



HAL
open science

Génération d'ondes THz avec deux nanostructures lamellaires : les microcavités d'AlGaAs et les films minces de PtSe₂

Hadrien Vergnet

► **To cite this version:**

Hadrien Vergnet. Génération d'ondes THz avec deux nanostructures lamellaires : les microcavités d'AlGaAs et les films minces de PtSe₂. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS473 . tel-03828521v2

HAL Id: tel-03828521

<https://theses.hal.science/tel-03828521v2>

Submitted on 25 Oct 2022

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

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

Sorbonne Université

École doctorale n°397

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

*Thèse de doctorat de Physique préparée au Laboratoire de
Physique de l'École Normale Supérieure*

Génération d'ondes THz avec deux nanostructures lamellaires : les microcavités d'AlGaAs et les films minces de PtSe₂

Par Hadrien VERGNET

Dirigée par Jérôme TIGNON

Co-encadrée par Emmanuel BAUDIN et Sukhdeep DHILLON

Présentée et soutenue publiquement le 3 Décembre 2021
devant un jury composé de :

Yann GALLAIS	<i>Rapporteur</i>
Frédéric TEPPE	<i>Rapporteur</i>
Emilie HÉRAULT	<i>Examinatrice</i>
Abhay SHUKLA	<i>Examineur</i>
Jérôme TIGNON	<i>Membre du jury</i>
Emmanuel BAUDIN	<i>Membre du jury</i>
Sukhdeep DHILLON	<i>Membre invité</i>

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 Interaction lumière-matière et optique non linéaire pour le THz	7
1.1 Microcavités semi-conductrices pour le THz	8
1.1.1 Introduction aux polaritons de microcavité	8
1.1.2 Transitions interpolaritons pour le THz	17
1.2 PtSe ₂ en couches minces	26
1.2.1 Structure cristalline	27
1.2.2 Propriétés électroniques	28
1.2.3 Méthodes de fabrication	29
1.2.4 Mécanismes de génération THz	30
2 Méthodes expérimentales	35
2.1 Spectroscopie optique résolue en angle	36
2.1.1 Dispersion et optique de Fourier	36
2.1.2 Montage expérimental	38
2.1.3 Discussion du montage	39
2.2 Spectroscopie par transformée de Fourier	40
2.2.1 FTIR	40
2.2.2 Principe de fonctionnement	41
2.2.3 Aspects pratiques	42
2.2.4 Caractérisation de la sensibilité	43
2.3 Spectroscopie THz dans le domaine temporel	44
2.3.1 Sources de rayonnement THz pour la TDS	44
2.3.2 Détection électro-optique	45
2.3.3 Montage expérimental complet	48
3 Microcavités polaritoniques pour le THz	53
3.1 Conception des microcavités pour l'émission THz	54
3.1.1 Puits quantiques	55
3.1.2 Matrices de transfert	58
3.1.3 Miroir de Bragg	59
3.1.4 Microcavité double	61
3.1.5 Intégration des puits quantiques dans la microcavité	64
3.2 Caractérisation optique	66
3.2.1 Origine et effet des gradients	68
3.2.2 Mesure des gradients et choix de la zone d'étude	70

3.2.3	Caractérisation optique	76
3.3	Mesure de l'émission THz	80
3.3.1	Signal THz	80
3.3.2	Perspectives	84
	Conclusion	89
4	Exploration des propriétés du PtSe₂ multicouche	91
4.1	Caractérisations préliminaires	93
4.1.1	Spectroscopie Raman et microscopie optique	93
4.1.2	Mesures de microscopie à force atomique	103
4.2	Caractérisation optique	106
4.2.1	Mesure du gap optique	107
4.2.2	Mesure de la conductivité optique	112
4.3	Spectroscopie d'émission THz	117
4.3.1	Émission THz en fonction du nombre de couches	118
4.3.2	Formalisme des processus d'émissions du second ordre	120
4.3.3	Application du formalisme aux expériences réalisées	126
4.3.4	Détermination expérimentale des coefficients non linéaires	130
4.3.5	Discussion	136
	Conclusion	138
	Conclusion générale	139
	Bibliographie	143
	Annexe A Gradients des modes de cavités couplés	155
	Annexe B Méthodes de fabrication et propriétés microscopiques	157
	Annexe C Indice complexe d'un film mince	159
	Annexe D Conductivité optique	160
	Annexe E Mesures complémentaires de l'émission THz	161

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le domaine térahertz (THz) correspond à la gamme de fréquences du rayonnement électromagnétique qui s'étend environ de 100 GHz à 10 THz. Il est situé entre le domaine micro-ondes et le domaine infrarouge. La figure 1 illustre les différents domaines du spectre électromagnétique entre 10^6 Hz et 10^{18} Hz. Les fréquences du domaine térahertz correspondent aux énergies dans la gamme de 0.4 meV à 40 meV et aux longueurs d'onde dans le vide allant de 30 μm à 3 mm.

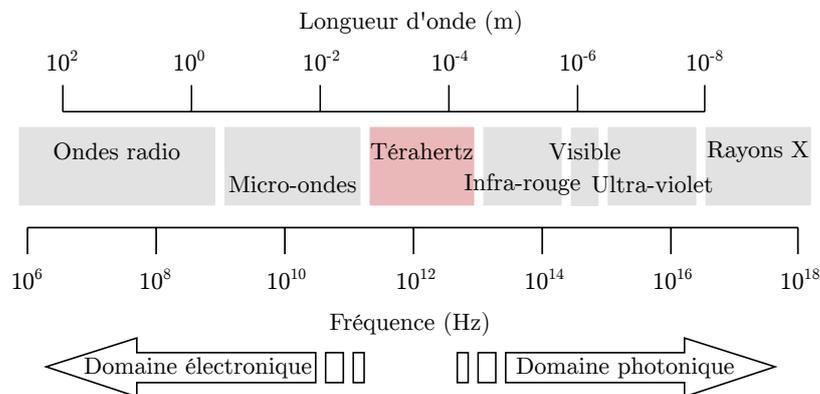
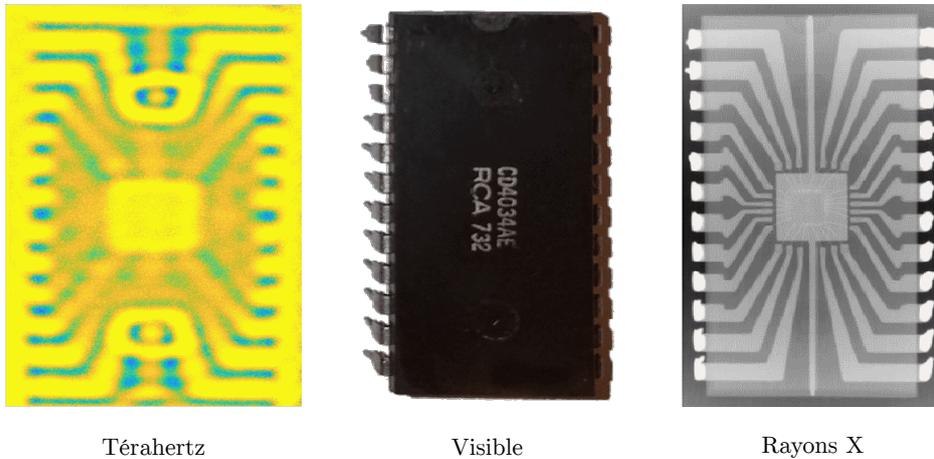


Figure 1 – Diagramme du spectre électromagnétique. Les rectangles indiquent les différents domaines du spectre électromagnétique. Le domaine Téraherz s'étend entre 100 GHz et 10 THz. Les fréquences plus petites que le domaine térahertz correspondent au domaine électronique, et celles plus grandes au domaine photonique.

Le domaine THz est attractif à cause des propriétés optiques particulières que les matériaux possèdent à ces fréquences. Par exemple, de nombreux matériaux non métalliques sont transparents ou quasi-transparentes aux fréquences THz. Cela permet d'envisager l'emploi de l'imagerie dans la gamme THz pour observer le contenu d'objets opaques dans le visible d'une façon similaire à l'imagerie par rayons X, mais sans les risques sanitaires associés à l'utilisation de rayonnements ionisants. Ces applications couvrent de nombreux domaines : de l'imagerie médicale [1] à la sécurité [2] en passant par le contrôle non destructif [3]. La figure 2 illustre une application de l'imagerie THz pour le contrôle de qualité de circuits intégrés dans leur boîtier en plastique.

La spectroscopie dans la gamme THz permet d'obtenir des informations sur les modes rotationnels et vibrationnels moléculaires qui existent dans les matériaux à ces énergies. Ces mesures permettent ainsi d'identifier différentes substances par leur signature spectrale [5, 6]. L'identification de substances par spectroscopie THz est



Térahertz

Visible

Rayons X

Figure 2 – Image dans le domaine THz d’un circuit électronique et comparaison avec des images réalisées dans le domaine visible et le domaine des rayons X. Adapté de Ahi (2020) [4] avec permission © Kiarash Ahi.

particulièrement intéressante pour les applications dans le domaine agroalimentaire. En effet, la transparence des matériaux d’emballage usuels (papier et plastique) permet de réaliser ces mesures de spectroscopie en temps réel, sans contact et sans destruction des produits dédiés à la vente [7, 8], permettant d’envisager un contrôle systématique de la présence de contaminants dans les chaînes de productions alimentaires.

Cependant, ces applications commerciales souffrent d’un manque de sources et de détecteurs THz qui seraient à la fois compacts, performants et bon marché. La figure 3 fait un inventaire des différentes sources électromagnétiques disponibles autour de la gamme THz ainsi que leurs puissances en émission. On constate que pour toutes ces technologies, la puissance émise s’effondre lorsqu’elles sont utilisées autour de 1 THz. C’est ce défaut de sources efficaces dans la gamme THz qui est désigné par le terme « gap THz ».

Les domaines électromagnétiques connexes au gap THz correspondent aux domaines dits « électronique » et « photonique ». Ces appellations font référence aux domaines d’origine des différentes technologies qui ont été adaptées pour le THz. Par exemple, les diodes à avalanche à résistance négative (IMPATT pour *IMPact ionization Avalanche Transit-Time diode*) sont des dispositifs électroniques qui sont traditionnellement utilisés dans les émetteurs de fréquences micro-ondes [9]. Les lasers à base de matériaux III-V sont eux traditionnellement utilisés comme sources de lumière infrarouge [10]. Les développements technologiques de ces dernières décennies ont permis d’étendre la gamme de fonctionnement de ces différentes technologies dans le domaine THz mais ces adaptations se sont toujours accompagnées d’une perte d’efficacité. Le développement de nouveaux dispositifs d’émission THz ou l’amélioration des performances des sources existantes sont donc des domaines de recherches très actifs.

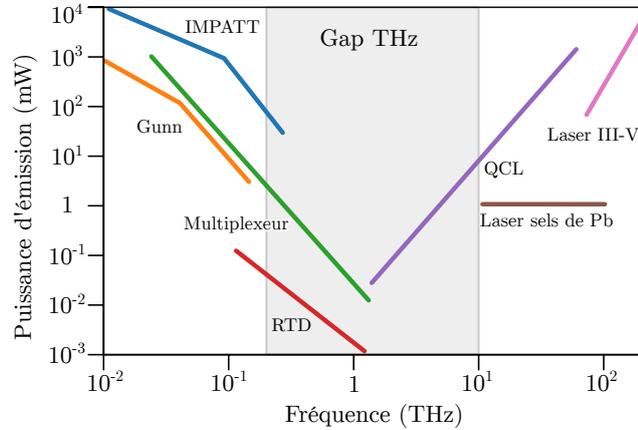


Figure 3 – Puissances et fréquences d’émission de différentes technologies autour du gap THz. RTD : diode à effet tunnel (Resonant Tunnel Diode), IMPATT : diode à avalanche à résistance négative (IMPact ionization Avalanche Transit-Time diode), Gunn : diode à effet Gunn, QCL : laser à cascade quantique (Quantum Cascade Laser). III-V : laser à base de matériaux des groupes III et V du tableau périodique. Adapté de Moloney et al. (2011) [11].

Les approches venant de l’optique se heurtent à deux difficultés majeures lorsqu’elles sont appliquées au domaine THz. La première est l’absence de transition optique résonnante dans le THz. La seconde est l’influence parasite de l’énergie d’agitation thermique $k_B T$ qui vaut environ 40 meV à température ambiante et qui est donc égale ou supérieure aux énergies typiques de la gamme THz (~ 10 meV). L’agitation thermique aura ainsi tendance à égaliser la population dans les deux niveaux d’une transition THz, empêchant l’inversion de population nécessaire pour former un milieu à gain. Les lasers à cascade quantique (QCL pour *quantum cascade laser*), par exemple, répondent à ces problèmes en utilisant des transitions inter-sousbandes dont les énergies sont contrôlées par la structuration du dispositif et en travaillant à basse température.

Les auteurs Kavokin et al. ont proposé une approche basée sur les propriétés des polaritons de microcavité pour former une transition dans la gamme THz [12]. Les polaritons de microcavité sont des états qui résultent d’un couplage entre une excitation d’un mode de cavité et un état excité de la matière présentant une polarisation électronique. Le terme polariton désigne la quasi-particule formée par cette excitation de polarisation. Les états polaritoniques formés dans les microcavités qui vont nous intéresser possèdent des énergies propres dans le proche infrarouge. Ces états sont intéressants pour la réalisation de sources de rayonnement THz, car ils sont typiquement séparés par une énergie d’une dizaine de meV [13], ce qui place les transitions interpolaritons (c’est-à-dire entre polaritons) dans le domaine THz. Les transitions radiatives entre les niveaux de polaritons sont généralement interdites par des règles de sélection, mais différentes propositions théoriques ont montré qu’il était possible de lever ces règles de sélection [12, 14, 15, 16]. Un second avantage de

l'utilisation de polaritons est la nature bosonique de ces derniers. Cette propriété des polaritons permet d'envisager l'utilisation des phénomènes de stimulation bosonique pour amplifier l'efficacité d'une transition THz interpolaritons [17].

Le premier axe d'étude que nous aborderons dans cette thèse concernera l'ingénierie d'une transition THz selon une approche originale basée sur des transitions interpolaritons [16] et inspirée de celle proposée par Kavokin et al. Nous verrons comment notre proposition fondée sur l'utilisation de puits quantiques asymétriques dans une microcavité double permet d'obtenir une transition interpolaritons optimisée pour l'émission THz. Cette approche permet aussi, a priori, d'éliminer un obstacle qui n'avait pas été envisagé par les autres propositions : la compétition avec d'autres mécanismes de diffusion parasites. Nous détaillerons la conception d'une telle structure et nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus avec des échantillons crus par épitaxie par jets moléculaires.

Le second axe d'étude qui nous intéressera concernera l'étude d'un matériau nouveau, le PtSe₂, par des mesures de spectroscopie dans le domaine THz. En effet, le domaine THz est aussi un formidable outil d'investigation des matériaux et dispositifs pour la recherche. En particulier, la technique de spectroscopie dans le domaine temporel (TDS pour *time domain spectroscopy*) permet d'obtenir des informations uniques. Cette technique de type « pompe-sonde » permet de mesurer l'amplitude et la phase d'une onde THz [18]. Nous aurons l'occasion de présenter en détail cette technique dans le chapitre dédié aux méthodes expérimentales. La spectroscopie dans le domaine temporel est intéressante pour la physique fondamentale, car elle permet de sonder la dynamique électronique de systèmes à l'échelle de la picoseconde. Les différents processus qui existent à ces échelles de temps peuvent être responsable d'une émission THz quand le système est excité de façon impulsionnelle. La spectroscopie THz dans le domaine temporel est un outil puissant pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux, et elle a déjà été utilisée pour l'étude de matériaux 2D tels que le graphène [19] ou le MoS₂ [20].

Les matériaux 2D sont une grande famille de matériaux nouveaux qui font l'objet d'un effort de recherche mondial soutenu depuis les travaux pionniers sur le graphène haute mobilité en 2005 [21, 22]. Ces matériaux sont caractérisés par leur extrême finesse (de l'ordre du nanomètre d'épaisseur), et se présentent sous la forme de feuillets monoatomiques empilés. Parmi les matériaux 2D, la famille des dichalcogénures de métaux de transitions (TMD pour *transition metal dichalcogenure*) se distingue par les matériaux semi-conducteurs qu'elle contient et qui ont été proposés pour prendre le relais des technologies silicium afin de poursuivre la miniaturisation des dispositifs électroniques [23]. À ce jour, les TMD 2D constituent un domaine de recherche très actif [24] et en expansion grâce à la synthèse de nouveaux matériaux.

Un de ces nouveaux matériaux est le PtSe₂ en couches minces, qui a été synthétisé pour la première fois en 2015 [25]. C'est un matériau singulier parmi la famille des matériaux 2D car ses propriétés optiques et électroniques varient du semi-métal au semi-conducteur dans la gamme télécom d'intérêt technologique (1.55 μm) en fonction de son épaisseur [26]. Par ailleurs, ses propriétés physico-chimiques en

font un matériau stable aux conditions ambiantes de température et de pression et résistant à l'exposition à la lumière [27]. À l'inverse, les principaux matériaux 2D étudiés actuellement ne présentent pas une telle versatilité de comportement (faible variation du gap), à l'exception du phosphore noir qui est particulièrement instable chimiquement. Enfin, le PtSe₂ présente une mobilité électronique remarquablement élevée de l'ordre de 200 cm² V⁻¹ s⁻¹ [27], comparativement aux autres matériaux 2D ou à la majorité des matériaux usuels en optoélectronique, ce qui permet d'envisager des applications optoélectroniques ultrarapides. C'est la raison pour laquelle le PtSe₂ fait l'objet d'intenses efforts de recherche appliquée pour déterminer son potentiel comme matériau actif au sein de photodétecteurs [28, 29, 30] ou de chemodétecteurs [31, 32]. Pour autant les propriétés élémentaires du PtSe₂ sont encore mal connues [26], et sa structure de bande calculée possède des singularités qui pourraient induire des propriétés exotiques [33, 34]. C'est dans le cadre de l'exploration de ce nouveau matériau que se situe la deuxième partie de cette thèse, dans laquelle nous avons exploré les propriétés optiques linéaires et non linéaires du PtSe₂ en couches minces par spectroscopie THz.

Les deux axes de recherche que nous développerons dans cette thèse nous permettront d'aborder la recherche dans le domaine THz selon des perspectives complémentaires. D'une part, nous étudierons l'ingénierie de matériaux bien maîtrisés (les alliages de GaAs et d'AlAs) pour réaliser une transition THz entre deux polaritons de microcavité. L'implémentation de cette approche repose sur la technique d'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) qui permet de fabriquer des structures planes avec une précision nanométrique, mais qui est complexe et onéreuse. De l'autre côté, l'étude du PtSe₂ nous permettra de voir le domaine THz sous l'angle de l'exploration d'une physique nouvelle sur un matériau synthétisé pour la première fois il y a environ cinq ans. La fabrication de ce matériau repose, elle, sur la technique de conversion assistée thermiquement (TAC pour *Thermally Assisted Conversion*) qui est beaucoup moins complexe que la MBE et permet la fabrication d'échantillons à moindre coût, mais dont les propriétés sont moins bien maîtrisées. Dans la suite, nous aurons l'occasion de présenter en détail ces techniques de fabrication.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à l'introduction des principes généraux que nous développerons dans la suite. Nous commencerons par présenter les concepts essentiels pour la constitution d'une transition THz à base de polaritons de microcavité. Puis nous détaillerons comment notre proposition répond aux contraintes (règles de sélection et concurrence des processus non radiatifs) propres à l'utilisation d'une transition interpolaritons pour l'émission THz. Nous présenterons ensuite le PtSe₂ en couches minces qui est un matériau 2D appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition. Nous introduirons en particulier la structure cristalline de ce matériau qui est un élément clé dans la plupart des aspects qui nous intéresseront dans cette thèse. Nous ferons un état de l'art rapide des connaissances concernant les propriétés électroniques du matériau et nous présenterons quelques-unes des méthodes de fabrication qui existent pour synthétiser

ce matériau. Nous terminerons ce chapitre par la présentation des mécanismes non linéaires qui peuvent être à l'origine de rayonnement THz dans le PtSe₂.

Dans le second chapitre, nous présenterons les trois dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés au cours de cette thèse. Nous introduirons le principe de la spectroscopie résolue en angle et son utilité pour l'étude des microcavités polaritoniques. Nous présenterons ensuite le montage de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier qui nous a permis de mesurer l'émission THz issue des échantillons de microcavité polaritonique. Nous terminerons en présentant le dispositif expérimental de spectroscopie dans le domaine temporel que nous avons utilisé pour étudier les échantillons de PtSe₂.

Dans le troisième chapitre, nous expliquerons le processus d'ingénierie qui nous a permis de concevoir des microcavités polaritoniques pour l'émission THz. Nous aborderons ensuite l'étude expérimentale d'un échantillon que nous avons conçu. Nous présenterons d'abord la caractérisation optique nécessaire pour identifier la zone utile et les propriétés de l'échantillon. Nous discuterons finalement des mesures d'émission THz que nous avons réalisées.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale des propriétés singulières d'échantillons de PtSe₂ en couches minces (entre une et cent couches monoatomiques). Nous détaillerons les résultats de mesures Raman et de microscopie à force atomique qui nous ont permis de caractériser la nature, la qualité et l'épaisseur des échantillons. Nous présenterons ensuite des mesures du gap optique des échantillons réalisées à l'aide de mesures de transmittance et nous les comparerons à des mesures de conductivité optique dans le domaine THz. Nous présenterons des mesures de spectroscopie dans le domaine temporel qui nous ont permis de mettre en évidence la présence d'une émission THz issue du PtSe₂ sous excitation infrarouge pulsée. Nous approfondirons ces résultats en montrant qu'une analyse formelle des processus d'émission permet d'explicitier le lien entre le rayonnement THz et la géométrie du matériau et de l'expérience. Finalement nous appliquerons ce développement formel pour montrer que l'on peut isoler les différentes composantes de l'émission THz à l'aide de deux expériences bien choisies.

1

INTERACTION LUMIÈRE-MATIÈRE ET OPTIQUE NON LINÉAIRE POUR LE THZ

Sommaire

1.1	Microcavités semi-conductrices pour le THz	8
1.1.1	Introduction aux polaritons de microcavité	8
	Mode de cavité	8
	Structure de bande	10
	Puits quantique	12
	Exciton	13
	Couplage fort et polaritons	14
1.1.2	Transitions interpolaritons pour le THz	17
	Règles de sélection pour le puits quantique	18
	Compétition de la transition THz avec les processus parasites	21
	Stimulation bosonique	22
	Double microcavité	23
1.2	PtSe₂ en couches minces	26
1.2.1	Structure cristalline	27
1.2.2	Propriétés électroniques	28
1.2.3	Méthodes de fabrication	29
1.2.4	Mécanismes de génération THz	30

Dans une première partie, nous présenterons les concepts de base permettant d'introduire les polaritons de microcavité. Nous verrons alors comment nous pouvons utiliser une transition interpolaritons pour générer un rayonnement THz. Nous exposerons en particulier les différentes règles de sélection qui émanent des symétries du système et contraignent l'élaboration d'une transition interpolaritons pour le THz. Puis nous détaillerons la proposition originale que nous avons implémentée pour y répondre. Cette proposition est le fruit d'une collaboration de l'équipe Nano-THz avec les équipes de Théorie de la Matière Condensée et de Nano-Optique [16].

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons le PtSe₂ en couches minces. Nous commencerons par décrire sa structure cristalline puis nous verrons comment l'aspect « matériau 2D » du PtSe₂ en couches minces affecte ses propriétés électroniques. Nous introduirons les différentes méthodes de fabrication du PtSe₂ en couches minces et en particulier la fabrication par conversion assistée thermiquement qui concerne les échantillons que nous étudierons dans le quatrième chapitre. Nous discuterons finalement des différents mécanismes non linéaires d'ordre deux qui peuvent intervenir dans la génération THz sous excitation infrarouge pulsée.

1.1 Microcavités semi-conductrices pour le THz

Dans cette partie, nous présentons les notions de mode de cavité et d'exciton dans un puits quantique puis nous décrirons comment le couplage fort entre ces deux modes résulte en la formation de polaritons. Nous verrons quelles sont les contraintes qui existent pour l'exploitation d'une transition interpolaritons dans le domaine THz. Enfin, nous répondrons à ces contraintes avec notre proposition pour rendre possible la fabrication d'une microcavité semi-conductrice possédant une transition interpolaritons optimisée pour l'émission THz.

1.1.1 Introduction aux polaritons de microcavité

Mode de cavité

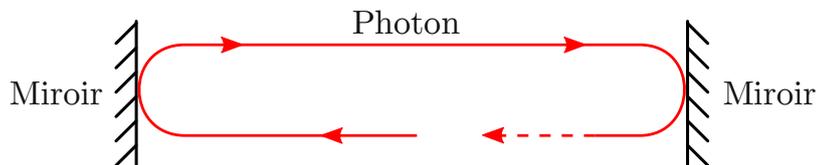


Figure 1.1 – Schéma d'un photon piégé dans une cavité.

Une cavité est un système dédié au piégeage de la lumière qui est typiquement formé par deux miroirs plans qui se font face (cavité Fabry-Perot), comme schématisé sur la figure 1.1. Une cavité sélectionne des « modes » qui sont les longueurs d'onde qui peuvent y exister de façon stable. Ces modes de cavité sont caractérisés par leur

champ électrique stationnaire et la longueur d'onde associée à chaque mode est une fraction entière du double de la longueur de la cavité. Les modes d'une cavité sont ainsi définis par la relation :

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (1.1)$$

où L est la longueur de la cavité, et n est un nombre entier non nul qui définit le mode de cavité. Une cavité planaire ne confine le champ que dans une seule direction. Ainsi pour une onde qui se propage selon le vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{k}_z + \vec{k}_\parallel$ où \vec{k}_z et \vec{k}_\parallel désignent respectivement les composantes selon l'axe de la cavité et parallèle au plan de la cavité, la composante \vec{k}_\parallel reste libre et la composante \vec{k}_z vaut :

$$k_z = \frac{\pi n}{L} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (1.2)$$

Cette relation nous permet d'écrire la relation de dispersion des modes de cavité qui lie l'énergie des modes à leur vecteur d'onde, en fonction du nombre n du mode et de \vec{k}_\parallel :

$$\begin{aligned} E_n^{\text{cav}}(\vec{k}_\parallel) &= E_n^{\text{cav}}(\vec{k}) = \hbar c \|\vec{k}\| = \hbar c \sqrt{k_z^2 + k_\parallel^2} \\ &\implies E_n^{\text{cav}}(\vec{k}_\parallel) = \hbar c \sqrt{\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 + k_\parallel^2} \end{aligned} \quad (1.3)$$

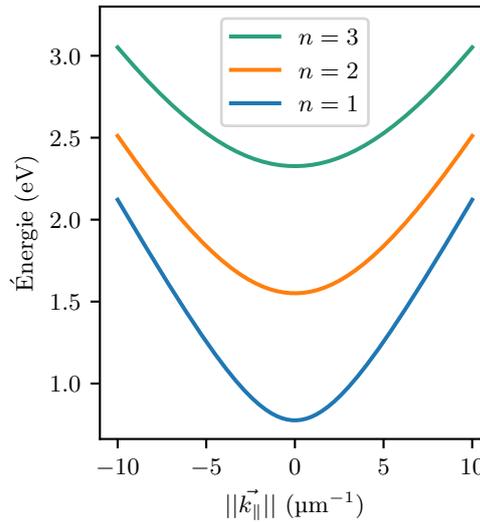


Figure 1.2 – Dispersion des trois premiers modes d'une microcavité dans le vide de longueur $L = 800$ nm.

Nous nous intéresserons dans la suite uniquement à des microcavités dont la propriété distinctive est que leur taille est du même ordre de grandeur que la

longueur d'onde à laquelle elles sont utilisées. La figure 1.2 représente les relations de dispersion des trois premiers modes d'une microcavité de longueur $L = 800$ nm. On peut constater que l'écart en énergie entre ces premiers modes (aussi appelé « intervalle spectral libre ») est du même ordre de grandeur que l'énergie des modes eux-mêmes (de l'ordre de 1 eV). Or la gamme d'énergie qui nous intéressera dans la suite couvre seulement une centaine de meV. Ainsi nous n'aurons à considérer que l'existence d'un seul mode de cavité. Pour simplifier les notations, nous fixerons arbitrairement $n = 1$ quitte à redéfinir la valeur de L .

Lorsque la composante parallèle au plan des couches est petite par rapport à la composante selon z , un développement limité à l'ordre 2 de la relation précédente nous permet d'obtenir l'approximation parabolique suivante :

$$E^{\text{cav}}(\vec{k}_{\parallel}) \simeq \hbar c \frac{\pi}{L} + \hbar c \frac{L}{2\pi} k_{\parallel}^2 \quad (1.4)$$

Nous pouvons réécrire cette expression sous la forme :

$$E^{\text{cav}}(\vec{k}_{\parallel}) \simeq E_{\text{cav}} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{\text{cav}}} \quad \text{avec} \quad E_{\text{cav}} = \frac{\pi \hbar c}{L} \quad \text{et} \quad m_{\text{cav}} = \frac{\pi \hbar}{Lc} \quad (1.5)$$

où E_{cav} est l'énergie du mode à $k_{\parallel} = 0$ et m_{cav} permet de définir la masse effective du mode de cavité. Ce terme de masse effective sera utile lorsque nous introduirons les relations de dispersion des autres particules que nous considérerons. Pour une microcavité de longueur 800 nm, nous pouvons calculer la masse effective du mode qui vaut $m_{\text{cav}} = 1.5 \times 10^{-6} m_0$ avec $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}$ kg la masse de l'électron libre.

Structure de bande

Nous nous intéresserons dans cette partie à l'arséniure de gallium (GaAs), qui est un matériau semi-conducteur, et aux alliages d'arséniure d'aluminium (AlAs) et d'arséniure de gallium ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ où x désigne la proportion d'aluminium dans l'alliage, que nous abrègerons en AlGaAs) qui sont des alliages semi-conducteurs dont les propriétés se situent entre celles du GaAs et d'AlAs. Comme on peut le voir sur la figure 1.3, dans le GaAs au voisinage du niveau de Fermi, les bandes électroniques sont quasi-paraboliques pour des impulsions \vec{k} faibles.

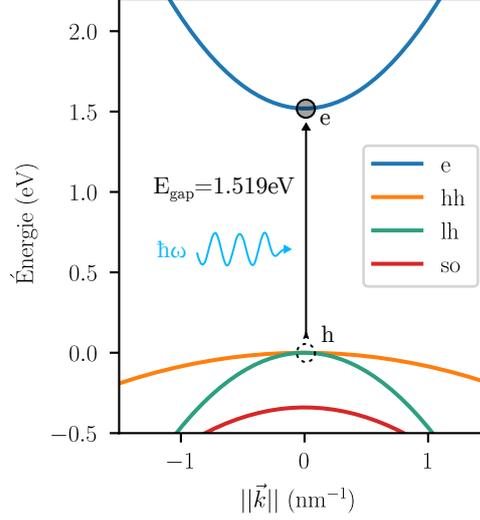


Figure 1.3 – Diagramme de bande du GaAs au voisinage du niveau de Fermi autour de $||\vec{k}|| = 0$. Les bandes électroniques tracées (« hh » pour « heavy hole »), aux trous légers (« lh » pour « light hole »), et découplée (« so » pour « split-off »)

Pour qu'un électron de la bande de valence accède à un état de la bande de conduction, il doit absorber une quantité d'énergie égale à celle qui le sépare de l'état final. Cette promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se fait généralement par l'absorption d'un photon dont l'énergie $\hbar\omega$ correspond à la différence entre l'état initial et l'état final de l'électron. L'énergie minimale que doit posséder le photon absorbé pour promouvoir un électron dans la bande de conduction correspond au gap du matériau et elle sera notée E_g . Le gap du GaAs vaut 1.519 eV à basse température, ce qui correspond à une longueur d'onde de 816 nm. Une transition interbande ajoute ainsi un électron dans la bande de conduction comme illustrée sur la figure 1.3, mais elle laisse aussi un état vide dans la bande de conduction. La bande de conduction qui contenait initialement N électrons se retrouve alors avec $N-1$ électrons. Le comportement collectif de ces $N-1$ électrons autour de l'absence du N -ième électron peut être décrit de façon équivalente par le comportement d'une quasi-particule appelée « trou » qui possède une masse positive et une charge opposée à celle de l'électron.

