de μm) permettant alors une relaxation latérale de la contrainte présente dans le miroir AlN/AlGaN. Le miroir inférieur peut-être composé d'un nombre élevé de paires et le coefficient moyen de la cavité est d'environ 1000. Le désordre photonique de la cavité est très faible. Sur certaines mesas une variation de l'énergie de la branche basse, inférieure à 6 meV, a été observée. Cette valeur constitue l'état de l'art en ce qui concerne l'élaboration de microcavités à base de GaN ou ZnO.

Le coefficient de qualité élevé, combiné à la bonne qualité cristalline de la couche a permis d'ob-

tenir pour la première fois l'effet laser à polaritons dans une microcavité sur substrat silicium et à température ambiante. Après avoir apporté les preuves du régime de couplage fort et de l'effet laser polaritons à 300 K, nous nous sommes intéressés à l'étude du diagramme de phase des deux cavités. A partir de cette étude nous avons alors pu mettre en évidence l'influence du désaccord et de la température sur la valeur du seuil laser. Pour chaque température, le désaccord optimal correspond au désaccord pour lequel la masse des polaritons est faible et les processus d'interactions suffisamment efficaces. Il est également possible d'observer un abaissement du seuil pour les désaccords pour lesquels le bas de la LPB est résonnant avec la première, ou la seconde, réplique phonon LO des excitons libres. Nous avons ainsi pu clairement démontrer le rôle des interactions polariton-phonon pour abaisser le seuil laser ; notons que ces processus semblent encore plus efficaces dans le cas de ZnO. Les diagrammes de phases expérimentaux ont été confrontés à ceux obtenus en résolvant l'équation semi-classique de Boltzmann. L'abaissement du seuil grâce aux interactions polariton-phonon est également observé à partir des simulations. Lors de la conception des futures cavités, il sera important de considérer ces interactions afin d'obtenir la cavité présentant le seuil le plus faible possible.

Les résultats obtenus à partir de ces deux cavités sont très prometteurs pour l'avenir. La prochaine étape consistera en l'étude des phénomènes de propagation des polaritons et en l'étude de la cohérence de l'émission du condensat par interférométrie. Ainsi, il sera possible de déterminer si, dans ce type de cavité, un seul condensat est observé comme dans le cas de GaAs, ou si comme dans le cas de CdTe, plusieurs condensats localisés se forment. Parallèlement à ces activités, il apparaît essentiel d'améliorer le facteur de qualité en augmentant le nombre de paires AlN/AlGa_N, ou éventuellement, en utilisant des pièges photoniques (façonnage des cavités ou du faisceau de pompe) afin d'abaisser encore le seuil laser. De plus, l'expérience acquise au CHREA de Valbonne sur le dopage (n et p) de GaN permet d'envisager dès maintenant un dopage intracavité pour la réalisation d'une structure quasi-monolithique sur silicium permettant une injection électrique des polaritons. Pour les cavités à base de ZnO, les difficultés à réaliser un dopage p ne semblent pas être un obstacle pour l'obtention d'une structure injectée électriquement, en effet une couche à base de GaN ou d'AlGa_N dopée p peut être insérée dans la couche active.

Une autre perspective intéressante est l'étude de la cohérence du condensat par spectroscopie de mélange à quatre ondes. Un allongement du temps de déphasage T_2 serait alors significatif de la cohérence des polaritons. La réalisation d'un condensat pourrait également être obtenu en excitant à l'angle magique, c'est-à-dire au point d'inflexion de la courbe de dispersion de la branche basse¹⁵⁸. Cette expérience pourra être réalisée à partir de la spectroscopie de mélange à

quatre ondes résolu angulairement, ainsi une chute du temps de déphasage T_2 à l'angle magique sera la signature de l'occupation macroscopique de l'état fondamental. Néanmoins, la réalisation de ces études nécessite la réalisation d'une microcavité pour laquelle l'absorption résiduelle des miroirs et de la couche active est limitée : le nombre de paires composant le DBR ne doit pas être trop élevée et la couche active de faible épaisseur. Une telle optimisation devrait alors permettre d'injecter suffisamment de lumière dans la cavité pour obtenir un signal de mélange à quatre ondes.

Dans l'annexe A nous détaillons le modèle d'Elliott permettant le calcul du coefficient d'absorption bande à bande dans un semiconducteur. Les annexes B, C, D et E sont dédiées à la présentation des différentes techniques de spectroscopie couramment utilisées au laboratoire à savoir la réflectivité continue, la spectroscopie d'autocorrélation interférentielle, la photoluminescence et l'imagerie dans l'espace réel de Fourier. La spectroscopie de mélange à quatre ondes dégénérées, mise au point au cours de cette thèse, a été présentée dans le chapitre 2.

A Modèle d'Elliott

Au cours de cette thèse, les programmes développés afin de modéliser l'absorption bande à bande sont basés sur le modèle développé par Elliott⁴⁴. Ce modèle néglige les effets relativistes et les effets non linéaires. Le raisonnement est similaire à celui mené dans le cas où les effets excitoniques sont négligés.

L'Hamiltonien d'interaction exciton-photon est noté \mathcal{H}_{exR} et est égal à :

$$\mathcal{H}_{\text{exR}} = \frac{e}{mc} \sum_{j=1}^N \vec{A}(\vec{r}_j, t) \cdot \vec{p}_j$$

avec $-e$ la charge de l'électron, m la masse de l'exciton, c la vitesse de la lumière, N le nombre de dipôles, $\vec{p}_j = -(i\hbar)\vec{\nabla}$ l'opérateur moment de l'électron j et \vec{A} le potentiel vecteur.

Nous avons choisi la jauge de Coulomb pour laquelle : $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$.

La probabilité de créer un exciton est donnée par la relation :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow \text{ex}} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \Psi_{\text{ex}} | \mathcal{H}_{\text{exR}} | 0 \rangle |^2 \delta(E_{\text{ex}}(\vec{k}) - E_0 - \hbar\omega),$$

où E_0 est l'énergie de l'état stationnaire fondamental $|0\rangle$, $E_{\text{ex}}(\vec{k})$ l'énergie de l'état stationnaire $|\Psi_{\text{ex}}\rangle$ associé à l'exciton. δ est la fonction de Dirac. L'énergie de l'exciton E_{ex} est donnée par la relation (1.8). A cette énergie E_{ex} on soustrait le terme $\hbar\omega$ car on ne s'intéresse qu'à l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$.

Pour une onde plane progressive monochromatique l'expression de \vec{A} est de la forme :

$$\vec{A} = A_0 e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} \vec{u} + A_0^* e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} \vec{u} \quad (6)$$

avec \vec{u} le vecteur polarisation du champ électrique incident et \vec{q} son vecteur d'onde. La fonction d'onde excitonique peut s'écrire :

$$\Psi_{\text{ex}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r}) u_c(\vec{0}, \vec{r}_e) u_v(\vec{0}, \vec{r}_h) \quad (7)$$

où \vec{K} et \vec{R} sont relatifs au centre de masse, $u_c(\vec{0}, \vec{r}_e)$ et $u_v(\vec{0}, \vec{r}_h)$ désignent la partie périodique, dans l'espace réel, de la fonction de Bloch prise respectivement au minimum de la bande de conduction ($\vec{k}_c = \vec{0}$) et au maximum de la bande de valence ($\vec{k}_v = \vec{0}$). $\psi_n(\vec{r})$ correspond à la fonction enveloppe (cf 1.2.2) et peut être développée en série de Fourier :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k A(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (8)$$

On limitera notre étude au cas où la quantité de mouvement apportée par l'impulsion est négligeable : $\vec{q} = \vec{0}$. Ce qui va induire la nullité du vecteur d'onde \vec{K} .

L'expression de la probabilité de transition devient alors :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow \Psi_{\text{ex}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m} \right)^2 \left| \sum_k A(\vec{k}) \vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \delta(E_{\text{ex}}(\vec{k}) - E_0 - \hbar\omega) \quad (9)$$

où

$$\begin{aligned}\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k}) &= \langle c | \vec{u} \cdot \vec{p} | v \rangle \\ &= \int_{\mathcal{V}} u_c^*(\vec{k}, \vec{r}) (-i\hbar \vec{\nabla}) u_v(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}\end{aligned}$$

Pour les transitions de première classe, l'élément de matrice $\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})$ est une constante. On prendra alors $\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k}) = \vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{0})$. En remarquant que $\sum_k A(\vec{k}) = \psi(\vec{0})$, alors l'expression (9) devient :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow \Psi_{\text{ex}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m} \right)^2 |\psi(0)|^2 |\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{0})|^2 \delta(E_{\text{ex}} - E_0 - \hbar\omega)$$

On peut noter que la fonction $\psi(0)$ est non nulle uniquement pour les états s. Dans ce cas, et en tenant compte du nombre quantique principal n , on a :

$$\psi_n(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 n^3}}$$

avec a le rayon de Bohr de l'exciton dans l'état $n = 1$.

La probabilité peut alors s'exprimer par la relation :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow \Psi_{\text{ex}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m} \right)^2 \frac{1}{\pi a^3 n^3} |\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{0})|^2 \delta(E_g - \frac{R_y}{n^2} - \hbar\omega)$$

Pour des énergies d'excitation inférieures à celle du gap les transitions excitoniques sont observées. On peut remarquer que la probabilité de ces transitions décroît en n^{-3} .

A partir de la probabilité $\mathcal{P}_{0 \rightarrow \Psi_{\text{ex}}}$ il est désormais possible de déterminer le nombre de transitions $W(\omega)$ par unité de temps et de volume induite par l'onde lumineuse de pulsation ω . Pour ce faire, une sommation sur sur tous les états possibles dans la zone de Brillouin (BZ) est alors nécessaire :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\pi a^3 n^3} |\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{0})|^2 \delta(E_g - \frac{R_y}{n^2} - \hbar\omega) \quad (10)$$

De cette relation il est possible de déduire l'expression de la constante diélectrique imaginaire

ϵ_2 . En effet, ϵ_2 est reliée à l'absorption par :

$$\mathcal{I}m(\epsilon_b(\omega)) = \frac{\alpha(\omega)nc}{\omega} \quad (11)$$

avec α le coefficient d'absorption et n la partie réelle de l'indice optique.

Or l'absorption correspond à l'énergie absorbée par unité de temps et de volume divisée par le flux d'énergie soit :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{I} \quad (12)$$

où $I = 2A_0^2\omega^2\epsilon_0cn$ est la densité moyenne d'énergie, I est le flux d'énergie par unité de surface, et $\hbar\omega W(\omega)$ l'énergie absorbée par unité de temps et de volume. En combinant les équations (10), (11) et (12) on en déduit alors l'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique :

- si $\hbar\omega < E_g$, alors l'absorption est due aux raies excitoniques.
- si $\hbar\omega > E_g$, alors :

$$\mathcal{I}m(\epsilon_b(\omega)) = \frac{\pi e^2}{m^2\omega\epsilon_0} |\vec{u} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{0})|^2 \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \frac{\pi x e^{\pi x}}{\sinh(\pi x)} \quad (13)$$

avec μ la masse réduite de l'exciton $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)$ et $x = \left(\frac{R_y}{\hbar\omega - E_g} \right)^{1/2}$

B Réflectivité

B.1 Réflectivité continue

L'expérience de réflectivité continue consiste à analyser la réflexion de la lumière à la surface d'un échantillon. Le coefficient de réflexion étant fonction de l'indice optique de l'échantillon, et donc de sa fonction diélectrique, il ne sera pas le même pour toutes les longueurs d'onde et subira notamment une forte variation au niveau des excitons.

La modélisation des spectres obtenus grâce à ce montage permet d'avoir accès à un grand nombre d'informations et ce, que ce soit pour l'étude d'échantillons massifs de semiconducteurs (paramètres excitoniques) ou pour l'étude de microcavités planaires.

B.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire est présenté sur la figure 37. La source utilisée est une lampe xénon émettant entre 200 nm et 800 nm. Elle permet ainsi d'étudier les propriétés excitoniques de semiconducteurs à grand gap ($E_{gap} \approx 3,3$ eV soit $\lambda \approx 375$ nm).

Le faisceau est ensuite envoyé sur l'échantillon grâce à un miroir ou une lame semi-réfléchissante. Un diaphragme placé devant l'échantillon va également permettre de sélectionner une région à étudier, cela s'avère indispensable lorsque l'échantillon présente des inhomogénéités.

Après réflexion sur l'échantillon, placé dans un cryostat afin de réaliser des études en température, la lumière est focalisée sur les fentes d'entrée du spectromètre. Pour ce faire, le montage utilisée est un montage 4f. Le spectromètre est un HR1000 Jobin-Yvon équipé d'un réseau 2400 traits/mm blasé à 330 nm. L'intensité du signal réfléchi pour chaque longueur d'onde est ensuite mesurée à l'aide d'une caméra CCD. Cette dernière compte 1024×256 pixels, chaque pixel a une taille de $26 \times 26 \mu m^2$, c'est cette taille qui limitera la résolution optimale de notre montage à $0,1 \text{ \AA}$.

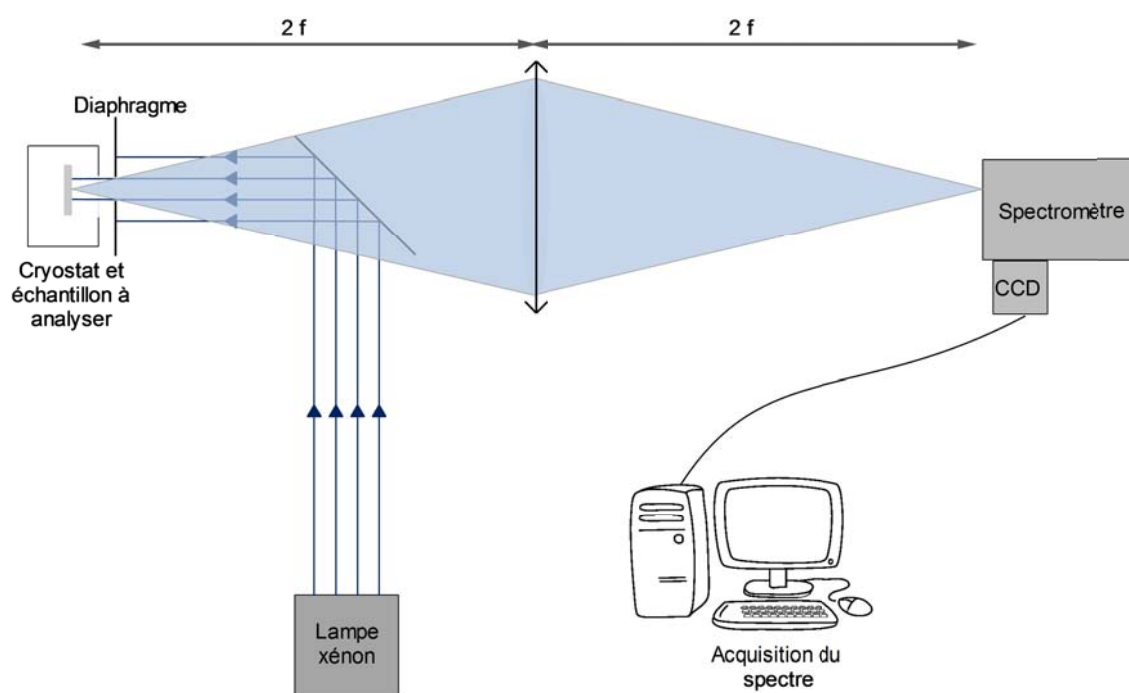


Figure 37 – Montage de réflectivité continue utilisé pour étudier les échantillons massifs.