Par convention, le point d'énergie nulle dans un diagramme de bande est fixé au maximum de la bande de valence. La bande de conduction, notée e pour « électron », est décrite par la relation de dispersion suivante :

$$E^e(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1.6)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde décrivant l'impulsion de l'électron, m_e est la masse effective de l'électron et \hbar est la constante de Planck réduite. De même, les dispersions paraboliques de bandes électroniques de valence associées aux trous lourds (hh pour

« *heavy hole* »), aux trous légers (*lh* pour « *light hole* »), et découplée (*so* pour « *split-off* ») sont décrites par les relations :

$$E^{\text{hh}}(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{hh}}}; \quad E^{\text{lh}}(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{lh}}}; \quad E^{\text{so}}(\vec{k}) = E^{\text{so}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{so}}} \quad (1.7)$$

où m_{hh} , m_{lh} et m_{so} sont les masses effectives respectives des bandes hh, lh et so. Dans le GaAs ces masses effectives valent : $m_e = 0.063m_0$, $m_{\text{hh}} = 0.57m_0$, $m_{\text{lh}} = 0.091m_0$ et $m_{\text{so}} = 0.15m_0$ où m_0 est la masse de l'électron [35, 36]. Nous pouvons constater que les masses effectives de ces particules sont toutes très grandes devant la masse effective des photons dans le mode de cavité évoqué plus tôt. Dans le cadre des explications qui suivent, nous pourrions négliger autour de $k = 0$ les dispersions de toutes ces particules plus massives et donc approximer leur relation de dispersion à des constantes. Pour l'électron dans la bande de conduction, par exemple, nous approximerons : $E^e(\vec{k}) \simeq E^e(0) = E_g$. En revanche, les résultats des simulations que nous présenterons tiendront compte des dispersions paraboliques.

Puits quantique

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) permet de déposer des couches nanométriques de matériaux comme l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ avec des proportions d'aluminium x arbitraires. La MBE permet ainsi de fabriquer des puits quantiques en déposant alternativement des couches épaisses d' AlGaAs et une couche fine de GaAs. La couche fine de GaAs (gap faible) constitue le puits à proprement parler, et les deux couches épaisses d' AlGaAs (gap grand) qui l'entoure constituent les barrières du puits quantique [37]. La figure 1.4 illustre la structure d'un tel puits quantique et représente l'énergie à $k = 0$ des couches qui le constituent. Le profil d'énergie des bandes de conduction et de valence en fonction de la position selon z entraîne le piégeage des électrons et des trous dans la couche qui forme le puits. En effet, un électron situé dans la bande de conduction du puits possède une énergie trop faible pour passer dans le matériau barrière et doit donc rester confiné dans le puits. Ce confinement entraîne la discrétisation des niveaux d'énergie des particules piégées selon l'axe z . Dans le plan des couches, c'est-à-dire selon les axes x et y , la particule n'est pas confinée et conserve sa relation de dispersion relative au matériau qui constitue le puits. La figure 1.4 montre les fonctions d'ondes et les niveaux d'énergie des particules confinées dans un puits quantique en GaAs de 6 nm de large et dont les barrières sont en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ avec $x = 0.3$. Nous discuterons du choix de la composition des couches dans le troisième chapitre.

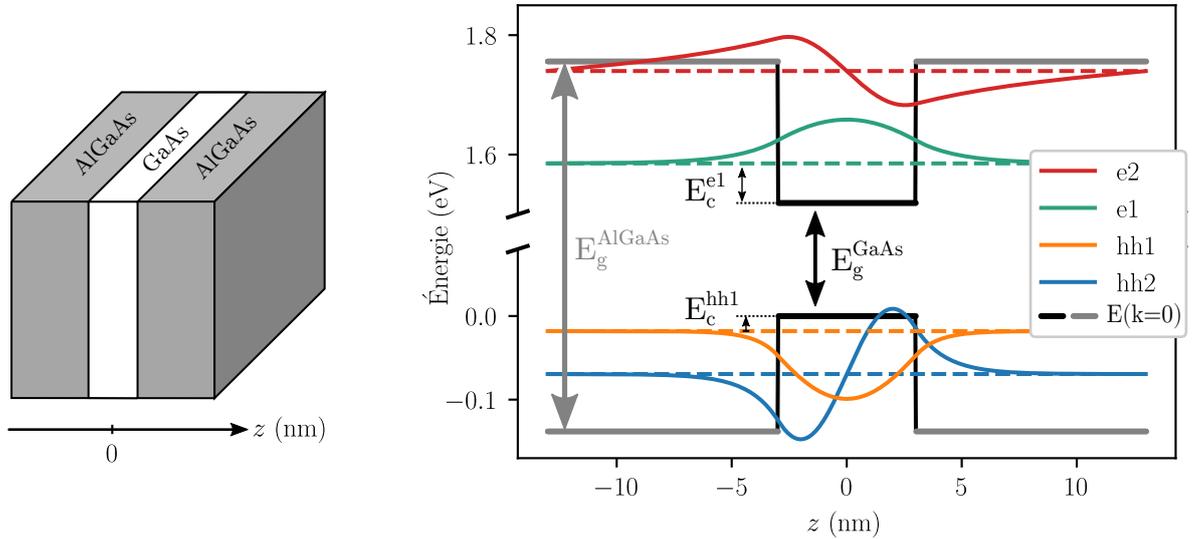


Figure 1.4 – Le schéma de gauche présente la géométrie d'un puits quantique simple et le schéma de droite montre le profil des potentiels dans cette structure ainsi que les fonctions d'onde des électrons et des trous dans un puits quantique simple. Les barrières utilisées pour ce calcul sont en $Al_xGa_{1-x}As$ avec $x = 0.3$ et le puits quantique mesure 6 nm de large.

Dans l'exemple choisi ici, les énergies des premiers niveaux confinés dans ce puits sont :

$$E_c^{e1} = 66 \text{ meV}, E_c^{hh1} = 18 \text{ meV}, E_c^{lh1} = 47 \text{ meV} .$$

On peut constater que le confinement lève la dégénérescence entre les trous légers et les trous lourds. Dans la suite nous nous intéresserons principalement aux deux premiers niveaux de trous lourds et au premier niveau d'électron. Un élément que nous retiendrons pour la suite est la parité des fonctions d'ondes dans ce puits quantique simple :

- la fonction d'onde du niveau fondamental (pour l'électron comme pour le trou) est paire, c'est-à-dire que $\phi(-z) = \phi(z)$
- la fonction d'onde de second niveau est impaire, c'est-à-dire que $\phi(-z) = -\phi(z)$

Les parités des fonctions d'ondes de toutes les particules piégées suivent le même schéma.

Exciton

Un électron et un trou peuvent interagir entre eux sous l'effet de l'interaction coulombienne qui est attractive entre ces deux particules. L'électron et le trou peuvent ainsi former un système stable, semblable à un atome d'hydrogène, appelé « exciton » [38, 39]. Ce système sera une brique de base pour la formation des polaritons dont nous discuterons par la suite.

L'énergie de liaison E_n de l'exciton dans le GaAs est typiquement de l'ordre de la dizaine de meV [40]. Cette énergie de liaison correspond à l'énergie libérée lorsqu'un électron et un trou libres s'assemblent pour former un exciton. L'indice n désigne ici le niveau d'excitation de l'exciton. En effet, tout comme l'atome d'hydrogène, l'exciton peut exister sous plusieurs états électroniques plus ou moins excités. Dans le cadre d'électrons et de trous piégés dans un puits quantique, l'énergie de ces niveaux peut être approximée par une formule équivalente à celle décrivant l'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène à 2-dimensions [41] :

$$E_n^{e,h} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{e^4}{2\hbar^2} \frac{\mu}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2} \quad (1.8)$$

où μ est la masse réduite de l'exciton qui vérifie $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, m_h désignant la masse du trou lourd ou léger, e est la charge de l'électron, ϵ est la permittivité diélectrique du GaAs et \hbar est la constante de Planck réduite. Cette formule nous permet ainsi d'estimer grossièrement l'énergie de liaison du niveau fondamental de l'exciton du trou lourd $E_1^{e,hh} = -20$ meV et de l'exciton du trou léger : $E_1^{e,lh} = -13$ meV. Les énergies des niveaux excités suivants sont très faibles (de l'ordre ou inférieur au meV) et dans la suite nous ne considérerons que des excitons dans leur état fondamental et nous omettrons donc l'indice n qui sera fixé à 1.

Cette énergie de liaison vient s'ajouter aux énergies respectives du confinement de l'électron et du trou de sorte que l'énergie de l'exciton piégé e1hh1 autour de $k = 0$ s'exprime par la formule :

$$E_{e1hh1} = E_g + E^{e1hh1} + E_c^{e1} + E_c^{hh1} \quad (1.9)$$

Pour le puits quantique en GaAs décrit précédemment on obtient un exciton piégé e1hh1 avec une énergie $E_{e1hh1} = 1.595$ eV, et $E_{e1lh1} = 1.623$ eV pour l'exciton e1lh1.

C'est donc l'exciton formé par un électron et un trou lourd qui constitue le mode fondamental dans le puits quantique que nous avons considéré. Cet exciton possède de plus un couplage à la lumière beaucoup plus important que l'exciton du trou léger [42]. Nous nous intéresserons ensuite uniquement aux excitons de trous lourds pour atteindre le régime de couplage fort.

Couplage fort et polaritons

Un état excité possède un temps de vie qui désigne le temps moyen qui sépare le moment où il est excité et le moment où cette excitation est perdue par une interaction parasite avec l'environnement. Le temps de vie est inversement proportionnel au couplage de cet état à son environnement [43]. On parle de couplage fort lorsque l'interaction entre deux états est plus forte que les pertes respectives des états, c'est-à-dire quand le temps caractéristique d'interaction est plus petit que le temps de vie des états [44].

Le couplage fort entre un mode de cavité et un exciton résulte en la formation de quasi-particules appelées polaritons qui mélangent lumière et matière [45, 13]. Le couplage fort peut aussi exister entre d'autres types de modes, par exemple entre deux modes de cavités couplés comme nous le verrons dans la suite. La désignation de polariton est cependant spécifique au résultat du couplage fort entre une onde lumineuse (comme un mode de cavité) et une onde de polarisation (comme un exciton). La figure 1.5 illustre le couplage entre les modes dégénérés de photon et de polarisation de l'émetteur qui résulte en une levée de dégénérescence par la formation des modes de polaritons qui mélangent les deux états nus.

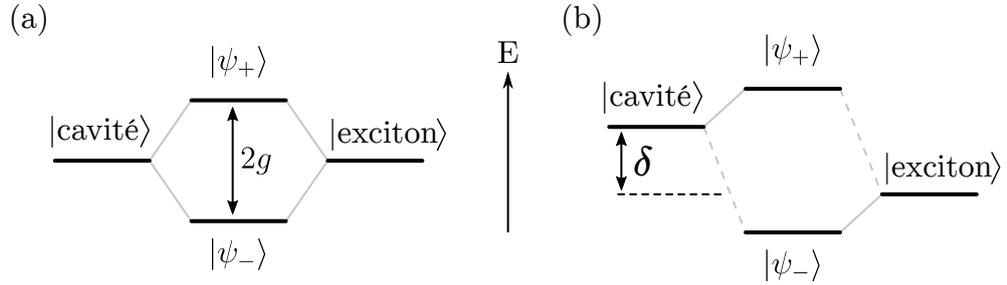


Figure 1.5 – Couplage fort entre un mode de cavité et un mode d'exciton : (a) lorsque les modes sont résonnants (b) lorsque les modes sont légèrement désaccordés. Le couplage fort résulte en la formation des deux modes de polaritons $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$. Le déréglage δ est défini comme étant l'écart entre les énergies des modes nus.

On obtient les deux nouveaux états propres en diagonalisant le hamiltonien effectif¹ qui décrit le système composé des deux modes $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ couplés par une constante de couplage g [43] :

$$H = \begin{bmatrix} E_1 - i\delta_1 & g \\ g & E_2 - i\delta_2 \end{bmatrix} \quad \text{dans la base : } |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \quad (1.10)$$

Ce hamiltonien effectif décrit le cas le plus général avec deux modes dont les énergies respectives E_1 et E_2 ne sont pas nécessairement résonnantes et où les parties imaginaires $i\delta_1$ et $i\delta_2$ traduisent les largeurs spectrales correspondantes aux durées de vie des deux modes.

Les nouveaux états propres qui résultent de la diagonalisation de cette matrice sont les états $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$:

$$|\psi_+\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle \quad (1.11)$$

$$|\psi_-\rangle = c_2 |\psi_1\rangle - c_1 |\psi_2\rangle \quad (1.12)$$

1. La matrice n'étant pas hermitique, elle ne décrit pas à proprement parler un hamiltonien.

1.1. MICROCAVITÉS SEMI-CONDUCTRICES POUR LE THZ

où c_1 et c_2 sont les coefficients de Hopfield [45], qui sont définis par les relations :

$$c_1 = \frac{E_1 - E_2 + \Delta}{\sqrt{4g^2 + (E_1 - E_2 + \Delta)^2}} \quad (1.13)$$

$$c_2 = \frac{2V}{\sqrt{4g^2 + (E_1 - E_2 + \Delta)^2}} \quad (1.14)$$

$$\Delta = \sqrt{(E_1 - E_2 - i(\delta_1 - \delta_2))^2 + 4g^2} \quad (1.15)$$

Les énergies, E_+ et E_- , des nouveaux états propres valent [43, 46] :

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2 - i(\delta_1 + \delta_2)}{2} \pm \frac{\Delta}{2} \quad (1.16)$$

Les parties imaginaires des énergies E_+ et E_- ainsi calculées donnent les largeurs spectrales respectives des états $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$.

La figure 1.6 montre les dispersions des polaritons formés par le couplage entre un mode de cavité et un mode excitonique. Le poids de la partie excitonique des polaritons est représenté. On peut constater que le poids excitonique des polaritons est d'autant plus élevé que l'énergie du polariton est proche du mode excitonique nu et que le mélange 50% mode de cavité 50% exciton est atteint quand les deux modes sont résonnants. Les relations de dispersion de la figure 1.6 sont calculées pour un mode excitonique et un mode de cavité couplés avec une constante de couplage $g = 5$ meV qui représente la valeur typique observée dans les structures que nous étudierons dans la suite.

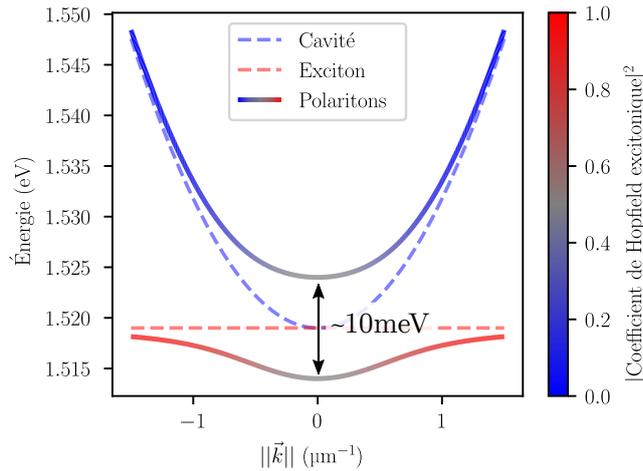


Figure 1.6 – Dispersion des polaritons et coefficients de Hopfield dans une microcavité polaritonique typique.

1.1.2 Transitions interpolaritons pour le THz

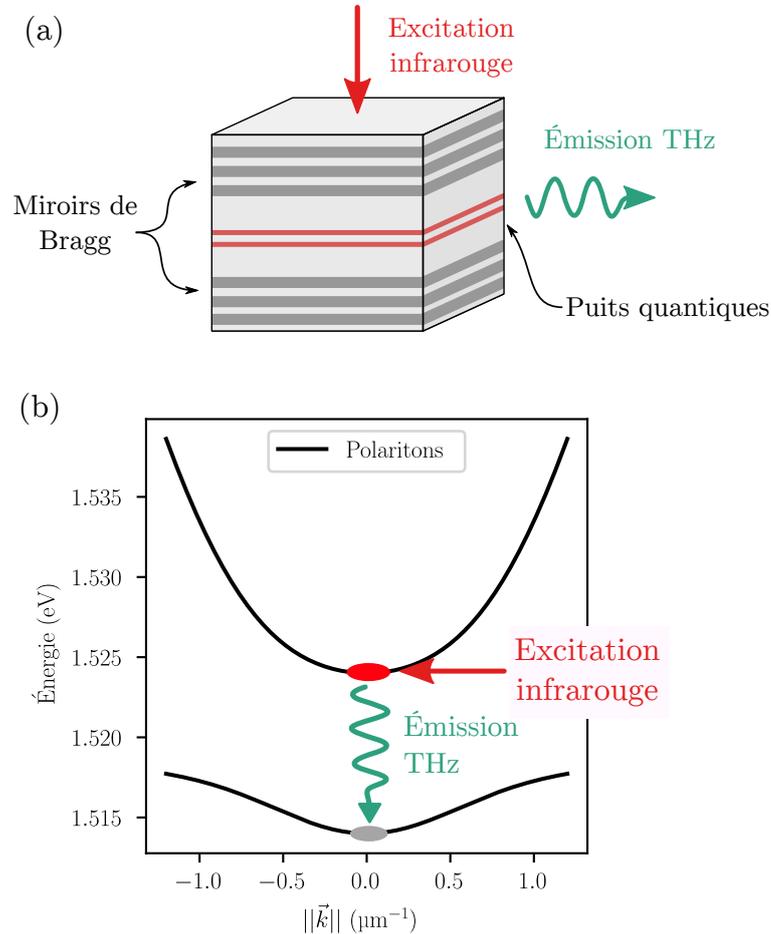


Figure 1.7 – (a) Schéma d'une microcavité polaritonique pour le THz (b) Relation de dispersion des polaritons et transition THz interpolaritons si l'on fait abstraction des règles de sélection.

Lorsque les modes sont résonnants, l'écart en énergie des polaritons vaut deux fois le facteur de couplage. Dans une microcavité polaritonique fabriquée avec des alliages d'AlGaAs, l'écart en énergie typique que l'on obtient entre les deux polaritons est de l'ordre de 10 meV [13] ce qui correspond à une fréquence de 2.4 THz. De plus l'énergie de ces polaritons les place dans une gamme de fréquences du proche infrarouge dont l'étude est facilitée par des instruments comme les lasers Titane:Saphire et les caméras silicium. Les polaritons sont donc des candidats intéressants pour former des transitions dans la gamme THz. La figure 1.7 schématise une microcavité polaritonique et illustre l'utilisation d'une transition interpolaritons dans cette structure pour l'émission de rayonnement THz en faisant, pour le moment, abstraction des règles de sélection. Un laser d'excitation résonnant avec la branche haute du polariton peuple cette branche et les polaritons ainsi formés se désexcitent par une transition vers la

branche polaritonique basse en émettant un photon THz.

Cependant, il existe des règles de sélections imposées par les symétries des structures considérées qui contraignent les transitions compatibles avec l'émission d'un photon. Nous verrons pourquoi la transition présentée ci-dessus n'est possible qu'à condition de changer la symétrie du système. Dans cette partie, nous expliciterons les règles de sélection qui contraignent les transitions compatibles avec l'émission d'un photon THz. Puis nous discuterons de la compétition entre l'émission THz avec d'autres mécanismes de désexcitation parasites. Enfin, nous introduirons la structure complète de microcavité polaritonique pour le THz qui sera l'objet d'étude du troisième chapitre.

Règles de sélection pour le puits quantique

Dans un puits quantique simple, seuls les excitons formés avec un électron et un trou qui sont dans des niveaux de même parité sont couplés à la lumière [16]. La force du couplage des excitons au champ des modes de cavités est exprimée par la force d'oscillateur de la transition interbande (par exemple $hh1 \rightarrow e1$) qui permet de créer un exciton dans l'état ψ [47, 48] :

$$f_\psi \propto \left| \int d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_h \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \right|^2 \quad (1.17)$$

$$\propto \left| \int dz \phi_{e1}(z) \phi_{hh1}(z) \right|^2 \times |g_k(r=0)|^2 \quad (1.18)$$

$\phi_{e1}(z)$ et $\phi_{hh1}(z)$ sont respectivement les fonctions d'ondes de l'électron et du trou lourd piégés selon z dans le puits quantique, \mathbf{r}_e et \mathbf{r}_h désignent les positions respectives de l'électron et du trou de l'exciton et $g_k(r)$ désigne la contribution de la partie radiale de la fonction d'onde de l'exciton. L'exciton $e1hh2$ est « sombre » car le produit de ses fonctions d'onde $\phi_{hh2}(z)$ et $\phi_{e1}(z)$ sera toujours une fonction impaire de z et sa force d'oscillateur sera donc toujours nulle. Dans un puits quantique simple, seuls des excitons tels que $e1hh1$, $e2hh2$ ou $e1hh3$ sont susceptibles de se coupler au champ électrique de la cavité. Il est donc impossible pour les excitons sombres ($e1hh2$, $e2hh1$, ...) de se coupler aux modes de cavités pour contribuer à la formation des polaritons.

Pour un puits quantique simple, les polaritons sont donc tous formés d'excitons de même parité. Or une transition THz entre excitons nécessite le changement de parité d'une des deux particules sans changement de l'autre particule, par exemple une transition $e1hh2 \rightarrow e1hh1$ ou une transition $e2hh1 \rightarrow e1hh1$. En effet, si l'on considère la transition entre un état ψ_2 correspondant à l'exciton $e1hh3$ et ψ_1 à l'exciton $e1hh1$, le couplage au champ électrique de la transition entre excitons dépend de l'élément de matrice dipolaire $\langle \psi_1 | e(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) | \psi_2 \rangle$ qui vaut [49] :

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_1 | e(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) | \psi_2 \rangle &= e \int d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_h (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \psi_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)^* \psi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \\
 &= -e \int dz_h \phi_{hh1}^*(z_h) z_h \phi_{hh3}(z_h) \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

Le partie électronique de l'élément de matrice se simplifie car l'état de l'électron ne change pas dans la transition. L'intégrale s'annule, car on intègre ici une fonction impaire de z_h ($\phi_{hh1}(z_h)$ et $\phi_{hh3}(z_h)$ sont paires, et z_h est impaire). Cela exclut donc la possibilité d'une transition radiative entre deux polaritons dans une microcavité avec des puits quantiques symétriques.

Pour nous libérer de ces contraintes, nous avons introduit une asymétrie dans les puits quantiques qui brise la parité de toutes les fonctions d'ondes des particules confinées. Cela brise alors les deux règles de sélection que nous avons mentionnées. Dans des puits quantiques asymétriques, les excitons e1hh2 et e2hh1 sont brillants et pourront donc être couplés aux polaritons pour autoriser une transition THz. Le mode de cavité sera en couplage fort avec l'exciton de plus basse énergie de sorte à former des polaritons dont la différence d'énergie se trouve dans la gamme THz, et le mode d'exciton de plus haute énergie sera en couplage faible avec les polaritons ainsi formés. Le poids de l'exciton de plus haute énergie sera plus important dans le polariton haut qui sera plus proche en énergie. Une transition entre les deux niveaux de polariton sera ainsi couplée à l'émission d'un photon THz par la transition entre les niveaux d'excitons qui les composent. Comme l'indique l'équation 1.19 le dipôle de la transition THz est orienté selon z , cela signifie que l'émission THz se propagera dans le plan des couches contrairement au faisceau d'excitation qui est incident perpendiculairement au plan des couches.

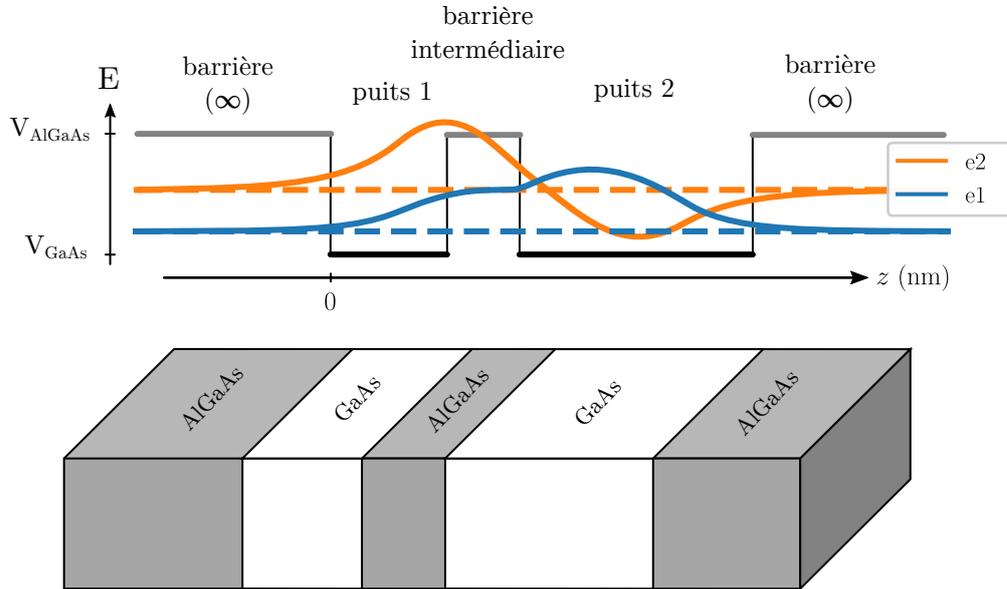


Figure 1.8 – Géométrie des puits quantiques asymétrique et fonctions d'ondes des deux premiers niveaux d'électrons piégés.

La géométrie des puits quantiques que nous étudierons dans la suite est illustrée sur la figure 1.8. Ces puits quantiques asymétriques sont composés d'un puits quantique standard dans lequel nous avons inséré une barrière intermédiaire fine. Cette barrière sépare le puits en deux puits plus petits et de tailles différentes. Le niveau fondamental ($n = 1$) des particules piégées est principalement localisé dans le puits le plus large et le premier niveau excité ($n = 2$) est principalement localisé dans le puits le plus fin. Cette localisation préférentielle des niveaux dans un des deux puits permet de briser la symétrie des fonctions d'ondes qui peuvent exister dans le puits simple.

Il existe aussi d'autres pistes pour rendre asymétriques les fonctions d'ondes des particules piégées : soit des géométries de puits différentes avec par exemple l'introduction d'une « encoche » au lieu d'une barrière intermédiaire [49, 16], ou encore en appliquant un champ électrique statique [12]. Nous avons privilégié la géométrie des puits quantiques asymétriques avec une barrière intermédiaire, car elle présente le moins d'obstacles techniques pour sa réalisation. En effet, la barrière intermédiaire peut être réalisée avec le même matériau que celui constituant les barrières « normales » et n'introduit aucune complexité de fabrication, contrairement aux puits asymétriques à encoches qui nécessitent l'introduction d'un matériau différent avec un gap plus faible. L'application d'un champ électrique statique nécessiterait aussi un travail d'ingénierie important avec l'introduction de couches conductrices ou de couches dopées de part et d'autre de la structure pour appliquer une différence de potentiel. De plus, ces propositions pourraient introduire des complications supplémentaires. En effet, des couches conductrices seraient opaques

au rayonnement THz et des couches dopées pourraient perturber le couplage fort de l'exciton avec la cavité.

Compétition de la transition THz avec les processus parasites

L'émission d'un photon THz lors de la transition depuis le polariton haut vers le polariton bas est un des processus de désexcitation possibles, mais il en existe aussi d'autres qui sont en concurrence directe avec la transition THz qui nous intéresse. Ces processus concurrents ont pour effet de faire décroître la population du polariton haut et donc tendent à supprimer l'émission THz. La figure 1.9 illustre les principaux mécanismes qui sont en concurrence avec la transition THz.

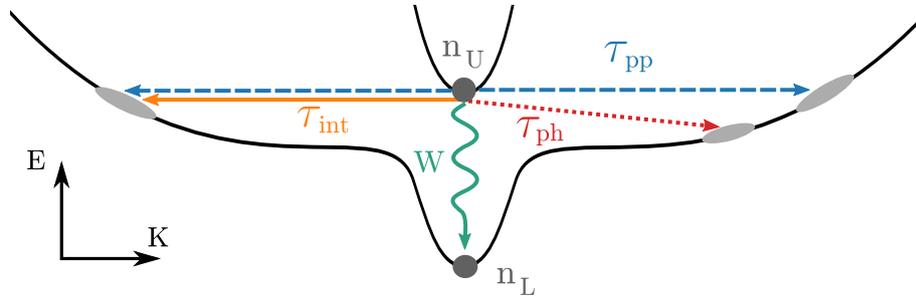


Figure 1.9 – Schéma de la relation de dispersion des polaritons et processus de désexcitation concurrents du polariton haut (noté U pour upper). On tient ici compte de la dispersion de l'exciton. La transition THz vers le polariton bas (noté L pour lower) est indiquée en vert, les diffusions par les phonons acoustiques en pointillé rouge, les diffusions par les rugosités d'interface en trait plein orange et les diffusions par collision polariton-polariton en tirets bleus. Les taux de transition associés à chaque processus sont : W pour la transition THz, τ_{ph} pour la diffusion par les phonons, τ_{int} pour la diffusion sur les défauts d'interface, τ_{pp} pour les diffusions polariton-polariton. Adapté de Huppert (2014) [50] avec permission © Simon Huppert.

La transition THz, dont le taux de transition est de l'ordre de la milliseconde⁻¹, est ainsi en concurrence avec les processus de diffusion par les phonons acoustiques ($\tau_{ph} \sim 0.01 \text{ ps}^{-1}$), la diffusion par les défauts d'interface ($\tau_{int} \sim 0.1 \text{ ps}^{-1}$) et les diffusions par collision polariton-polariton ($\tau_{pp} \sim 1 \text{ ps}^{-1}$) [16]. Ces processus concurrents drainent la population du polariton haut n_U et réduisent donc la probabilité de l'émission d'un photon THz qui est proportionnelle à l'occupation du polariton haut. Les processus concurrents sont d'autant plus importants que la probabilité de désexcitation par ces chemins est proportionnelle à la densité d'états finaux. La dispersion de l'exciton étant très plate, du fait de sa masse effective élevée, cela en fait un réservoir d'états finaux, aussi appelé « bain excitonique », dont la densité d'état est très élevée². Dans

2. à 2D la densité d'état est constante et vaut $g(E) = m_{exc}/(\pi\hbar^2)$ avec m_{exc} la masse effective de l'exciton [51]

le cas d'un mode de cavité unique couplé à un exciton, les conditions sont donc très défavorables pour l'observation d'une transition THz.

Stimulation bosonique

Les polaritons sont des particules mixtes composées d'un mélange de modes photoniques et de modes excitoniques, ce sont donc des bosons composites. Une conséquence de la nature bosonique des polaritons est la présence d'un effet de stimulation bosonique qui rend la probabilité de la transition THz proportionnelle à l'occupation de l'état final. C'est un phénomène qui est exploité dans les lasers à polaritons [52, 13] et qui est analogue à celui responsable de la condensation de Bose-Einstein dans les atomes froids [53]. Dans notre système, le taux d'émission THz W_{THz} est donné par la formule :

$$W_{\text{THz}} = n_U(n_L + 1)(n_{\text{THz}} + 1)P_{\text{THz}} \quad (1.20)$$

où n_U et n_L désignent les populations des polaritons haut $|U\rangle$ et bas $|L\rangle$, n_{THz} désigne l'occupation du mode THz dans lequel le photon est émis et P_{THz} est la probabilité d'émission spontanée d'un photon THz. La probabilité d'émission spontanée dans le mode décrit par le vecteur d'onde q et la polarisation ϵ est donnée par la règle d'or de Fermi [43] :

$$P_{\text{THz}}(q, \epsilon) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{\hbar qc}{n^3 \epsilon_0 V} |\epsilon \cdot \langle U | \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h | L \rangle|^2 \delta \left(\hbar \omega_0 - \hbar q \frac{c}{n} \right) \quad (1.21)$$

où n est l'indice de réfraction du matériau de la cavité et ω_0 est la différence de fréquence entre l'état initial et l'état final.

On peut ainsi constater que le taux d'émission THz dans notre système contient une dépendance en n_L qui traduit ici le phénomène de stimulation bosonique, mais il dépend aussi de n_{THz} qui traduit le phénomène d'émission stimulée usuel. Il existe donc deux pistes principales pour améliorer la probabilité de l'émission THz : augmenter l'occupation des modes du champ électromagnétique THz, par exemple en confinant le champ THz, ou bien maximiser l'occupation des états haut (n_U) et bas (n_L) afin d'exploiter le phénomène de stimulation bosonique. L'une n'empêchant pas l'autre.

La piste de l'augmentation de l'occupation des modes du champ électromagnétique THz a déjà été proposée dans des systèmes similaires [12]. En pratique, elle consiste à ajouter d'une cavité THz autour du système afin d'amplifier la probabilité d'émission THz par effet Purcell [54]. Nous n'avons pas considéré l'ajout d'une cavité THz dans le cadre de ce travail de thèse car l'ajout d'une cavité THz autour du dispositif augmenterait considérablement sa complexité. Cela nécessiterait soit d'intégrer l'échantillon dans une seconde structure de taille micrométrique comme celle présentée par les auteurs Messelot et al. [55], soit de concevoir des échantillons avec des microcavités hybrides par exemple à l'aide de modes plasmoniques Tamm [56] qui seraient structurés pour confiner aussi l'émission THz [57].

Comme nous l'avons vu précédemment, les processus parasites de désexcitation de l'état haut sont très efficaces par rapport à la transition THz et ils contribuent directement à faire diminuer la population de l'état haut. Il est donc très intéressant d'explorer cette seconde piste pour améliorer l'efficacité de la transition THz.

Double microcavité

Afin de répondre à la difficulté posée par la présence des processus parasites de désexcitation de l'état haut, nous avons introduit une seconde microcavité couplée à la première. L'introduction de cette seconde cavité nous a permis de déplacer la transition THz entièrement sous le bain excitonique. La double microcavité et la dispersion des polaritons formés dans cette structure sont illustrés sur la figure 1.11. Comme nous allons le voir, dans cette configuration, la transition THz qui existe entre ces deux polaritons se trouve alors protégée des mécanismes de diffusion parasites que nous avons listés précédemment.

En effet, dans cette configuration illustrée sur la figure 1.10, les états finaux accessibles sont situés à des énergies où le poids photonique du polariton est relativement élevé. Cela implique une masse effective et donc une densité d'états beaucoup plus faible que celle de l'exciton nu du système avec une seule cavité. Les processus de diffusions par les phonons acoustiques, par les rugosités d'interface et par collision polariton-polariton sont donc rendus beaucoup moins efficaces.

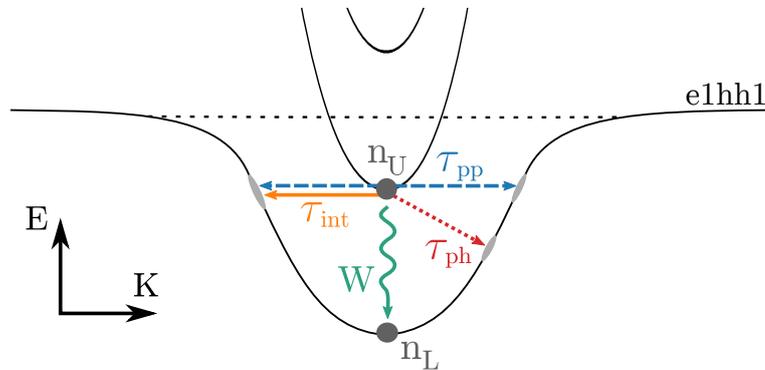
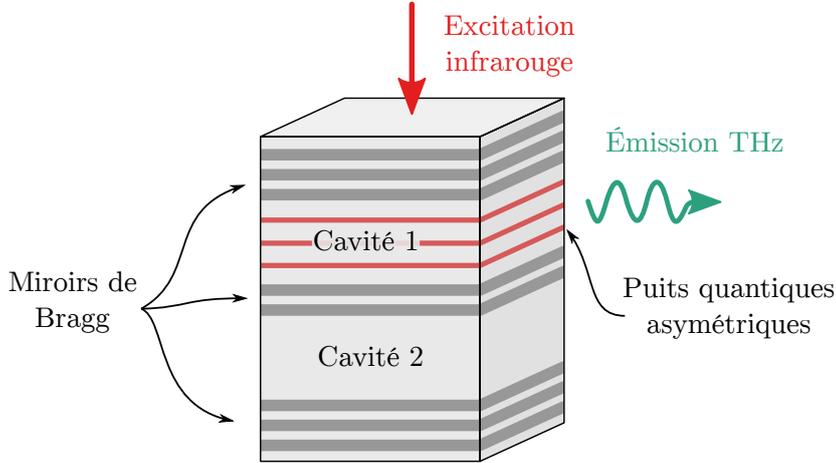


Figure 1.10 – Représentation schématique de la dispersion des polaritons dans une double microcavité polaritonique et des différents processus de désexcitation du polariton haut. La transition THz est indiquée en vert, les diffusions par les phonons acoustiques en pointillé rouge, les diffusions par les rugosités d'interface en trait plein orange et les diffusions par collision polariton-polariton en tirets bleus. Les taux de transition associés à chaque processus sont respectivement : W , τ_{ph} , τ_{int} , τ_{pp} . Adapté de Huppert (2014) [50] avec permission © Simon Huppert.

Les auteurs Diederichs et al. ont montré en théorie puis en pratique que l'utilisation de microcavités multiples était un moyen efficace pour déplacer des niveaux de polaritons sous le bain excitonique et de contrôler finement leurs énergies [58, 59].

(a)



(b)

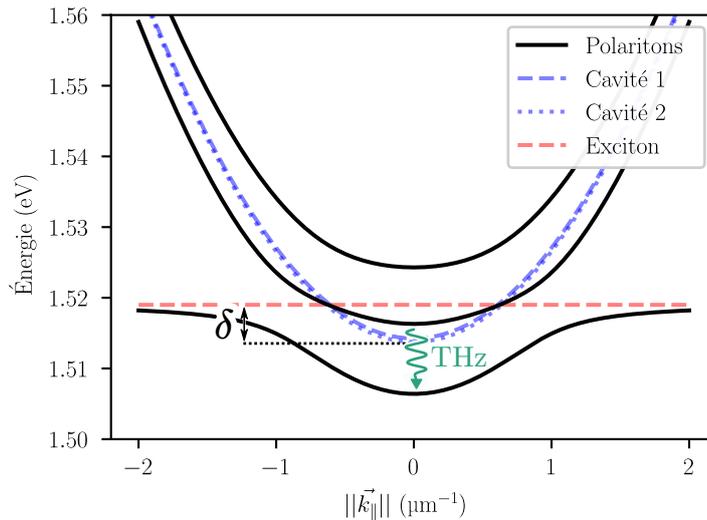


Figure 1.11 – (a) Structure de double microcavité polaritonique pour l'émission THz. (b) Dispersion des polaritons et transition THz dans cette structure. δ désigne le détuning, c'est-à-dire l'écart d'énergie entre les modes de cavités nus et le mode d'exciton nu à $k = 0$.

Le couplage des deux modes de cavités entre eux et à l'exciton résulte en la formation de trois branches de polaritons. Nous appellerons détuning l'écart en énergie entre le mode d'exciton et les modes de cavités à $k = 0$ (nous parlerons toujours de détuning en faisant l'hypothèse que les modes de cavités nus sont résonnants entre eux). Nous utiliserons la convention d'un détuning δ négatif pour indiquer que l'énergie des modes de cavité est située sous l'énergie du mode excitonique. C'est en choisissant un détuning δ négatif que les deux branches polaritoniques basses se trouvent sous le bain excitonique et que nous obtenons une transition THz protégée

des processus parasites.

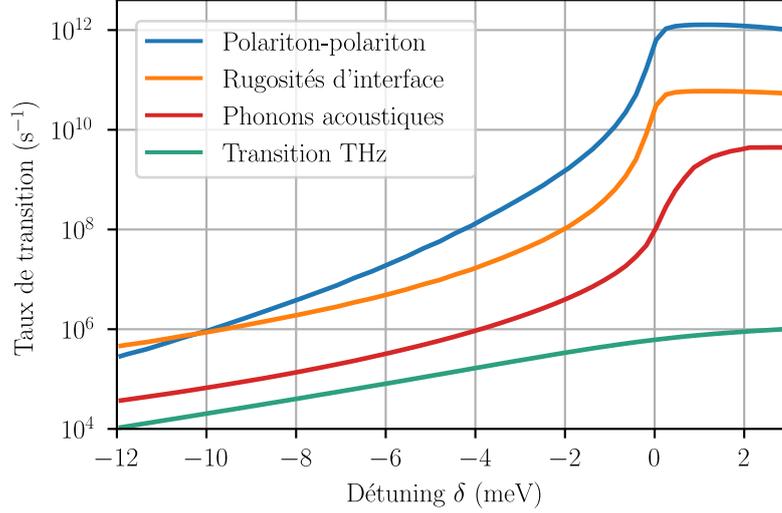


Figure 1.12 – Taux de transition des différents processus de désexcitation du polariton haut. Les taux sont calculés pour 9 puits asymétriques placés dans une microcavité double en supposant un taux d’occupation du polariton bas $n_L = 10000$. Adapté de Huppert (2014) [50] avec permission © Simon Huppert.

La figure 1.12 présente les résultats de simulations réalisées par Simon Huppert sur des puits quantiques asymétriques composés de deux puits de 3 et 6 nm d’épaisseur séparés par une barrière intermédiaire de 1 nm d’épaisseur [50]. L’optimisation de la géométrie des puits quantiques sera abordée dans le troisième chapitre. Ces résultats montrent que pour des détunings nuls ou positifs les taux de transitions parasites varient peu et sont du même ordre de grandeur que ceux d’une cavité simple ($\tau_{pp} \sim 1 \text{ ps}^{-1}$, $\tau_{int} \sim 0.1 \text{ ps}^{-1}$, $\tau_{ph} \sim 0.01 \text{ ps}^{-1}$). En revanche, on constate que lorsque le détuning devient négatif tous les taux de transitions parasites chutent rapidement de plusieurs ordres de grandeur, alors que le taux de transition THz baisse beaucoup plus lentement. L’utilisation d’un double microcavité permet ainsi de réduire considérablement les taux de transition des processus parasites de diffusion en ne réduisant que faiblement le taux de transition THz. Un détuning de -3 meV semble offrir un bon compromis avec une réduction du taux de transition des processus parasites d’environ trois ordres de grandeur, alors que le taux de transition THz n’est réduit que d’un facteur 8 par rapport au détuning nul.

Dans la configuration simulée, nous pouvons estimer l’émission THz attendue à l’aide des taux d’émission et de la population de l’état du polariton haut que l’on peut estimer à l’aide de paramètres expérimentaux typiques. Nous pouvons obtenir la population du polariton haut grâce à la formule :

$$n_U = P_{\text{IR}} \frac{\lambda}{hc} \frac{1}{\tau_U} \quad (1.22)$$

où P_{IR} désigne la puissance de la pompe infrarouge, $\frac{hc}{\lambda}$ est l'énergie d'un photon à la longueur d'onde du polariton haut et $1/\tau_U$ correspond au temps de vie du polariton haut. Nous faisons, dans cette formule, l'hypothèse que toute la puissance de pompe est absorbée par les polaritons. Dans la mesure où la puissance de pompe est arbitraire, l'introduction d'un terme traduisant l'efficacité quantique de l'absorption reviendrait à la même chose. La puissance THz émise s'estime alors avec la relation :

$$P_{\text{THz}} = n_u \tau_W E_{\text{THz}} \quad (1.23)$$

où τ_W est le taux d'émission simulé plus tôt et E_{THz} est l'énergie d'un photon THz. Avec une puissance de pompe de 200 mW à 1.5 eV et des temps de vie des polaritons de microcavité de l'ordre de la picoseconde [60], on peut estimer une puissance THz émise à 12 meV de ~ 0.3 nW.

1.2 PtSe₂ en couches minces

Le PtSe₂ fait partie de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMD pour *Transition Metal Dichalcogenide*) dont les couches minces sont un domaine de recherche émergent. Les propriétés électroniques de ces matériaux dits « 2D » sont très différentes de leur forme épaisse (ou *bulk* en anglais). Les TMD en couches minces sont des matériaux lamellaires, c'est-à-dire qu'ils sont organisés en un empilement de couches distinctes. Les propriétés du PtSe₂ et des TMD en général dépendent fortement de leur épaisseur à cause du couplage par les forces de Van der Waals qui existe entre les couches du matériau. Le PtSe₂ se distingue des autres TMD par le couplage très important qui existe entre ses couches et cause des variations très importantes du gap en fonction du nombre de couches [26]. On observe ainsi dans le PtSe₂ une transition d'un matériau semi-conducteur, dont le gap dépasse 1 eV, à un matériau semi-métallique lorsque le nombre de couches augmente [61, 27].

Les propriétés de ces matériaux et leur variabilité en fonction de l'épaisseur font des TMD des matériaux très prometteurs pour beaucoup d'applications. La mobilité électronique remarquable du PtSe₂ ($200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27]) et ses propriétés physico-chimiques ont motivé un grand nombre de propositions pour l'utilisation de ce matériau. On trouve déjà dans la littérature des propositions d'utilisation du PtSe₂ pour la fabrication de photodétecteurs [28, 62], de détecteurs divers (pression [63], humidité [64], concentration gazeuse [32, 65]), de transistors [66] et beaucoup d'autres applications [67, 29].

Dans la famille des TMD, le PtSe₂ en couche mince est lui-même un matériau nouveau. C'est en 2015 que pour la première fois Wang et al. annoncent avoir synthétisé une couche monoatomique de PtSe₂ [25]. La nouveauté du matériau additionnée à la variété des méthodes de fabrication, qui peuvent résulter en des différences drastiques de propriétés des échantillons [68, 69], font qu'il reste encore beaucoup d'informations importantes à préciser pour de potentielles applications prospectives.

Par exemple, les auteurs de [70] montrent par des mesures de conductivité 2D que la dépendance en fonction de la température permet d'identifier des échantillons très épais (55 couches) comme semi-métalliques et très fins (4 couches) comme semi-conducteurs. Mais que pour des échantillons de taille intermédiaires (7 et 10 couches) ce critère de dépendance de la conductivité en fonction de la température ne fonctionnait pas.

Le grand nombre d'applications potentielles du PtSe_2 additionnées aux nombreuses zones d'ombre identifiées dans ses propriétés, qui peuvent aussi varier avec la méthode de fabrication, ont motivé notre étude du PtSe_2 en couches minces. Nous présenterons dans ce chapitre la structure cristalline du PtSe_2 en couches minces. Puis nous discuterons de l'état de l'art concernant les simulations des propriétés électroniques en fonction du nombre de couches. Nous présenterons ensuite la méthode de fabrication qui a produit les échantillons que nous étudierons par la suite. Nous finirons par une présentation générale des processus non linéaires du second ordre à l'origine de l'émission THz que nous discuterons dans le dernier chapitre.

1.2.1 Structure cristalline

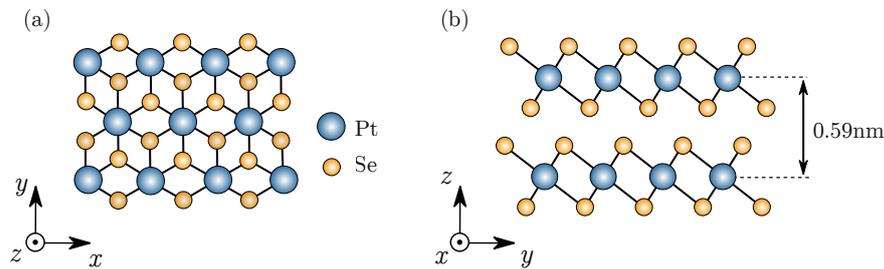


Figure 1.13 – Structure cristalline d'une couche mince de PtSe_2 . La structure représentée correspond au PtSe_2 sous la phase 1T dans un empilement AA. Le schéma (a) représente une vue du dessus qui permet de voir tous les atomes d'une couche et le schéma (b) représente une vue de côté qui permet de visualiser l'empilement des couches.

Le PtSe_2 en couches minces est un matériau lamellaire, c'est-à-dire qu'il est composé de plusieurs couches monoatomiques empilées. La cohésion des atomes dans une couche est assurée par des liaisons moléculaires alors que la cohésion entre deux couches est assurée par la force de van der Waals [71]. Le PtSe_2 existe principalement sous la phase 1T [72, 73] que nous allons décrire, mais des auteurs ont aussi rapporté une étude sur des échantillons de PtSe_2 sous la phase 2H [74].

La structure du PtSe_2 sous sa phase 1T est illustrée sur la figure 1.13. Nous utiliserons comme convention la représentation des monocouches de PtSe_2 disposées dans le plan xy avec des empilements selon l'axe z . Une monocouche de PtSe_2 est constituée d'une couche d'atomes de Platine (Pt) en « sandwich » entre deux couches d'atomes de Sélénium (Se). Chaque atome de Pt est lié à 6 atomes de Se : 3 en

dessous et 3 au-dessus. Ces 6 atomes de Se forment un octaèdre avec l'atome de Pt au centre. La structure est invariante selon une rotation de $2\pi/3$ selon l'axe z autour d'un atome de Pt ou de Se. La structure est aussi invariante par une inversion autour d'un atome de Pt. Une monocouche de PtSe₂ possède donc une symétrie D_{3d} (qui définit les phases 1T). La symétrie D_{3d} est préservée par l'empilement des couches [75].

Il existe deux types d'empilements possibles pour les couches de PtSe₂. Ces empilements notés AA et AB désignent respectivement un empilement dont les couches sont orientées de la même façon (deux couches successives sont identiques à une translation selon z près), et un empilement dont les couches sont disposées tête-bêche (deux couches successives sont identiques à une inversion plus une translation selon z près) [71, 72]. L'empilement le plus stable est l'empilement AA, qui est celui représenté sur la figure 1.13, la distance entre les atomes de Pt de deux couches successives est de 0.59 nm. Tout décalage des couches successives dans le plan xy résulte aussi en des empilements moins stables [71, 72].

1.2.2 Propriétés électroniques

Dans les TMD 2D, le confinement des électrons dans l'épaisseur de ces matériaux est responsable de changements drastiques des propriétés des bandes électroniques. Pour le MoS₂ et le MoSe₂, par exemple, on passe d'un gap indirect pour le matériau massif à un gap direct pour les couches monoatomiques [76, 77]. L'épaisseur est donc un paramètre déterminant pour les propriétés électroniques de ces matériaux.

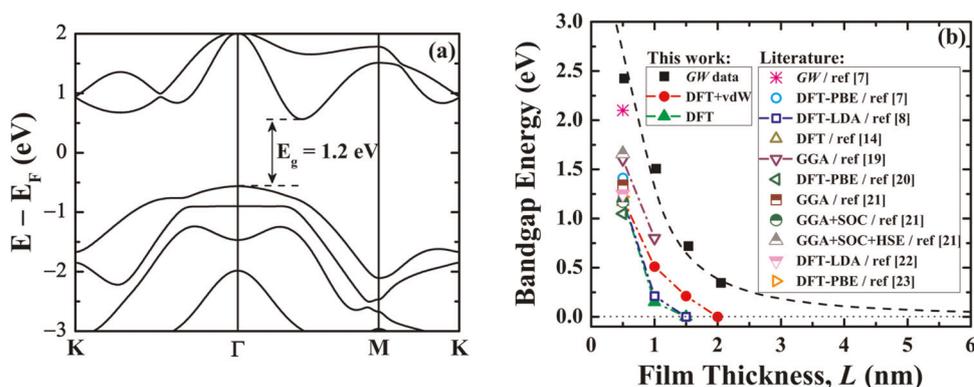


Figure 1.14 – À gauche, une simulation du diagramme de bande d'une couche monoatomique de PtSe₂ calculée par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour Density Function Theory), cette simulation prédit un gap indirect de 1.2 eV. À droite, gap en fonction du nombre de couches de PtSe₂ simulé par différentes méthodes et par différents auteurs. Tiré de Ansari et al. (2019) [26] (sous licence CC BY 4.0), les références dans la légende de la figure sont celles de l'article.

Dans le PtSe₂, de nombreux auteurs ont réalisé des études *ab initio* de la structure de bande du matériau en couches minces. Cependant, l'article [26] des auteurs Ansari

et al., qui passe en revue un grand nombre de simulations du diagramme de bande du PtSe_2 en couches minces, révèle qu'il existe des disparités importantes entre les résultats donnés par différentes méthodes de calcul. Une conséquence de ces disparités est que l'on connaît encore mal l'évolution du gap en fonction du nombre de couches. La nature semi-métallique du PtSe_2 massif est connue de longue date [78] et les premières études expérimentales sur les couches minces ont confirmé la nature semi-conductrice des monocouches de PtSe_2 [25]. Mais, comme on peut le voir sur la figure 1.14, différentes méthodes numériques donnent des résultats qui ne sont semblables qu'en ordre de grandeur sur la valeur du gap. Ainsi le nombre de couches où apparaît la transition entre semi-conducteur et semi-métal n'est déterminé clairement ni par les études numériques ni par les études expérimentales [69]. C'est dans ce cadre que s'inscrit la caractérisation optique présentée dans le chapitre quatre de cette thèse.

1.2.3 Méthodes de fabrication

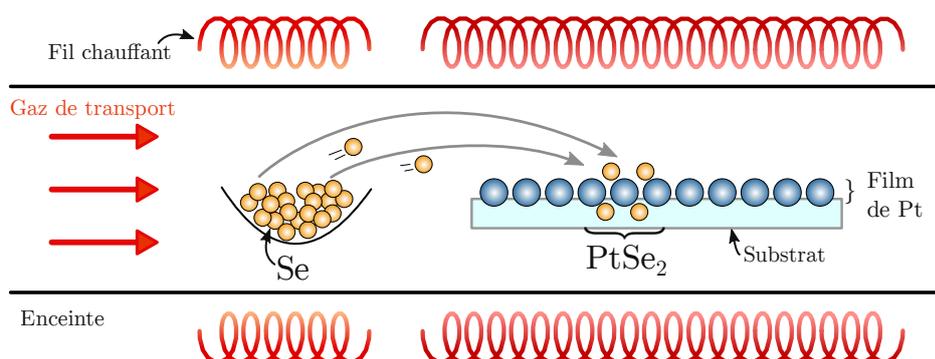


Figure 1.15 – *Illustration de la méthode de fabrication par conversion assistée thermiquement.*

Les échantillons de PtSe_2 en couches minces que nous étudions dans le quatrième chapitre ont été fabriqués par une méthode de conversion assistée thermiquement (TAC pour *Thermally Assisted Conversion*) qui est illustrée sur la figure 1.15. Une couche fine de platine est d'abord déposée sur un substrat de quartz par pulvérisation cathodique, l'épaisseur de cette couche est contrôlée de façon précise grâce à une balance à quartz qui permet de mesurer l'épaisseur déposée à l'échelle de la couche monoatomique. La couche de platine préparée est ensuite placée dans un four avec une poudre de sélénium. La poudre de sélénium est chauffée jusqu'à son évaporation et les atomes de sélénium en phase gazeuse sont emportés par un flux de gaz de transport. Les atomes de sélénium se redéposent sur les couches de platine où ils s'intègrent pour former les couches de PtSe_2 .

1.2. PTSE₂ EN COUCHES MINCES

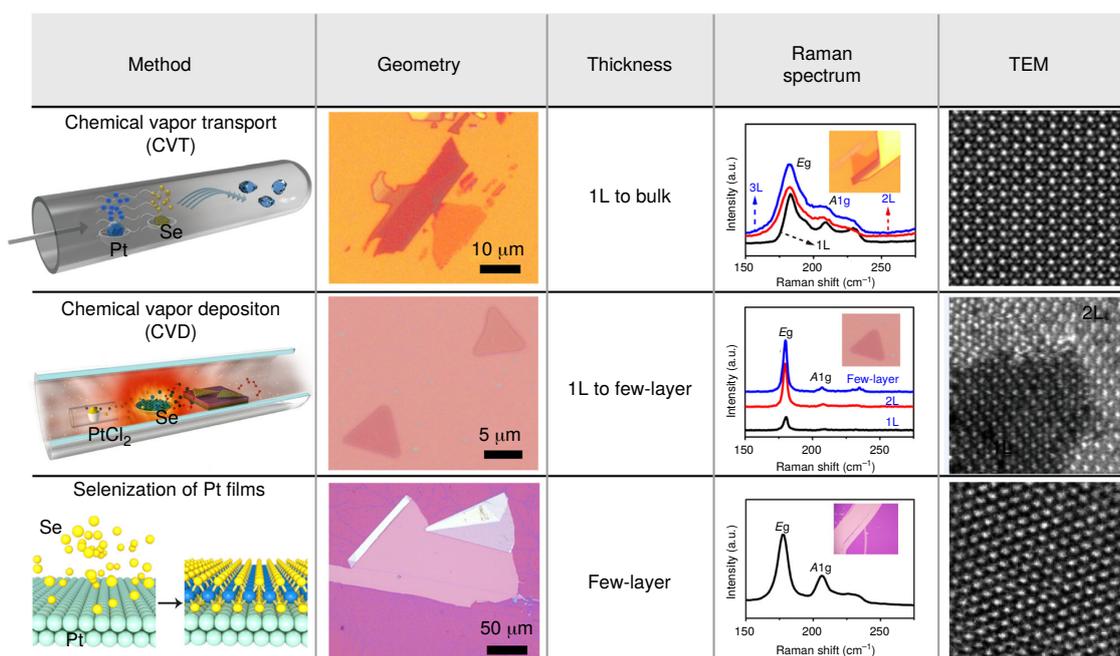


Figure 1.16 – Illustration de différentes méthodes de fabrication du PtSe₂ en couches minces. Adapté de Yu et al. (2018) [68] (sous licence CC BY 4.0).

Il existe de nombreuses autres méthodes de fabrication qui peuvent aussi produire des couches minces de PtSe₂. La figure 1.16 adaptée de [68] illustre quelques-unes de ces méthodes supplémentaires. La forme et les propriétés des échantillons produits par ces différentes méthodes sont variées. Par exemple : la fabrication par transport chimique en phase vapeur (CVT pour *Chemical Vapor Transport*) aura tendance à produire de petits échantillons (μm) monocristallins d'épaisseur arbitraire [68], là où la fabrication par TAC produit de très grands échantillons (cm) polycristallins allant d'une monocouche jusqu'à quelques dizaines de couches de PtSe₂ [32]. La figure 1.16 illustre aussi quelques différences que l'on peut observer sur les échantillons fabriqués par ces différentes méthodes comme des variations dans la largeur et l'intensité des pics présents dans les spectres Raman. Les différences constatées dans la littérature concernent aussi les propriétés électroniques des échantillons. Ainsi des échantillons de même épaisseur peuvent présenter un comportement semi-conducteur [32] ou semi-métallique [61] selon leur méthode de fabrication. Les différences des propriétés observées sur les échantillons fabriqués par différentes méthodes n'ont pas été étudiées spécifiquement dans la littérature, mais nous présenterons en annexe B quelques hypothèses explicatives.

1.2.4 Mécanismes de génération THz

Ce sont les courants électriques ou les champs de polarisation pouvant être induits dans un matériau qui lui permettent de rayonner des ondes THz. En effet

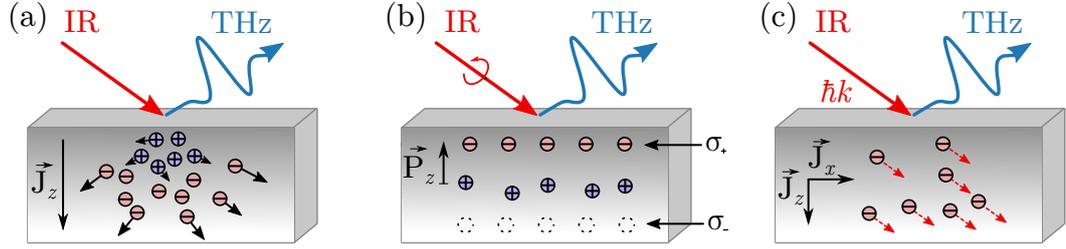


Figure 1.17 – Illustration de différents mécanismes non linéaires de génération THz sous excitation infrarouge pulsée. (a) Effet photogalvanique linéaire par l'effet Dember (b) Effet photogalvanique circulaire par effet Rashba local (c) Effet d'entraînement par les photons.

pour qu'un matériau puisse générer une onde électromagnétique, il faut que des charges électriques contenues dans ce dernier accélèrent. Lorsque le mouvement des charges se fait à l'échelle de la picoseconde, le rayonnement électromagnétique qui en résulte est dans le domaine THz.

Dans le cas des courants de charges libres, le rayonnement THz est causé par l'accélération des porteurs de charges qui se déplacent dans le matériau. Les équations de Maxwell permettent d'exprimer la génération d'ondes THz (\vec{E}_{THz}) en fonction des courants (\vec{J}) par la formule suivante [18] :

$$\vec{E}_{\text{THz}} \propto \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (1.24)$$

Dans le cas de la polarisation électrique induite dans un matériau (charges liées), le champ THz est généré par l'oscillation des dipôles microscopiques. Les équations de Maxwell permettent de montrer qu'une onde THz (\vec{E}_{THz}) est liée au champ de polarisation électrique (\vec{P}) qui oscille par la relation [18] :

$$\vec{E}_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.25)$$

Ces deux approches sont formellement équivalentes dans la mesure où l'on peut reformuler une polarisation sous la forme d'un courant (les deux décrivent le déplacement microscopique de charges à une dérivée temporelle près) et inversement. Mais l'analyse et l'interprétation des phénomènes sont facilitées par l'adoption du point de vue le plus adapté (charges libres ou charges liées). Par exemple, nous considérerons des courants ultrarapides pour expliquer la génération THz par des antennes photoconductrices dans le chapitre 2. Et nous introduirons ici les mécanismes de génération THz dans le PtSe₂ en termes de polarisations.

Le formalisme de l'optique non linéaire permet de décrire la polarisation induite dans un matériau en réponse à une ou plusieurs ondes électromagnétiques incidentes à l'aide de tenseurs ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, etc...) [79]. Le tenseur $\chi^{(1)}$ correspond à la réponse linéaire du matériau qui décrit l'indice optique et le phénomène de biréfringence.

Le tenseur $\chi^{(2)}$ correspond à la réponse du second ordre du matériau qui décrit des phénomènes tels que l'effet Pockels ou la rectification optique. Ces tenseurs sont, d'ordinaire, déterminés par la structure cristalline du matériau et ses symétries. Mais l'environnement peut parfois modifier localement ces tenseurs.

Le PtSe₂ est un matériau centrosymétrique, c'est-à-dire qu'il est invariant par une symétrie centrale autour d'un de ses atomes de Pt. Dans les matériaux centrosymétriques, toutes les composantes du tenseur $\chi^{(2)}$, qui décrit les processus non linéaires du second ordre, sont nulles [79]. Dans les TMD qui ne sont pas centrosymétriques, tels que le MoS₂, on peut voir que l'émission liée à l'absence de centrosymétrie de la monocouche disparaît lorsque la parité de l'empilement des couches introduit cette symétrie [80]. Mais dans la pratique, même dans un matériau centrosymétrique comme le PtSe₂, des aspects extérieurs à la structure cristalline peuvent introduire une asymétrie dans le système et donc permettre l'existence de processus de génération non linéaire du second ordre.

La figure 1.17 illustre quelques processus non linéaires de génération THz qui peuvent exister dans des matériaux centrosymétriques. La figure 1.17 (a) illustre l'effet photo Dember lors duquel une impulsion infrarouge photo-crée des porteurs (électrons et trous) qui en diffusant à des vitesses différentes créent un courant responsable de l'émission THz [81]. La figure 1.17 (b) illustre la polarisation d'un matériau sous l'effet Rashba local. L'effet Rashba désigne la levée de dégénérescence des bandes électroniques causée par des effets de spin [82]. Dans le PtSe₂, les auteurs Yao et al. ont mis en évidence expérimentalement l'existence d'un effet Rashba local où les bandes électroniques sont localisées différemment dans le matériau selon leur spin [83]. Ainsi, une excitation par une impulsion polarisée circulairement introduit une asymétrie dans la distribution des charges du matériau qui forme un dipôle électrique qui pourrait résulter en une émission THz. La figure 1.17 (c) illustre l'effet d'entraînement par les photons, cet effet consiste en un transfert de l'impulsion des photons du faisceau d'excitation vers les électrons du matériau. Le courant induit produit alors une émission THz [19].

On parlera d'effet photogalvanique pour décrire la famille des mécanismes d'émission analogues à l'effet Dember et l'effet Rashba local. Les effets photogalvaniques peuvent être décrits phénoménologiquement par une susceptibilité d'ordre trois ($\chi^{(3)}$), où l'un des trois champs est statique pour simuler une anisotropie induite par l'environnement [84]. En combinant le champ statique induit par l'environnement et le $\chi^{(3)}$ on retrouve un tenseur équivalent à un $\chi^{(2)}$ et les effets photogalvaniques sont donc des effets du second ordre. Par exemple dans le cas du PtSe₂ en couche mince, l'anisotropie peut être induite par les environnements différents de chaque côté du matériau (d'un côté un substrat en quartz et de l'autre l'air), ou bien simplement par l'existence de l'interface PtSe₂/air.

L'effet d'entraînement par les photons est différent de l'effet photogalvanique dans la mesure où c'est le champ du faisceau d'excitation lui-même qui introduit une asymétrie dans le système [84]. Microscopiquement, l'effet d'entraînement par les photons regroupe plusieurs mécanismes qui sont tous dépendants à l'ordre 2

du champ du faisceau d'excitation : l'absorption (proportionnelle à l'intensité du faisceau incident), un mécanisme de dérive des porteurs sous l'influence d'une force proportionnelle au produit du champ électrique et magnétique du faisceau d'excitation, et un effet analogue à celui responsable de l'effet de « pince optique » où les porteurs sont sensibles aux gradients d'intensité du faisceau incident.

Nous développerons, dans le quatrième chapitre, un formalisme de l'émission THz adapté à nos expériences et permettant de décrire phénoménologiquement l'effet photogalvanique et l'effet d'entraînement par les photons qui regroupent tous les processus d'émission du second ordre qui peuvent survenir dans un matériau centrosymétrique.