Le spectre obtenu n'est qu'un spectre brut, on se doit alors de prendre en compte le profil spectral de la source lumineuse. Il est ainsi nécessaire de diviser le spectre brut par le spectre obtenu lorsque la lumière est réfléchié par un miroir dont on connaît le coefficient de réflexion dans le domaine de longueur d'onde utilisé.

Notons que ce montage est utilisé pour l'étude d'échantillons relativement homogènes. Dans le cas des microcavités étudiées dans le dernier chapitre de cette thèse, l'inhomogénéité est importante et un montage de micro-réflectivité est alors plus adapté. Afin d'étudier une zone de quelques microns seulement, un objectif de microscope de 1 cm de focale est placé devant l'échantillon. L'échantillon se situe dans le plan focal de l'objectif. Une lentille de 25 cm de focale permet ensuite de focaliser le signal réfléchi au niveau des fentes d'entrée du spectrophotomètre.

B.2 Etude d'un spectre de réflectivité continue

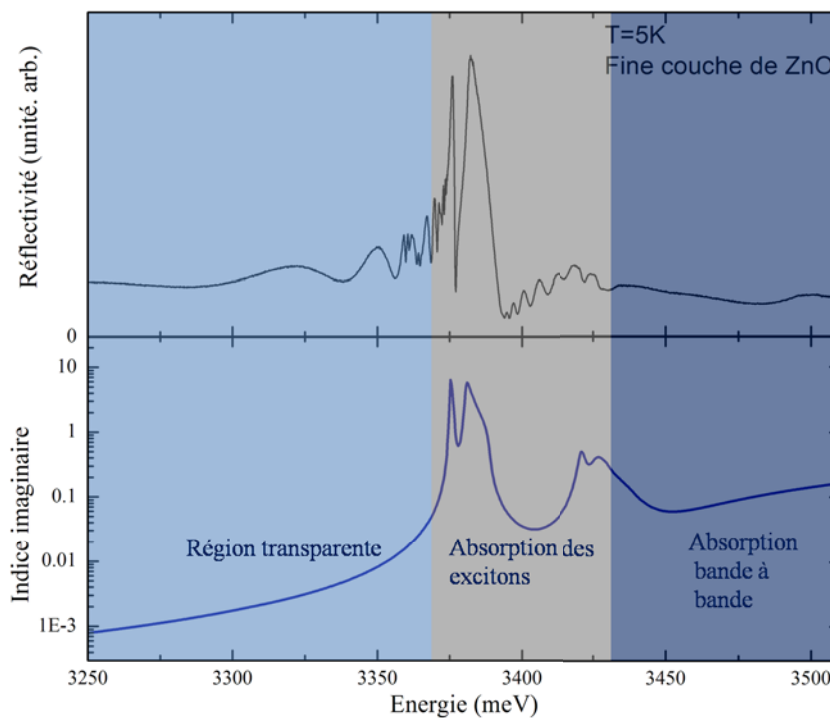


Figure 38 – Le spectre de haut correspond à un spectre de réflectivité expérimental d'un échantillon de ZnO. Sur la figure du bas la partie imaginaire de l'indice complexe calculée à partir du modèle local et de la relation d'Elliott est reportée.

Sur le haut de la figure 38 est reporté un spectre de réflectivité typique d'un échantillon massif d'oxyde de zinc de faible épaisseur épitaxié selon l'axe c . Le bas de la figure représente la partie imaginaire de l'indice optique calculé et donc à l'absorption. Nous pouvons constater que ces deux spectres sont composés de trois zones :

- une zone où l'absorption est très faible, c'est la zone de transparence. Dans cette zone, l'échantillon est alors similaire à une lame à faces parallèles, des oscillations sont alors visibles sur le spectre de réflectivité.
- une zone pour laquelle on observe les résonances excitoniques (état fondamental et excité). Au niveau des pics excitoniques les oscillations ne sont plus visibles du fait de la forte absorption des excitons.
- une zone où l'absorption devient quasiment constante, il s'agit de l'absorption bande à bande.

Ces trois zones se retrouvent pour tous les semiconducteurs si ces derniers sont étudiés au niveau des résonances excitoniques. Cependant si l'épaisseur est importante alors les interférences ne seront plus observées.

B.3 Simulation de la réflectivité continue

A partir des spectres de réflectivité continue obtenus expérimentalement, il est possible de déterminer les paramètres excitoniques, pour cela une modélisation de ces spectres est nécessaire. Assimiler le problème à la réflexion d'un rayon sur un matériau unique et homogène ne sera pas suffisant dans la très grande majorité des situations. Effectivement, dans un grand nombre de cas le rayon est réfléchi sur un échantillon constitué d'un empilement de matériaux différents. Afin de résoudre ce problème, différents formalismes matriciels ont été introduits. Ceux-ci s'avèrent utiles pour modéliser la réflectivité de microcavités planaires mais également d'échantillons massifs.

Parmi les formalismes développés les plus connus sont ceux de Abélès¹⁵⁹, Azzam et Basharra¹⁶⁰. C'est ce dernier formalisme également appelé formalisme des matrices de transfert que nous avons utilisé afin de simuler les spectres de réflectivité.

Ce formalisme fera appel aux coefficients de Fresnel complexes. Dans le cas d'une polarisation transverse électrique (TE) les coefficients de Fresnel pour la réflexion (r) et pour la transmission (t) sont alors données par les relations :

$$r_{\text{TE}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (14) \quad t_{\text{TE}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}. \quad (15)$$

Dans le cas du mode transverse magnétique (TM) les coefficients r et t deviennent alors :

$$r_{\text{TM}} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad (16) \quad t_{\text{TM}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}. \quad (17)$$

Ces expressions ont été établies à partir des relations de continuité du champ électrique et

magnétique à l'interface entre deux matériaux non magnétiques, linéaires, homogènes, isotropes d'indice complexe n_1 et n_2 . Notons que les milieux sont sans charge libre (σ_{libre}) ni courant libre (\vec{j}_{libre}).

B.3.1 Modèle des matrices de transfert

L'expression des coefficients de Fresnel étant maintenant connue, nous détaillerons ici, le formalisme des matrices de transfert. Ce formalisme décompose la structure étudiée en un empilement de couches et d'interfaces (fig 39). Chaque couche est alors représentée par une matrice couche \mathcal{L}_i traduisant la propagation de l'onde au sein de la $i^{\text{ème}}$ couche ; alors que chaque interface est représentée par une matrice interface \mathcal{I}_j . Cette dernière exprime la continuité des champs (\vec{E} , \vec{H}) au niveau de l'interface j séparant la couche i de la couche $i + 1$

Dans la suite nous considérerons une structure constituée de m couches planes, homogènes, non rugueuses et d'un substrat semi-infini. La couche correspondant au milieu ambiant sera notée (0) et celle correspondant au substrat ($m + 1$). Nous noterons n_i l'indice complexe de la $i^{\text{ème}}$ couche et d_i son épaisseur.

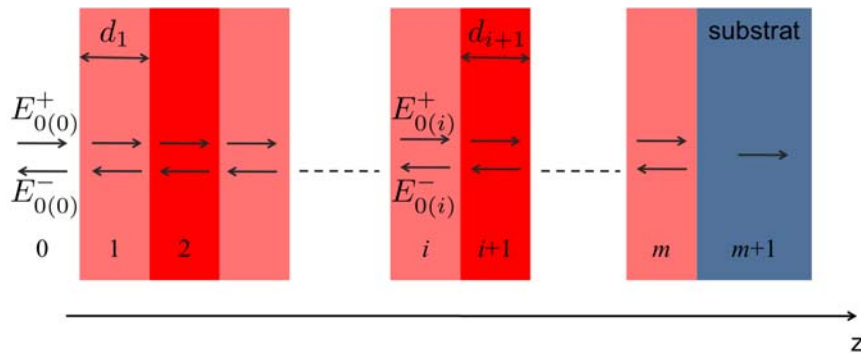


Figure 39 – Représentation schématique d'une structure multicouche.

Le champ total à l'intérieur de la $i^{\text{ème}}$ couche résulte de deux ondes :

- une dont l'amplitude complexe en z est notée $E_{0(i)}^+(z)$, se propageant vers l'intérieur de l'échantillon (vers les z positifs)
- une dont l'amplitude complexe en z est notée $E_{0(i)}^-(z)$, se propageant vers la surface de l'échantillon (vers les z négatifs)

Le champ total en z peut alors être décrit par la matrice $E_{0(i)}(z)$ tel que :

$$E_{0(i)}(z) = \begin{pmatrix} E_{0(i)}^+(z) \\ E_{0(i)}^-(z) \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Le champ en un point de coordonnée z_b de l'espace est relié au champ au point de coordonnée z_a par une relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{0(i)}^+(z_b) \\ E_{0(i)}^-(z_b) \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} E_{0(i+n)}^+(z_a) \\ E_{0(i+n)}^-(z_a) \end{pmatrix}. \quad (19)$$

La matrice \mathcal{S} est le produit des matrices interfaces et des matrices couches. Cette relation matricielle traduit la linéarité des équations de Maxwell.

• *Cas de la matrice couche*

La matrice couche exprime la propagation de l'onde à l'intérieur d'une couche i et donc le déphasage φ associé à la traversée de la couche.

Si nous notons $\vec{E}_i = E_{(0)i} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{u}$ le champ électrique avec \vec{k} le vecteur d'onde et θ_i l'angle entre la normale à l'interface et la direction du vecteur d'onde \vec{k} . Le déphasage sera alors donné par la relation : $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} N_i d_i \cos \theta_i$

Le champ, se propageant selon la direction z , après avoir traversé la couche sera retardé ce qui donne la relation $E_{0(i)}^+(z + d_i) = e^{-i\varphi} E_{0(i)}^+(z)$.

Alors que le champ se propageant selon la direction opposée à z aura pour expression $E_{0(i)}^-(z + d_i) = e^{i\varphi} E_{0(i)}^-(z)$ (avance de phase). Ceci peut alors se mettre sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{0(i)}^+(z) \\ E_{0(i)}^-(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0(i)}^+(z + d_i) \\ E_{0(i)}^-(z + d_i) \end{pmatrix} = \mathcal{L}_i \begin{pmatrix} E_{0(i)}^+(z + d_i) \\ E_{0(i)}^-(z + d_i) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

• *Cas de la matrice interface*

Au niveau d'une interface le problème se réduit alors au cas classique d'une onde arrivant sur

une surface et nous pourrions alors utiliser les coefficients de Fresnel tels qu'ils ont été calculés en début de paragraphe. Nous devons considérer l'onde E_i^+ venant de la couche i et dont une partie va être transmise (onde E_{i+1}^+) et l'autre partie réfléchi (onde E_i^-). Entre les amplitudes complexes de ces trois ondes nous avons les relations de Fresnel suivantes :

$$\begin{cases} E_{0(i)}^- = r_{i:i+1} E_{0(i)}^+ \\ E_{0(i+1)}^+ = t_{i:i+1} E_{0(i)}^+ \end{cases} \quad (21)$$

avec respectivement $r_{i:i+1}$ et $t_{i:i+1}$ les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel de l'interface j séparant les couches i et $i + 1$.

Nous devons également prendre en compte l'onde $E_{0(i+1)}^-$ venant de la couche $i + 1$ dont une partie va être transmise (onde $E_{0(i)}^-$) et l'autre partie réfléchi (onde $E_{0(i+1)}^+$). Dans ce cas les amplitudes complexes sont reliées par les relations :

$$\begin{cases} E_{0(i+1)}^+ = r_{i+1:i} E_{0(i+1)}^- \\ E_{0(i)}^- = t_{i+1:i} E_{0(i+1)}^- \end{cases} \quad (22)$$

où $r_{i+1:i}$ et $t_{i+1:i}$ désignent les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel de l'interface j séparant les couches $i + 1$ et i . Au niveau de l'interface j , les amplitudes complexes entre les quatre ondes E_{0i}^+ , E_{0i}^- , $E_{0(i+1)}^+$ et $E_{0(i+1)}^-$ sont reliés par la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{0(i)}^+ \\ E_{0(i)}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & r_{i:i+1} \\ t_{i:i+1} & t_{i:i+1} \\ r_{i:i+1} & 1 \\ t_{i:i+1} & t_{i:i+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0(i+1)}^+ \\ E_{0(i+1)}^- \end{pmatrix} = \mathcal{I}_j \begin{pmatrix} E_{0(i+1)}^+ \\ E_{0(i+1)}^- \end{pmatrix}. \quad (23)$$

• Coefficients de réflexion et de transmission

Les amplitudes complexes des champs électriques dans l'air ($i = 0$) sont reliées à celle du substrat par la matrice \mathcal{S} via la relation :

$$\begin{pmatrix} E_{0(0)}^+ \\ E_{0(0)}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0(m+1)}^+ \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (24)$$

La matrice \mathcal{S} caractéristique de la structure globale va être obtenue en multipliant toutes les matrices \mathcal{I} et \mathcal{L} des différentes couches :

$$\mathcal{S} = \prod_{j=0, i=1}^{j=m, i=m+1} \mathcal{I}_j \mathcal{L}_i.$$

Les coefficients de réflexion r et de transmission t en amplitude de la structure sont alors donnés par :

$$r = \frac{E_{0(0)}^-}{E_{0(0)}^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}}, \quad (25)$$

$$t = \frac{E_{0(m+1)}^+}{E_{0(0)}^+} = \frac{1}{S_{11}}, \quad (26)$$

ce qui donne pour les coefficients de réflexion R et de transmission T en intensité :

$$R = rr^* = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2, \quad (27)$$

$$T = \frac{\mathcal{R}e(n_s)}{\mathcal{R}e(n_0)} tt^* = \frac{\mathcal{R}e(n_s)}{\mathcal{R}e(n_0)} \left| \frac{1}{S_{11}} \right|^2. \quad (28)$$

Avec n_s et n_0 les indices du substrat et de l'air. A l'aide de calculs numériques, il est alors possible de modéliser des spectres expérimentaux de réflectivité ou de transmission. Pour ce faire il est nécessaire de connaître certains paramètres tels les épaisseurs ou les indices des différentes couches.

Dans le cas de semiconducteurs massifs dans la région excitonique l'indice optique est fortement affecté par les résonances excitoniques. L'ajustement des spectres calculés et expérimentaux de réflectivité dans cette région pourra ainsi permettre de déterminer les différents paramètres excitoniques.