2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Sommaire

2.1 Spectroscopie optique résolue en angle	36
2.1.1 Dispersion et optique de Fourier	36
2.1.2 Montage expérimental	38
2.1.3 Discussion du montage	39
2.2 Spectroscopie par transformée de Fourier	40
2.2.1 FTIR	40
2.2.2 Principe de fonctionnement	41
2.2.3 Aspects pratiques	42
2.2.4 Caractérisation de la sensibilité	43
2.3 Spectroscopie THz dans le domaine temporel	44
2.3.1 Sources de rayonnement THz pour la TDS	44
2.3.2 Détection électro-optique	45
2.3.3 Montage expérimental complet	48

Pour étudier les échantillons de microcavités et de PtSe_2 , nous avons utilisé différentes méthodes de spectroscopie.

Pour l'étude des microcavités, nous avons eu recours à deux montages. Un premier montage de spectroscopie infrarouge résolue en angle qui nous a permis de caractériser la dispersion des polaritons dans nos échantillons. Et un dispositif de spectroscopie THz par transformée de Fourier qui nous a permis de mesurer l'émission THz issue des échantillons. Comme nous le verrons, ce dispositif de spectroscopie est adapté à la mesure de signaux faibles sans contrainte de cohérence avec le faisceau d'excitation.

Pour l'étude des échantillons de PtSe_2 , nous avons utilisé un dispositif de spectroscopie THz en domaine temporel (TDS pour *time domain spectroscopy*). Ce dispositif de spectroscopie est, lui, adapté à la mesure de signaux THz qui sont

cohérents avec le faisceau d'excitation. La technique de TDS est polyvalente et elle nous a permis de réaliser des mesures de l'émission THz ainsi que de la transmission THz du PtSe₂.

Nous discuterons dans cette partie du principe de ces trois techniques de spectroscopie. Puis nous décrirons les montages expérimentaux que nous avons implémentés pour chacune.

2.1 Spectroscopie optique résolue en angle

Dans le cadre de la génération THz par des microcavités, nous souhaitons concevoir une structure dont les différents modes de cavité et les excitons sont couplés pour former des polaritons. Le montage de spectroscopie optique résolue en angle nous a permis de mesurer la dispersion de ces modes de polariton afin de mesurer précisément leurs énergies et leur couplage.

2.1.1 Dispersion et optique de Fourier

Nous avons présenté dans le chapitre précédent la dispersion des modes de cavité et des polaritons. Ces modes possèdent une dispersion que l'on ne peut pas négliger contrairement à celle des excitons (qui peut être négligée dans certains contextes comme nous l'avons vu plus tôt). Pour pouvoir mesurer l'énergie d'un polariton, il faut donc pouvoir résoudre l'énergie des photons émis en fonction de leur vecteur d'onde [85].

La méthode de spectroscopie résolue en angle repose sur le principe de base de l'optique de Fourier qui considère une lentille comme un élément qui convertit une information angulaire en information spatiale. C'est-à-dire qu'une onde plane qui se propage avec un angle θ par rapport à l'axe optique sera projetée dans le plan image d'une lentille de focale f en un point distant de $x = f \tan(\theta)$ de l'axe optique selon les règles de l'optique géométrique. Comme nous allons le voir, en combinant l'information angulaire contenue dans l'image réalisée par une lentille avec une information spectrale obtenue grâce à un spectromètre, nous pourrions accéder aux relations de dispersion des modes présents dans nos échantillons.

La figure 2.1 illustre la correspondance entre le vecteur d'onde \vec{k}_{cav} d'un photon émis dans la microcavité par un polariton, par exemple, et son angle d'émission θ . Dans ce schéma, l'onde émise selon le vecteur d'onde \vec{k}_{cav} dans la cavité se propage selon \vec{k}_{vide} une fois sortie de la structure. L'onde plane est projetée dans le plan de Fourier qui correspond au plan image de l'objectif de microscope. On peut voir qu'à chaque onde plane émise selon un angle θ est associé un unique point dans le plan de Fourier.

La figure 2.1 permet aussi de déterminer la relation entre l'angle d'émission θ et le vecteur d'onde dans le vide \vec{k}_{vide} de l'onde plane. On a la relation suivante :

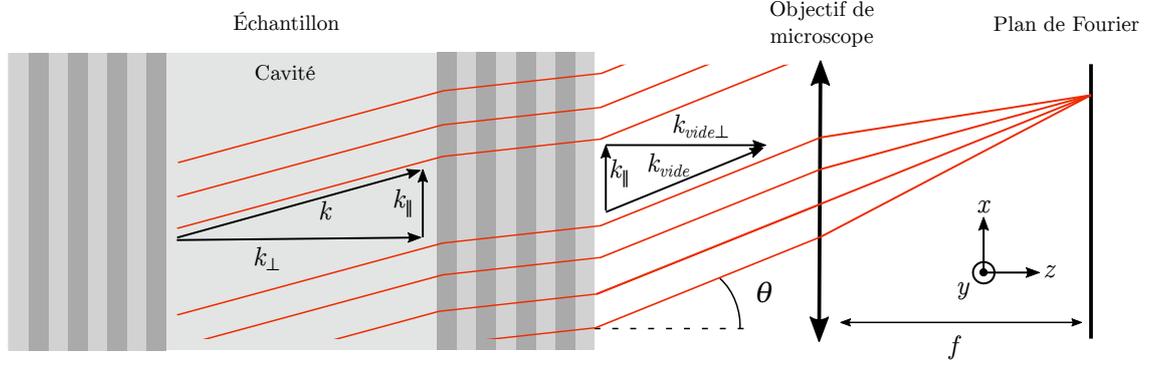


Figure 2.1 – Schéma illustrant le trajet d'une onde plane issue d'une microcavité.

$$\theta = \arcsin(\|\vec{k}_{||}\| / \|\vec{k}_{vide}\|) \text{ avec } \|\vec{k}_{vide}\| = \frac{E}{\hbar c} \quad (2.1)$$

où $\vec{k}_{||}$ correspond à la composante parallèle au plan des couches du vecteur d'onde et E est l'énergie des photons de cette onde. Dans l'approximation des petits angles et dans la mesure où la gamme des énergies considérées est petite devant leur valeur absolue ($E \simeq cst$), on peut déduire une relation de proportionnalité directe entre l'angle d'émission du photon et la composante parallèle au plan des couches du vecteur d'onde de l'onde plane dans le vide :

$$\|\vec{k}_{||}\| = \theta E / \hbar c \quad (2.2)$$

Dans la cavité, l'onde plane se propage selon le vecteur d'onde $\vec{k}_{cav} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{\perp}$, \vec{k}_{\perp} étant la composante orientée perpendiculairement au plan des couches du vecteur d'onde dans la cavité. Les règles de continuité du champ électrique tangent aux interfaces imposent aussi la conservation de la composante $\vec{k}_{||}$ de part et d'autre de cette même interface. Cela implique qu'une onde plane dans la cavité va conserver la même composante $\vec{k}_{||}$ en passant à travers les couches du miroir de Bragg et que l'onde plane à l'extérieur de l'échantillon conservera aussi le même $\vec{k}_{||}$. Ainsi, en mesurant la relation de dispersion $E(\theta)$ des photons émis, on accède directement à la relation de dispersion $E(\vec{k}_{||})$ des modes de polariton dans l'échantillon.

On peut voir sur la figure 2.2 un exemple de dispersion de polaritons de microcavité mesurée dans un de nos échantillons. On distingue sur la figure trois branches de polaritons qui sont issues du couplage fort entre deux modes de cavités et un mode d'exciton. L'identification des modes non couplés à l'origine de la figure de dispersion complexe que l'on observe sera discutée dans le chapitre suivant.

2.1. SPECTROSCOPIE OPTIQUE RÉVOLUE EN ANGLE

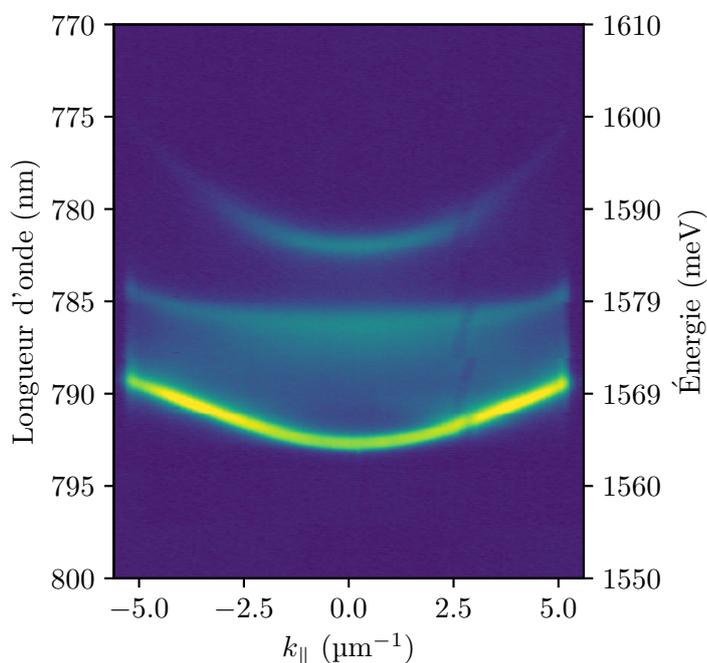


Figure 2.2 – *Dispersion mesurées par spectroscopie résolue en angle sur un échantillon de microcavités polaritoniques. On distingue trois branches de polaritons. Les artefacts visibles à $k_{\parallel} = 3 \mu\text{m}^{-1}$ sont causés par des poussières sur la surface du capteur de la caméra.*

2.1.2 Montage expérimental

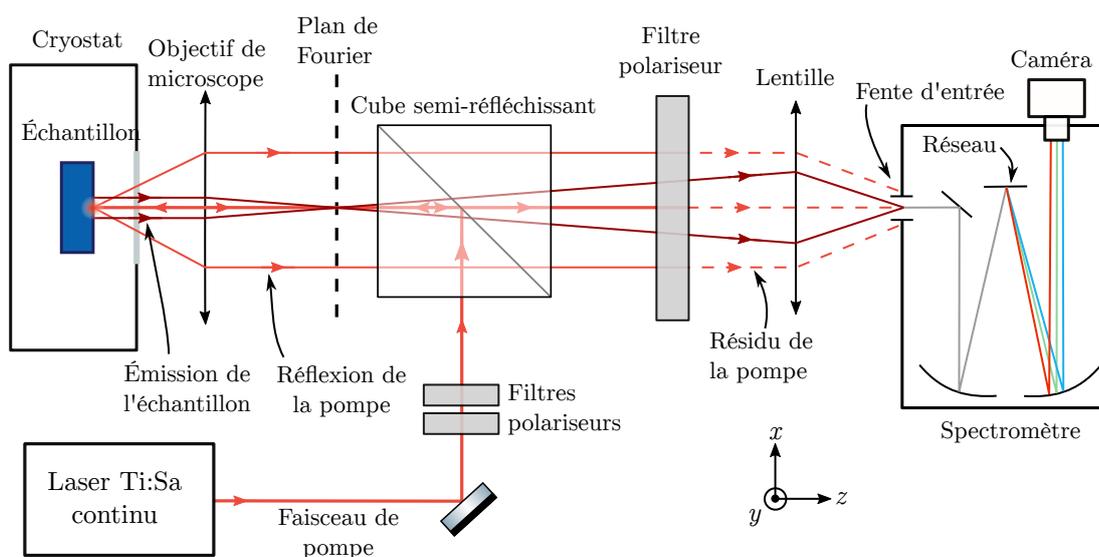


Figure 2.3 – *Schéma du montage expérimental de spectroscopie optique résolue en angle.*

La figure 2.3 illustre le montage expérimental complet du dispositif de spectroscopie optique résolue en angle. La source lumineuse est un laser Titane:Saphir Mira 900 de Coherent configuré pour fonctionner en onde continue et accordable entre 690 et 850 nm. Elle peut délivrer une puissance allant jusqu'à 500 mW. Le faisceau est polarisé linéairement à la sortie du laser. Nous utilisons un système de filtres polariseurs à la sortie du laser pour ajuster continûment la puissance du faisceau. La polarisation du faisceau incident sur l'échantillon est linéaire et fixée.

Le faisceau laser de pompe est dirigé vers l'échantillon grâce à un cube semi-réfléchissant. L'utilisation d'un cube plutôt que d'une lame semi-réfléchissante permet d'éviter les problèmes d'interférences de lame mince qui affecterait à la fois le faisceau de pompe et le faisceau réémis par l'échantillon.

Le faisceau laser est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon par un objectif de microscope pour obtenir un spot de $\sim 5 \mu\text{m}$ de diamètre. Nous avons utilisé deux objectifs différents qui sont adaptés aux deux montages réalisés : un objectif de microscope Mitutoyo plan Apo NIR 100x corrigé à l'infini ainsi qu'un oculaire de télescope inversé Wide Scan Type III. Les deux objectifs possèdent des performances similaires avec une ouverture angulaire de 0.5 pour l'objectif Mitutoyo et une ouverture angulaire de 0.65 pour l'objectif Wide Scan, et cela nous a permis de mesurer les dispersions avec des nombres d'onde allant respectivement jusqu'à $4 \mu\text{m}^{-1}$ et $5.5 \mu\text{m}^{-1}$. L'objectif Wide Scan a été utilisé dans le montage de caractérisation optique des échantillons et l'objectif Mitutoyo a été utilisé dans le montage dédié à la mesure de l'émission THz.

Le faisceau laser incident sur l'échantillon permet de photo-exciter des paires électron-trou hors résonance, c'est-à-dire avec une énergie supérieure aux énergies des polaritons de nos échantillons. Pour ce faire, nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation de 730 nm, sachant que la longueur d'onde caractéristique des polaritons est de l'ordre de 780 nm. L'excitation hors résonance permet une injection efficace de la lumière dans la microcavité en évitant la bande de longueurs d'onde où les miroirs de Bragg possèdent une réflectivité proche de 100%.

L'émission de l'échantillon est collectée par l'objectif de microscope et projetée dans le plan de Fourier. Une lentille située devant le spectromètre conjugue le plan de Fourier à la fente d'entrée du spectromètre. L'image de la fente est alors dispersée par le spectromètre et l'image finale est capturée par une caméra QHY174 du fabricant QHYCCD avec un capteur CMOS refroidi par Peltier. La dispersion du spectromètre se fait selon l'axe horizontal de l'image qui correspond alors à des longueurs d'onde et l'autre axe, parallèle à la fente, correspond aux vecteurs d'onde. La figure 2.2 est un exemple d'image obtenue par ce montage.

2.1.3 Discussion du montage

Du fait de la faible énergie de liaison des excitons de puits quantiques du GaAs, les polaritons de la microcavité ne se manifestent qu'à basse température. Lors de nos mesures, les échantillons sont donc placés dans un cryostat à circulation

d'hélium Microstat He fabriqué par Oxford Instruments. La distance entre la surface externe de la fenêtre d'accès optique et la surface de l'échantillon est d'environ 8 mm. Cela impose l'utilisation d'objectifs dits « à longue distance de travail » comme ceux mentionnés précédemment. Le principal inconvénient de ces objectifs est leur ouverture numérique limitée qui contraint l'amplitude angulaire de nos mesures de dispersion. Cela se traduit directement en une limite dans les vecteurs d'onde mesurables.

L'enceinte du cryostat utilisé limite l'accès optique à l'échantillon à une fenêtre de 30 mm qui est totalement occultée par les objectifs utilisés. Cette contrainte d'accès optique empêche la séparation des chemins optiques d'excitation et de détection qui est d'usage dans les montages de spectroscopie. Pour cette raison, l'objectif est utilisé à la fois pour l'excitation et la détection grâce à un cube semi-réfléchissant.

Dans cette géométrie, une portion importante du faisceau de pompe est réfléchi par la surface l'échantillon et cette réflexion parasite est collectée avec l'émission qui nous intéresse. La réflexion du laser est beaucoup plus intense que l'émission de l'échantillon. Or, un faisceau trop intense qui entre dans le spectromètre cause des artefacts de mesure à cause de diffusions parasites sur les optiques. Pour y remédier, un filtre polarisant est placé sur le chemin de la collection pour couper la réflexion du laser. Le laser est polarisé linéairement tandis que l'émission de l'échantillon n'est elle pas polarisée. Si bien que le filtre polarisant placé sur le chemin de la collection permet de couper presque totalement le faisceau laser réfléchi, en ne perdant que 50% du signal utile émis par l'échantillon.

2.2 Spectroscopie par transformée de Fourier

2.2.1 FTIR

Pour mesurer l'émission THz des microcavités et caractériser les échantillons de PtSe₂, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, de l'anglais *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) Vertex 70 fabriqué par Bruker. Un FTIR est un instrument flexible qui permet de mesurer les spectres d'émission ou d'absorption d'échantillons dans une gamme de fréquences très large grâce à des éléments optiques interchangeable. Nous réalisons des mesures dans la gamme THz entre 0 THz et 3 THz (0 meV à 13 meV) pour les mesures d'émission des microcavités. Pour les mesures de transmission des échantillons de PtSe₂, nous réalisons des mesures dans une gamme allant de l'infrarouge lointain au proche infrarouge entre 20 THz et 200 THz (0.08 eV à 0.9 eV).

Différents éléments optiques sont interchangeables afin de pouvoir mesurer dans des gammes différentes ou changer entre des mesures d'émission et de transmission. On peut ainsi changer la lame semi-réfléchissante de l'interféromètre ainsi que le détecteur et l'on peut introduire des filtres ou des échantillons sur un porte-échantillon situé dans l'enceinte. Une source large bande dans le moyen infrarouge (source MIR) est intégrée dans le FTIR et un miroir amovible permet de sélectionner entre cette source

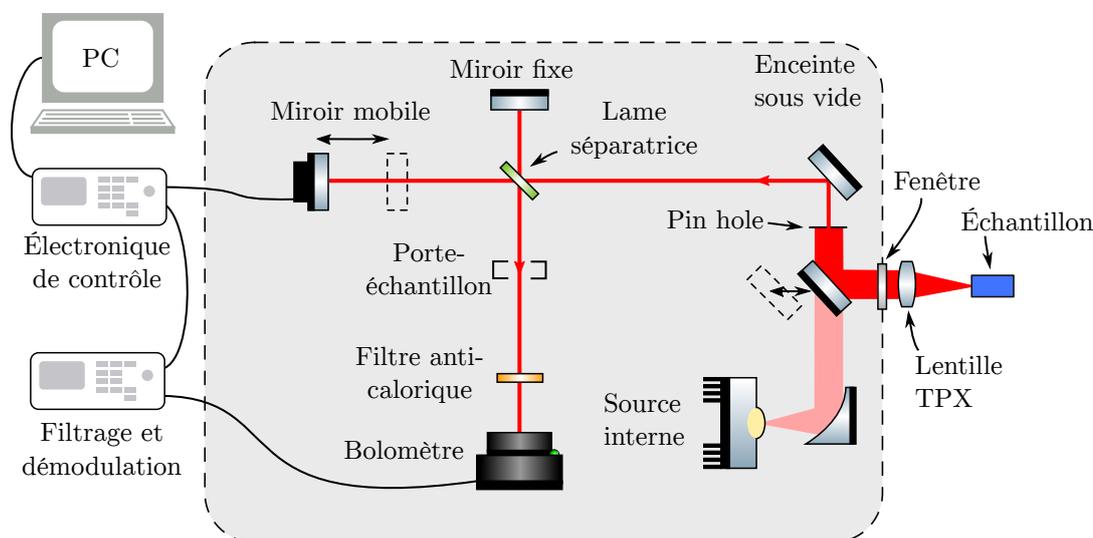


Figure 2.4 – Schéma optique du FTIR avec son électronique de filtrage et de contrôle. Le FTIR peut être utilisé pour mesurer le spectre d'une source externe comme dans la configuration représentée ou bien pour mesurer la transmission à travers un échantillon éclairé par une source interne à spectre large.

interne et une source externe comme un échantillon . Pour mesurer le rayonnement THz des échantillons, nous avons collimaté le faisceau avec une lentille en plastique « TPX » qui est un matériau transparent dans le THz.

Pour mesurer l'émission dans la gamme 0 à 3 THz, nous avons utilisé un bolomètre refroidit à l'hélium liquide fabriqué par IR labs avec une séparatrice *Wide Range MIR-FIR*. Nous avons utilisé deux filtres anticaloriques passe-haut à 13 μm et 100 μm (respectivement 95 meV et 12.4 meV). Ces filtres permettent d'allonger jusqu'à une journée complète la durée de maintien à froid du bolomètre, mais limitent la bande passante des mesures.

Pour les mesures de transmission dans la gamme 20-200 THz nous avons utilisé un détecteur pyro-électrique DLaTGS (pour *Deuterated Lanthanum α -Alanine doped TriGlycine Sulphate*) à température ambiante avec une séparatrice en KBr et une source large bande moyen-infrarouge.

2.2.2 Principe de fonctionnement

Un FTIR fonctionne grâce à un interféromètre de Michelson avec un miroir mobile de sorte à pouvoir moduler la taille de l'un des deux bras. La figure 2.4 illustre le schéma optique du FTIR que nous avons utilisé dans la configuration pour mesurer le spectre d'un signal provenant d'un échantillon hors du FTIR. Le faisceau dont on veut mesurer le spectre passe dans les deux bras de l'interféromètre de Michelson et le résultat de l'interférence de ces deux faisceaux est collecté par le détecteur. Le balayage de la position du miroir mobile produit une figure d'interférence, aussi

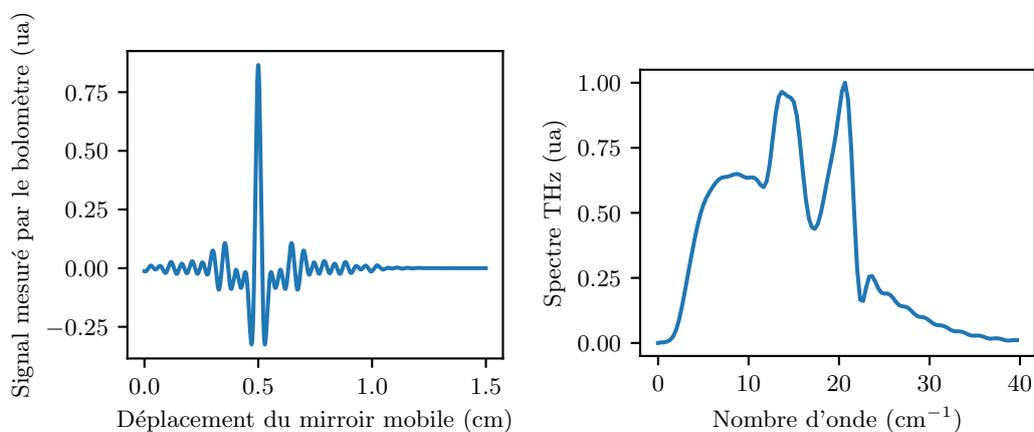


Figure 2.5 – Exemple d'un signal mesuré par le FTIR obtenu en déplaçant le miroir mobile de l'interféromètre (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite). Le signal mesuré par le FTIR est aussi appelé « interférogramme ». Sa transformée de Fourier est le spectre du signal mesuré.

appelée interférogramme, qui caractérise le spectre du faisceau incident. Le spectre est alors calculé en appliquant une transformée de Fourier à l'interférogramme. La figure 2.5 montre un exemple d'interférogramme obtenu par une mesure et le spectre associé calculé par transformée de Fourier.

Dans son fonctionnement normal le miroir mobile est déplacé continûment et le signal est échantillonné à une fréquence autour de 10 kHz. Ce mode de fonctionnement est adapté à des mesures de sources intenses avec un détecteur rapide, par exemple : une mesure du spectre la source MIR interne avec le détecteur DLaTGS. Pour mesurer l'émission plus faible des échantillons avec un bolomètre dont la fréquence de coupure est de 300 Hz, il faut utiliser le FTIR dans un mode « point par point » où le miroir mobile est stoppé pour la mesure de chaque point de l'interférogramme. Le mode « point par point » nous a aussi permis de moduler la source et de démoduler le signal mesuré avec une détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

2.2.3 Aspects pratiques

Les optiques du FTIR sont contenues dans une enceinte sous vide pour supprimer l'absorption THz causée par la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

La performance du FTIR dépend beaucoup du détecteur auquel il est associé. Couplé à un bolomètre, un FTIR permet de faire des mesures de signaux continus très faibles dans le domaine térahertz. Le signal du bolomètre n'est pas sensible à la polarisation du faisceau, ainsi pour faire des mesures résolues en polarisation on ajoute simplement un filtre polariseur sur le chemin du faisceau. Le filtre utilisé est un filtre polariseur en polyéthylène fabriqué par Tydex.

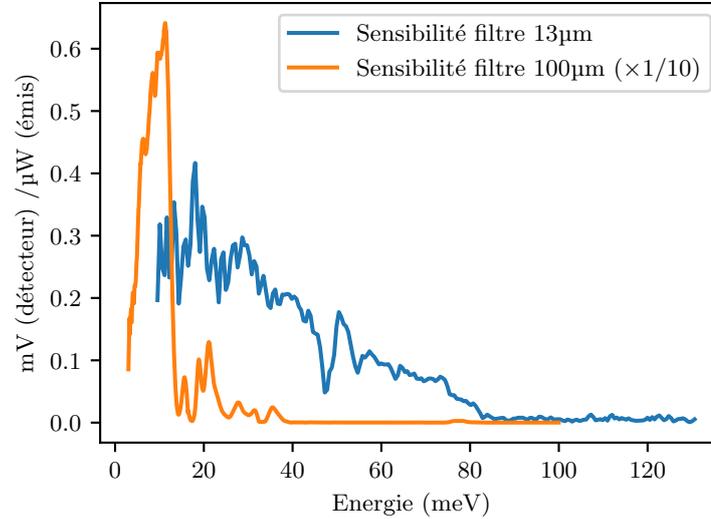


Figure 2.6 – Sensibilité du dispositif mesurée en mV de signal à la sortie du détecteur par μ W émis par la source.

L'alignement de l'échantillon et de la lentille de collimation représente une difficulté majeure dans l'utilisation du FTIR pour mesurer des spectres d'émission. La longueur du trajet optique dans l'enceinte est d'environ 2 m. Cela implique que pour garder le faisceau collimaté aligné sur le chemin optique jusqu'au détecteur, l'échantillon doit être placé de façon précise dans le plan focal de la lentille de collimation. Avec une lentille TPX de focale 40 mm, la zone mesurée par l'instrument fait environ 1 mm² dans le plan focal de la lentille.

2.2.4 Caractérisation de la sensibilité

Nous avons mesuré la sensibilité du dispositif en utilisant une ampoule à filament de tungstène comme un corps noir. Pour déterminer la température du tungstène, on utilise le fait que sa résistivité varie en fonction de sa température. Ainsi, en mesurant la résistance du filament, on peut en déduire sa température par comparaison aux valeurs tabulées. En utilisant la température du filament ainsi que sa géométrie et les paramètres expérimentaux tels que l'angle solide de collection, on peut déduire la densité spectrale de puissance rayonnée en termes d'unités absolues. On peut voir sur la figure 2.6 la sensibilité du dispositif déterminée avec ces mesures de calibration. On définit ici la sensibilité comme l'amplitude du signal en volts à la sortie du détecteur en fonction de la puissance THz incidente en watts. Nous avons mesuré la sensibilité avec les deux filtres anticaloriques mentionnés précédemment. La sensibilité du dispositif est maximale avec le filtre anticalorique à 100 μ m et on peut voir qu'il est possible de détecter des signaux au-delà de sa bande passante nominale de 12,4 meV jusqu'à environ 25 meV. La sensibilité mesurée avec le filtre à 13 μ m est environ 20 fois plus faible et elle décroît progressivement avec l'énergie.

2.3 Spectroscopie THz dans le domaine temporel

Pour étudier l'émission des échantillons de PtSe₂, nous avons utilisé un montage de spectroscopie dans le domaine temporel. La spectroscopie dans le domaine temporel est une technique de mesure cohérente, c'est-à-dire qu'elle mesure l'amplitude et la phase de l'émission THz. Pour fonctionner, l'objet étudié doit être excité par une source pulsée qui est aussi utilisée dans le mécanisme de détection. Cela rend cette méthode particulièrement adaptée à l'étude de la réponse temporelle des matériaux comme la dynamique électronique ultrarapide ou encore la génération de THz par des phénomènes non linéaires.

La source d'impulsions infrarouges est un laser Titane:Saphir Mira 900 fabriqué par Coherent et configuré pour produire des impulsions femtosecondes dans le proche infrarouge. Nous avons utilisé un faisceau centré autour de 800 nm avec des impulsions de 100 fs et un taux de répétition de 80 MHz.

Nous expliquerons d'abord le principe de la génération THz dans une antenne photoconductrice en GaAs que nous avons utilisée comme source THz pour une partie de nos mesures. Nous avons aussi utilisé le montage de TDS pour mesurer directement l'émission des échantillons de PtSe₂. La discussion des mécanismes en jeu sera abordée dans le quatrième chapitre. Puis nous détaillerons le mécanisme de détection électro-optique sur lequel repose la mesure du champ THz émis. Et finalement, nous détaillerons le schéma expérimental complet du montage et les différentes configurations que nous avons utilisées.

2.3.1 Sources de rayonnement THz pour la TDS

La technique de spectroscopie dans le domaine temporel est une technique de mesure cohérente qui utilise des impulsions femtoseconde infrarouges pour générer et détecter un signal THz. La cohérence de la mesure implique que le THz généré doit avoir une phase bien définie relativement à l'impulsion infrarouge ce qui restreint les sources utilisables dans le cadre des expériences de TDS. Pour nos expériences, nous avons utilisé des antennes photoconductrices qui sont des sources permettant une génération THz cohérente et large bande.

La figure 2.7 illustre le principe de génération THz avec une antenne photoconductrice en GaAs. L'antenne photoconductrice est constituée de deux électrodes métalliques déposées sur un substrat en GaAs. Le GaAs possède un gap direct de 1.42 eV et le faisceau de pompe infrarouge est réglé pour avoir une énergie supérieure à ce gap, en l'occurrence nous avons réglé notre laser pour avoir un faisceau à 800 nm donc 1.55 eV. Ainsi, en focalisant l'impulsion de pompe sur le GaAs exposé entre les deux électrodes, un grand nombre de paires électron-trou sont photo-excitées. Un champ électrique est créé en appliquant une tension continue de quelques volts sur les électrodes. Ce champ va accélérer les trous vers l'électrode négative et les électrons vers l'électrode positive, créant un courant $\vec{J}(t)$. Ce courant génère finalement un

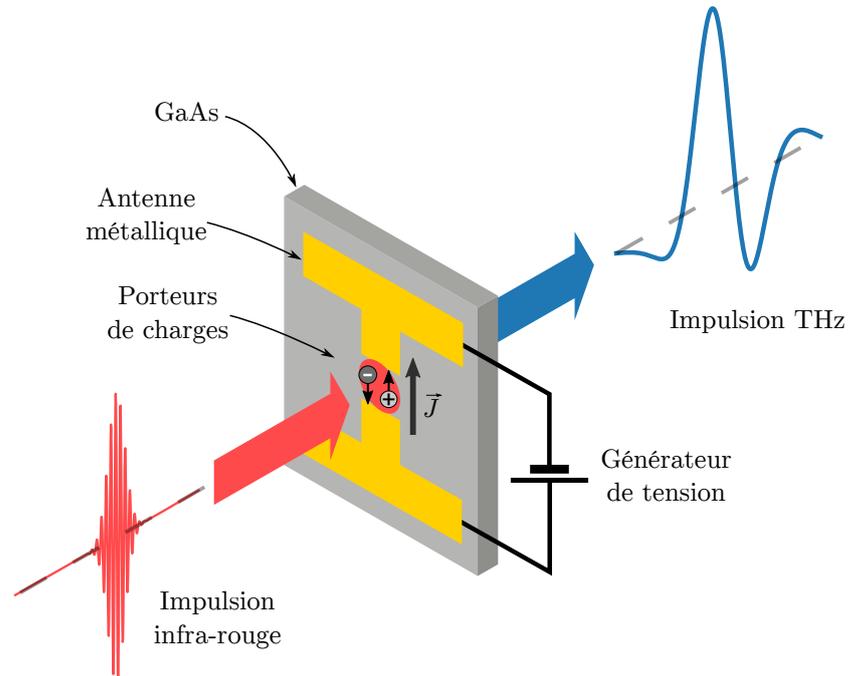


Figure 2.7 – Schéma illustrant le principe de la génération THz avec une antenne photoconductrice en GaAs.

champ THz selon la relation [18] :

$$\vec{E}_{\text{THz}}(t) \propto \frac{\partial \vec{J}(t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

L'intensité du courant $\vec{J}(t)$ varie rapidement à l'échelle de la picoseconde ce qui résulte en une impulsion large bande dans le domaine térahertz.

2.3.2 Détection électro-optique

La détection électro-optique (EO) du champ THz généré repose sur l'effet Pockels dans un cristal non linéaire de ZnTe. L'effet Pockels consiste en l'apparition d'une biréfringence lorsque l'on applique un champ électrique à un cristal non centrosymétrique. L'importance de la biréfringence induite varie proportionnellement à l'amplitude du champ appliqué. On peut mesurer l'amplitude de cette biréfringence grâce à son effet sur la polarisation d'un faisceau de sonde.

Dans le cadre de la détection électro-optique, l'impulsion femtoseconde infrarouge du faisceau de sonde est prélevée sur le faisceau de pompe avec une lame semi-réfléchissante. Et c'est le champ THz qui sera assimilé à un champ quasi-statique dans la mesure où son amplitude varie lentement par rapport à la durée de l'impulsion infrarouge de 100 fs. Dans l'explication qui suit, nous considérerons d'abord le champ THz comme étant un champ électrostatique présent dans le cristal EO, et nous

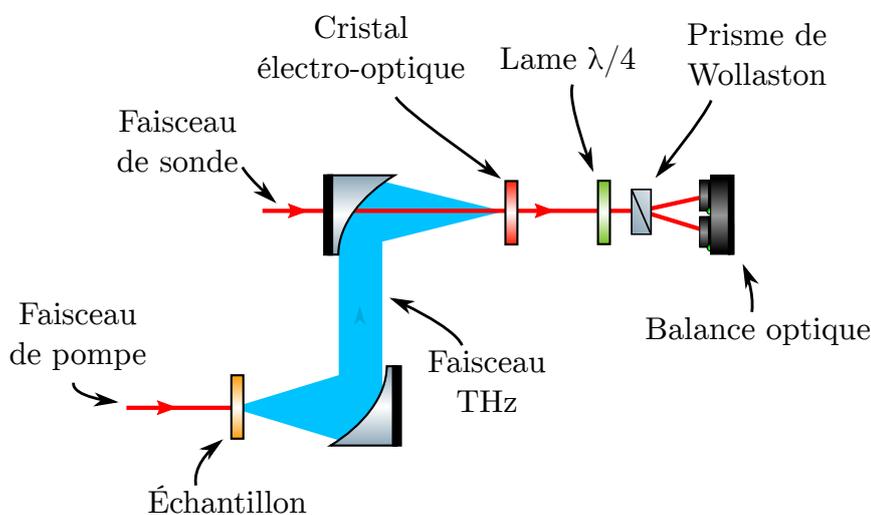


Figure 2.8 – Schéma minimal du montage de spectroscopie en domaine temporel. Le schéma montre l'émission THz issue d'un échantillon qui est focalisé dans un cristal EO de ZnTe. Un faisceau de sonde vient sonder la biréfringence du cristal induite par le champ THz. La modification de la polarisation de la sonde qui en résulte est mesurée par le dispositif qui suit, constitué par une lame $\lambda/4$, un prisme de Wollaston et une balance optique. Le signal électrique obtenu en sortie de la balance optique est proportionnel au champ THz dans le cristal EO.

verrons ensuite le dispositif de TDS complet qui permettra d'aborder la situation réelle avec un champ THz oscillant.

La figure 2.8 représente schématiquement le montage de TDS. Le champ THz est généré par un échantillon ou par une antenne photoconductrice grâce au faisceau de pompe infrarouge pulsé. Le faisceau THz est ensuite collecté et focalisé dans un cristal EO de ZnTe. Le faisceau de sonde infrarouge pulsé est aussi focalisé dans le cristal EO pour sonder la biréfringence induite par le champ THz. La biréfringence induite altère la polarisation du faisceau de sonde. Le changement de polarisation de la sonde est mesuré grâce au dispositif constitué par la lame $\lambda/4$, le prisme de Wollaston et la balance optique.

En l'absence de champ THz dans le cristal EO, la polarisation linéaire de la sonde n'est pas altérée. La lame $\lambda/4$ est orientée de sorte à transformer cette polarisation linéaire en polarisation circulaire. Le prisme de Wollaston sépare deux composantes orthogonales de la polarisation circulaire pour qu'elles soient mesurées par une balance optique. La balance optique génère un signal proportionnel à la différence d'intensité incidente sur les deux photodiodes. En l'absence de signal THz, les deux photodiodes collectent la même puissance et l'on mesure donc un signal nul.

En présence d'un signal THz, la biréfringence induite altère la polarisation du faisceau de sonde. Après son passage par la lame $\lambda/4$ on obtient un faisceau avec une polarisation qui est légèrement elliptique. Le prisme de Wollaston sépare deux composantes orthogonales selon le grand axe et le petit axe de la polarisation

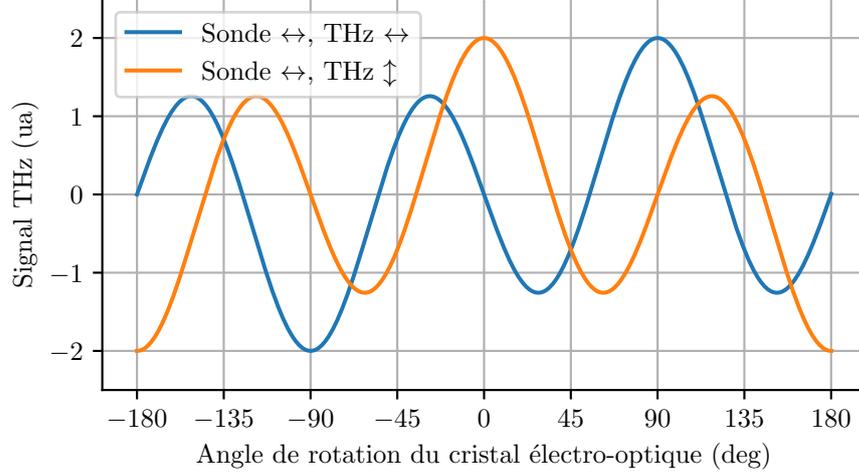


Figure 2.9 – *Signal attendu en fonction de l'orientation du cristal de ZnTe. Les amplitudes du faisceau THz et du faisceau de sonde sont fixées. Les configurations tracées correspondent aux deux polarisations THz que nous souhaitons mesurer avec une sonde polarisée horizontalement.*

elliptique. On mesure alors, avec la balance optique, un signal qui est proportionnel au degré d'ellipticité du faisceau. Ce signal est lié au champ appliqué au cristal électro-optique selon la formule [86] :

$$\Delta I = I_0 2 \frac{\pi L}{\lambda} n_0^3 r_{41} E_{\text{THz}} \quad (2.4)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau sonde, λ est la longueur d'onde centrale du faisceau sonde, L est l'épaisseur du cristal électro-optique, n_0 est l'indice optique du cristal pour le faisceau sonde, r_{41} est le coefficient électro-optique qui caractérise la non-linéarité du cristal qui intervient dans la configuration qui nous intéresse, et E_{THz} est l'amplitude instantanée du champ THz incident sur le cristal. Pour le cristal en ZnTe que nous avons utilisé, l'indice optique à 800 nm vaut $n_0 = 2.8$ et le coefficient électro-optique r_{41} vaut 3.9 pm/V.

Le signal mesuré dépend de l'orientation du cristal et de la polarisation des faisceaux THz et infrarouge selon la formule [86] :

$$\Delta I \propto E_{\text{THz}} [\cos(\alpha - \beta) \sin(2(\phi - \beta)) + 2 \sin(\alpha - \beta) \cos(2(\phi - \beta))] \quad (2.5)$$

où α correspond à l'angle de polarisation du THz, ϕ celui de la polarisation de la sonde, et β correspond à la rotation du cristal, on peut définir arbitrairement que ces trois angles valent 0° lorsqu'ils sont alignés avec l'axe horizontal. On peut voir sur la figure 2.9 la dépendance du signal mesuré en fonction de l'orientation du cristal EO

pour les deux configurations de mesure qui nous intéressent : les polarisations THz horizontales et verticales, avec une sonde horizontale. On peut voir sur le graphe qu'il existe un unique angle de rotation pour le cristal qui maximise le signal pour chaque polarisation du faisceau THz que l'on souhaite mesurer : $\beta = 90^\circ$ pour la polarisation THz horizontale et $\beta = 0^\circ$ pour la polarisation THz verticale. Et on peut voir que dans ces orientations optimales, la sensibilité à la polarisation orthogonale est nulle. Cela signifie que dans ces configurations les mesures effectuées sont résolues en polarisation.

2.3.3 Montage expérimental complet

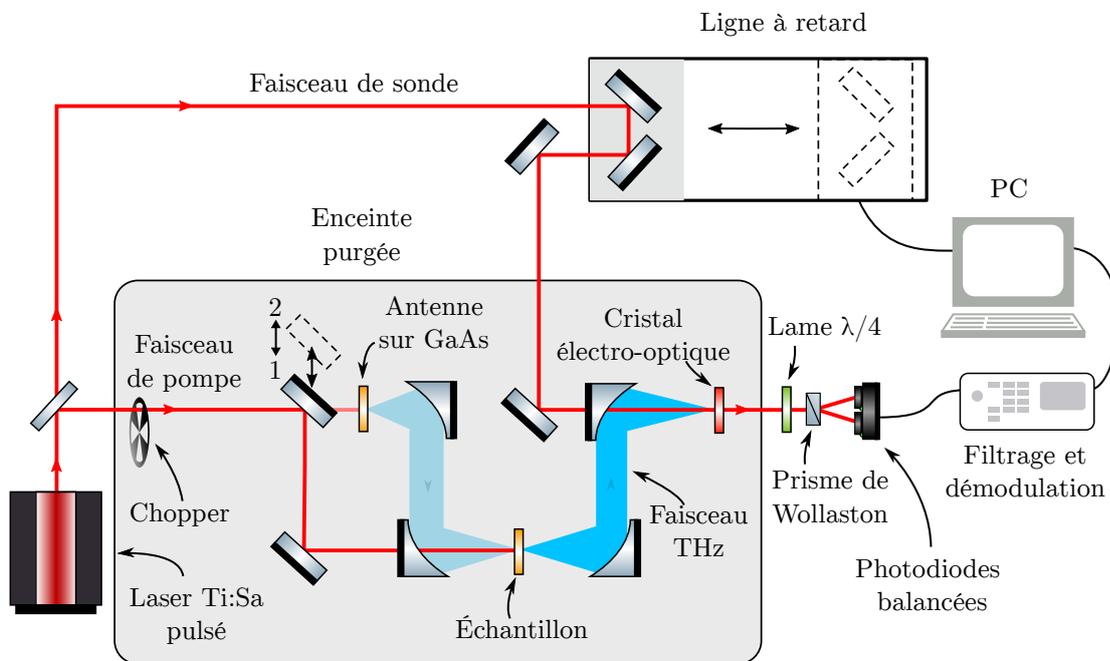


Figure 2.10 – Schéma complet du montage de spectroscopie en domaine temporel. Deux des configurations possibles sont représentées, on passe d'une configuration à l'autre en déplaçant le miroir amovible. La configuration 1 envoie le faisceau de pompe directement sur l'échantillon pour réaliser des mesures d'émission THz en géométrie de transmission. La configuration 2 envoie le faisceau de pompe sur une antenne de GaAs pour réaliser des mesures de transmission THz. Les dispositifs d'alimentation et de contrôle de l'antenne et du chopper sont omis par souci de clarté.

La figure 2.10 illustre le dispositif complet du montage de spectroscopie en domaine temporel. Le faisceau de pompe et le faisceau de sonde sont générés par le même laser Ti:Sa et séparés par une lame semi-réfléchissante. Les impulsions de ces deux faisceaux sont donc toujours synchronisées. La totalité du chemin optique

parcouru par le faisceau THz est contenue dans une enceinte hermétique purgée à l'air sec, ce qui permet de supprimer l'absorption causée par l'humidité.

Le faisceau de sonde passe par une ligne à retard sur une platine de translation pas à pas motorisée Physik Intrumente qui permet de faire varier la longueur de son chemin optique par rapport au chemin du faisceau de pompe. Ce dispositif permet de contrôler le retard de l'impulsion de sonde par rapport à l'impulsion THz générée quand les deux impulsions se rencontrent dans le cristal EO. On peut contrôler la position de la ligne à retard au micron près. Étant donné la vitesse de la lumière dans l'air, cela se traduit par un contrôle du délai à la dizaine de femtosecondes près.

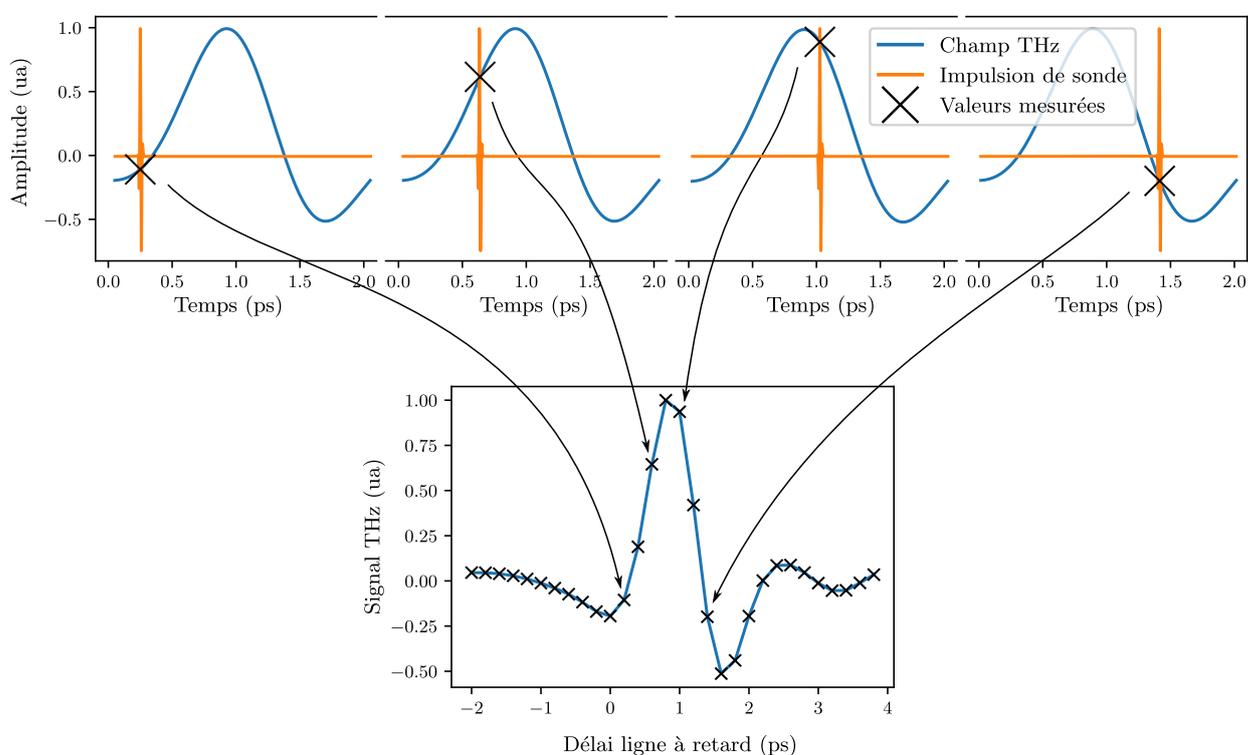


Figure 2.11 – *Illustration du principe de l'échantillonnage électro-optique. La partie haute de la figure illustre le fonctionnement de la ligne à retard qui permet de contrôler le délai du pulse sonde par rapport au signal THz quand les deux faisceaux sont superposés dans le cristal électro-optique. La partie basse de la figure montre le signal THz reconstitué à l'aide des différents délais sondés.*

On peut voir sur la figure 2.11 une illustration de la procédure de mesure qui permet de reconstituer l'amplitude du champ THz en fonction du temps. Pour une position donnée de la ligne à retard fixe le délai entre l'impulsion THz et l'impulsion infrarouge. L'impulsion infrarouge et l'impulsion THz se propagent dans le cristal EO à des vitesses équivalentes, cela implique que le champ perçu par l'impulsion de sonde est constant. Pour un délai donné, l'impulsion de sonde mesure donc directement le champ THz émis à un instant t contrôlé par la position de la ligne à retard. En balayant la position de la ligne à retard, on peut ainsi reconstruire point par point la

trace temporelle de l'amplitude du champ THz.

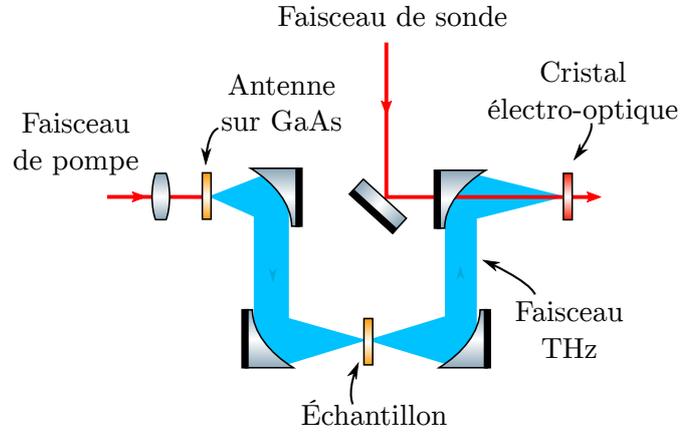
Le dispositif de TDS peut être configuré pour réaliser des mesures de transmission ou d'émission dans plusieurs géométries. La figure 2.12 reprend et détaille les deux configurations déjà schématisées sur la figure 2.10 ainsi qu'une troisième configuration. Ces trois configurations sont :

- Une mesure de transmission, où l'antenne de GaAs est utilisée pour générer un faisceau THz. Le faisceau THz est focalisé sur l'échantillon et on mesure alors la transmission THz de l'échantillon.
- Une mesure d'émission en géométrie de transmission, où le faisceau de pompe est dirigé directement sur la surface de l'échantillon. On mesure alors le THz émis par l'échantillon dans la direction où on attendrait le faisceau de pompe transmis à travers l'échantillon.
- Une mesure d'émission en géométrie de réflexion, où le faisceau de pompe est aussi dirigé directement sur la surface de l'échantillon. On mesure alors le THz émis par l'échantillon dans la direction où on attendrait le faisceau de pompe réfléchi par la surface.

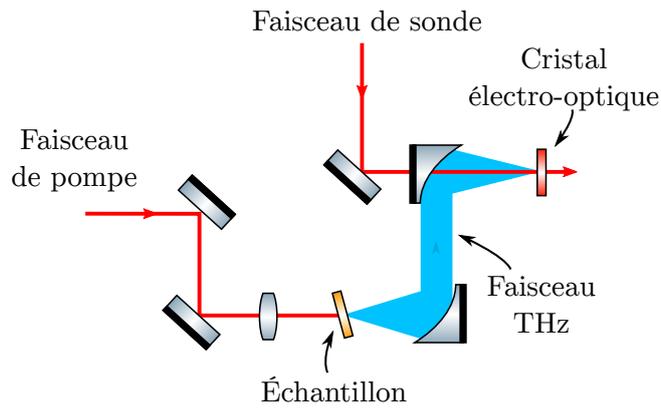
Nous avons réalisé toutes nos mesures avec une détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal sur bruit du dispositif. Pour les mesures de transmission, nous avons utilisé une modulation électronique à 10 kHz de la tension de 3 V appliquée à l'antenne photoconductrice, et pour les mesures d'émission, nous avons haché à 2 kHz le faisceau de pompe avec un hacheur optique (chopper).

La bande passante de détection du dispositif est limitée par la différence entre la vitesse de groupe du faisceau de sonde et la vitesse de phase du faisceau THz dans le cristal. Le champ perçu par le faisceau de sonde n'est donc pas strictement constant et on mesure le signal THz moyenné sur un intervalle τ proportionnel à l'épaisseur du cristal et à la différence des vitesses de groupe et de phase respectives des faisceaux. Par ailleurs, la bande passante correspondante pour le cristal EO de ZnTe de 1 mm que nous avons utilisé est de 2.5 THz.

(a) Transmission THz



(b) Émission en géométrie de transmission



(c) Émission en géométrie de réflexion

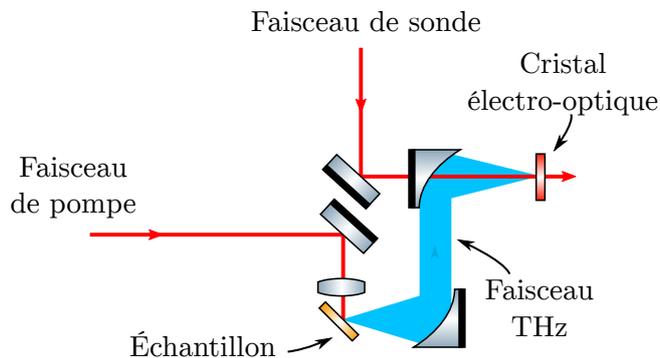


Figure 2.12 – Schémas des différentes configurations utilisées pour les mesures TDS.

(a) configuration utilisée pour la mesure de transmission THz,

(b) configuration utilisée pour la mesure d'émission en géométrie de transmission,

(c) configuration utilisée pour la mesure d'émission en géométrie de réflexion.

3

MICROCAVITÉS POLARITONIQUES POUR LE THZ

Sommaire

3.1	Conception des microcavités pour l'émission THz	54
3.1.1	Puits quantiques	55
3.1.2	Matrices de transfert	58
3.1.3	Miroir de Bragg	59
3.1.4	Microcavité double	61
3.1.5	Intégration des puits quantiques dans la microcavité . . .	64
3.2	Caractérisation optique	66
3.2.1	Origine et effet des gradients	68
3.2.2	Mesure des gradients et choix de la zone d'étude	70
	Gradient de l'exciton	71
	Gradient des modes de cavités	73
	Zone d'intérêt	75
3.2.3	Caractérisation optique	76
3.3	Mesure de l'émission THz	80
3.3.1	Signal THz	80
3.3.2	Perspectives	84
	Amélioration des échantillons	84
	Amélioration du dispositif	88
	Conclusion	89

Nous avons décrit dans le premier chapitre les éléments structurels que nous devons implémenter pour obtenir une structure qui présente des transitions interpolaritons qui sont compatibles avec l'émission de rayonnement THz. Ce chapitre sera consacré à l'implémentation de ces éléments dans un échantillon que nous étudierons. Ce travail se décomposera en trois parties ordonnées chronologiquement.

Nous détaillerons d'abord le processus de conception de la structure qui a été fabriquée. Nous verrons dans cette étape de conception quels sont les blocs fonctionnels nécessaires pour former les structures qui nous intéressent et nous discuterons de l'optimisation de leurs propriétés pour l'émission de rayonnement THz.

L'étape de conception a abouti à la production d'un échantillon fabriqué par épitaxie par jets moléculaires. Ce processus de fabrication introduit des gradients d'épaisseur et de composition dans les couches de la structure. Nous discuterons dans la seconde partie de ces gradients et nous détaillerons les expériences de caractérisation optique que nous avons réalisées afin de les mesurer. Ces mêmes expériences nous ont aussi permis de caractériser les propriétés principales des polaritons dans l'échantillon que nous comparerons aux propriétés attendues.

Nous discuterons finalement des mesures d'émission THz que nous avons réalisées et qui ont révélé la présence d'un signal THz d'origine thermique. Nous détaillerons les mesures qui nous ont permis d'identifier la nature de signal et de valider le bon fonctionnement du dispositif expérimental. Nous concluons cette dernière partie avec des pistes de travail pour la poursuite de ce projet.

Dans ce chapitre, nous étudierons principalement l'échantillon I2AC034¹ fabriqué par Aristide Lemaître et Martina Morassi au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) de l'Université Paris-Saclay.

3.1 Conception des microcavités pour l'émission THz

La conception d'un échantillon consiste en la définition de l'épaisseur et de la composition de chaque couche de semiconducteur qui constituera la structure finale. La définition de ces couches nous permettra de produire un plan de structure que nous pourrons alors proposer à l'équipe d'Aristide Lemaître (C2N) pour être fabriqué par épitaxie par jet moléculaire.

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) est une technique de fabrication qui consiste en la croissance lente d'une nanostructure couche atomique par couche atomique. Cette technique permet de fabriquer des structures arbitraires en contrôlant la composition et l'épaisseur de chaque couche déposée. La croissance d'une structure par MBE nécessite que les matériaux constituant chaque couche déposée possèdent un paramètre de maille cristalline similaire. En effet, la

1. Ce nom vient de la nomenclature de l'équipe du C2N qui donne un identifiant unique et traçable à tous les échantillons qu'ils produisent.

déposition de matériaux trop dissimilaires crée des zones de contraintes mécaniques aux interfaces et résulte généralement en la fracture des différentes couches de l'échantillon. Nos échantillons ont donc été fabriqués dans des alliages d'arséniure de gallium (GaAs) et d'arséniure d'aluminium (AlAs). Ces deux matériaux possèdent des paramètres de maille très proches : $a_{GaAs} = 5.653\text{\AA}$, $a_{AlAs} = 5.661\text{\AA}$ [87]. La très grande similarité cristalline de ces deux matériaux permet de les mélanger pour former l'alliage ternaire : $Al_xGa_{1-x}As$, où x indique la proportion d'aluminium et $1 - x$ la proportion de gallium. Les propriétés de l'alliage $Al_xGa_{1-x}As$ varient continûment en fonction de x , la proportion aluminium. Cela permet de faire varier le gap des couches entre $E_{GaAs} = 1.4\text{ eV}$ et $E_{AlAs} = 2.1\text{ eV}$ [88] et leur indice optique entre $n_{GaAs} \simeq 3.5$ et $n_{AlAs} \simeq 3.0$ à basse température [89] en contrôlant leur composition. Le contrôle de la composition des couches étant l'aspect le plus délicat de la croissance, nous avons limité les compositions présentes dans la structure aux trois alliages suivants : GaAs, $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ et $Al_{0.95}Ga_{0.05}As$. Nous discuterons le choix de ces compositions dans la suite.

L'objectif de ce travail de conception est de disposer les couches de matériaux afin de former les différents blocs fonctionnels de la structure : les microcavités et les puits quantiques. Et d'adapter ces éléments afin d'obtenir une structure optimisée pour l'émission THz.

Nous discuterons dans cette partie des considérations concernant l'optimisation de la géométrie des puits quantiques pour l'émission THz. Puis nous décrirons la construction des microcavités à l'aide de miroirs de Bragg. Nous discuterons finalement des adaptations réalisées sur les microcavités pour insérer les puits quantiques et obtenir la structure finale.

3.1.1 Puits quantiques

La conception des puits quantiques est le résultat d'un travail conjoint de Simon Huppert, Omblin Lafont, Emmanuel Baudin, Jérôme Tignon, et Robson Ferreira [16] et l'optimisation de la géométrie des puits quantiques a été réalisée par Simon Huppert. Nous résumerons ici les considérations relatives à l'optimisation des puits quantiques qui sont développées dans son manuscrit de thèse [50].

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'existence de la transition THz est rendue possible par les brisures de symétries introduites par l'asymétrie des puits quantiques. Cette brisure de symétrie est un critère essentiel qui nous renseigne sur la géométrie nécessaire, mais qui ne donne aucune information sur la géométrie optimale. Le design des puits quantiques consiste donc à établir quelles grandeurs quantitatives sont corrélées à l'augmentation de l'émission THz puis à les maximiser en optimisant la géométrie des puits. La modification de la géométrie du puits quantique modifie les fonctions d'ondes des électrons et des trous piégés dans le puits dont dépendent ces grandeurs.

Dans cette étude pour l'optimisation des puits quantiques, trois grandeurs ont été considérées :

- la force d'oscillateur de l'exciton e1hh2
- l'élément de matrice dipolaire de la transition entre l'exciton e1hh2 et l'exciton e1hh1
- la taille totale du double puits quantique

L'augmentation de la force d'oscillateur de l'exciton e1hh2 permet de maximiser le couplage de cet exciton au champ électromagnétique des modes de cavité. Cela permet ainsi d'augmenter le poids de cet exciton dans les polaritons qui nous intéressent et augmente ainsi la probabilité de la transition THz [50]. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le couplage des excitons au champ des modes de cavités est exprimé par la force d'oscillateur de la transition interbande qui permet de créer un exciton dans l'état ψ :

$$f_\psi \propto \left| \int dz \phi_e(z) \phi_{hh}(z) \right|^2 \quad (3.1)$$

Cette force d'oscillateur est donc dépendante du recouvrement et de la symétrie des fonctions d'ondes de l'électron et du trou.

La probabilité de la transition THz entre les états ψ_1 et ψ_2 , correspondants respectivement aux excitons e1hh1 et e1hh2, dépend aussi de l'élément de matrice dipolaire $\langle \psi_1 | e(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t) | \psi_2 \rangle$ qui vaut [50] :

$$\langle \psi_1 | e(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t) | \psi_2 \rangle = -e \int dz_h \phi_{hh1}^*(z_h) z_h \phi_{hh2}(z_h) \quad (3.2)$$

Les fonctions d'ondes des électrons et des trous piégés ont été simulées numériquement pour la réalisation de cette optimisation. La figure 3.1 illustre les fonctions d'ondes calculées dans un puits quantique double avec deux puits d'épaisseurs respectives 3 nm et 6 nm séparés par une barrière de 1 nm (nous noterons cette géométrie de puits « 3/1/6 » selon la notation « épaisseur puits 1 (nm) / épaisseur barrière (nm) / épaisseur puits 2 (nm) »).

On peut voir sur la figure 3.2 un exemple de la variation des paramètres d'intérêt en fonction de l'épaisseur de la barrière seule, les épaisseurs des puits étant fixées à 3 nm et 6 nm. On constate que la force d'oscillateur de l'exciton e1hh2 tend vers zéro quand l'épaisseur de la barrière tend vers zéro. En effet quand l'épaisseur de la barrière est nulle on retrouve un puits quantique symétrique et la règle de sélection dont on a discuté dans le chapitre précédent s'applique. La force d'oscillateur est maximale pour une barrière d'épaisseur 1.7 nm. Le dipôle de transition e1hh2 → e1hh1 est lui maximal pour une épaisseur de barrière nulle. On peut ainsi constater qu'une barrière d'épaisseur 1 nm permet, ici, un bon compromis entre la maximisation de la force d'oscillateur de l'exciton e1hh2 et du dipôle de transition e1hh2 → e1hh1.

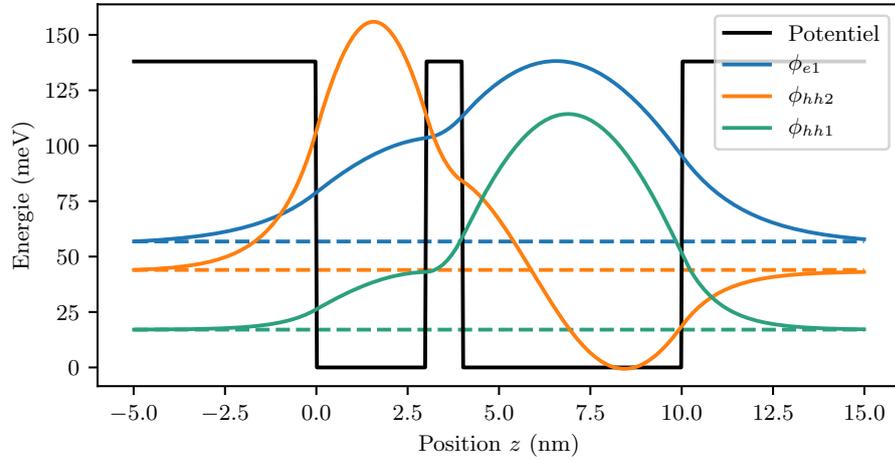
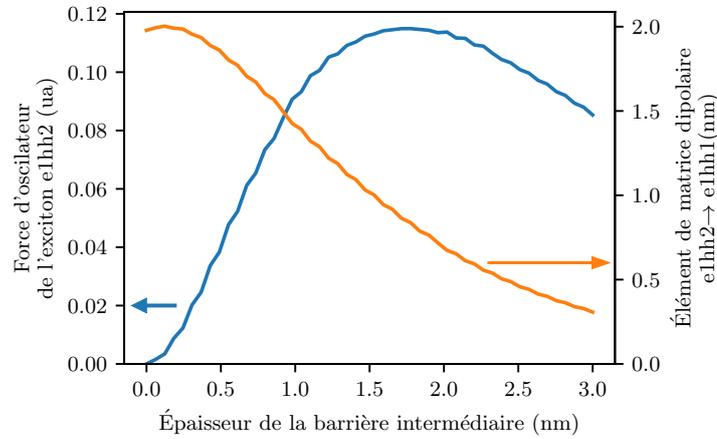


Figure 3.1 – Fonction d'onde des électrons et des trous dans le puits quantique asymétrique dans la géométrie 3/1/6. Le profil de potentiel est donné à titre indicatif, les calculs ont été réalisés avec une hauteur des barrières de 237 meV pour les électrons et de 138 meV pour les trous.