Dans le cas de microcavités planaires, l'ajustement des spectres simulés aux spectres de réflectivité expérimentaux peut permettre de déterminer les épaisseurs des différentes couches.

Cependant, les relations données ci-dessus ne sont valables que si les indices optiques complexes ne dépendent pas du vecteur d'onde, c'est-à-dire lorsque le modèle utilisé pour calculer la fonction diélectrique de la couche contenant les excitons est non dispersif. Une méthode afin de déterminer la réflectivité d'une structure dans le cadre d'un modèle dispersif est présenté ci-dessous.

B.4 Réflectivité au voisinage des excitons dans le cas du modèle non-local

Dans le cas où l'on souhaite tenir compte de la dispersion spatiale des excitons (*cf.* modèle non local (1.2.4.2)), le problème devient alors plus complexe. Dans le cas d'un système à deux excitons la fonction diélectrique est alors donnée par la relation :

$$\epsilon_{\text{ex}}(\omega, k) = 1 + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + B_j k^2 + i\Gamma_j \omega)}. \quad (29)$$

La relation de dispersion $\epsilon_r(\omega, k) = c^2 k^2 / \omega^2$ conduit au tracé des courbes de dispersion des polaritons (40). On peut dénombrer jusqu'à trois modes de propagation pour l'onde transmise :

- Pour $E < E_L^A$, il n'existe qu'un seul mode de propagation. On pourra associer à ce mode un champ électrique E_1
- Pour $E_L^A < E < E_L^B$, alors au mode décrit précédemment s'ajoute un nouveau mode de propagation. On associera à ce nouveau mode le champ électrique E_2 .
- Pour $E > E_L^B$, alors un troisième mode va apparaître. E_3 sera le champ électrique caractéristique de ce mode.

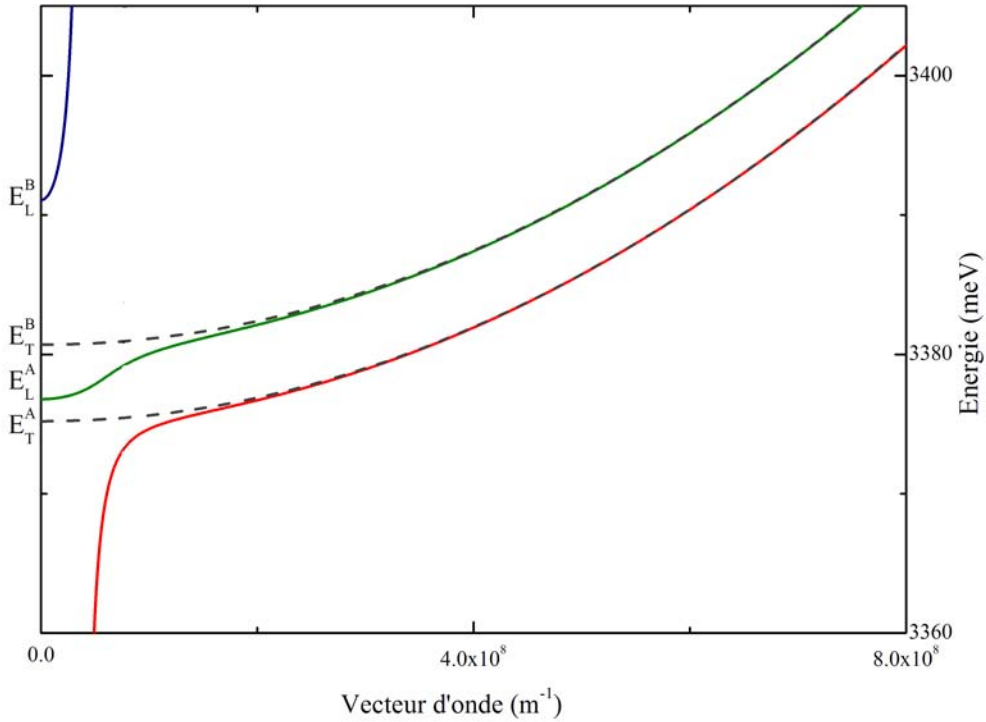


Figure 40 – Courbes de dispersions polaritoniques dans le cadre du modèle non local.

Le passage du champ électrique d'une couche à une autre ne sera plus régi par les équations vu précédemment car celles-ci ne tiennent pas compte des différents modes se propageant dans le matériau. Afin de décrire cette situation, nous modéliserons l'indice de réfraction associé à la branche l par n_l tel que :

$$n_l(\omega) = \frac{ck_l(\omega)}{\omega},$$

où k_l a été calculé en résolvant l'équation :

$$\frac{\hbar c^2 k(\omega)^2}{\omega^2} = \epsilon_b + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + B_j k^2 + i\Gamma_j \omega)}.$$

Le passage du champ électrique E_0 du milieu d'entrée d'indice n_0 à une couche active de semi-conducteur pour laquelle plusieurs modes vont exister peut alors être représenté par l'équation suivante :

$$t = \frac{E(z > 0)}{E(z < 0)},$$

avec t le coefficient de transmission et :

$$\begin{aligned} E(z < 0) &= E_0(e^{-ikz} + r e^{-ikz}) \\ E(z > 0) &= \sum_l E_l e^{-ik_l z}, \end{aligned}$$

où r est le coefficient de réflectivité en amplitude.

En utilisant les conditions de continuité au niveau de l'interface (en $z=0$), on a alors :

$$\begin{aligned} E_0(1 + r) &= \sum_l E_l \\ kE_0(1 - r) &= \sum_l k_l E_l. \end{aligned}$$

A partir de ces deux expressions il devient alors possible d'exprimer le coefficient de réflectivité r en fonction de l'indice n_0 et d'un indice effectif n_{eff} caractéristique de la couche active :

$$r = \frac{n_0 - n_{\text{eff}}}{n_0 + n_{\text{eff}}},$$

où n_{eff} est égal à :

$$\begin{aligned} n_{\text{eff}} &= n_0 \frac{\sum_l k_l E_l}{k \sum_l E_l} \\ &= \frac{\sum_l n_l E_l}{\sum_l E_l}. \end{aligned} \quad (30)$$

Le calcul de l'indice effectif, dont l'expression est donnée par la relation (30), est pour l'instant impossible car celui-ci fait intervenir les champs électriques E_l qui sont pour le moment des inconnus. Afin de les déterminer il est alors nécessaire d'introduire des conditions aux limites additionnelles (ABC pour Additional Boundary Condition). Dans la littérature on trouve de nombreuses conditions additionnelles. Dans notre étude nous nous sommes limités au cas simple des conditions de Pekar¹⁶¹, qui considère la somme des polarisations des polaritons nulle au niveau de l'interface.

$$\sum_j P_j(\omega) = 0$$

Or la polarisation P_j associée au polariton j est définie par :

$$P_j(\omega) = \sum_l \epsilon_l^j(\omega) E_l(\omega) \quad (31)$$

où l désigne le mode de propagation et E_l le vecteur du champ électrique associé au mode l . $\epsilon_l^j(\omega)$ est la contribution de chaque mode de propagation à la polarisation du matériau :

$$\epsilon_l^j(\omega) = \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + B_j k_l^2 + i\Gamma_j \omega}$$

La condition additionnelle (31) va alors permettre de déterminer l'expression de l'indice effectif n_{eff} caractéristique de la couche active et donc à partir du programme utilisant les matrices de transfert de déterminer un coefficient de réflectivité.

C Autocorrélation interférentielle

L'autocorrélation interférentielle, est une technique expérimentale permettant de sonder la matière sur des échelles de temps très courtes. Des pulses lasers gaussiens d'une centaine de femtosecondes de largeur à mi-hauteur, d'énergie centrée autour de l'énergie de résonance des excitons,

sont envoyés sur l'échantillon à étudier. La réflectivité du pulse est largement influencée par les propriétés excitoniques. Comme les photodiodes utilisées pour la détection du signal ont un temps de réponse trop lent par rapport à l'échelle de temps caractéristique des pulses, et l'évolution temporelle de signal ne pourra être mesurée. Afin d'obtenir les informations sur la réflectivité du pulse, une technique interférentielle sera alors nécessaire.

Le signal d'autocorrélation est ainsi formé à partir de l'interaction de deux pulses gaussiens, séparés temporellement par l'intervalle de temps τ , ayant subi une réflexion sur l'échantillon. En faisant varier τ on obtient alors un spectre d'autocorrélation dont l'allure est influencée par les excitons. La modélisation du signal permettra alors de déduire les paramètres excitoniques

C.1 Dispositif expérimental

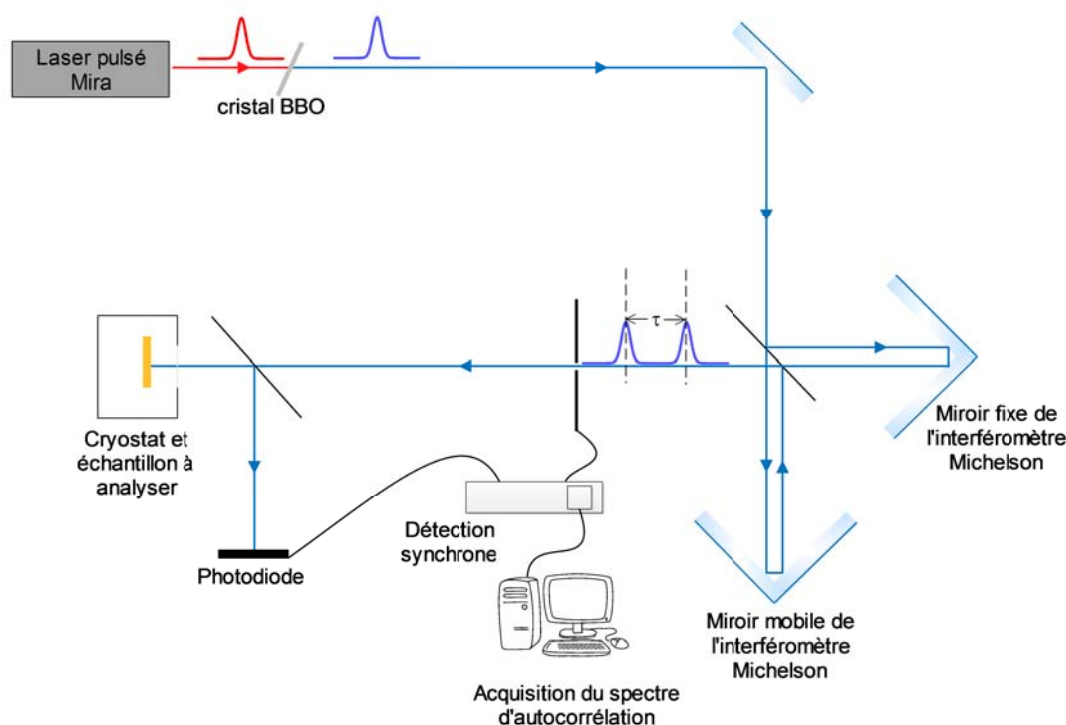


Figure 41 – Montage d'autocorrélation.

Le montage utilisé est celui de la figure 41. Comme pour le montage de mélange à quatre ondes décrit dans la partie 2.5.1, les impulsions sont obtenues grâce à un laser titane-saphir dont la fréquence est doublée grâce à un cristal de BBO afin d'avoir des pulses dont l'énergie se situe

au niveau de celle des excitons (UV). Un interféromètre de Michelson permet ensuite d'obtenir deux pulses gaussiens séparés temporellement d'un intervalle de temps τ . Après réflexion sur l'échantillon le signal est renvoyé par une lame séparatrice sur le détecteur : une photodiode silicium. Ce dernier mesure l'intensité du signal pour un τ donné. En faisant varier τ , à l'aide du miroir mobile de l'interféromètre, il est alors possible d'obtenir l'intensité du signal d'autocorrélation en fonction du retard τ .

Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit une détection synchrone est utilisée.

Notons que les impulsions étant très brèves elles sont alors très énergétiques, il faudra alors veiller à ce que le signal mesuré ne soit pas modifié par des effets non-linéaires.

C.2 Simulation du signal d'autocorrélation interférentielle

Le signal d'autocorrélation est du à l'interaction entre deux pulses gaussiens, séparés temporellement par l'intervalle de temps τ , qui ont subi une réflexion sur un échantillon. L'intensité du signal sur un intervalle de temps T_d est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
I_{AR}(\tau) &= \frac{1}{T_d} \int |r_g(t) + r_g(t - \tau)|^2 dt \\
&= \frac{1}{T_d} \int [|r_g(t)|^2 + |r_g(t - \tau)|^2 + r_g(t)r_g^*(t - \tau) + r_g(t - \tau)r_g^*(t)] dt \\
&= \frac{1}{T_d} \int [|r_g(t)|^2 + |r_g(t - \tau)|^2 + 2\mathcal{R}(r_g(t)r_g^*(t - \tau))] dt. \\
&= 2I_0 + \frac{2}{T_d} \int \mathcal{R}[r_g(t)r_g^*(t - \tau)] dt
\end{aligned} \tag{32}$$

Le premier terme de l'équation (34) est un terme constant, il s'agit de l'intensité $C_{rr}(0)$ due à chacun des deux pulses. Le second terme de l'équation (34) correspond aux interférences entre les deux pulses.

Dans l'équation (34), $r_g(t)$ désigne la réflectivité des pulses gaussiens sur l'échantillon dans l'espace temporel. Or pour un système linéaire et causal la réponse $r_g(t)$ à une excitation $g(t)$ est la convolution de l'excitation $g(t)$ par la réponse impulsionnelle au système à un pulse de Dirac r_δ :

$$r_g(t) = g(t) * r_\delta(t).$$

La transformée de Fourier de cette équation conduit à

$$\tilde{r}_g(\nu) = \tilde{g}(\nu)\tilde{r}_\delta(\nu). \tag{33}$$

Or le terme $\tilde{r}_\delta(\nu)$ correspond au coefficient de réflexion de l'échantillon soumis à une excitation continue de fréquence ν_0 et d'expression $e(t) = Ce^{2i\pi\nu_0 t}$, (avec C une constante). La réponse du système $r(t)$ est alors égale à :

$$r(t) = e(t) * r_\delta(t) \implies \tilde{r}(\nu) = \tilde{e}(\nu)\tilde{r}_\delta(\nu),$$

or $\tilde{e}(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$, donc :

$$\tilde{r}(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)\tilde{r}_\delta(\nu) = \tilde{r}_\delta(\nu_0).$$

Dans l'équation (33), le terme $\tilde{r}_\delta(\nu)$ correspond donc au coefficient de réflexion de l'échantillon soumis à une excitation continue et monochromatique de fréquence ν . Ce terme est connu, et son expression a été établie, à l'aide du formalisme d'Azzam et Bashara dans la partie B.3.1. Le terme $\tilde{g}(\nu)$ correspond quant à lui à la transformée de Fourier de l'expression du champ électrique associé à une impulsion gaussienne brève :

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\nu) &= \text{TF}(g(t)) = \text{TF} \left[g_0 \exp \left(-\frac{t^2}{2\sigma^2} \right) \exp(2i\pi\nu_0 t) \right] \\ &= g_0 \text{TF} \left[\exp \left(-\frac{t^2}{2\sigma^2} \right) \right] * \text{TF} [\exp(2i\pi\nu_0 t)] \\ &= g_0 \text{TF} \left[\exp \left(-\frac{\pi t^2}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^2} \right) \right] * \delta(\nu - \nu_0) \\ &= g_0 \sqrt{2\pi}\sigma \exp(-2\pi^2\sigma^2(\nu - \nu_0)^2), \end{aligned}$$

avec σ l'écart type de la gaussienne relié à la durée caractéristique de l'impulsion et ν_0 la fréquence moyenne du pulse.