(a)



(b)

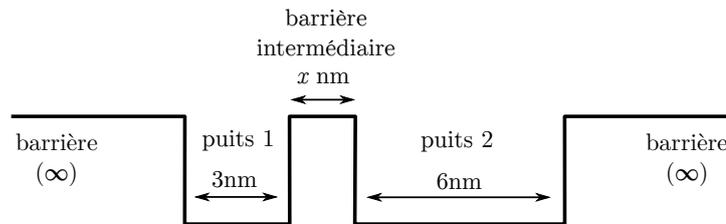


Figure 3.2 – (a) Variation de la force d'oscillateur de l'exciton $e1hh2$ et de l'élément de matrice dipolaire entre $e1hh2$ et $e1hh1$ en fonction de l'épaisseur de la barrière du puits quantique asymétrique. (b) Paramétrisation de la géométrie simulée.

La géométrie optimale qui a été retenue est la géométrie 3/1/6, c'est-à-dire un puits asymétrique composé par deux puits de largeurs 3 nm et 6 nm séparés par une barrière intermédiaire de 1 nm [50]. L'exciton e1hh1 de ce puits quantique possède une énergie qui vaut 1.586 eV ce qui le rend compatible avec la gamme de fonctionnement du laser Titane:Saphir que nous avons utilisé dans les expériences que nous présenterons dans la suite.

3.1.2 Matrices de transfert

Pour le dessin des microcavités, nous avons utilisé des simulations par la méthode des matrices de transfert. Cette méthode permet de calculer la propagation du champ électromagnétique à travers les couches d'une structure stratifiée. En plus de calculer la répartition du champ dans la structure, cette méthode nous permettra de calculer la réflexion, la transmission et l'absorption en fonction de l'angle et de la longueur d'onde dans une structure arbitraire.

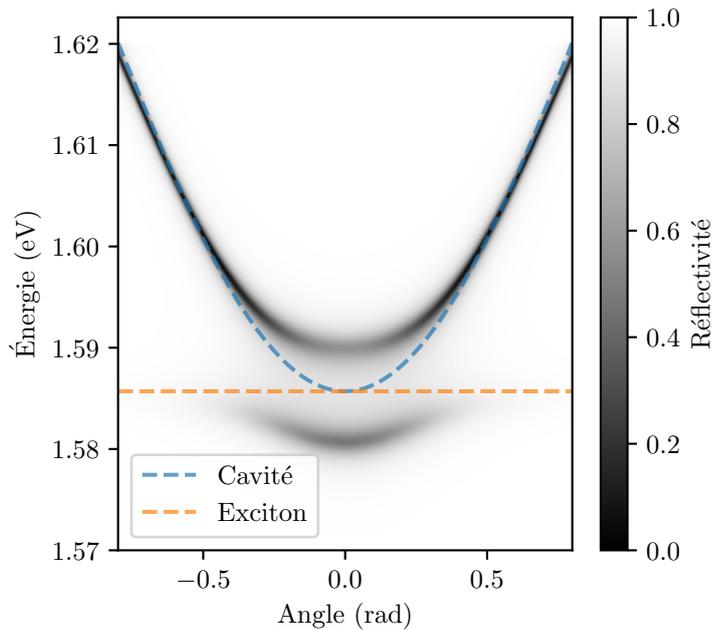


Figure 3.3 – Réflectivité simulée par la méthode des matrices de transfert et dispersions des modes sans couplage (pointillés). La structure est composée de puits quantiques dans une cavité simple à résonance.

Pour réaliser ces simulations, nous avons implémenté un code Python adapté à nos besoins. En particulier, notre implémentation nous a permis de définir des indices dépendants de la longueur d'onde qui ont été nécessaires pour modéliser le couplage des excitons des puits quantiques aux modes de cavités. Dans la suite, nous modéliserons seulement l'exciton e1hh1 qui est résonnant ou quasi-résonnant avec les modes de cavités à incidence normale. L'exciton e1hh2 est situé ~ 30 meV

plus haut en énergie et il n'est en couplage fort avec les modes de cavités que pour des incidences très obliques qui ne nous intéressent pas, on peut donc négliger son influence sur la dispersion des polaritons. L'effet de l'exciton e1hh1 sera modélisé par un terme de permittivité diélectrique qui sera ajouté dans les couches correspondant aux puits quantiques [90, 91] :

$$\varepsilon_{exc} = \frac{f_{exc} E_{exc}^2}{E_{exc}^2 - E^2 - i\gamma_{exc} E} \quad (3.3)$$

Les simulations par matrices de transfert permettent de simuler la dispersion des modes de cavité en faisant varier l'angle de l'onde incidente. La figure 3.3 montre la réflectivité d'une microcavité simple couplée à un exciton. La dispersion des modes de polaritons est visible grâce à leur réflectivité réduite.

3.1.3 Miroir de Bragg

Un miroir de Bragg est une structure composée d'un empilement périodique de deux couches de matériaux diélectriques d'indices différents. Les épaisseurs, ep_1 et ep_2 , de ces couches sont choisies pour que leur épaisseur optique corresponde au quart de la longueur d'onde λ :

$$ep_1 = \frac{\lambda}{4n_1}; \quad ep_2 = \frac{\lambda}{4n_2} \quad (3.4)$$

où n_1 et n_2 sont les indices respectifs des couches. L'épaisseur de ces couches est choisie pour former des interférences destructives qui annulent la transmission d'un faisceau de longueur d'onde λ à travers le miroir. La quasi-totalité de l'énergie est ainsi réfléchi par la structure qui se comporte comme un miroir autour de la longueur d'onde λ . On parlera de paire de Bragg pour désigner une couche de bas indice suivie par une couche de haut indice.

Pour nos microcavités, les deux matériaux utilisés pour la création des couches du miroir sont de l'AlGaAs avec 30% et 95% d'aluminium. L'indice optique des alliages d'AlGaAs varie en fonction de la proportion aluminium présente. La relation entre la proportion d'aluminium et l'indice a été étudiée de façon extensive dans la littérature, mais les mesures et les relations empiriques ont majoritairement été évaluées à température ambiante [92, 93, 94, 95, 96, 97]. Quelques données et modèles sont disponibles à basse température pour le GaAs [98, 89] mais pas pour des alliages avec des proportions d'aluminium arbitraires. Pour nos simulations, nous avons utilisé la formule suivante adaptée de Gehrsitz et al. [89] :

$$n_{Al_xGa_{1-x}As}(E, x) = 3.35 - 0.6x + 0.38(E - 1) \quad (3.5)$$

où x est la proportion d'aluminium de l'alliage et E est l'énergie en eV.

Les couches qui définissent un miroir Bragg sont illustrées sur la figure 3.4. La figure 3.5 montre la réflectivité à incidence normale d'un miroir de Bragg dont les

3.1. CONCEPTION DES MICROCAVITÉS POUR L'ÉMISSION THZ

épaisseurs des couches ont été choisies pour être réfléchissantes à 800 nm.

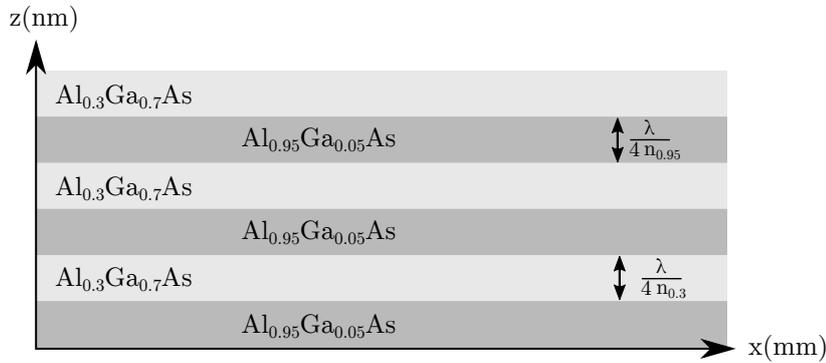


Figure 3.4 – Description des couches d'un miroir de Bragg.

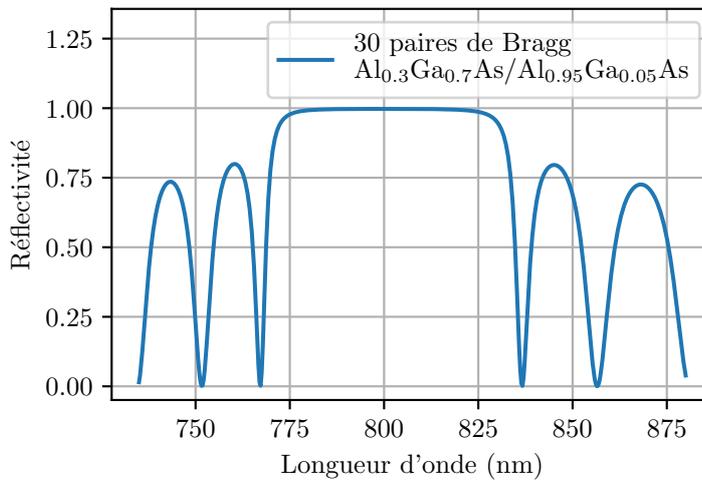


Figure 3.5 – Réflectivité du miroir de Bragg à incidence normale.

On peut voir que la réflectivité de la structure est proche de 1 pour toute une gamme de longueurs d'onde autour de 800 nm allant ici de 770 nm à 830 nm. Cette gamme est nommée bande interdite du miroir de Bragg (*stopband* en anglais). De part et d'autre de la bande interdite, on peut voir que la réflectivité varie rapidement entre 0 et 1. Ces éléments distinctifs sont appelés oscillations de Bragg.

La largeur de la bande interdite dépend de la différence entre les indices des deux matériaux qui composent le miroir de Bragg. L'utilisation de proportions d'aluminium très différentes ($x = 30\%$ et $x = 95\%$) nous a ainsi permis de maximiser la différence d'indice entre ces couches et donc la largeur de cette bande interdite. La réflectivité

du miroir dans la bande interdite dépend aussi du nombre de couches du miroir. Un miroir avec plus de couches aura une réflectivité plus proche de 1.

Pour minimiser l'absorption parasite dans la structure, la composition des couches est choisie pour que les énergies des polaritons impliqués dans la transition THz soient situées sous le gap des couches qui composent la majorité de la structure. Ainsi les seules couches qui présentent de l'absorption à la longueur d'onde des excitons sont les puits quantiques dans lesquels nous souhaitons former ces excitons.

3.1.4 Microcavité double

Une microcavité semi-conductrice est constituée par deux miroirs de Bragg disposés de part et d'autre d'une couche centrale qui constitue la cavité à proprement parler. Nous avons utilisé des cavités d'épaisseur λ , ce qui nous a permis d'inclure une dizaine de puits quantiques dans la cavité et d'avoir un volume de mode réduit pour favoriser le couplage des puits quantiques aux modes de cavités.

L'énergie du mode de cavité est définie par l'épaisseur de la cavité et par les épaisseurs des paires de Bragg des miroirs. Les épaisseurs des couches constituant une paire du miroir de Bragg pour former une cavité résonnante à la longueur d'onde λ_{cav} sont donc définies par les relations :

$$ep_1 = \frac{\lambda_{cav}}{4n_{0.3}}; \quad ep_2 = \frac{\lambda_{cav}}{4n_{0.95}} \quad (3.6)$$

L'épaisseur de la cavité est définie par la relation :

$$ep_{cav} = \frac{\lambda_{cav}}{n_{0.3}} \quad (3.7)$$

où $n_{0.3}$ et $n_{0.95}$ sont les indices de l'AlGaAs avec respectivement 30% et 95% d'aluminium et λ_{cav} est la longueur d'onde voulue pour le mode de cavité².

La figure 3.6 décrit le plan des couches d'une structure d'une microcavité double composée deux microcavités couplées.

2. Ces relations sont exactes dans le cas où la longueur d'onde centrale des miroirs de Bragg est bien accordée à celle de la cavité. Dans le cas d'un désaccord léger, la fréquence du mode de cavité obtenu sera une moyenne pondérée de la fréquence centrale des miroirs de Bragg et de la fréquence associée à l'épaisseur de la cavité [99].

3.1. CONCEPTION DES MICROCAVITÉS POUR L'ÉMISSION THZ

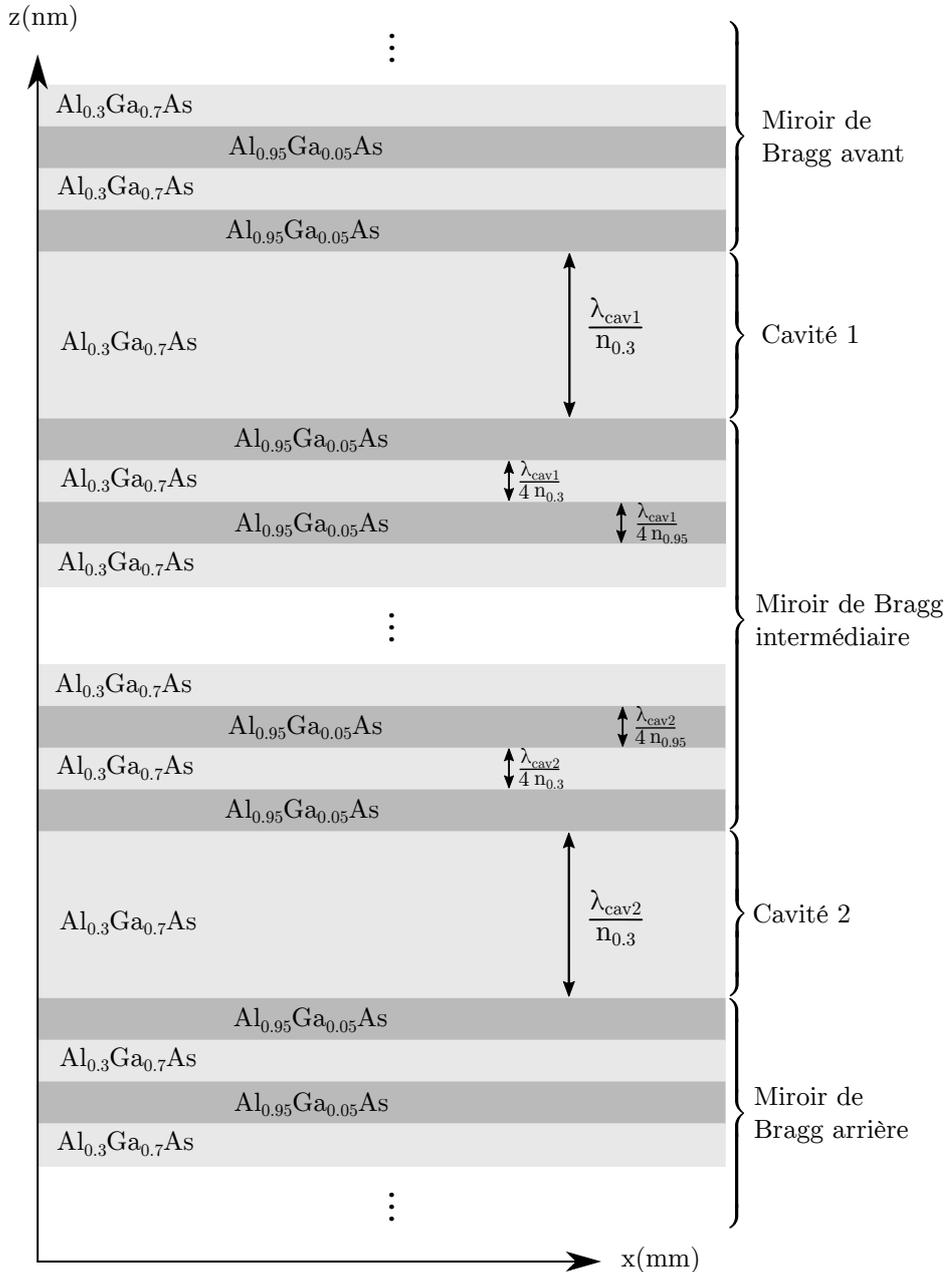


Figure 3.6 – Plan des couches d'une microcavité double.

La figure 3.7 montre une simulation de la réflectivité de cette structure. Les épaisseurs des deux cavités sont ajustées à la même énergie de sorte qu'en l'absence de couplage les deux modes de cavité seraient dégénérés en énergie. Les relations de dispersion des deux modes nus sont tracées en pointillé. On peut voir que le couplage

entre les deux modes de cavité lève cette dégénérescence et résulte en l'apparition de deux modes couplés. Ces modes couplés possèdent la même dispersion hyperbolique que les modes de cavité nus [59].

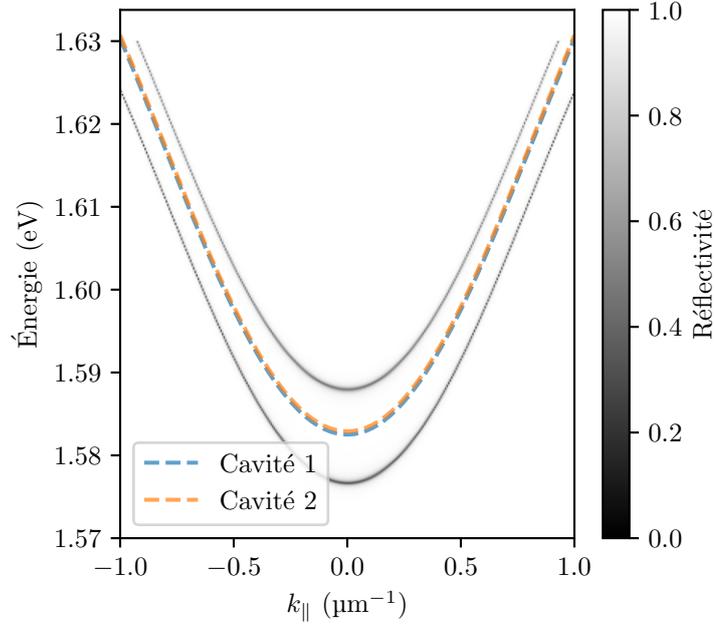


Figure 3.7 – *Dispersion simulée des modes de cavité couplés dans une microcavité double.*

Nous pouvons contrôler la largeur spectrale des modes de cavités et le couplage entre les deux cavités en ajustant le nombre de paires de Bragg dans les trois miroirs de Bragg qui composent la structure. Le nombre de paires dans le miroir intermédiaire permet de contrôler l'énergie de couplage entre les deux modes de cavités. Nous définissons l'énergie de couplage des modes de cavité γ_c comme la différence d'énergie entre les modes couplés lorsque les modes de cavité nus sont résonnants. Dans le cas du couplage exciton-photon de cavité, cette définition est équivalente à celle de la fréquence de Rabi Ω_R et les deux grandeurs sont liées par la formule : $\gamma_c = \hbar\Omega_R$. Une autre grandeur équivalente : le facteur de couplage g_c , qui intervient dans le hamiltonien décrivant le système, correspond à la moitié de cette énergie de couplage $g_c = \gamma_c/2$. Ces trois grandeurs étant équivalentes, nous préférons l'usage de l'énergie de couplage, car c'est la valeur que l'on pourra mesurer directement lors de nos mesures de caractérisation.

La figure 3.8 montre l'évolution de la largeur spectrale de deux modes de cavités non couplés dans une structure avec une microcavité double. Nous mesurons la largeur spectrale en prenant la largeur à mi-hauteur d'un ajustement lorentzien de la réflectivité du mode. Les cavités ne sont pas couplées, car la différence d'énergie des modes nus excède l'énergie de couplage entre ces modes. On peut constater

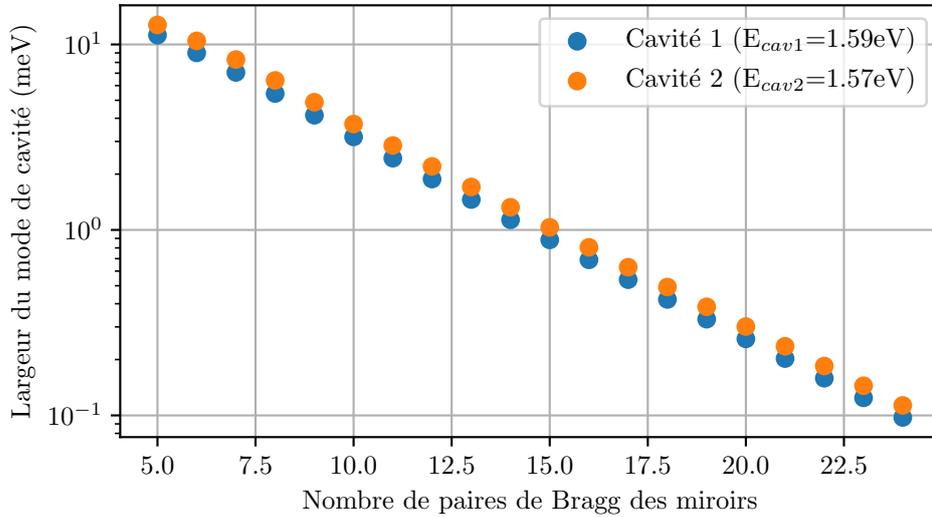


Figure 3.8 – Variation de la largeur spectrale des modes non couplés d'une microcavité double en fonction du nombre de paires de Bragg de ses miroirs avant et arrière. Le nombre de paires du miroir intermédiaire est fixé à 20 et les énergies des deux cavités sont fixées respectivement à 1.57 eV et 1.59 eV. L'énergie de couplage (7 meV) est faible devant la différence d'énergie des cavités (20 meV).

que la largeur spectrale est presque identique pour les deux modes³ et décroît exponentiellement avec le nombre de paires de Bragg des miroirs.

La figure 3.9 montre l'énergie de couplage mesurée en fonction du nombre de paires de Bragg du miroir intermédiaire. Ces simulations montrent que nous pouvons modifier arbitrairement et indépendamment l'énergie des modes de cavité nus, leur largeur spectrale et le couplage entre les modes de cavité.

Nous avons choisi pour nos structures un couplage de 12 meV avec des largeurs de 0.4 meV. Cela correspond à 16 paires pour le miroir de Bragg central, et environ 18 paires pour les miroirs avant et arrière. Pour la structure finale, nous avons aussi choisi d'utiliser moins de paires pour le miroir avant que pour le miroir arrière, car cela facilite la pénétration du faisceau de pompe dans la structure. Dans la mesure où les modes de cavités sont bien couplés, un ajout de quelques paires sur le miroir arrière permet de retrouver la largeur spectrale voulue.

3.1.5 Intégration des puits quantiques dans la microcavité

Le couplage des puits quantiques au champ électrique des modes de cavités est maximal quand ils sont localisés aux ventres de ces modes. Ainsi pour intégrer les puits quantiques asymétriques dans la microcavité, nous avons étudié la répartition du champ électrique dans la structure afin de maximiser le couplage entre l'exciton et

3. La légère différence constatée est causée par l'indice des milieux présents de part et d'autre de la structure : du vide à la surface et un substrat en GaAs de l'autre côté.

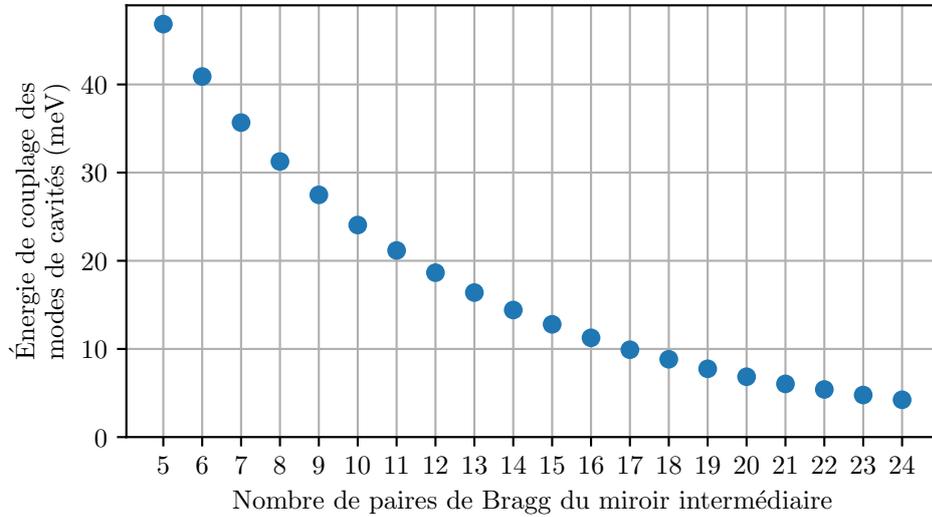


Figure 3.9 – Variation du couplage entre les deux microcavités en fonction du nombre de paires du miroir intermédiaire. Les paires des miroirs avant et arrière sont fixées à 20. L'énergie des deux cavités est fixée à 1.58 eV.

le champ électrique des modes de cavités. Nous placerons les puits quantiques dans une seule cavité, car placer des puits dans les deux cavités introduit une nouvelle symétrie qui s'accompagne d'une règle de sélection interdisant l'émission THz [16].

La figure 3.10 montre comment le champ électrique des modes de cavités couplés est distribué dans la structure. Nous avons d'abord identifié les énergies des modes de cavités avec une simulation de la réflectivité puis nous avons tracé la répartition du champ électrique pour ces deux énergies. La structure est décrite par le diagramme de composition des couches. On peut identifier les trois miroirs de Bragg par l'alternance rapide de la composition entre les couches $x = 30\%$ et $x = 95\%$. La première cavité est vide et composée uniquement d'une couche avec $x = 30\%$ et la seconde cavité contient les puits quantiques en GaAs ($x = 0\%$) qui sont aussi intégrés dans une couche avec $x = 30\%$. On peut voir que les deux modes couplés sont principalement localisés dans les cavités, mais qu'ils pénètrent largement dans les miroirs de Bragg. Et ils sont distribués de façon équilibrée entre les deux cavités. La répartition de ces modes est calculée sans couplage avec les puits quantiques.

La figure 3.11 montre un agrandissement de la répartition du champ électrique dans la seconde microcavité. L'épaisseur de la première couche des miroirs de part et d'autre a été ajustée pour augmenter légèrement la taille de la cavité et nous donner accès à trois maxima de champ dans la seconde cavité. Nous avons ainsi disposé les puits quantiques en trois groupes aux emplacements de ces maxima. Avec un espacement de 6 nm entre les puits quantiques, nous avons pu disposer un total de 10 puits quantiques asymétriques dans la structure. Nous avons finalement compensé la modification de l'épaisseur optique de la cavité causée par l'indice des puits quantiques en réduisant légèrement l'épaisseur de la cavité.

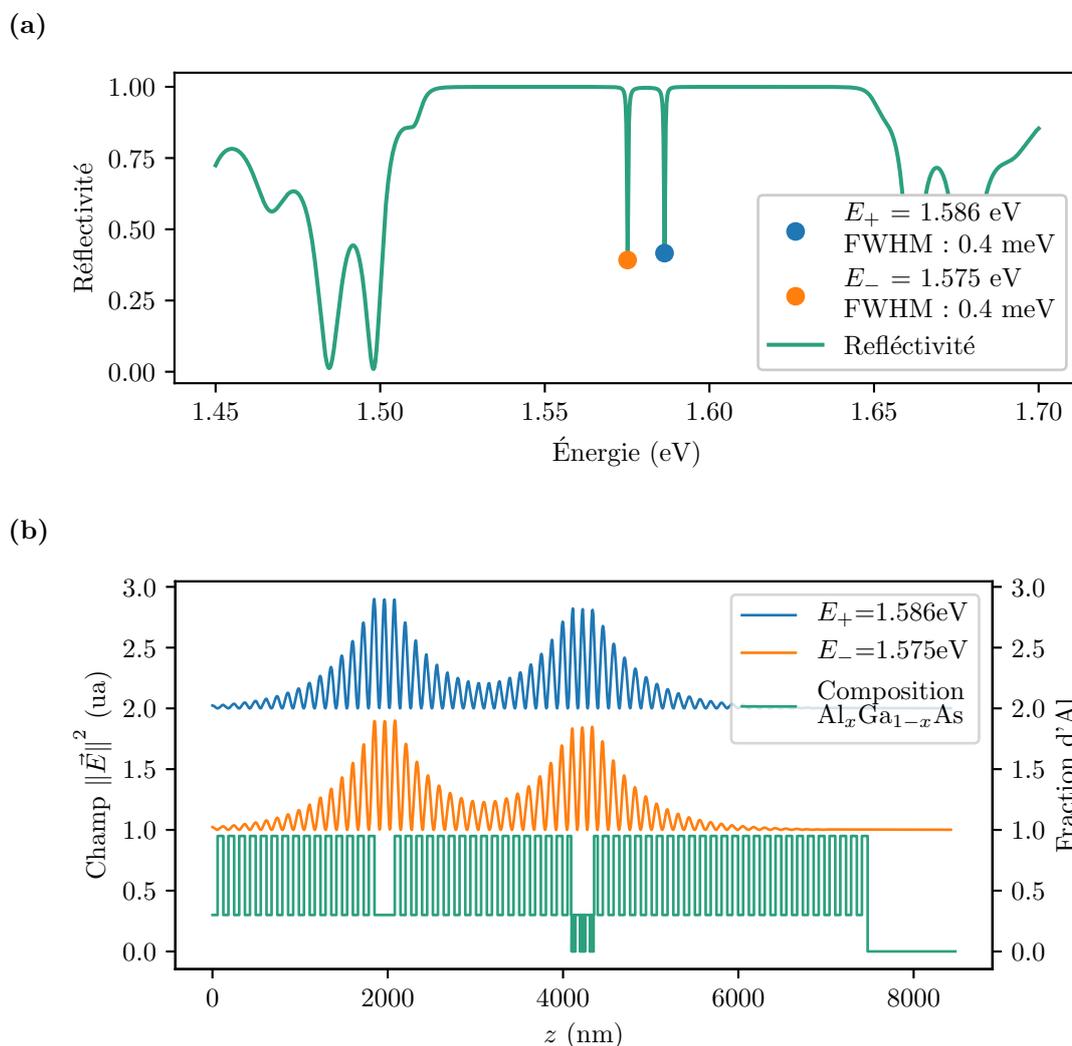


Figure 3.10 – (a) Réflectivité à incidence normale de la structure. Les modes de cavités couplés E_+ et E_- sont identifiés. (b) Répartition de l'amplitude du champ électrique ($\|\vec{E}\|^2$) des modes de cavité couplés dans la structure.

Nous avons finalement simulé cette structure complète en tenant compte du couplage de l'exciton au champ électrique avec une force d'oscillateur estimée à $f_{exc} = 8 \times 10^{-2}$. La figure 3.12 montre la réflectivité de cette structure complète. L'écart entre le polariton intermédiaire et le polariton bas à $k_{\parallel} = 0$ vaut ici ~ 9 meV ce qui correspond à la transition THz attendue.

3.2 Caractérisation optique

Les échantillons sont fabriqués par MBE en stoppant leur rotation de façon à présenter plusieurs gradients d'épaisseur et de composition dont nous détaillerons

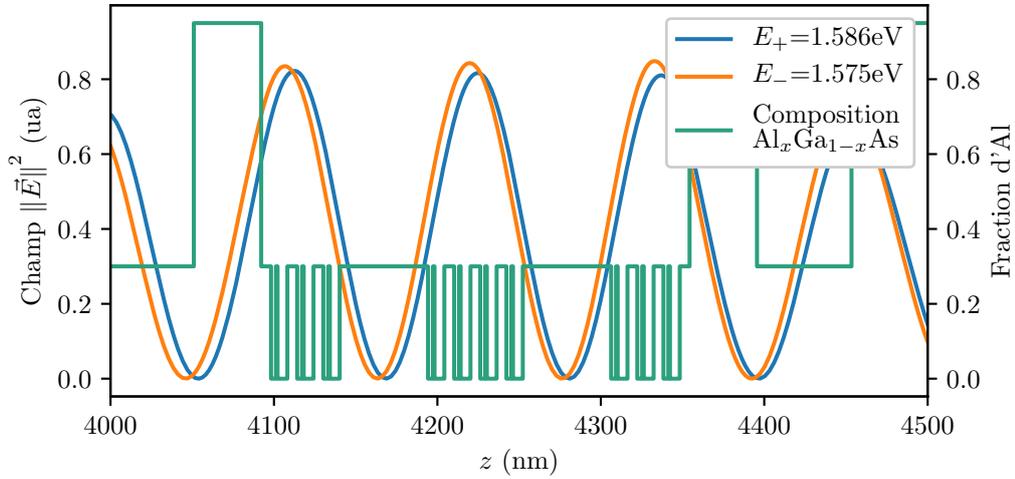


Figure 3.11 – Répartition du champ électrique des modes des cavités dans la structure et positionnement des puits quantiques.