L'intensité du signal d'autocorrélation peut alors être calculée de la façon suivante : on calcule tout d'abord $r_g(\nu) = \tilde{g}(\nu).r_\delta(\nu)$, où $r_\delta(\nu)$ est obtenu à partir du formalisme de matrices de transfert.

Puis en utilisant les propriétés de la transformée de Fourier et le théorème de Wiener-Khintchine on détermine l'intensité du signal d'autocorrélation :

$$I_{\text{AR}}(\tau) = 2C_{rr}(0) + 2\text{Re}(C_{r_g r_g}(\tau)), \quad (34)$$

avec $C_{r_g r_g}(\tau) = \text{TF}^{-1}[|r_g(\nu)|^2]$.

C'est la relation 34 qui sera utilisée afin de modéliser les spectres expérimentaux obtenus en réflectivité d'autocorrélation.

Même si l'autocorrélation et la réflectivité dépendent toutes les deux de la réflectivité en amplitude, ils sont complémentaires¹²⁸ : l'un donne une image de la réflectivité dans l'espace des fréquences alors que l'autre la mesure dans l'espace temporel.

C.3 Influence des paramètres excitoniques

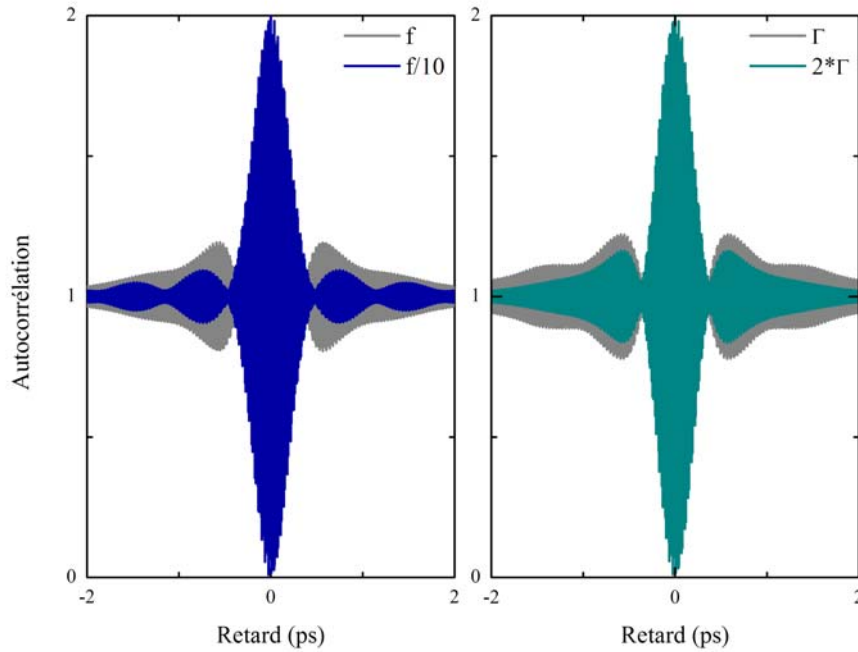


Figure 42 – A gauche l'influence des forces d'oscillateur sur le contraste des battements est mise en évidence : le spectre bleu est obtenu avec des forces d'oscillateur dix fois plus faibles que pour le spectre gris. A droite, l'influence de l'élargissement est étudiée : en gris l'élargissement pris dans les calculs est deux fois plus faible que celui pris pour obtenir le spectre gris.

Sur la figure 42, l'intensité du signal d'autocorrélation est calculée dans le cas d'un matériau avec deux excitons proches ayant des forces d'oscillateurs et des élargissements égaux. Les battements observés sont dus à des interférences entre les deux excitons et leur période T est égale à :

$$T = \frac{h}{\Delta E} \quad (35)$$

où ΔE est l'écart entre les deux excitons et h la constante de Planck.

Sur la figure de gauche, le spectre gris est obtenu pour des forces d'oscillateur dix fois plus grandes que dans le cas du spectre bleu. Il apparaît que le contraste des battements ainsi que leur décroissance, dus à la présence de deux excitons, sont très sensibles à la force d'oscillateur.

La figure de droite montre quant à elle l'influence de l'élargissement sur le contraste des battements et leur décroissance. Le contraste des battements du spectre gris est plus important que celui observé pour le spectre bleu, où l'élargissement considéré est deux fois plus grand.

Ainsi la modélisation de l'autocorrélation permet une bonne détermination des forces d'oscillateur et des élargissements excitoniques.

D Photoluminescence

La photoluminescence est une technique spectroscopique permettant d'avoir accès à de nombreuses informations sur les propriétés intrinsèques et extrinsèques du matériau comme l'énergie de bande interdite, les niveaux d'impuretés, la qualité de l'échantillon à travers l'intensité et la largeur spectrale des signaux observés.

Afin d'observer la luminescence d'un échantillon, celui-ci est excité à l'aide d'un faisceau laser ayant une énergie largement supérieure à l'énergie de bande interdite ainsi des paires électron-trou sont formées. La seconde étape est la thermalisation, les paires électron-trou relaxent vers les extrema de la bande de conduction et de valence. La thermalisation est accompagnée d'émission de phonons. Dans une dernière phase, les paires électron-trou thermalisées se recombinent. Cette recombinaison s'accompagne d'émission de photons uniquement ou de photons et de phonons. Comme la luminescence provient de la recombinaison de paires électron-trou thermalisées, elle sera alors caractéristique des différents niveaux d'énergie accessibles.

Les spectres de photoluminescence obtenus sont intégrés en temps et représentent l'intensité du signal intégré en temps en fonction de l'énergie. L'intensité de chaque transition dépend de la probabilité de cette transition mais également de la densité de l'état excité.¹⁶²

Après avoir présenté le dispositif expérimental utilisé pour réaliser de la photoluminescence (ou micro-photoluminescence), nous nous intéresserons aux principales transitions caractéristiques d'un spectre de luminescence.

D.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse est celui de la figure 43. Différentes sources ont pu être utilisées :

- des sources laser continues comme le laser Verdi émettant à 532 nm dont la longueur d'onde peut être divisée par 2 ($\lambda=266$ nm) grâce au MBD ("Monolithic Block Doubler" qui est un doubleur de fréquence) ; ou l'hélium-cadmium émettant à 325 nm. Ces sources sont principalement utilisées pour caractériser les échantillons massifs ou les microcavités planaires.

- les sources laser impulsionnelles. Nous disposons au laboratoire d'un laser titane-saphir accordable en fréquence (de 1000 nm à 700 nm) et dont la fréquence peut être doublée ou triplée à l'aide de cristaux de beta borate de baryum aux fortes propriétés non linéaires. Les impulsions produites sont ultra-brèves (de l'ordre de 110 fs) avec un taux de répétition de 76 MHz. On dispose ainsi d'une source capable de fournir des impulsions très énergétiques, ce qui rend l'utilisation de ce laser pertinente pour l'étude de l'effet laser à polaritons dans les microcavités. Au cours des dernières semaine de ma thèse, j'ai également pu étudier les microcavité grâce à un laser Q-switched avec un taux de répétition de 20 kHz et des impulsions de 400 ps de largeur temporelle.

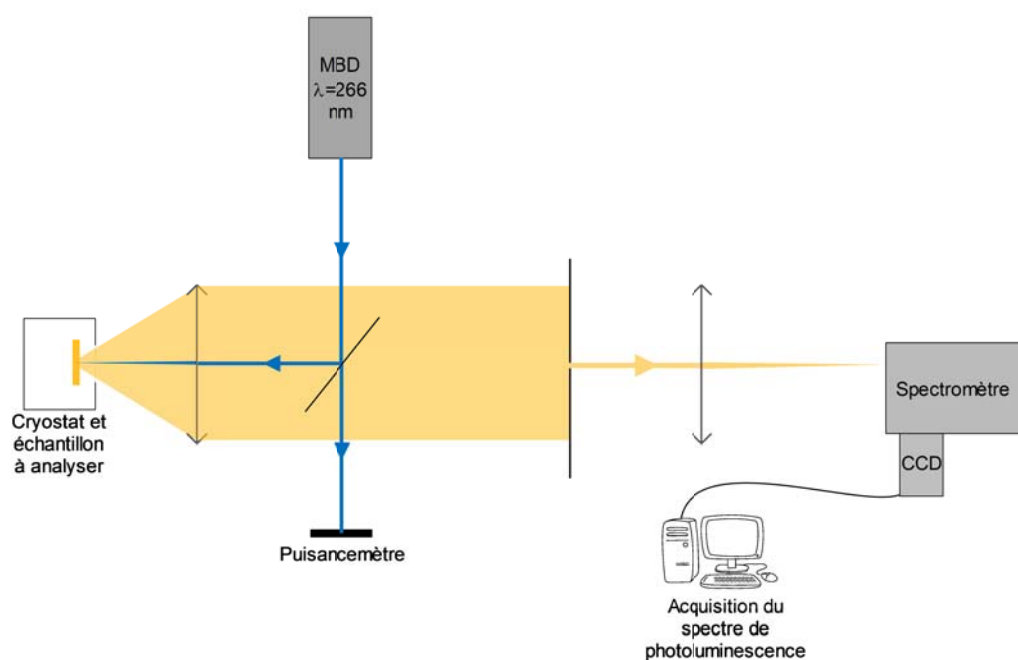


Figure 43 – Montage de photoluminescence

La puissance du rayonnement laser peut ensuite être atténuée linéairement à la traversée d'une lame de transmission variable, permettant ainsi des études en puissance. Le faisceau laser est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille ou d'un objectif de microscope selon la taille de spot souhaitée. Dans le cas de l'étude d'un échantillon massif homogène la lentille est de focale 20 cm et la taille du spot est de quelques centaines de microns. Afin d'étudier les microcavités planaires, une lentille asphérique de 6 cm de focale ou un objectif de microscope de 1 cm de focale ont été utilisés, le diamètre du spot est alors respectivement de $20 \mu\text{m}$ avec la lentille de 6 cm et de $2 \mu\text{m}$ avec l'objectif. La faible taille du spot permet alors de limiter les

effets liés aux inhomogénéités des échantillons.

Cette même lentille (ou objectif de microscope) permet également de collecter la luminescence de l'échantillon. Un diaphragme permet alors de sélectionner l'émission émise à l'angle $\theta \pm \Delta\theta$. La luminescence est ensuite focalisée sur les fentes d'entrée d'un spectrophotomètre grâce à une lentille de collecte de 25 cm de focale. Le spectrophotomètre HR1000 Jobin-Yvon de 1 m de focale équipé d'un réseau 2400 traits/mm blasé à 330 nm. L'intensité du signal de photoluminescence pour chaque longueur d'onde est ensuite collectée à l'aide d'une caméra CCD comptant 1024*256 pixels. La résolution ultime de l'ensemble spectrophotomètre-caméra CCD est de 11 picomètres.

D.2 Analyse de spectres de photoluminescence

Sur les spectres obtenus à partir du montage détaillé ci-dessus, il est possible d'observer les transitions radiatives des états excités vers l'état fondamental. Parmi les signaux de luminescence, on peut distinguer ceux de nature intrinsèque (bande à bande, excitons) et ceux de nature extrinsèque c'est-à-dire liés à la présence d'impuretés dans le matériau

D.2.1 Transitions avec émission d'un photon

La figure 44 montre un spectre de photoluminescence (spectre du haut) et de réflectivité (en bas) obtenu à 2 K par Kornitzer *et al.*¹⁶³ sur un échantillon massif de GaN de très grande qualité et de 1,5 μm d'épaisseur. Les spectres obtenus présentent une excellente résolution inférieure à 0,12 meV.

- *Transitions intrinsèques :*

A partir du spectre de réflectivité il est possible de repérer les états excitoniques fondamentaux notés $X_i^{n=1}$ avec $i=A, B$ ou C . Sur le spectre de photoluminescence un pic est présent à ces mêmes énergies, ils correspondent alors à l'émission d'un photon associée à la recombinaison excitonique. La position en énergie de ces pics est donnée par la relation (1.8) en $K = 0$:

$$E_n = E_g + \frac{Ry}{n^2}$$

Pour des semiconducteurs à gap direct il est possible d'observer, dans certaines conditions, la transition bande à bande sur le spectre de photoluminescence. Pour les semiconducteurs à gap indirect la situation est plus compliquée et la transition bande à bande doit être assistée par des phonons. L'intensité du signal de la transition bande à bande est donnée par la relation ⁴⁵ :

$$I_{\text{PL}}(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g}{k_B T}\right] & \text{pour } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (36)$$

avec $\hbar\omega$ l'énergie du photon émis, k_B la constante de Boltzmann, E_g l'énergie du gap et T la température des porteurs et non celle du réseau. Ces deux peuvent différer du fait du chauffage induit par le faisceau laser.

Dans le cas de la figure 44 cette transition n'est pas observée car son intensité est trop faible est le signal est alors noyé dans le bruit.

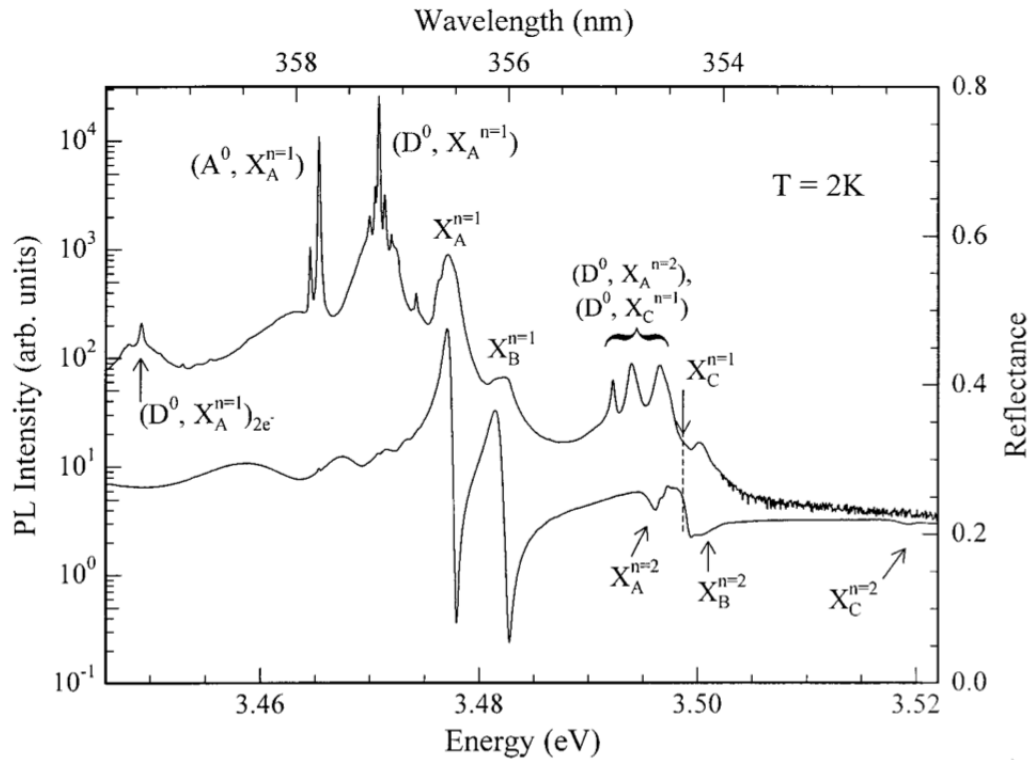


Figure 44 – Spectres de réflectivité et de photoluminescence d'un échantillon de GaN de très grande qualité³⁴.

• *Transitions extrinsèques :*

Un semiconducteur, même non intentionnellement dopé, contient des impuretés. Les électrons, les trous et aussi les excitons peuvent être piégés par ces impuretés. Les transitions extrinsèques sont alors les transitions associées aux impuretés. Parmi ces transitions on observe généralement :

— La recombinaison des excitons liés. L'exciton i peut être lié à :

- (i) un donneur neutre, le complexe formé est alors noté (D^0X)
- (ii) un accepteur neutre, le complexe formé est noté (A^0X)
- (iii) un donneur ionisé, le complexe formé est alors noté (D^+X)
- (iv) un accepteur ionisé, le complexe formé est noté (A^+X)

L'énergie du photon émis lors de la recombinaison de l'exciton à partir de l'un de ces centres est égale :

$$E = E_g - E_{\text{ex}} - E_{\text{loc}},$$

où E_{loc} est l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté. Notons que les complexes D^0X et A^0X sont stables alors que dans les complexes D^+X et A^+X ne sont stables que si le rapport des masses effectives $\sigma = m_e/m_h$ est respectivement inférieur ou égal à 0.43 pour D^+X et supérieur ou égal à 2.33 pour A^+X . Sur le spectre de photoluminescence de la figure 44, nous pouvons observer les transitions associées aux donneurs et accepteurs neutres.

- Les recombinaisons radiatives électron libre-accepteur (e, A^0X) et trou libre-donneur (h, D^0X). Ce type de transition n'est pas observé sur le spectre de photoluminescence présenté sur la figure 44.
- La réplique à deux électrons parfois appelée TES pour two-electron satellite est comparable à un effet Auger. Un complexe exciton lié à un donneur peut s'écrire (D^+, e, e, h) , les deux électrons se situent à proximité du centre D^+ et le trou sur une orbitale plus lointaine. Le trou est alors attiré par les deux électrons qui écrantent ainsi le potentiel induit par le centre D^+ . La désexcitation du complexe (D^+, e, e, h) peut se faire selon trois transitions :
 - (a) la recombinaison classique du complexe (D^+, e, e, h) laissant le donneur neutre dans son état fondamental. Cette transition est la même que celle évoquée pour la recombinaison des excitons liés.
 - (b) la recombinaison du complexe (D^+, e, e, h) laissant le donneur neutre dans l'état excité $2s$.

- (c) la recombinaison du complexe (D^+, e, e, h) laissant le donneur neutre dans l'état excité $2p$. Sur le spectre de photoluminescence de la figure 44, cette transition est notée $(D^0, X_A^{n=1})_{2e}$.

Sur la figure 45, les trois transitions (a), (b) et (c) sont schématisées. Les transitions laissant le donneur dans un état excité $2i$ sont donc moins énergétiques que celle laissant le donneur dans son état fondamental, l'écart d'énergie sera noté ΔE_{2i} ($i = s$ ou p).

ΔE_{2i} correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer le donneur neutre de son état fondamental à son état excité $D^0 2s$ ou $D^0 2p$. La mesure de ΔE_{2i} permet alors une estimation de l'énergie de ionisation du donneur et donc d'identifier le donneur.

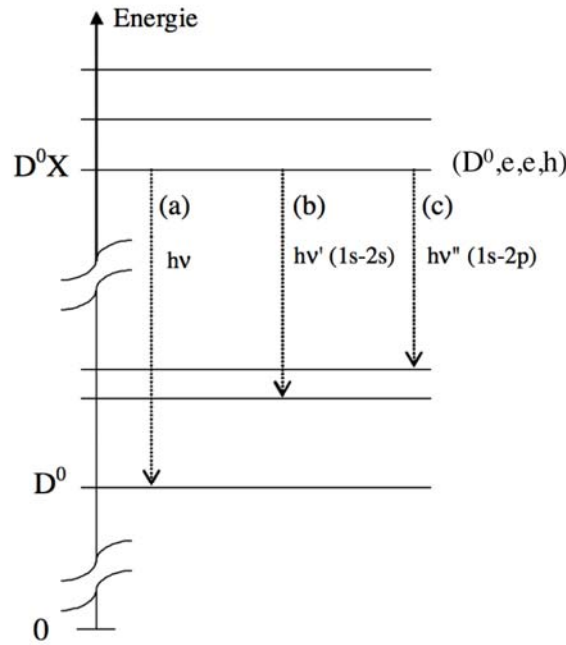


Figure 45 – Représentation schématique du principe de la réplique à deux électrons.

- La recombinaison des paires donneur-accepteur (noté DAP ou $D^0 A^0$). Dans ce cas l'électron du donneur neutre se recombine avec le trou de l'accepteur neutre laissant derrière lui un donneur et un accepteur ionisés. L'énergie des photons émis est donnée par la relation :

$$E_{\text{DAP}} = E_g - E_{D^0}^{\text{liaison}} - E_{A^0}^{\text{liaison}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_{\text{DAP}}}. \quad (37)$$

Avec r_{DAP} la distance entre le donneur et l'accepteur.

Sur le spectre de photoluminescence de l'échantillon de GaN (figure 44), cette transi-

tion n'est pas observée. Le spectre situé en bas de la figure 47 correspond à un spectre de photoluminescence d'un échantillon de CdS réalisé à 5 K. Sur ce spectre la transition DAP est alors observable.

- Notons enfin que la présence de centres profonds dans le matériau induit également une émission lumineuse à des énergies largement inférieures à celles des transitions vues précédemment. Ces centres profonds entraînent une émission de couleur jaune-vert dans ZnO ou GaN .

Toutes les transitions évoquées précédemment sont résumées de manière schématique sur la figure 46

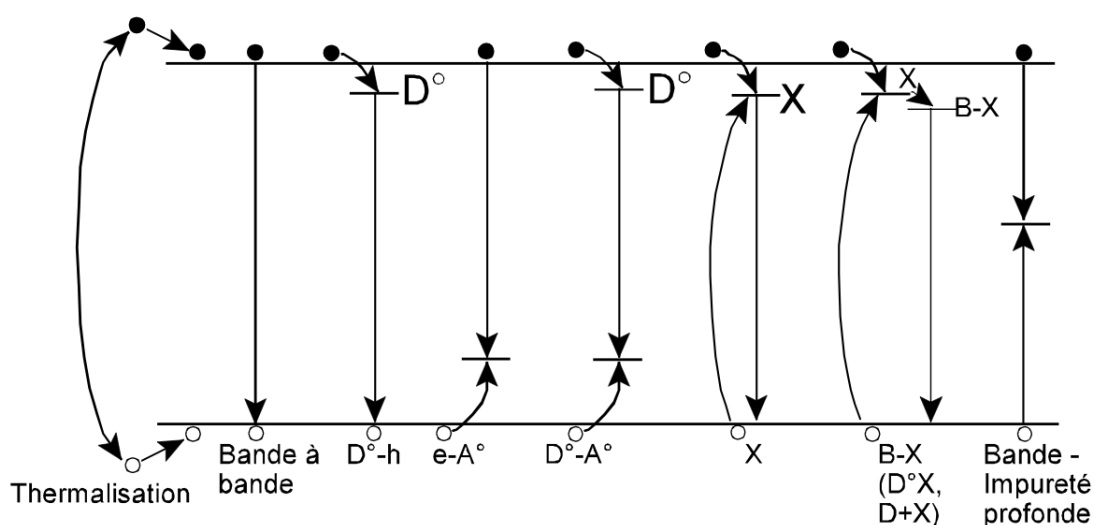


Figure 46 – Principales transitions observables en spectroscopie de photoluminescence.

D.2.2 Transition avec émission de plusieurs particules

Lors d'un processus de relaxation vers l'état fondamental plusieurs particules peuvent être émises. Généralement il s'agit d'un photon avec un ou plusieurs phonons. Ces transitions sont visibles sur les spectres de photoluminescence : ce sont les répliques phonons. Toutes les transitions vues précédemment peuvent avoir des répliques à un ou plusieurs phonons. Sur la figure 47 sont représentés un spectre de photoluminescence de ZnO obtenu par Klingshirn¹⁶⁴ à 55 K et un spectre de CdS obtenu par Blattner⁸² à basse température. Sur le spectre de ZnO, on peut observer l'émission due à la transition excitonique FE (free exciton) ainsi que leurs répliques phonons. Sur le spectre de CdS il est possible de voir les pics A^0X , DAP et leurs répliques phonons.

Dans le cas de ZnO et GaN les répliques phonons impliquent uniquement les phonons LO. Mais

il est possible d'observer, dans CdS par exemple¹⁶⁵, des répliques phonons impliquants les phonons TO ou TA.

L'intensité des répliques phonons LO est donnée par la relation⁸² :

$$I_{\text{PL}}^n(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (E_{\text{cin}})^{1/2} \exp\left[\frac{E_{\text{cin}}}{k_{\text{B}}T}\right] W^n(E_{\text{cin}}) & \text{pour } E_{\text{cin}} > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (38)$$

avec $E_{\text{cin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ l'énergie cinétique de l'exciton, $\hbar\omega = E_{\text{g}} - R_{\text{y}} - n\hbar\omega_{\text{LO}} + E_{\text{cin}}$ et $W^n(E_{\text{cin}})$ la probabilité de transition. L'expression de cette dernière peut être une constante (e.g : la réplique FE-2LO de ZnO¹²⁴ où FE désigne l'exciton libre X) ou proportionnelle à l'énergie cinétique (e.g : la réplique FE-LO de ZnO).

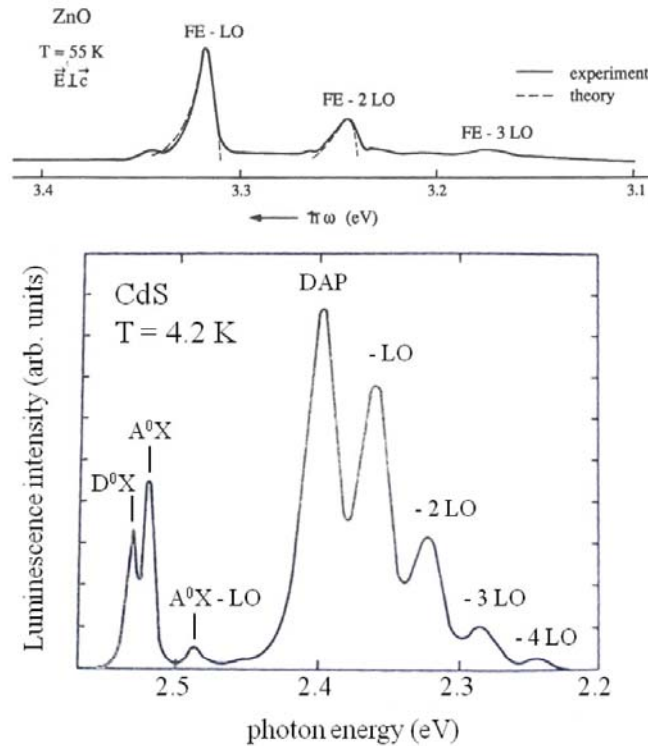


Figure 47 – Le spectre du haut représente la luminescence d'un échantillon de ZnO¹⁶⁴. On peut observer la transition de l'état excitonique (FE) ainsi que ces répliques phonons. Le spectre du bas correspond à la luminescence à basse température d'un échantillon massif de CdS⁸². On peut observer les transitions AX, DX et DAP dues à la présence d'impuretés dans l'échantillon. Les transitions AX et DAP présentent également des répliques phonons.

D.2.3 Influence de la température

Afin de déterminer l'origine des raies d'émission, étudier l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction de la température s'avère indispensable. Effectivement l'énergie de localisation des excitons sur les impuretés étant plus faible que celle des excitons, ce sont les signaux associés aux excitons liés (D^0X , A^0X) qui disparaissent en premier lorsque la température augmente c'est-à-dire l'énergie d'agitation thermique augmente. Lors d'une étude en température, l'intensité du signal associée à ces niveaux DX et AX va ainsi faiblir avec l'élévation de température. Elle va devenir plus faible que celles dues aux excitons libres puis, lorsque la température s'élève encore, il n'existera plus de liaisons impuretés excitons.

On peut également noter qu'avec la température les répliques phonons deviennent également plus intenses.

E Imagerie

Parmi les expériences décrites ci-dessus, la micro-photoluminescence et la micro-réflectivité ont été utilisées afin d'étudier les microcavités. Cependant pour compléter les résultats obtenus à partir de ces techniques, l'imagerie dans l'espace de Fourier s'avère importante. Elle permet d'étudier la distribution des polaritons le long de la branche basse, ce qui conduit à une meilleure compréhension des phénomènes de relaxation des polaritons.

E.1 Imagerie dans l'espace de Fourier

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la partie 1.3.1.2, expérimentalement il est possible de déterminer la courbe de dispersion $E = f(\theta)$. Pour ce faire il faut collecter l'intensité émise pour chaque angle en fonction de la longueur d'onde.

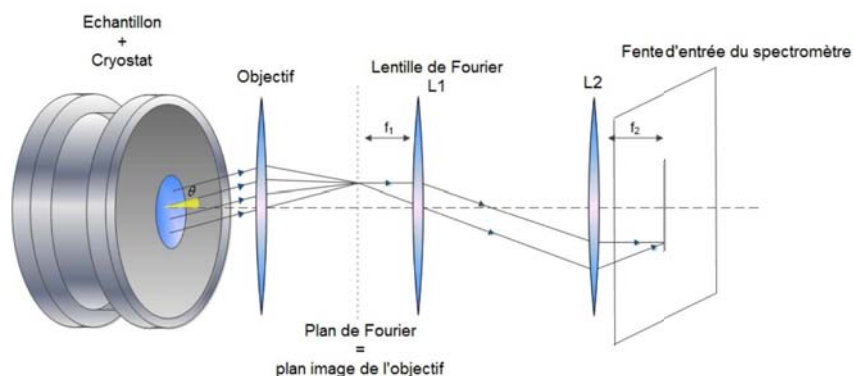


Figure 48 – Principe de l'imagerie dans l'espace réciproque.