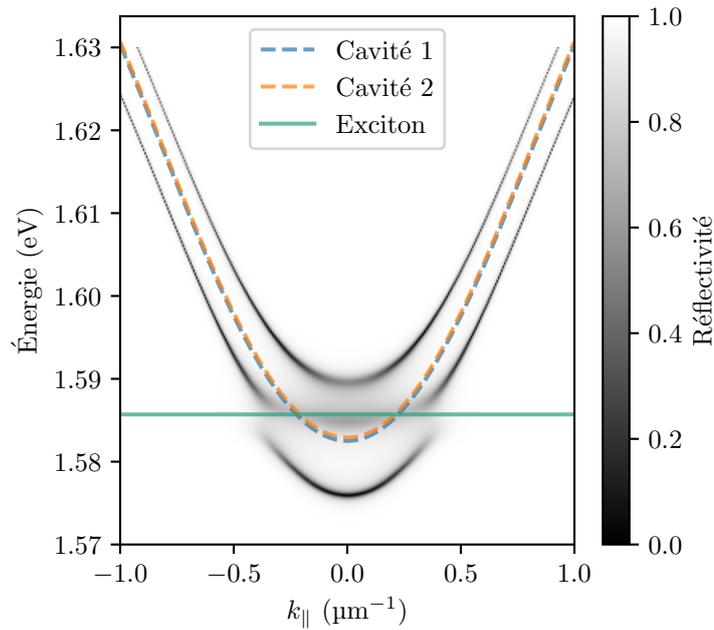


Figure 3.12 – Simulation de la réflectivité de la structure avec couplage à l'exciton.

l'origine. La figure 3.13 schématise l'effet d'un gradient d'épaisseur sur une microcavité. Ces gradients modifient les énergies des modes de cavités en fonction de la position sur l'échantillon et nous permettent ainsi d'accorder a posteriori l'énergie des modes de cavités en choisissant la bonne zone sur l'échantillon.

Ces gradients résultent en une modification de l'énergie des modes de cavité de l'ordre de 10 meV par mm de déplacement sur des échantillons dont la taille standard

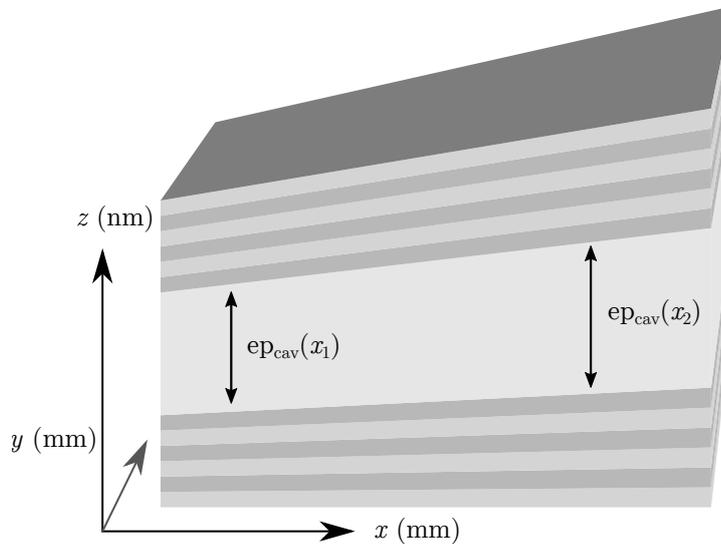


Figure 3.13 – Schéma illustrant un gradient d'épaisseur dans une microcavité.

est de 50 mm. Pour trouver un mode avec une énergie définie au meV près dans un tel gradient, il faut donc localiser une zone au dixième de millimètre près. Nous chercherons dans cette partie à déterminer la zone de l'échantillon qui présente les deux modes de cavité à la même énergie et avec un détuning négatif de 3 meV par rapport à l'exciton. La compréhension des gradients et leur caractérisation précise sont donc des tâches indispensables à la sélection d'un échantillon compatible avec l'étude de l'émission THz.

Nous présenterons dans cette partie l'origine de ces gradients et comment ils se traduisent dans les propriétés de nos échantillons. Nos échantillons sont fabriqués de sorte à posséder des gradients indépendants (idéalement perpendiculaires) pour les deux cavités. Nous détaillerons la mesure des différents gradients d'épaisseur qui nous a permis de sélectionner le morceau de l'échantillon correspondant aux propriétés nominales recherchées pour l'étude de l'émission THz. Nous présenterons finalement le résultat de la caractérisation optique des différents modes réalisée en parallèle de l'étude des gradients.

3.2.1 Origine et effet des gradients

La figure 3.14 illustre sommairement le processus de fabrication par MBE. Des sources, appelées cellules d'effusion, sont disposées en bas du bâti et contiennent les différents éléments dont sera constituée la structure finale. Ces éléments sont chauffés au-dessus de leur température de sublimation et l'on obtient un jet d'atomes vaporisés provenant de chaque source. Le jet d'atomes en phase vapeur est dirigé vers l'échantillon sur lequel les atomes se condensent pour faire croître la structure couche atomique par couche atomique. Ce sont l'inhomogénéité spatiale des flux et la disposition des sources dans le bâti qui sont responsables des gradients de

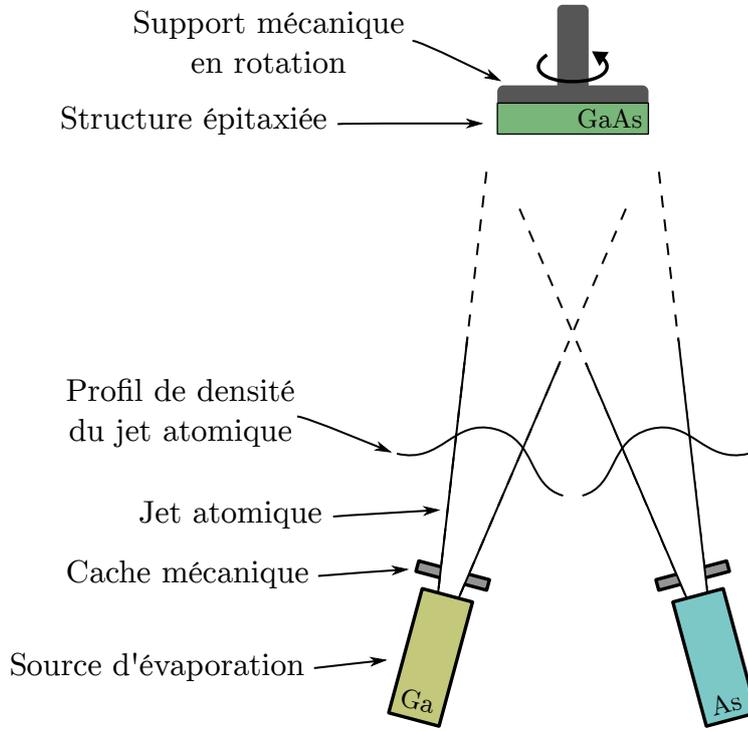


Figure 3.14 – Schéma simplifié de l'épitaxie par jet moléculaire. Les deux sources nécessaires à la croissance d'une couche de GaAs sont représentées. Le dispositif de MBE est situé dans un bâti qui est maintenu sous un vide poussé.

composition et d'épaisseur dans les échantillons.

Habituellement, la croissance est réalisée tout en effectuant une rotation continue du porte-échantillon au sien du bâti. Cela permet d'homogénéiser les couches et de réduire ou d'annuler les gradients. Ici, au contraire, nous interrompons volontairement la rotation pour introduire des gradients qui, comme nous le verrons par la suite, nous permettront de contrôler principalement l'énergie des modes de cavité.

Les échantillons fabriqués présenteront des gradients de deux natures : des gradients d'épaisseur et de composition. D'un point de vue pratique, ces deux types de gradients ont le même effet. Un gradient d'épaisseur va faire varier l'épaisseur optique des couches, et un gradient de composition va faire changer l'indice optique des couches ce qui se traduira aussi comme une variation d'épaisseur optique des couches. Pour cette raison, on ne parlera que de gradients d'épaisseur dans la suite.

Si l'on ne considère que l'épaisseur de la cavité, nous pouvons voir que l'énergie du mode de cavité dépend de l'épaisseur de la cavité selon la formule :

$$E = hc/\lambda = hnc/ep_{cav}(x) \quad (3.8)$$

avec :

$$ep_{cav}(x) = ep_{cav}(0) + ep_{cav}(0) g x \quad (3.9)$$

où x est la position selon l'axe du gradient et g caractérise l'amplitude du gradient. L'amplitude des gradients est faible par rapport aux énergies considérées et à l'échelle de l'échantillon, ce qui permet de développer la relation précédente au premier ordre en x pour obtenir :

$$E = hc/\lambda = hnc/ep_{cav}(0)(1 - gx) = E_0(1 - gx) \quad (3.10)$$

Le gradient d'épaisseur affecte toutes les couches de la structure, dont les couches des miroirs de Bragg et les puits quantiques. L'épaisseur nominale des miroirs de Bragg est proportionnelle à la longueur d'onde du mode de cavité et donc à l'épaisseur de la cavité. L'effet du gradient est donc le même que sur l'ensemble des couches de la cavité. Ainsi pour les modes de cavités un gradient d'épaisseur linéaire se traduit par un gradient linéaire de l'énergie du mode de cavité.

Pour les puits quantiques asymétriques, la dépendance des énergies en fonction du gradient est moins triviale. Nous pouvons en effet anticiper que plusieurs effets vont se compenser :

- Si l'on approxime le puits à un puits carré simple nous nous attendons à voir l'énergie diminuer avec l'augmentation de la largeur du puits puisque le confinement serait réduit.
- Si l'on considère l'effet de la barrière qui sépare les deux parties du puits, nous nous attendons à voir l'énergie augmenter car on tend vers deux puits quantiques indépendants et dont la taille est sensiblement plus petite que la largeur totale du puits asymétrique. Et l'énergie du confinement serait donc plus élevée dans ces deux petits puits.

Expérimentalement, nous verrons que l'énergie de l'exciton varie aussi linéairement selon la position sur l'échantillon avec un gradient moindre que celui des cavités.

Nous attendons ainsi des gradients différents pour les deux modes de cavités et pour l'exciton du puits quantique et nous devons donc caractériser individuellement la dépendance spatiale de ces trois modes.

3.2.2 Mesure des gradients et choix de la zone d'étude

La caractérisation des gradients est une étape indispensable pour déterminer quelle zone de l'échantillon présente les propriétés voulues pour notre application. Cette caractérisation est rendue difficile par la grande taille de l'échantillon (disque de 50 mm de diamètre) et la petite taille (< 1 mm) de la zone utile à trouver. Le cryostat que nous avons utilisé accepte des échantillons jusqu'à 20 mm de côté, ainsi nous devons découper l'échantillon pour réaliser des mesures de spectroscopie à froid. Les mesures effectuées sur les différents morceaux devront donc être situées de façon précise pour permettre la reconstitution d'une carte complète de l'échantillon.

La figure 3.15 montre le découpage de l'échantillon I2AC034 avec la numérotation des morceaux découpés ainsi qu'une carte décrivant les mesures de caractérisation

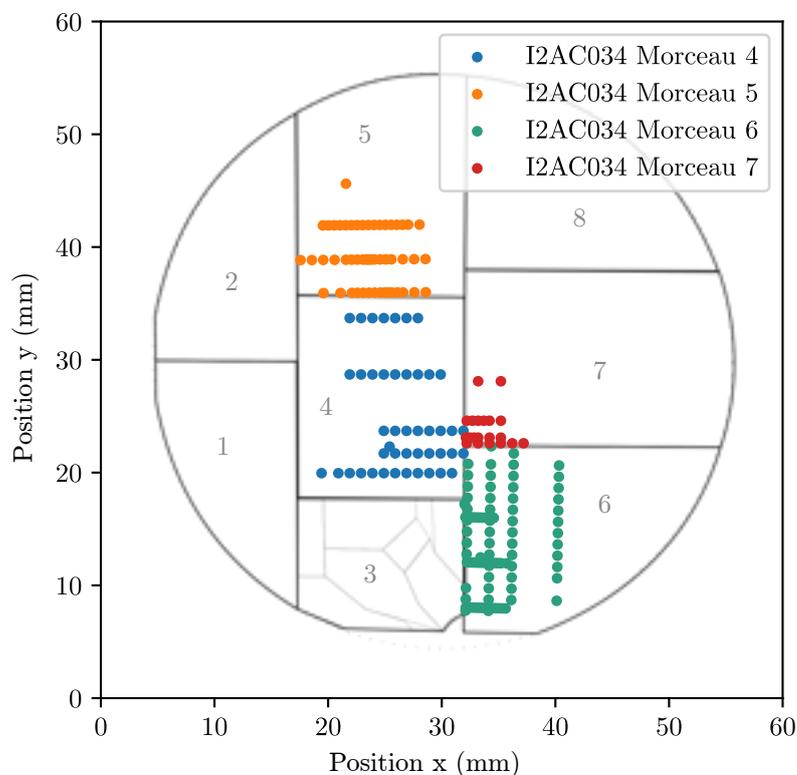


Figure 3.15 – Schéma du découpage de l'échantillon I2AC034 et cartes des mesures de caractérisation optique. Les traits noirs indiquent les lignes de découpe des différents morceaux et chaque point de couleur indique l'emplacement d'un spectre mesuré.

réalisées sur cet échantillon. Le contour de l'échantillon correspond au cercle noir sur lequel on peut voir les deux encoches de positionnement du wafer et les traits noirs indiquent les lignes de découpe des morceaux. Le morceau n°3 s'est brisé lors du clivage et les différents fragments obtenus ont été représentés par des traits fins.

Nous avons caractérisé les gradients de l'exciton ainsi que les gradients de chaque mode de cavité. La procédure la plus simple pour cette caractérisation est de réaliser des mesures sur le mode nu qui apparaît lorsque le couplage avec les autres modes est faible. Cette condition est remplie quand l'écart en énergie entre les modes est supérieur à 20 meV, c'est-à-dire très supérieur à 10 meV, l'énergie typique de couplage entre les modes. La figure 3.16 montre un exemple typique de dispersion mesurée sur l'échantillon I2AC034 où l'on peut observer un mode d'exciton nu et deux modes de cavité. Nous montrerons que pour les modes de cavités la détermination du gradient de chaque mode est possible même quand les modes sont couplés entre eux.

Gradient de l'exciton

Nous avons sélectionné les points sur lesquels nous pouvions distinguer le mode excitonique nu. Pour la dispersion de l'exciton, cela se traduit par une dispersion

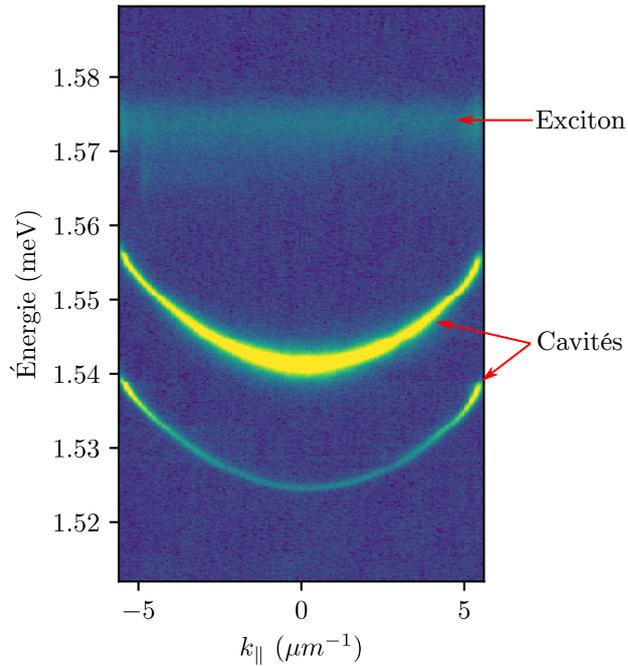


Figure 3.16 – Exemple de dispersion mesurée sur l'échantillon I2AC034. On distingue ici trois modes clairement identifiables : un mode d'exciton vers 1.575 eV avec une dispersion plate et deux modes de cavités vers 1.54 eV avec des dispersions paraboliques.

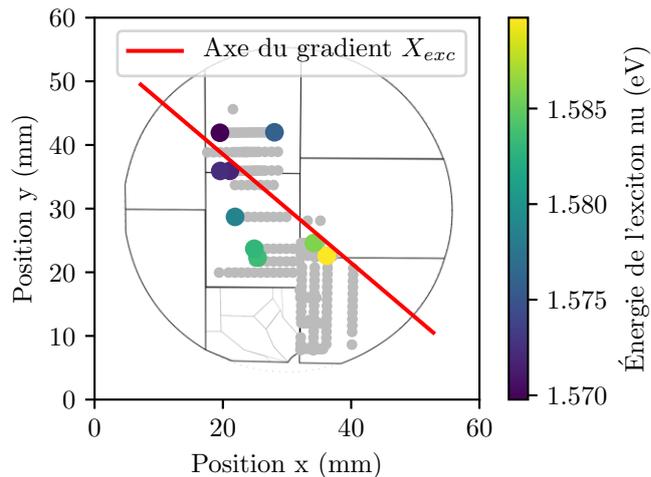


Figure 3.17 – Carte des énergies de l'exciton nu et axe du gradient ajusté X_{exc} .

plate et un écart avec les modes de cavité supérieur à 20 meV. La figure 3.17 montre les points sélectionnés pour l'étude du gradient excitonique et l'axe du gradient

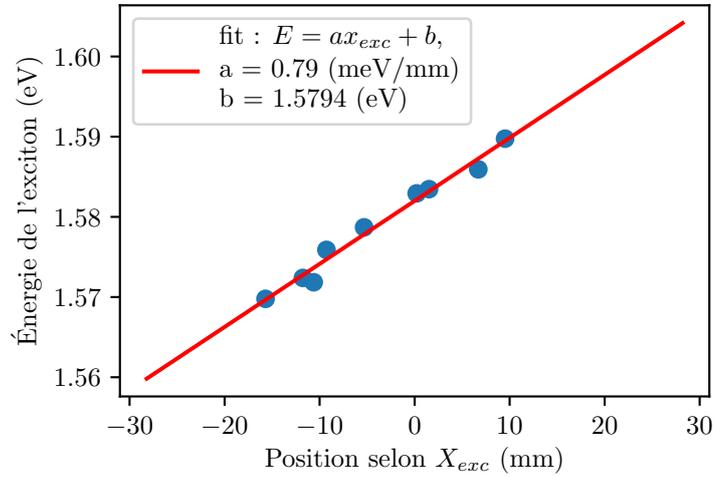


Figure 3.18 – Énergie de l'exciton nu en fonction de la position selon l'axe du gradient X_{exc} . Le zéro choisi ici représente le centre de l'échantillon.

donné par ces points. En projetant les mesures selon cet axe on obtient le graphe présenté sur la figure 3.18. L'origine des coordonnées pour la position x' est prise au centre l'échantillon. On constate que selon cet axe on obtient bien une relation linéaire entre l'énergie de l'exciton et la position x' selon l'axe du gradient. Et on mesure un gradient de 0.79 meV/mm. Ce gradient est un ordre de grandeur plus petit que le gradient des cavités qui vaut typiquement 10 meV/mm, mais à l'échelle de l'échantillon il n'est pas négligeable.

Gradient des modes de cavités

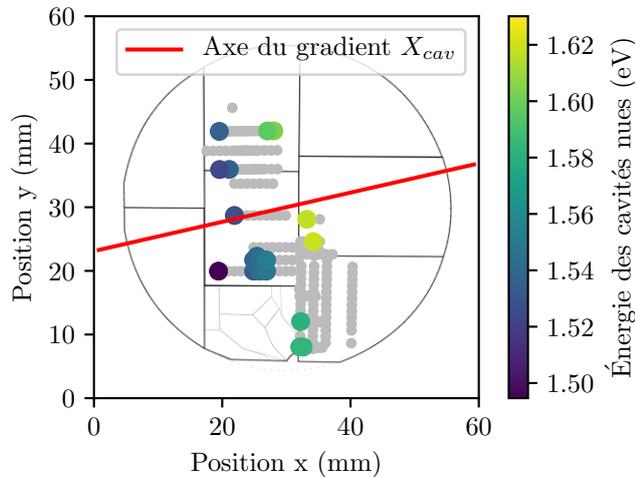


Figure 3.19 – Carte des énergies des modes de cavité sans couplage à l'exciton et axe du gradient ajusté X_{cav} .

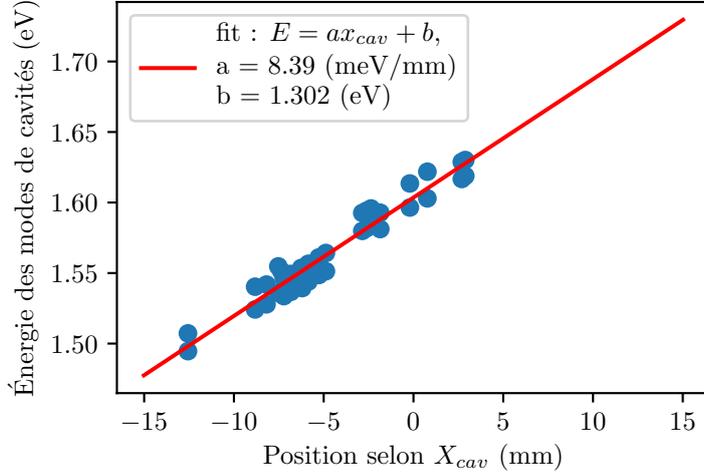


Figure 3.20 – Énergie des modes de cavité en fonction de la position selon l'axe du gradient X_{cav} . Le zéro choisi ici représente le centre de l'échantillon. Les deux modes de cavité ont été relevés sur chaque point, l'ajustement linéaire suit donc la moyenne de ces paires.

On peut voir sur la figure 3.19 les points que nous avons utilisés pour les mesures des gradients qui concernent les cavités. Nous n'avons pas trouvé de points faisant apparaître les deux modes de cavité nus, c'est-à-dire éloignés de plus de 20 meV entre eux, de sorte à pouvoir négliger les effets du couplage entre les deux modes de cavité. Nous avons donc étudié ces gradients en considérant l'évolution de la moyenne et de la différence des deux modes couplés. L'étude de la moyenne et de la différence des deux modes couplés est suffisante pour calculer les gradients des modes nus si on suppose que les deux gradients ont la même amplitude. Cette démonstration est réalisée dans l'annexe A. Nous admettrons ici les deux résultats de cette démonstration, à savoir que les axes des gradients de la différence et de la moyenne sont orthogonaux et que la mesure des gradients de la moyenne $g_{\text{moy}}^{\vec{}}$ et de la différence $g_{\text{diff}}^{\vec{}}$ permettent de calculer directement \vec{g}_1 et \vec{g}_2 les gradients des deux modes de cavité selon les relations :

$$\vec{g}_1 = g_{\text{moy}}^{\vec{}} + g_{\text{diff}}^{\vec{}} \quad \text{et} \quad \vec{g}_2 = g_{\text{moy}}^{\vec{}} - g_{\text{diff}}^{\vec{}} \quad (3.11)$$

Le gradient de la moyenne est mesuré par un ajustement linéaire dont l'axe est illustré sur la figure 3.19 et la pente est illustrée sur la figure 3.20. L'amplitude mesurée de ce gradient est $g_{\text{moy}} = 8.39 \text{ meV/mm}$. Soit dix fois la valeur du gradient de l'exciton.

On mesure la pente du gradient de la différence en ajustant la fonction :

$$dE = \sqrt{(g_{\text{diff}} \times y)^2 + \gamma_{cav}^2} \quad (3.12)$$

où dE est la différence d'énergie des modes couplés, g_{diff} est l'amplitude du gradient de la différence, y est la position selon l'axe du gradient de la différence et

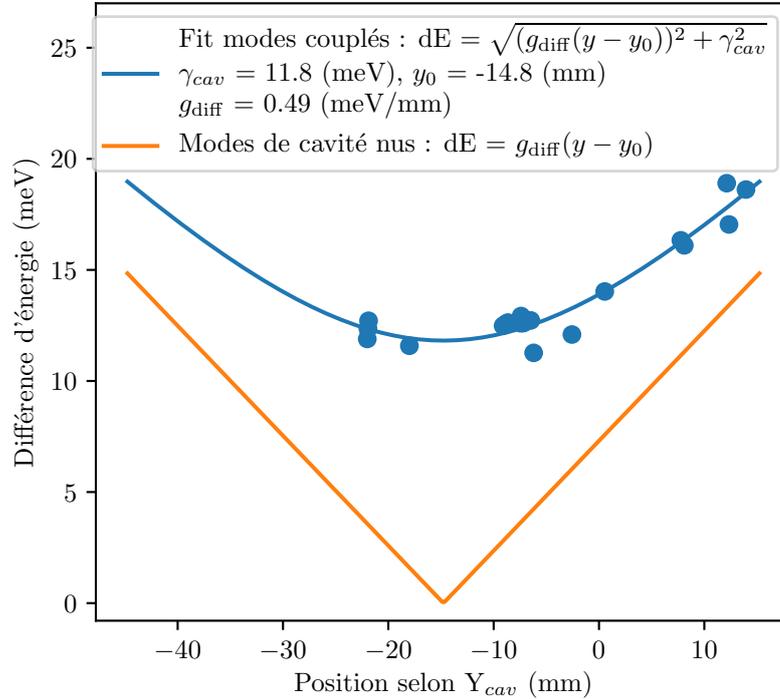


Figure 3.21 – Différence d'énergie des modes de cavité en fonction de la position selon l'axe du gradient. Le zéro correspond au centre de l'échantillon. L'ajustement donne $\gamma_{\text{cav}} = 11.8$ meV, $y_0 = -14.8$ mm et $g_{\text{diff}} = 0.49$ meV/mm.

γ_{cav} est l'énergie de couplage des modes de cavité. La figure 3.21 montre la projection selon l'axe du gradient de la différence et les paramètres obtenus grâce à l'ajustement. On peut voir que la valeur du gradient de la différence $g_{\text{diff}} = 0.49$ meV/mm est beaucoup plus faible que celui de la moyenne. Cela indique que les énergies des deux cavités restent proches et donc que les axes de leurs gradients respectifs doivent aussi être proches. Nous pouvons finalement déduire l'amplitude des gradients des deux cavités qui vaut : $g_1 = g_2 = 8.40$ meV/mm.

Cet ajustement nous a aussi permis de mesurer l'énergie de couplage des modes de cavité $\gamma_{\text{cav}} = 11.8$ meV ce qui très proche de la valeur de 12 meV prédite par les simulations.

Zone d'intérêt

La figure 3.22 résume l'orientation de tous les gradients mesurés. On constate effectivement que les gradients des deux cavités sont presque alignés. Le gradient des puits quantiques n'est, lui, pas aligné avec ceux des microcavités. Bien que les puits quantiques soient disposés au milieu d'une des microcavités, leur composition en GaAs pur diffère de celle de la microcavité qui est principalement formée avec 30% d'Al. Comme nous l'avons expliqué plutôt, les gradients sont formés relativement

aux sources des différents éléments. Ainsi, il est normal de voir un gradient différent pour le puits quantique dont les propriétés dépendent exclusivement des couches de GaAs et pour la cavité dont les propriétés dépendent de l'empilement de plusieurs couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

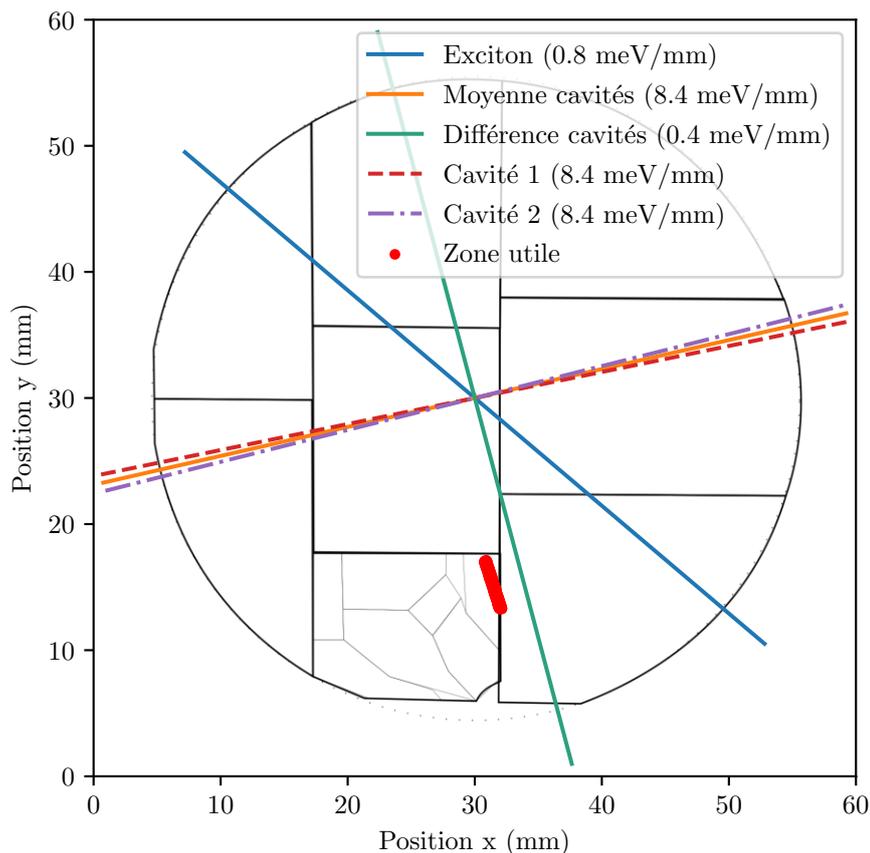


Figure 3.22 – Carte de synthèse des différents gradients et zone d'intérêt identifiée.

Finalement nous avons déterminé la zone utile en traçant les points de l'échantillon pour lesquels les deux modes de cavités sont accordés entre elles à ± 1 meV et où l'exciton est situé à 3 meV au-dessus des modes de cavités nus. Cela nous a donné une zone de quelques millimètres à cheval entre les morceaux 3 et 6. Le morceau 3 ayant été endommagé lors du découpage nous avons prélevé une fraction du morceau 6 pour réaliser les mesures d'émission THz.

3.2.3 Caractérisation optique

En complément de la mesure des gradients, nous avons aussi exploité nos mesures de spectroscopie optique pour caractériser les largeurs des différents modes et leurs

énergies de couplage. Nous pourrions ainsi les comparer aux valeurs prédites par les simulations et évaluer la qualité de l'échantillon.

Pour réaliser ces mesures, nous avons identifié les différents modes grâce à leurs dispersions et nous avons mesuré leurs largeurs spectrales à incidence normale. La figure 3.23 montre la dispersion des deux modes de cavités et de l'exciton. L'écart d'énergie de 18 meV entre les deux modes de cavités nous indique qu'ils sont faiblement couplés. Et il en va de même pour l'écart entre l'exciton et le mode de cavité le plus proche, qui vaut 21 meV. Des ajustements lorentziens sur la luminescence extraite à incidence normale nous donnent des largeurs respectives $\delta_{cav1} = 0.7$ meV et $\delta_{cav2} = 1.3$ meV pour les deux modes de cavité et une largeur $\delta_{exc} = 9$ meV pour l'exciton. Cette mesure a été réalisée avec une puissance d'excitation élevée (500 mW) ainsi l'exciton est sujet à un phénomène d'élargissement spectral qui est caractéristique de la saturation de l'absorption des excitons [100].

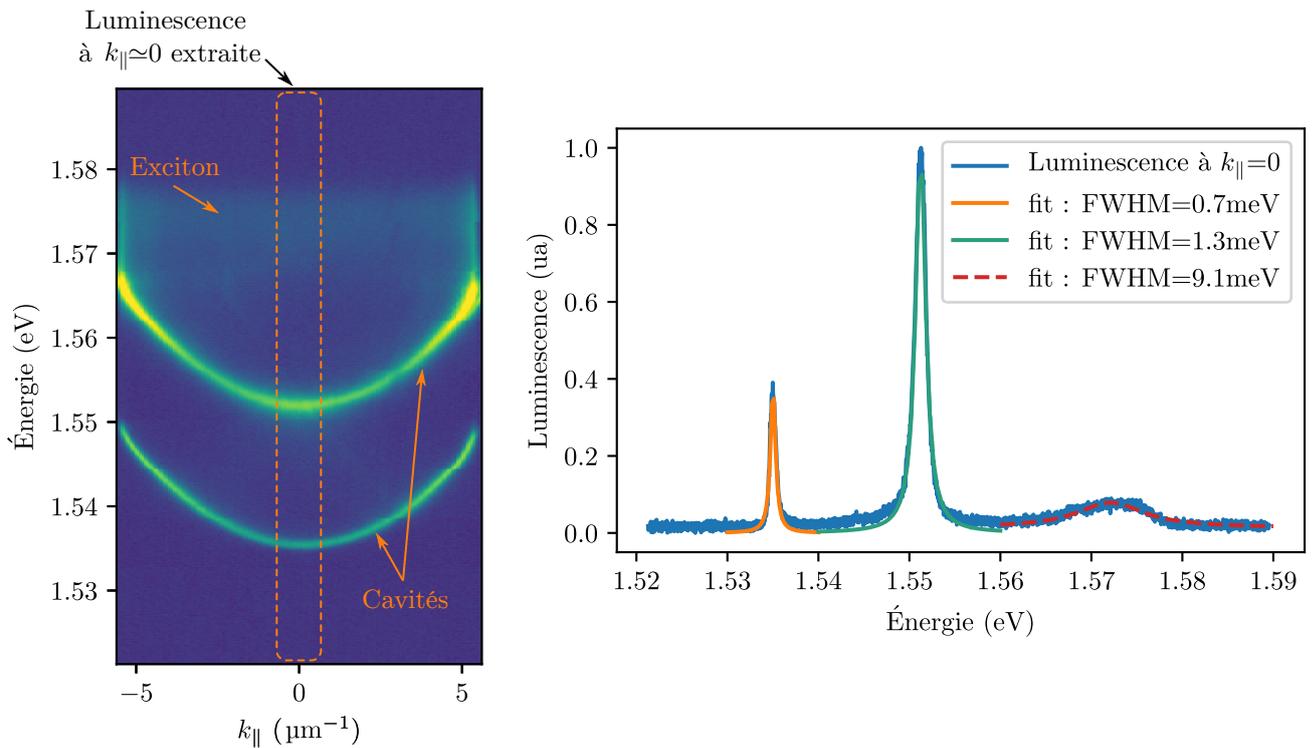


Figure 3.23 – À gauche : Dispersion des modes de cavités et de l'exciton mesurée sur l'échantillon I2AC034 à haute puissance d'excitation ($P = 500$ mW). À droite : Luminescence à incidence normale extraite de la figure de dispersion et mesure de la largeur des modes de cavités.