Le principe du montage permettant d'obtenir cette résolution est celui de la figure 48.

- L'excitation se fait via une excitation laser.
- Le faisceau est focalisé à l'aide d'un objectif de microscope de 1 cm de focale.
- Le même objectif de microscope permet de récolter la luminescence de l'échantillon.
- Une lentille de 25 cm de focale (L1) est placée de manière à ce que le système formé de l'objectif de microscope et de la lentille soit afocal. Ainsi tous les rayons émis avec le même angle par l'échantillon se retrouvent à nouveau parallèles à la sortie de la lentille. Cette lentille est la lentille de "Fourier".
- Une lentille de 25 cm de focale (L2) permet ensuite de focaliser le signal au niveau des fentes d'entrée du spectrophotomètre. Ainsi tous les rayons émis avec le même angle par l'échantillon convergent au même point dans le plan focal image de cette lentille. La résolution angulaire est alors obtenue. Afin d'observer le plus d'angles possible, la fente d'entrée du spectromètre est ouverte verticalement au maximum.
- Le spectrophotomètre de 1 m de focale ne modifie pas cette résolution et permet en plus de résoudre spectralement le signal grâce à un réseau de 2400 traits/mm.

L'ouverture angulaire de l'objectif permet ici d'observer des angles compris entre -25° et $+25^\circ$.

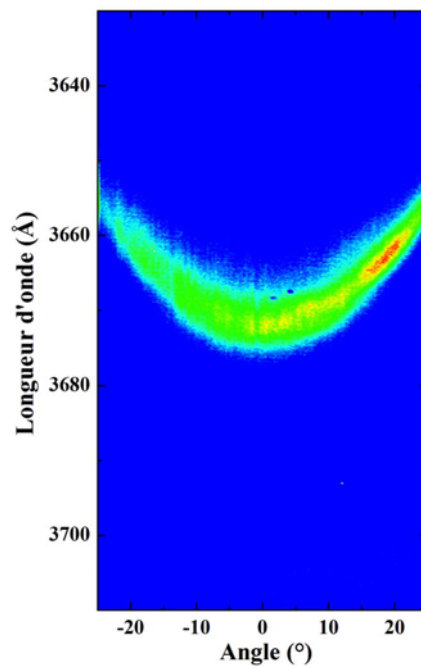


Figure 49 – Dispersion de la branche basse polaritonique d'une microcavité GaN. Le désaccord entre les modes excitonique et photonique est négatif ($\delta = -45$ meV).

La figure 49 représente la courbe de dispersion de la branche basse obtenue dans le cas d'une

cavité de GaN à un désaccord négatif ($\delta = -45 \text{ meV}$). L'échelle représentant l'intensité de l'émission est en fausse couleur, les couleurs vives sont caractéristiques d'une intensité élevée.

Références

- [1] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K. & Akasaki, I. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [2] Nakamura, S., Mukai, T. & Senoh, M. Candela class high brightness InGaN/AlGaN double heterostructure blue light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [3] Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S.-I., Iwasa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H. & Sugimoto, Y. InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [4] Nakamura, S., Pearton, S. & Fasol, G. *The Blue Laser Diode* (Springer, 2000).
- [5] Chu, S., Olmedo, M., Yang, Z., Kong, J. & Liu, J. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 181106 (2008).
- [6] Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. & Yang, P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* **292**, 1897 (2001).
- [7] Imamoglu, A., Ram, R. J., Pau, S. & Yamamoto, Y. Nonequilibrium condensates and lasers without inversion : Exciton-polariton lasers. *Phys. Rev. A* **53**, 4250 (1996).
- [8] Malpuech, G., Carlo, A. D., Kavokin, A., Baumberg, J. J., Zamfirescu, M. & Lugli, P. Room-temperature polariton lasers based on GaN microcavities. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 412 (2002).
- [9] Zamfirescu, M., Kavokin, A., Gil, B., Malpuech, G. & Kaliteevski, M. ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers. *Phys. Rev. B* **65**, 161205(R) (2002).

- [10] Yajima, T. & Taira, Y. Spatial coupling parametric coupling of picosecond light pulses and transverse relaxation effect in resonant media. *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 1620 (1979).
- [11] Berkowicz, E., Gershoni, D., Bahir, G., Lakin, E., Shilo, D., Zolotoyabko, E., Abare, A. C., Denbaars, S. P. & Coldren, L. A. Measured and calculated radiative lifetime and optical absorption of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum structures. *Phys. Rev. B* **61**, 10994 (2000).
- [12] Leszczynski, M., Teisseyre, H., Suski, T., Grzegory, I., Bockowski, M., Jun, J., Porowski, S., Pakula, K., Baranowski, J. M., Foxon, C. T. & Cheng, T. S. Lattice parameters of gallium nitride. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 73 (1996).
- [13] Karzel, H., Potzel, W., Köfferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G. M., Mitchell, D. W., Das, T. P., Blaha, P., Schwarz, K. & Pasternak, M. P. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [14] Ashrafi, A. B. M. A., Ueta, A., Avramescu, A., Kumano, H., Suemune, I., Ok, Y.-W. & Seong, T.-Y. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with zns buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 550 (2000).
- [15] Brochen, S. *Propriétés électriques du ZnO monocristallin*. Ph.D. thesis, CEA Léti et Institut Néel (2012).
- [16] Azuhata, T., Takesada, M., Yagi, T., Shikanai, A., Chichibu, S., Torii, K., Nakamura, A., Sota, T., Cantwell, G., Eason, D. B. & Litton, C. W. Brillouin scattering study of ZnO. *J. Appl. Phys.* **94**, 968 (2003).
- [17] Polian, A., Grimsditch, M. & Grzegory, I. Elastic constants of gallium nitride. *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996).
- [18] Carlotti, G., Socino, G., Petri, A. & Verona, E. Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1889 (1987).
- [19] Bykhovski, A. D., Gelmont, B. L. & Shur, M. S. Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices. *J. Appl. Phys.* **81**, 6332 (1997).
- [20] Davydov, V. Y., Kitaev, Y. E., Goncharuk, I. N., Smirnov, A. N., Graul, J., Semchinova, O., Uffmann, D., Smirnov, M. B., Mirgorodsky, A. P. & Evarestov, R. A. Phonon dispersion and raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998).
- [21] Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B. & Callahan, M. J. Temperature dependence of raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **75**, 165202 (2007).

- [22] Suzuki, M., Uenoyama, T. & Yanase, A. First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995).
- [23] Chen, Y., Bagnall, D. M., jun Koh, H., tae Park, K., Hiraga, K., Zhu, Z. & Yao, T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c plane sapphire : Growth and characterization. *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- [24] Perlin, P., Gorczyca, I., Christensen, N. E., Grzegory, I., Teisseyre, H. & Suski, T. Pressure studies of gallium nitride : Crystal growth and fundamental electronic properties. *Phys. Rev. B* **45**, 13307 (1992).
- [25] Janotti, A. & de Walle, C. G. V. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
- [26] Birman, J. L. Some selection rules for band-band transitions in wurtzite structure. *Phys. Rev* **114**, 1490 (1959).
- [27] Lambrecht, W. R. L., Rodina, A. V., Limpijumnong, S., Segall, B. & Meyer, B. K. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO. *Phys. Rev. B* **65**, 075207 (2002).
- [28] Rodina, A. V., Strassburg, M., Dworzak, M., Habocek, U., Zeuner, A. H., Alves, H. R., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B* **69**, 125206 (2004).
- [29] Laskowski, R. & Christensen, N. E. Ab initio calculation of excitons in ZnO. *Phys. Rev. B* **73**, 045201 (2006).
- [30] Frenkel, J. On the transformation of light into heat in solids. *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931).
- [31] Wannier, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [32] Mott, N. F. Conduction in polar crystals. ii. the conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. *Transactions of the Faraday Society* **34**, 500 (1938).
- [33] Thomas, D. G. The exciton spectrum of zinc oxyde. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
- [34] Kornitzer, K., Ebner, T., Thonke, K., Sauer, R., Kirchner, C., Schwegler, V., Kamp, M., Leszczynski, M., Grzegory, I. & Porowski, S. Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films. *Phys. Rev. B* **60**, 1471 (1999).

- [35] Barker, A. S. & Ilegems, M. Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN. *Phy. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [36] Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., Saxler, A. W., Park, S. S. & Hahn, J. Y. Identification of the γ_5 and γ_6 free excitons in GaN. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2879 (2000).
- [37] Trichet, A. *One-dimensional polaritons in ZnO One-dimensional polaritons in ZnO microwires*. Ph.D. thesis, Université de Grenoble (2012).
- [38] Klingshirn, C., Meyer, B., Waag, A., Hoffmann, A. & Geurts, J. *Zinc Oxide : From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer, 2010).
- [39] Chuang, S.-L. & Chang, C.-S. k.p method for strained wurtzite semiconductors. *Phys. Rev. B* **54**, 2491 (1996).
- [40] Gopal, A. V., Kumar, R., Vengurlekar, A. S., Bosacchi, A., Franchi, S. & Pfeiffer, L. N. Photoluminescence study of exciton–optical phonon scattering in bulk GaAs and GaAs quantum wells. *J. Appl. Phys.* **87**, 1858 (2000).
- [41] Sell, D. D., Stokowski, S. E., Dingle, R. & DiLorenzo, J. V. Polariton reflectance and photoluminescence in high-purity GaAs. *Phys. Rev. B* **7**, 4568 (1973).
- [42] Evangelisti, F., Fischbach, J. U. & Frova, A. Dependence of exciton reflectance on field and other surface characteristics : The case of InP. *Phys. Rev. B* **9**, 1516 (1974).
- [43] Hopfield, J. J. & Thomas, D. G. Theoretical and experimental effects of spatial dispersion on the optical properties of crystals. *Phys. Rev.* **132**, 563 (1963).
- [44] Elliott, R. J. Intensity of optical absorption by excitons. *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957).
- [45] Yu, P. Y. & Cardona, M. *Fundamentals of semiconductors* (Springer, 2010).
- [46] Bassani, F. & Parravicini, G. P. *Electronic states and optical transitions in solids* (Pergamon Press, 1975).
- [47] Fano, U. Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials. *Phys. Rev.* **103**, 1202 (1956).
- [48] Hopfield, J. J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*. *Phys. Rev.* **155**, 55 (1964).
- [49] Cobet, M., Cobet, C., Wagner, M. R., Esser, N., Thomsen, C. & Hoffmann, A. Polariton effects in the dielectric function of ZnO excitons obtained by ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 031904 (2010).

- [50] Cardona, M. & Güntherodt, G. *Light scattering in solids III Volume 51* (Springer Verlag, 1982).
- [51] Liew, T. C. H., Shelykh, I. A. & Malpuech, G. Polaritonic devices. *Physica E* **1543**, 43 (2011).
- [52] G. Bjork, Y. Y. & Heitman. *Confined electrons and photons new physics and applications* (Plenum Press, New-York, 1995).
- [53] Panzarini, G., Andreani, L. C., Armitage, A., Baxter, D., Skolnick, M. S., Astratov, V. N., Roberts, J. S., Kavokin, A. V., Vladimirova, M. R. & Kaliteevski, M. A. Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities : Polariton dispersion and polarization splitting. *Phys. Rev. B* **59**, 5082 (1999).
- [54] Babic, D. I. & Corzine, S. W. Analytic expressions for the reflection delay, penetration depth, and absorptance of quarter-wave dielectric mirrors. *IEEE J. Quantum Electron* **28**, 514 (1992).
- [55] Whittaker, D. M., Kinsler, P., Fisher, T. A., Skolnick, M. S., Armitage, A., Afshar, A. M., Sturge, M. D. & Roberts, J. S. Motional narrowing in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4792 (1996).
- [56] Weisbuch, C., Nishioka, M., Ishikawa, A. & Arakawa, Y. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3314 (1992).
- [57] Antoine-Vincent, N., Natali, F., Byrne, D., Vasson, A., Disseix, P., Leymarie, J., Leroux, M., Semond, F. & Massies, J. Observation of rabi splitting in a bulk GaN microcavity grown on silicon. *Phys. Rev. B.* **68**, 15331 (2003).
- [58] Schmidt-Grund, R., Czekalla, B. R. C., Benndorf, G., Hochmut, H., Rahm, A., Lorenz, M. & Grundmann, M. ZnO based planar and micropillar resonators. *Superlattices Microstruct.* **41**, 360 (2007).
- [59] Médard, F., Zúñiga-Perez, J., Frayssinet, E., Moreno, J., Semond, F., Faure, S., Disseix, P., Leymarie, J., Mihailovic, M., Vasson, A., Guillet, T. & Leroux, M. Optical study of bulk ZnO for strong coupling observation in ZnO-based microcavities. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications* **7**, 26 (2009).
- [60] Kavokin, A. & Gil, B. GaN microcavities : Giant rabi splitting and optical anisotropy. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2880 (1998).

- [61] Levrat, J., Butté, R., Feltin, E., Carlin, J.-F., Grandjean, N., Solnyshkov, D. & Malpuech, G. Condensation phase diagram of cavity polaritons in GaN-based microcavities : Experiment and theory. *Phys. Rev. B* **81**, 125305 (2010).
- [62] Deng, H., Weihs, G., Snoke, D., Bloch, J. & Yamamoto, Y. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *PNAS* **100**, 15318 (2003).
- [63] Dang, L. S., Heger, D., André, R., Bœuf, F. & Romestain, R. Stimulation of polariton photoluminescence in semiconductor microcavity. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3920 (1998).
- [64] Kasprzak, J., Richard, M., Kundermann, S., Baas, A., Jeambrun, P., Keeling, J. M. J., Marchetti, F. M., Szymanska, M. H., André, R., Staehli, J. L., Savona, V., Littlewood, P. B., Deveaud, B. & Dang, L. S. Bose-einstein condensation of exciton polaritons. *Nature* **443**, 409 (2006).
- [65] Bajoni, D., Senellart, P., Wertz, E., Sagnes, I., Miard, A., Lemaître, A. & Bloch, J. Polariton laser using single micropillar GaAs-GaAlAs semiconductor cavities. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047401 (2008).
- [66] Tsotsis, P., Eldridge, P. S., Gao, T., Tsintzos, S. I., Hatzopoulos, Z. & Savvidis, P. G. Lasing threshold doubling at the crossover from strong to weak coupling regime in GaAs microcavity. *New J. Phys.* **14**, 023060 (2012).
- [67] Azzini, S., Gerace, D., Galli, M., Sagnes, I., Braive, R., Lemaître, A., Bloch, J. & Bajoni, D. Ultra-low threshold polariton lasing in photonic crystal cavities. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111106 (2011).
- [68] Christopoulos, S., von Högersthal, G. B. H., Grundy, A. J. D., Lagoudakis, P. G., Kavokin, A. V., Baumberg, J. J., Christmann, G., Butté, R., Feltin, E., Carlin, J.-F. & Grandjean, N. Room temperature polariton lasing in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 126405 (2007).
- [69] Christmann, G., Butté, R., Feltin, E., Carlin, J.-F. & Grandjean, N. Room temperature polariton lasing in a GaN/AlGaIn multiple quantum well microcavity. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 051102 (2008).
- [70] Guillet, T., Mexis, M., Levrat, J., Rossbach, G., Brimont, C., Bretagnon, T., Gil, B., Butté, R., Grandjean, N., Orosz, L., Réveret, F., Leymarie, J., Zúñiga-Pérez, J., Leroux, M., Semond, F. & Bouchoule, S. Polariton lasing in an hybrid bulk ZnO microcavity. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 161104 (2011).

- [71] Trichet, A., Durupt, E., Médard, F., Datta, S., Minguzzi, A. & Richard, M. Long-range correlations in a 97one-dimensional polariton condensate. *Phys. Rev. B* **88**, 121407(R) (2013).
- [72] Xu, D., Xie, W., Liu, W., Wang, J., Zhang, L., Wang, Y., Zhang, S., Shen, L. S. X. & Chen, Z. Polariton lasing in a ZnO microwire above 450 k. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 082101 (2014).
- [73] Kéna-Cohen, S. & Forrest, S. R. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature photon.* **4**, 371 (2010).
- [74] Einstein, A. Quantentheorie des einatomigen idealen gases. (1925).
- [75] Bose, V. Plancks gesetz und lichtquantenhypothese. *Z. Phys* **26**, 178 (1924).
- [76] Anderson, M. H., Ensher, J. R., Matthews, M. R., Wieman, C. E. & Cornell, E. A. Observation of bose-einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science* **269**, 198 (1995).
- [77] Kosterlitz, J. M. & Thouless, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 1181 (1973).
- [78] Kavokin, A., Baumberg, J. J., Malpuech, G. & Laussy, F. P. *Microcavities* (Oxford science publications, 2007).
- [79] Bajoni, D. Polariton lasers. hybrid light-matter lasers without inversion. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 313001 (2012).
- [80] Corfdir, P., Levrat, J., Rossbach, G., Butté, R., Feltin, E., Carlin, J.-F., Christmann, G., Lefebvre, P., Ganière, J.-D., Grandjean, N. & Deveaud-Plédran, B. Impact of biexcitons on the relaxation mechanisms of polaritons in iii-nitride based multiple quantum well microcavities. *Phys. Rev. B* **85**, 245308 (2012).
- [81] Tassone, F., Piermarocchi, C., Savona, V., Quattropani, A. & Schwendimann, P. Bottleneck effects in the relaxation and photoluminescence of microcavity polaritons. *Phys. Rev. B* **56**, 7554 (1997).
- [82] Klingshirn, C. *Semiconductors optics* (Springer, 2007), third edition edn.
- [83] Rosencher, E. & Vinter, B. *Optoélectronique* (Dunod, 2002).
- [84] Huynh, A. *Dynamique cohérente des polaritons de microcavité de semiconducteurs*. Ph.D. thesis, Université Paris VI (2002).

- [85] Erland, J., Pantke, K.-H., Mizeikis, V., Lyssenko, V. & Hvam, J. Spectrally resolved four-wave mixing in semiconductors : influence of inhomogeneous broadening. *Phys. Rev. B* **50**, 15047 (1994).
- [86] Erland, J. & Balslev, I. Theory of quantum beat and polarization interference in four-wave mixing. *Phys. Rev. A* **48**, 1765(R) (1993).
- [87] Cundiff, S. Effects of correlation between inhomogeneously broadened transitions on quantum beats in transient four-wave mixing. *Phys. Rev. A* **49**, 3114 (1994).
- [88] Lindberg, M. & Koch, S. W. Effective bloch equations for semiconductors. *Phys. Rev. B* **38**, 3342 (1988).
- [89] Wegener, M., Chemla, D. S., Schmitt-Rink, S. & Schäfer, W. Line shape of time-resolved four-wave mixing. *Phys. Rev. A* **42**, 5675 (1990).
- [90] Axt, V. & Stahl, A. A dynamics-controlled truncation scheme for the hierarchy of density matrices in semiconductor optics. *Z. Phys. B* **93**, 195 (1994).
- [91] Lindberg, M., Hu, Y., Binder, R. & Koch, S. W. Ki3 formalism in optically excited semiconductors and its applications in four-wave-mixing spectroscopy. *Phys. Rev. B* **50**, 18060 (1994).
- [92] Kner, P., Bar-Ad, S., Marquezini, M. V., , Chemla, D. S., Lövenich, R. & Schäfer, W. Effect of magnetoexciton correlations on the coherent emission of semiconductors. *Phys. Rev. B* **60**, 4731 (1999).
- [93] Aoudé, O. *Etude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continues et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde*. Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal (2006).
- [94] Aoudé, O. *Étude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde*. Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal (2006).
- [95] Askary, F. & Yu, P. Y. Polariton luminescence and additional boundary conditions : comparison between theory and experiment. *Solid State Commun.* **47**, 241 (1983).
- [96] Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., Litton, C., Collins, T., Harsch, W. & Cantwell, G. Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals. *Phys. Rev. B* **57**, 11151 (1998).
- [97] Meyer, B. K., Alves, H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., Christen, J., Hoffmann, A., Strassburg, M., Dworzak, M., Habocek, U. & Rodina, A. V. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in zno. *Physica Status Solidi (b)* **241**, 231 (2004).

- [98] Meyer, B. K., Sann, J., Eisermann, S., Lautenschlaeger, S., Wagner, M., Kaiser, M., Callsen, G., Reparaz, J. S. & Hoffmann, A. Excited state properties of donor bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B* **82**, 115207 (2010).
- [99] Teke, A., Ozgür, Ü., Dogan, S., Gu, X., Morkoç, H., Nemeth, B., Nause, J. & Everitt, H. O. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
- [100] Hazu, K., Sota, T., Suzuki, K., Adachi, S., Chichibu, S. F., Cantwell, G., Eason, D. B., Reynolds, D. C. & Litton, C. W. Strong biexcitonic effects and exciton-exciton correlations in ZnO. *Phys. Rev. B* **68**, 033205 (2003).
- [101] Adachi, S., Muto, S., Hazu, K., Sota, T., Suzuki, K., Chichibu, S. F. & Mukai, T. Exciton-exciton interaction and heterobiexcitons in GaN. *Phys. Rev. B* **67**, 205212 (2003).
- [102] Tignon, J., Hasche, T., Chemla, D. S., Schneider, H. C., Jahnke, F. & Koch, S. W. Unified picture of polariton propagation in bulk GaAs semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3382 (2000).
- [103] Wrzesinski, J. & Fröhlich, D. Determination of electronic parameters of ZnO by nonlinear spectroscopy. *Solid State Commun.* **105**, 301 (1997).
- [104] Tahara, H., Bamba, M., Ogawa, Y. & Minami, F. Observation of a dynamical mixing process of exciton-polaritons in a ZnSe epitaxial layer using four-wave mixing spectroscopy. *Phys. Rev. B* **86**, 235208 (2012).
- [105] Monemar, B., Paskov, P. P., Bergman, J. P., Toropov, A. A., Shubina, T. V., Malinauskas, T. & Usui, A. Recombination of free and bound excitons in GaN. *Phys. stat. sol. (b)* **245**, 1723 (2008).
- [106] Pau, S., Kuhl, J., Scholz, F., Haerle, V., Khan, M. A. & Sun, C. J. Femtosecond degenerate four-wave mixing of GaN on sapphire : Measurement of intrinsic exciton dephasing time. *Phys. Rev. B* **56**, R12718 (1997).
- [107] Tait, W. C. & Weiher, R. L. Contribution of scattering of polaritons by phonons to absorption of light. *Phys. Rev.* **166**, 769 (1968).
- [108] Tait, W. C. & Weiher, R. L. Contributions of scattering of polaritons by phonons to emission of radiation by solids. *Phys. Rev.* **178**, 1404 (1969).
- [109] Takagahara, T. Theory of dephasing relaxation of excitonic polaritons. *Phys. Rev. B* **63**, 153201 (1985).

- [110] Dagenais, M. & Sharfin, W. F. Measurement of the damping dispersion of exciton polaritons in CdS. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1776 (1987).
- [111] Vanagas, E., Kudrna, J., Brinkmann, D., Gilliot, P. & Honerlage, B. Phase relaxation dynamics of excitons and biexcitons in CuCl studied by femtosecond and picosecond degenerate four-wave mixing. *Phys. Rev. B* **63**, 153201 (2001).
- [112] Wang, Y. J., Wang, R. X., Li, G. Q. & Xu, S. J. Impurity scattering induced excitonic polariton damping and its influence on the reflectance spectra of GaN epilayers. *J. Appl. Phys.* **106**, 013514 (2009).
- [113] Rudin, S., Reinecke, T. L. & Segall, B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors. *Phys. Rev. B* **42**, 11218 (1990).
- [114] Pantke, K.-H. & Broser, I. Damping dispersion of excitonic polaritons in CdS. *Phys. Rev. B* **48**, 11752 (1993).
- [115] Kim, K., Lambrecht, W. R. L. & Segall, B. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [116] *Base de donnée du IOFFE Institut* (Ioffe institute, 2014).
- [117] Biernacki, S., Scherz, U. & Meyer, B. K. Temperature dependence of optical transitions between electronic energy levels in semiconductors. *Phys. Rev. B* **49**, 4501 (1994).
- [118] Viña, L., Logothetidis, S. & Cardona, M. Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984).
- [119] Pässler, R. Basic model relations for temperature dependencies of fundamental energy gaps in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* **200**, 155 (1997).
- [120] Varshni, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* **34**, 149 (1967).
- [121] Troger, L., Yokoyama, T., Arvanitis, D., Lederer, T., Tischer, M. & Baberschke, K. Determination of bond lengths, atomic mean-square relative displacements, and local thermal expansion by means of soft-x-ray photoabsorption. *Phys. Rev. B* **49**, 888 (1994).
- [122] Wang, L. & Giles, N. C. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **94**, 973 (2003).
- [123] Li, C. F., Huang, Y. S., Malikova, L. & Pollak, F. H. Temperature dependence of the energies and broadening parameters of the interband excitonic transitions in wurtzite GaN. *Phys. Rev. B* **55**, 9251 (1997).

- [124] Hauschild, R., Priller, H., Decker, M., Brückner, J., Kalt, H. & Klingshirn, C. Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO. *Phys. Stat. Sol. (c)* **4**, 976 (2006).
- [125] Hazua, K., Sota, T., Adachi, S., Chichibu, S., Cantwell, G., Reynolds, D. C. & Litton, C. W. Phonon scattering of excitons and biexcitons in ZnO. *J. Appl. Phys.* **96**, 1270 (2004).
- [126] Makino, T., Chia, C. H., Tuan, N. T., Segawa, Y., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Tamura, K. & Koinuma, H. Exciton spectra of ZnO epitaxial layers on lattice-matched substrates grown with laser-molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3549 (2000).
- [127] Klingshirn, C., Hauschild, R., Fallert, J. & Kalt, H. Room-temperature stimulated emission of ZnO : Alternatives to excitonic lasing. *Phys. Rev. B* **75**, 115203 (2007).
- [128] Aoudé, O., Disseix, P., Vasson, A., Leroux, M., Aujol, E., Beaumont, B., Trassoudaine, A. & André, Y. Continuous-wave and ultrafast coherent reflectivity studies of excitons in bulk GaN. *Phys. Rev. B* **77**, 045206 (2008).
- [129] Korona, K. P., Wysmolek, A., Pakula, K., Stepniewski, R., Baranowski, J. M., Grzegory, I., Lucznik, B., Wroblewski, M. & Porowski, S. Exciton region reflectance of homoepitaxial GaN layers. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 788 (1996).
- [130] Houdré, R., Weisbuch, C., Stanley, R. P., Oesterle, U., Pellandini, P. & Ilegems, M. Measurement of cavity-polariton dispersion curve from angle-resolved photoluminescence experiments. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2043 (1994).
- [131] Christmann, G., Simeonov, D., Butté, R., Feltin, E., Carlin, J.-F. & Grandjean, N. Impact of disorder on high quality factor iii-v nitride microcavities. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 261101 (2006).
- [132] Feltin, E., Carlin, J.-F., Dorsaz, J., Christmann, G., Butté, R., Laügt, M., Ilegems, M. & Grandjean, N. Crack-free highly reflective AlInN/AlGaInN bragg mirrors for UV applications. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 051108 (2006).
- [133] Christmann, G., Butté, R., Feltin, E., Mouti, A., Stadelmann, P. A., Castiglia, A., Carlin, J.-F. & Grandjean, N. Large vacuum rabi splitting in a multiple quantum well GaN-based microcavity in the strong-coupling regime. *Phys. Rev. B* **77**, 085310 (2008).
- [134] Boeuf, F., André, R., Romestain, R., Dang, L. S., Péronne, E., Lampin, J. F., Hulin, D. & Alexandrou, A. Evidence of polariton stimulation in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B* **62**, R2279 (2000).

- [135] Corfdir, P., Levrat, J., Rossbach, G., Butté, R., Feltin, E., Carlin, J.-F., Christmann, G., Lefebvre, P., Ganière, J.-D., Grandjean, N. & Deveaud-Plédran, B. Impact of biexcitons on the relaxation mechanisms of polaritons in iii-nitride based multiple quantum well microcavities. *Phys. Rev. B* **85**, 245308 (2012).
- [136] Daskalakis, K. S., Eldridge, P. S., Christmann, G., Trichas, E., Murray, R., Iliopoulos, E., Monroy, E., Pelekanos, N. T., Baumberg, J. J. & Savvidis, P. G. All-dielectric GaN microcavity : Strong coupling and lasing at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 101113 (2013).
- [137] Malpuech, G., Solnyshkov, D., Di, C. & Petrolati, E. Systeme d'émission de lumiere suivant un mode polaritonique avec injection électrique de puits quantiques. Tech. Rep. [Brevet EP20090755937](#), CNRS (05-06-2013).
- [138] Orosz, L., Réveret, F., Médard, F., Disseix, P., Leymarie, J., Mihailovic, M., Solnyshkov, D., Malpuech, G., Zuniga-Pérez, J., Semond, F., Leroux, M., Bouchoule, S., Lafosse, X., Mexis, M., Brimont, C. & Guillet, T. Lo-phonon-assisted polariton lasing in a ZnO-based microcavity. *Phys. Rev. B* **85**, 121201 (2012).
- [139] Lu, T.-C., Lai, Y.-Y., Lan, Y.-P., Huang, S.-W., Chen, J.-R., Wu, Y.-C., Hsieh, W.-F. & Deng, H. Room temperature polariton lasing vs. photon lasing in a ZnO-based hybrid microcavity. *Optics Express* **20**, 5530 (2012).
- [140] Lai, Y.-Y., Lan, Y.-P. & Lu, T.-C. Strong light–matter interaction in ZnO microcavities. *Light: Science & Applications* **2**, e76 (2013).
- [141] Franke, H., Sturm, C., Schmidt-Grund, R., Wagner, G. & Grundmann, M. Ballistic propagation of exciton–polariton condensates in a ZnO-based microcavity. *New J. Phys.* **14**, 013037 (2012).
- [142] Li, F., Orosz, L., Kamoun, O., Bouchoule, S., Brimont, C., Disseix, P., Guillet, T., Lafosse, X., Leroux, M., Leymarie, J., Malpuech, G., Mexis, M., Mihailovic, M., Patriarche, G., Réveret, F., Solnyshkov, D. & Zuniga-Perez, J. Fabrication and characterization of a room-temperature ZnO polariton laser. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 191118 (2013).
- [143] Li, F., Orosz, L., Kamoun, O., Bouchoule, S., Brimont, C., Disseix, P., Guillet, T., Lafosse, X., Leroux, M., Leymarie, J., Mexis, M., Mihailovic, M., Patriarche, G., Réveret, F., Solnyshkov, D., Zuniga-Perez, J. & Malpuech, G. From excitonic to photonic polariton condensate in a ZnO-based microcavity. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 196406 (2013).
- [144] Johne, R., Solnyshkov, D. & Malpuech, G. Theory of exciton-polariton lasing at room temperature in zno microcavities. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 211105 (2008).

- [145] Zuniga-Perez, J., Mallet, E., Hahe, R., Rashid, M. J., Bouchoule, S., Brimont, C., Disseix, P., Duboz, J. Y., Gommé, G., Guillet, T., Jamadi, O., Lafosse, X., Leroux, M., Leymarie, J., Li, F., Réveret, F. & Semond, F. Patterned silicon substrates : A common platform for room temperature GaN and ZnO polariton lasers. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 241113 (2014).
- [146] Orosz, L. *Effet laser à polaritons dans les microcavités planaires à base de ZnO*. Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal (2013).
- [147] Butté, R., Christmann, G., Feltin, E., Carlin, J.-F., Mosca, M., Ilegems, M. & Grandjean, N. Room-temperature polariton luminescence from a bulk GaN microcavity. *Phys. Rev. B* **73**, 033315 (2006).
- [148] Réveret, F., Disseix, P., Leymarie, J., Vasson, A., Semond, F. & Leroux, M. Influence of optical confinement and excitonic absorption on strong coupling in a bulk GaN microcavity grown on silicon. *Superlattices Microstruct.* **52**, 541 (2012).
- [149] Mallet, E., Disseix, P., Lagarde, D., Mihailovic, M., Réveret, F., Shubina, T. V. & Leymarie, J. Accurate determination of homogeneous and inhomogeneous excitonic broadening in ZnO by linear and nonlinear spectroscopies. *Phys. Rev. B* **87**, 161202(R) (2013).
- [150] Semond, F., Sellers, I. R., Natali, F., Byrne, D., Leroux, M., Massies, J., Ollier, N., Leymarie, J., Disseix, P. & Vasson, A. Strong light-matter coupling at room temperature in simple geometry GaN microcavities grown on silicon. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 021102 (2005).
- [151] Shimada, R., Xie, J., Avrutin, V., Özgür, Ü. & Morkoç, H. Cavity polaritons in ZnO-based hybrid microcavities. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011127 (2008).
- [152] Ciuti, C., Schwendimann, P., Deveaud, B. & Quattropani, A. Theory of angle-resonant polariton amplifier. *Phys. Rev. B* **62**, R4825 (2000).
- [153] Butté, R., Levrat, J., Christmann, G., Feltin, E., Carlin, J.-F. & Grandjean, N. Phase diagram of a polariton laser from cryogenic to room temperature. *Phys. Rev. B* **80**, 233301 (2009).
- [154] Rossbach, G., Levrat, J., Feltin, E., Carlin, J.-F., Butté, R. & Grandjean, N. Impact of saturation on the polariton renormalization in iii-nitride based planar microcavities. *Phys. Rev. B* **88**, 165312 (2013).
- [155] Versteegh, M. A. M., van Lange, A. J., Stoof, H. T. C. & Dijkhuis, J. I. Observation of preformed electron-hole cooper pairs in highly excited ZnO. *Phys. Rev. B* **85**, 195206 (2012).

- [156] Gross, E., Permogorov, S. & Razbirin, B. Free exciton motion in crystals and exciton-phonon interaction. *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1647 (1966).
- [157] Segall, B. & Mahan, G. D. Phonon-assisted recombination of free excitons in compound semiconductors. *Phys. Rev.* **171**, 935 (1968).
- [158] Savvidis, P. G., Baumberg, J. J., Stevenson, R. M., Skolnick, M. S., Whittaker, D. M. & Roberts, J. S. Angle-resonant stimulated polariton amplifier. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1547 (2000).
- [159] Abelès, F. Recherche sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés : applications aux couches minces. *Annales de Physique* **10**, 4228 (1950).
- [160] Azzam, R. M. A. & Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light* (North-Holland publishing compagny, 1977).
- [161] Pekar, S. Dispersion of light in the exciton absorption region of crystals. *Sov. Phys. JETP* **7**, 813 (1958).
- [162] Ivchenko, E. L. *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructure* (Alpha science, 2005).
- [163] Kornitzer, K., Ebner, T., Grehl, M., Thonke, K., Sauer, R., Kirchner, C., Schwegler, V., Kamp, M., Leszczynski, M., Grzegory, I. & Porowski, S. High-resolution photoluminescence and reflectance spectra of homoepitaxial GaN layers. *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 5 (1999).
- [164] Klingshirn, C. Luminescence of ZnO under high one-quantum and 2-quantum excitation. *Phys. Stat. Sol. (b)* **71**, 547 (1975).
- [165] Thomas, D. G. & Hopfield, J. J. Optical properties of bound exciton complexes in cadmium sulfide. *Phys. Rev.* **128**, 2135 (1962).

- A**
- Autocorrélation
 modélisation.....198
 montage.....197
 ZnO massif.....87
- B**
- Bande
 de conduction.....9
 de valence.....9
- Blocage de Pauli.....159
- C**
- Coefficient
 d'élasticité.....6
 d'Hopfield.....40
 de Fresnel.....189
 de réflectivité.....193, 198
- Condensation de Bose-Einstein.....46
- Couche morte.....97, 102
- Couplage
 faible.....22, 39
 fort.....22, 39, 154
- D**
- Dédoublage de Rabi.....38, 140, 149, 151
- Densité de Mott.....157
- Diagramme de phases.....51, 162
- E**
- Eclatement LT.....23, 94, 101
- Elargissement
 homogène.....17, 59, 96, 102, 106, 114
 inhomogène.....18, 67, 96, 102, 106, 114
- Equation
 de Bloch optiques.....61
 semi-classique de Boltzmann.....50
- Exciton.....11, 16
- F**
- Fonction
 diélectrique.....16, 19
 enveloppe.....12, 184
- Forces d'oscillateur.....17, 96, 102, 106, 114
- Formule d'Elliott.....20
- H**
- Hydrothermale (synthèse).....4, 80
- I**
- Imagerie
 de Fourier.....209
- Interaction
 déformation de potentiel.....113, 129

- Fröhlich 129
- piezoélectrique 113, 129
- polariton-impureté 115
- polariton-phonon ... 51, 113, 123, 160, 166
- polariton-polariton 51, 111, 159, 160
- L**
- Laser à polaritons 43, 45, 157
- Loi
- de Segall 129
- de Varshni 127
- M**
- Mélange à quatre ondes
- GaN massif 91
- modélisation
- système à deux niveaux 63
- système à trois niveaux 69
- montage
- intégré en temps 74
- résolu spectralement 76
- ZnO massif 89
- Matrice
- de transfert 189
- densité 59
- optique 17
- Modèle
- d'Elliott 183
- de l'oscillateur harmonique 16
- hydrogénoïde 12
- quasi-particule 38
- Modèle d'Elliott 19
- Mode
- de Bragg 36, 149
- optique 32
- photonique 32, 144
- P**
- Phonon 7, 127
- Photoluminescence
- GaN massif 84
- montage 201
- transitions 203
- ZnO massif 81
- Piezoélectricité 6
- Polariton 22, 27, 37, 43
- R**
- Réfectivité
- GaN massif 85
- modélisation 189
- montage 187
- ZnO massif 85
- Réplique
- à deux électrons 205
- phonons 165, 207
- Règle de sélection 14
- Rayon de Bohr 13
- Relation de dispersion 21
- T**
- Temps de déphasage 56, 60, 99

Paramètres caractéristiques de ZnO

<i>Paramètres excitoniques</i>			
E_A^*	3375,2 meV	T=5 K	
E_B^*	3380,7 meV	T=5 K	
E_A^*	3313 meV	T=300 K	
E_B^*	3318,5 meV	T=300 K	
$R_y^A = R_y^B$	60 meV		
$a_B^A = a_B^B$	18 Å		
f_A^*	155 000 meV ²	0,0136	(polarisabilité)
f_B^*	250 000 meV ²	0,0219	(polarisabilité)
<i>Paramètres cristallographiques</i>		<i>Wurtzite</i>	
Paramètre de maille ¹³	$a = b = 3,2496 \text{ Å}$	$c = 5,2042 \text{ Å}$	
Masse volumique	5675 kg/m^{-3}		
Constante d'élasticité (GPa) ¹⁶	$C_{11} = 190$	$C_{12} = 110$	$C_{13} = 90$
	$C_{33} = 196$	$C_{44} = 39$	$C_{66} = 40$
Constante piézoélectrique ($C.m^{-1}$) ¹⁸	$e_{31} = -0,51$	$e_{33} = 1,22$	$e_{15} = -0,45$
<i>Propriétés vibratoires</i>			
Energie des phonons (meV) ²¹	$A_1(TO) = 46,9$	$E_2(TO) = 50,84$	$E_2^{high} = 54,3$
	$E_2^{low} = 12,2$	$A_1(LO) = 71,2$	$E_1(LO) = 73,1$
Loi de Varshni*	$\alpha = 1,15 \text{ meV/K}$		$\beta = 1230 \text{ K}$
Loi de Segall*	$\Gamma_{ac} = 22 \text{ } \mu\text{eV/K}$		$\Gamma_{op} = 620 \text{ meV}$
* donnée issue de ce manuscrit			
Loi de Varshni :	$E = E_g - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$		
Loi de Segall :	$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_{ac} T + \frac{\Gamma_{op}}{\exp \frac{E_{LO}}{k_B T} - 1}$		

Paramètres caractéristiques de GaN

<i>Paramètres excitoniques*</i>			
E_A^*	3478,1 meV	T=5 K, non contraint	
E_B^*	3483,5 meV	T=5 K, non contraint	
E_A	3412 meV	T=300 K, non contraint	
E_A	3419 meV	T=300 K, non contraint	
$R_y^A = 24,8 meV$ ¹⁶³	$R_y^B = 24,7 meV$ ¹⁶³	$R_y^C = 26,8 meV$ ¹⁶³	
$a_B^A = 29,3 \text{ \AA}$	$a_B^B = 29,4 \text{ \AA}$	$a_B^C = 27,1 \text{ \AA}$	
f_A^*	40 000 meV ²	0,0033 (<i>polarisabilité</i>)	
f_B^*	39 000 meV ²	0,0032 (<i>polarisabilité</i>)	
<i>Paramètres cristallographiques</i>		<i>Wurtzite</i>	
Paramètre de maille ¹¹	$a = b = 3,1892 \text{ \AA}$	$c = 5,185 \text{ \AA}$	
Masse volumique	6150 kg/m ⁻³		
Constante d'élasticité (GPa) ¹⁷	$C_{11} = 390$	$C_{12} = 145$	$C_{13} = 106$
	$C_{33} = 398$	$C_{44} = 105$	$C_{66} = 123$
Constante piézoélectrique (C.m ⁻¹) ¹⁹	$e_{31} = -0,33$	$e_{33} = 0,65$	$e_{15} = -0,30$
<i>Propriétés vibratoires</i>			
Energie des phonons (meV) ²⁰	$A_1(TO) = 65,9$	$E_2(TO) = 68,9$	$E_2^{high} = 70,4$
	$E_2^{low} = 17,9$	$A_1(LO) = 91$	$E_1(LO) = 91,9$
Loi de Varshni ⁹³	$\alpha = 0,8 meV/K$		$\beta = 830 K$
Loi de Segall ⁹³	$\Gamma_{ac} = 10 \mu eV/K$	$\Gamma_{op} = 420 meV$	

* donnée issue de ce manuscrit

Résumé

Ce manuscrit est consacré à la physique des polaritons dans deux matériaux semiconducteurs à grand gap : ZnO et GaN. Les paramètres polaritoniques de ces matériaux ont été déterminés avec précision grâce à une étude combinant différentes techniques spectroscopiques linéaires et non-linéaires (réflectivité continue, autocorrélation, photoluminescence et mélange à quatre ondes dégénérées). L'interprétation de ces résultats conduit à une meilleure compréhension des processus d'interaction au sein du semiconducteur : le rôle important des interactions polariton-phonon LO dans l'élargissement polaritonique a notamment pu être mis en évidence. Ce travail effectué sur des échantillons massifs est indispensable pour mener au mieux l'étude de l'effet laser à polaritons dans des microcavités présentée dans la seconde partie de ce manuscrit. Pour cette étude, deux microcavités massives semblables, une à base de ZnO l'autre de GaN, ont été réalisées. Les qualités photoniques de ces structures sont à l'état de l'art : elles présentent un bon facteur de qualité ($Q \approx 1000$) et un faible désordre photonique. Le régime de couplage fort ainsi que l'effet laser à polaritons sont observés jusqu'à température ambiante. Enfin, l'établissement de diagrammes de phases permet de mettre en exergue le rôle important des phonons LO dans l'abaissement du seuil laser.

Mots-Clefs : oxyde de zinc, nitride de gallium, exciton, microcavité, laser à polaritons, couplage fort, mélange à quatre ondes dégénérées, spectroscopie ...

Abstract

This manuscript is devoted to the physics of polaritons in two wide band gap semiconductor : ZnO and GaN. The polaritonic parameters of these materials have been accurately determined through a study which combines linear and non-linear spectroscopies (continuous reflectivity, autocorrelation, photoluminescence and degenerate four-wave mixing). The interpretation of these results lead to a better understanding of the interaction processes in the semiconductor : the important role played by the polariton-LO phonon interactions in the polaritonic damping is highlighted and particularly for ZnO. This preliminary work on bulk samples is essential for a suitable study of polariton lasing in microcavities like it is presented in the second part of this manuscript. For this study, two similar microcavities, one based on ZnO and another on GaN. The photonic properties of these structures are at the state of the art : they have a good quality factor ($Q \approx 1,000$) and have a low photon disorder. The strong coupling regime and the polariton lasing are observed to room temperature. Finally, the establishment of phase diagrams allows to highlight the important role of LO phonons in reduction of the laser threshold.

Keywords : zinc oxide, gallium nitride, exciton, micro cavity, polariton laser, strong coupling, four wave mixing, spectroscopy ...