Pour mesurer convenablement la largeur spectrale de l'exciton, nous avons réalisé des mesures à basse puissance d'excitation (20 mW). La figure 3.24 illustre la dispersion et le spectre à incidence normale mesuré pour l'exciton dont la largeur spectrale vaut $\delta_{exc} = 4.9$ meV. Cette largeur spectrale reste élevée par rapport aux énergies de couplage attendues (~ 10 meV). Nous discuterons de pistes pour améliorer

la largeur spectrale des puits quantiques dans la section 3.3.2.

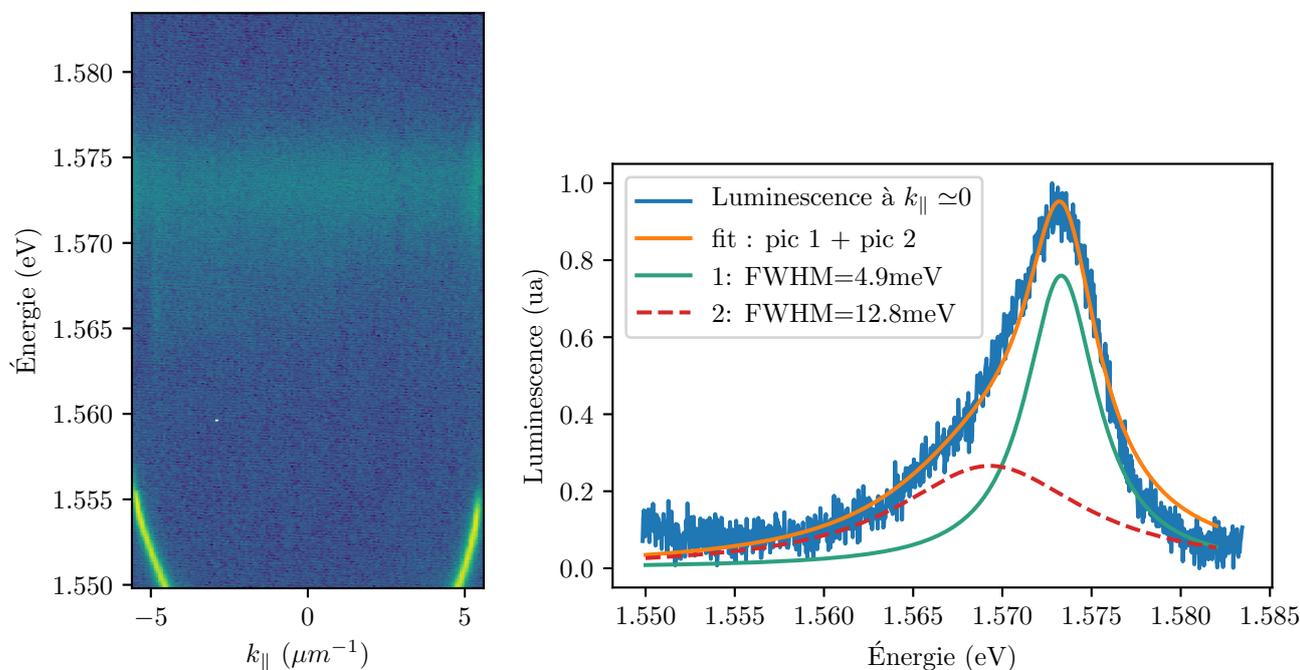


Figure 3.24 – À gauche : Dispersion de l’exciton mesurée sur l’échantillon I2AC034 à basse puissance ($P = 20$ mW). À droite : Luminescence à incidence normale extraite de la figure de dispersion et mesure de la largeur de l’exciton. L’exciton est ajusté par une somme de deux lorentziennes pour tenir compte de l’asymétrie du pic. Seule la valeur du pic principal a été retenue.

Nous avons déjà mesuré le couplage entre les modes de cavités lors de la mesure des gradients, qui vaut 11.8 meV. La dernière grandeur à mesurer est donc l’énergie de couplage entre l’exciton et les modes de cavité. Le couplage entre les modes de cavité rend difficile la mesure du couplage entre l’exciton et le mode de cavité dans laquelle les puits quantiques sont situés. Nous nous sommes donc contentés d’estimer ce couplage en considérant un anti-croisement des modes de cavités faiblement couplés entre eux avec l’exciton. Dans cette configuration les modes de cavité sont localisés principalement dans leurs cavités respectives et le couplage mesuré dans l’anti-croisement le plus marqué est une bonne approximation de la valeur recherchée. La figure 3.25 montre un anti-croisement entre trois modes de polaritons. Nous avons identifié la nature des modes observés grâce aux figures de dispersion complètes et nous avons relevé les énergies des différents modes mesurés à incidence normale. Le polariton du mode 1 est principalement composé du mode de cavité qui est faiblement couplé au puits quantique. Les deux autres modes sont donc principalement composés du mode de l’exciton et de la cavité qui contient les puits quantiques. On distingue un anti-croisement entre ces deux modes ; pour les x petits, le mode 2 est principalement excitonique et le mode 3 est principalement photonique. Le minimum de la différence

d'énergie entre ces deux modes correspond approximativement à l'énergie de couplage que l'on cherche. Nous obtenons ainsi la valeur $\gamma_{exc} \simeq 10$ meV qui correspond bien à la valeur attendue.

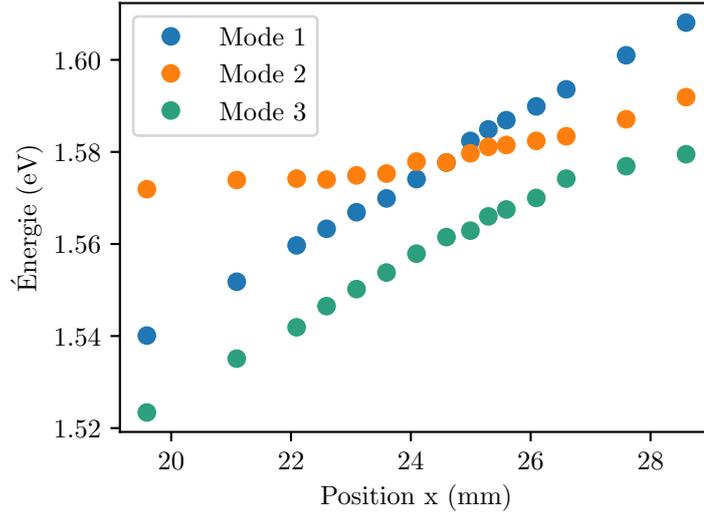


Figure 3.25 – *Anti-croisement entre les modes de polaritons mesuré sur le morceau 5 de l'échantillon I2AC034. Les points sont mesurés selon un axe où l'écart d'énergie entre les modes de cavités nus varie peu.*

Cette caractérisation optique nous a ainsi permis de mesurer les largeurs de tous les modes impliqués dans la formation des polaritons ainsi que leurs énergies de couplage respectives. Pour pouvoir observer du couplage fort le critère généralement retenu est que la largeur des deux modes nus doit être inférieure à la moitié de l'énergie de couplage [44]. Nous pouvons voir que sous haute puissance d'excitation, ce critère n'est pas vérifié pour le couplage entre l'exciton et les cavités, car la largeur de l'exciton de 9 meV est plus grande que $\gamma_{exc}/2 = 5$ meV. À basse puissance, le critère est vérifié. Il existe cependant un autre critère plus permissif décrivant l'apparition du couplage fort qui repose sur la largeur des modes couplés. Ce critère dicte que le couplage fort peut exister si la largeur des modes couplés à résonance est plus petite que l'énergie de couplage [101]. Ce critère « souple » garantit l'existence du couplage fort, mais ne garantit pas que les modes couplés soient distinguables spectralement. Avec ce critère, la largeur de l'exciton même sous haute puissance d'excitation est compatible avec l'apparition du couplage fort, car la largeur des modes couplés résulte de la moyenne des largeurs des deux modes nus et dans la configuration la plus défavorable on obtient : $(\delta_{cav2} + \delta_{exc})/2 = 5.2$ meV qui reste inférieur à γ_{exc} . Ainsi l'échantillon I2AC034 est bien compatible avec la formation de polaritons et avec le mécanisme d'émission THz que l'on souhaite observer.

3.3 Mesure de l'émission THz

Le morceau que nous avons sélectionné grâce à la caractérisation optique est celui qui possède les propriétés que nous avons jugées optimales lors de la conception de l'échantillon. Ces propriétés optimales recherchées sont : des modes de cavités résonnants entre eux et un détuning négatif de 3 meV entre les modes de cavités nus et le mode d'exciton nu. Ces propriétés doivent nous permettre d'obtenir deux modes de polaritons situés sous le bain excitonique et donc de protéger la transition THz des processus de désexcitation concurrents.

Le mécanisme d'émission THz que l'on souhaite exploiter requiert de pomper l'échantillon à résonance avec le polariton intermédiaire pour obtenir une émission THz lors de la transition vers le polariton bas. Nous avons mesuré l'émission THz à l'aide du FTIR combiné à un bolomètre comme décrit dans le deuxième chapitre. Pour mesurer l'émission THz de notre échantillon, nous avons utilisé un dispositif qui combine la spectroscopie FTIR et la spectroscopie résolue en angle selon le montage illustré sur la figure 3.26. Ce dispositif nous permet de mesurer simultanément l'émission THz issue de la tranche de l'échantillon et la dispersion des polaritons au point sondé. La mesure de la dispersion des polaritons permet d'accorder la longueur d'onde du laser de pompe pour exciter le polariton intermédiaire à résonance. En effet, les gradients modifient les énergies des modes d'une dizaine de meV par millimètre et cela rend nécessaire la mesure des dispersions *in situ* afin de pouvoir accorder le laser d'excitation avec les modes de polaritons.

Nous détaillerons, ci-dessous, les mesures THz réalisées sur le morceau sélectionné ainsi que la procédure générale qui doit nous permettre d'identifier l'émission attendue. Nous avons déterminé que les signaux THz mesurés sur cet échantillon sont d'origine thermique, mais ils nous permettront néanmoins de présenter les différentes mesures dont nous disposons pour identifier un signal. Nous discuterons ensuite des pistes d'amélioration des échantillons que nous avons commencé à explorer et d'une expérience à deux faisceaux de pompe qui a été mise en place.

3.3.1 Signal THz

Nous sommes parvenus à mesurer une émission THz issue de nos échantillons. La figure 3.27 montre un spectre d'émission THz, mesuré à basse température (7 K), avec la dispersion mesurée au même point. La tache brillante vers 1.613 eV montre la réflexion résiduelle du laser sur l'échantillon. Pour la mesure de la dispersion, le laser a été légèrement désaccordé du polariton intermédiaire pour pouvoir observer sa dispersion. La ligne rouge indique l'énergie du faisceau laser utilisé pour la mesure du spectre THz. On peut voir sur la partie haute de la figure le spectre de l'émission THz de l'échantillon. Le spectre THz et la dispersion sont alignés de sorte à pouvoir comparer directement les énergies des polaritons et le spectre d'émission THz. L'énergie de la pompe laser est alignée sur le zéro du spectre THz. On distingue un pic vers 6 meV avec une largeur à mi-hauteur de 4 meV. Ce pic dans l'émission THz

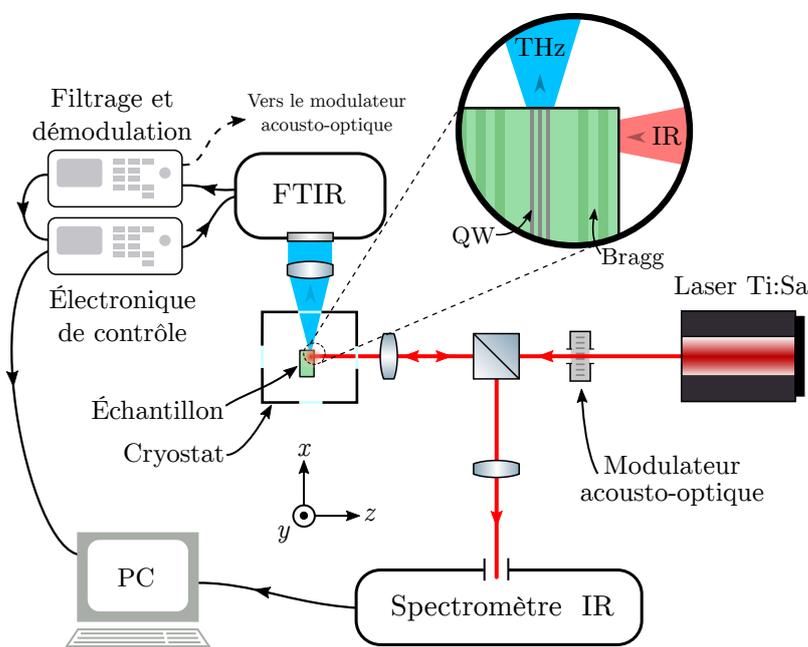


Figure 3.26 – Schéma de principe du dispositif de spectroscopie THz complet. Le dispositif combine une mesure THz réalisée à l'aide d'un FTIR et une mesure de spectroscopie infrarouge résolue en angle réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge. Un agrandissement au niveau de l'échantillon montre la géométrie de l'émission THz par la tranche de l'échantillon avec une excitation par sa face.

ne correspond pas à l'énergie attendue pour la transition THz. L'énergie attendue est égale à la différence entre l'énergie à $k_{\parallel} = 0$ du polariton intermédiaire et l'énergie à $k_{\parallel} = 0$ du polariton bas, soit 11 meV.

Nous pouvons voir que la courbe de la transmittance du FTIR avec le filtre à $100 \mu\text{m}$ a un comportement sensiblement différent de la forme du spectre THz observé. La forme du spectre de l'émission THz collectée est donc représentative du spectre de l'émission elle-même et n'est pas un artefact de mesure.

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, la symétrie par translation dans le plan des couches impose que le dipôle de transition entre les polaritons soit orienté perpendiculairement au plan des couches. Cela implique que le faisceau THz sera polarisé perpendiculairement au plan des couches. Nous avons donc mesuré la polarisation du faisceau émis en introduisant un filtre polarisant sur le chemin du faisceau THz.

La figure 3.28 montre le résultat de ces mesures résolues en polarisation. On peut voir que l'émission mesurée n'est pas polarisée ce qui exclut donc la possibilité d'une émission par transition interpolaritons.

La figure 3.29 montre une série de mesures de spectres d'émission THz pour des puissances de pompe différentes. L'émission THz mesurée est maximale vers 6.4 meV ce qui correspondrait à l'émission attendue pour un corps noir à 25 K. Un ajustement

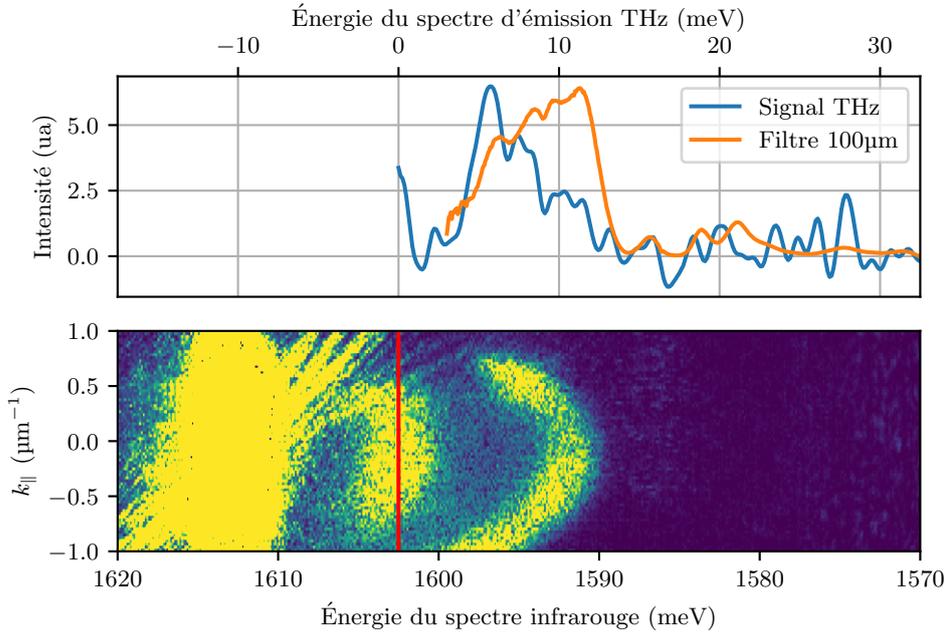


Figure 3.27 – Résultat d'une mesure qui illustre l'acquisition simultanée d'un spectre infrarouge et d'un spectre THz. La mesure THz est réalisée avec le filtre anticalorique à $100\ \mu\text{m}$ dont la transmittance est représentée. Les mesures sont réalisées à basse température ($\sim 7\ \text{K}$).

avec la loi de Planck [102] montre que les spectres THz que nous avons mesurés correspondent effectivement très bien au rayonnement d'un corps noir à $25\ \text{K}$. Les spectres obtenus aux puissances de pompe plus faibles sont plus affectés par le bruit de mesure, mais on peut tout de même constater que le maximum d'émission reste proche de $6\ \text{meV}$. Cette valeur du maximum donne aussi des températures équivalentes proches de $25\ \text{K}$. On peut toutefois nuancer cette observation en considérant la transmittance du filtre anticalorique à $100\ \mu\text{m}$. En effet, la transmittance de ce filtre diminue sensiblement aux basses énergies ce qui aura tendance à déplacer le pic mesuré vers les plus hautes énergies. Les températures mesurées par comparaison au rayonnement de corps noir pourraient donc être surestimées. La calibration que nous avons réalisée dans le second chapitre nous a cependant permis de conclure que ce n'était pas le cas ici.

Cette calibration nous a permis de calculer la puissance absolue collectée dans les spectres précédents et nous avons pu comparer ces valeurs avec la puissance attendue pour le rayonnement de corps de noir à ces températures. Les valeurs calculées sont représentées sur la figure 3.30. On peut voir que pour une surface de $1\ \text{mm}^2$ avec une collection sur un angle solide de $1\ \text{sr}$, la puissance mesurée correspond bien à la puissance attendue pour des rayonnements de corps noir de 20 à $25\ \text{K}$.

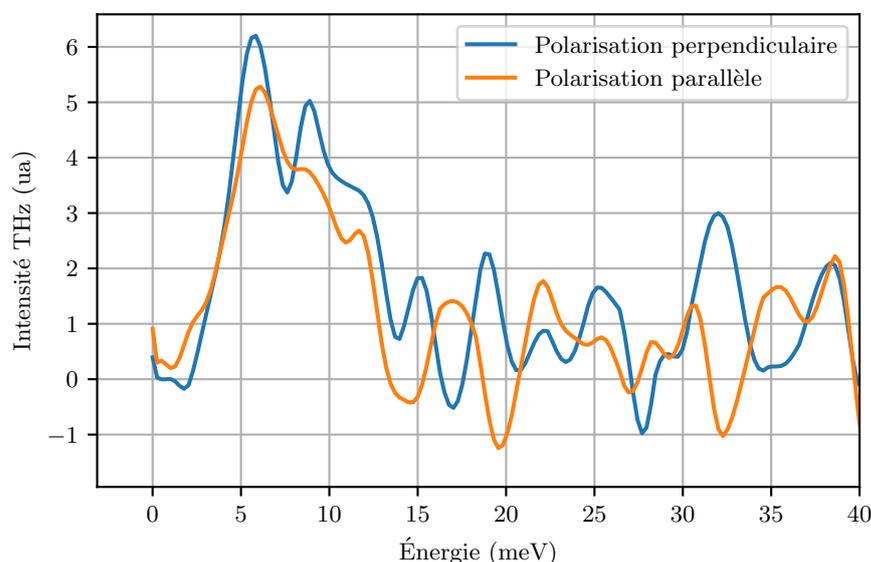


Figure 3.28 – Spectre THz selon les polarisations parallèles et perpendiculaires aux couches de l'échantillon.

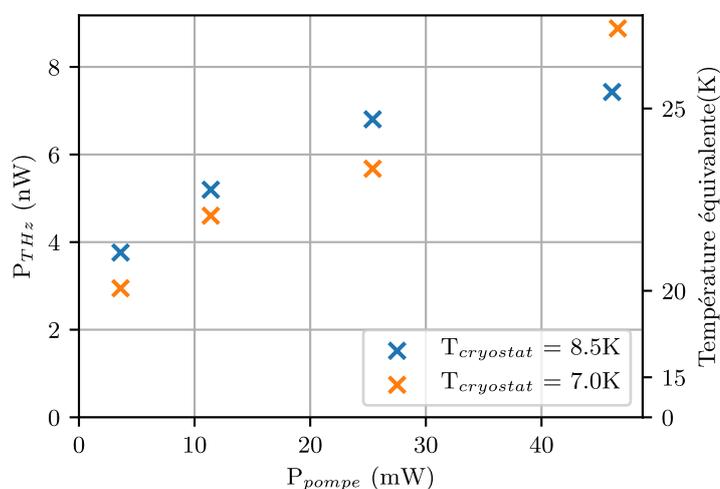


Figure 3.30 – Puissance THz en fonction de la puissance de pompe. L'échelle de température traduit la température du corps noir équivalente à la puissance THz mesurée pour une surface de 1 mm^2 avec une collection sur un angle solide de 1 sr .

Nous arrivons ainsi à la conclusion que le signal THz que nous avons mesuré est issu d'un rayonnement thermique causé par l'échauffement des puits quantiques dans nos microcavités. Pour identifier la nature de ce rayonnement, nous avons utilisé un protocole général qui nous a permis de tester les propriétés attendues pour le rayonnement THz issu des transitions interpolaritons. Le rayonnement de corps noir que nous avons mesuré nous a permis de confirmer le bon fonctionnement du

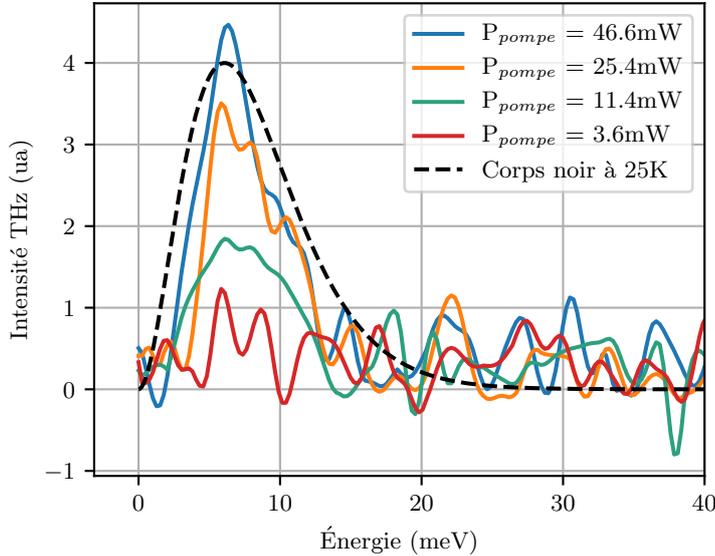


Figure 3.29 – Spectre THz en fonction de la puissance de pompe et spectre d'un corps noir à 25 K. La température du cryostat est, ici, maintenue à 7.0 K.

dispositif et de notre procédure d'alignement. Le calcul de la puissance totale collectée nous a montré que la calibration du dispositif a aussi été un succès. Finalement, ces mesures nous ont permis de nous faire une idée de la sensibilité du dispositif dans la configuration expérimentale utilisée ici. Nous avons pu mesurer des signaux de quelques nanowatts sur des spectres étendus dont la largeur à mi-hauteur valait $\simeq 4$ meV. On pourrait ainsi mesurer des signaux plus fins spectralement avec des puissances encore plus faibles, car le rapport signal sur bruit dépend ici de la densité spectrale de puissance. Par exemple, un signal de 6 nW répartis sur 6 meV et un signal de 0.6 nW répartis sur 0.6 meV posséderaient le même rapport signal sur bruit. La sensibilité de notre dispositif est donc compatible avec la puissance THz attendue de 0.3 nW que nous avons estimée dans le premier chapitre.

3.3.2 Perspectives

En l'absence de résultats concluants sur l'émission THz, nous avons poursuivi nos travaux pour tenter d'observer l'émission THz attendue. Nous avons poursuivi sur deux pistes complémentaires : nous avons approfondi nos travaux sur le design des échantillons, et en parallèle nous avons amélioré le dispositif expérimental pour permettre l'excitation de l'échantillon avec deux faisceaux laser.

Amélioration des échantillons

Le design des microcavités est toujours un travail en cours. Une seconde génération de microcavités est en préparation, car nous avons observé sur l'échantillon présenté

dans cette partie que l'exciton avait une largeur spectrale particulièrement importante $\simeq 4.9$ meV comparée à l'énergie de couplage qui vaut $\simeq 10$ meV. Nous sommes donc relativement proches de la limite entre couplage fort et couplage faible et l'élargissement spectral que nous avons observé lorsque la puissance de la pompe augmente peut suffire à nous faire perdre la séparation entre les polaritons.

La réduction de la largeur spectrale de l'exciton est aussi importante dans la mesure où elle contribue à augmenter le temps de vie des polaritons. Nous avons vu dans le premier chapitre que l'efficacité de la transition THz dépend du processus de stimulation bosonique qui lui-même dépend de l'occupation du mode de polariton bas. Ainsi l'augmentation de leur temps de vie favoriserait aussi la transition THz par rapport aux processus concurrents.

Et comme nous l'avons mentionné plus tôt, à puissance émise constante, la largeur spectrale du signal THz est un facteur important dans notre capacité à mesurer les signaux.

Pour tenter de réduire la largeur spectrale de l'émission, nous avons fait fabriquer une série d'échantillons afin de tenter d'identifier la source de la largeur spectrale de nos puits quantiques. Notre hypothèse étant que plusieurs aspects de notre design de puits quantique pouvaient l'éloigner d'un puits quantique optimal et nous avons cherché à caractériser la contribution de chaque élément du design du puits quantique asymétrique dans la largeur spectrale observée.

Les éléments que nous avons étudiés sont :

- l'asymétrie du puits quantique, que nous avons comparé à des puits quantiques symétriques équivalents
- la composition de la barrière, le profil des puits quantiques ayant été ajusté pour compenser le changement du potentiel des barrières
- la séparation des puits asymétriques entre eux

Nous avons ainsi mis au point quatre designs de puits quantiques qui implémentent de façon incrémentale les éléments qui sont susceptibles d'augmenter la largeur spectrale des excitons. Le tableau montre les caractéristiques des quatre échantillons de puits quantiques fabriqués avec les largeurs spectrales mesurées sur l'exciton dans chaque échantillon. Le design 1 correspond au puits quantique le plus simple avec les propriétés optimales :

- le puits quantique est symétrique pour minimiser les effets des défauts d'interface,
- les barrières sont composées d'AlGaAs avec 20% d'aluminium pour éliminer les effets de diffusion coulombienne qui peuvent apparaître dans les alliages d'AlGaAs qui contiennent plus de 25% d'aluminium
- et les puits quantiques sont séparés par des barrières de 20 nm d'épaisseur pour éviter tout couplage entre puits voisins.

	Design 1	Design 2	Design 3	Design 4
Profil des puits (nm)	5	3.5/1.5/5	4/1/6	3.5/1.5/5
Composition	20% Al	20% Al	30% Al	20% Al
Séparation des puits	20 nm	20 nm	20 nm	6 nm
Largeur à mi-hauteur de l'exciton	2.0 nm = 4.0 meV	1.4 nm = 2.8 meV	1.4 nm = 2.7 meV	1.7 nm = 3.4 meV

Table 3.1 – *Design des puits quantiques pour étudier l'élargissement spectral de l'exciton. Le profil des puits quantiques asymétriques est exprimé selon le schéma puits/barrière/puits. Chaque échantillon contient 10 puits quantiques (le même nombre que dans l'échantillon I2AC034). Les largeurs à mi-hauteur de l'exciton ont été mesurées à basse température (4K) et à basse puissance d'excitation (0.1 mW).*

Le design 2 diffère du design 1 par l'introduction des puits quantiques asymétriques. Le design 3 diffère du design 2 par le changement de composition des barrières de 20% d'Al à 30% d'Al, les épaisseurs des puits ont été ajustées pour compenser le changement du potentiel des barrières associé au changement composition. Le design 4 diffère du design 2 par la réduction de l'espacement entre les puits à 6 nm au lieu de 20 nm.

On constate que contrairement à ce qui était anticipé, l'échantillon du design 1 possède les excitons les plus larges. Et on peut voir que les largeurs des excitons ne semblent pas augmenter de façon significative avec les différents éléments ajoutés.

Une piste d'amélioration de la largeur de l'exciton que nous n'avons pas eu l'occasion d'explorer est celle de la « résolution » de la croissance par MBE. En effet, il existe une limite intrinsèque à la résolution des structures qui sont réalisables qui est celle de la monocouche atomique. Dans nos designs, nous n'avons pas tenu compte de l'épaisseur réelle des couches monoatomiques de sorte que les couches décrites par nos feuilles de croissance peuvent représenter des fractions de couches atomiques. Dans la pratique la résolution effective des croissances par MBE est de l'ordre du dixième de couche monoatomique, c'est-à-dire qu'une couche monoatomique peut être interrompue alors qu'elle n'est remplie qu'à 10% et le reste de la couche peut être complété avec la composition de la couche suivante. La couche interrompue possède ainsi une composition intermédiaire entre la couche précédente et la couche suivante. Si ces couches intermédiaires sont inhomogènes, comme illustré sur la figure 3.31, alors on obtiendra les profils d'épaisseurs dans les puits quantiques qui sont illustrés sur la figure 3.32. On peut comprendre la formation des couches intermédiaires inhomogènes en détaillant le processus de croissance d'une couche. Le mécanisme de croissance de monocouches par MBE se fait à partir d'un site de nucléation et se propage par les bords de la monocouche en formation [103]. Ce processus a été filmé en temps réel dans le cadre de la croissance de nanofils [104]. Dans le cas de

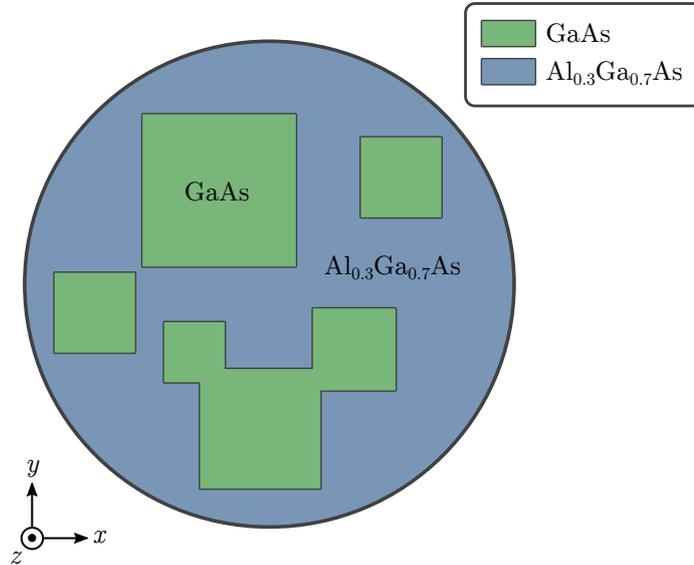


Figure 3.31 – Couche partielle à une interface d'un puits quantique vue du dessus. La croissance de la couche monoatomique de GaAs a été interrompue laissant une couche partielle formée de cristaux carrés qui se sont développés depuis plusieurs sites de nucléations. Le reste de la couche monoatomique a été complétée avec la composition d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ de la couche suivante.

nos échantillons dont la surface dépasse la dizaine de centimètres carrés, on peut supposer la présence de plusieurs sites de nucléation qui résultent en la croissance concurrente de plusieurs cristaux monocouches. En interrompant la croissance de la couche avec la composition A et en la terminant avec une composition B on obtient une couche monoatomique inhomogène spatialement.

Si on considère l'épaisseur du puits quantique, comme illustré sur la figure 3.32 on voit que l'inhomogénéité spatiale de la couche à l'interface se traduit par une variation de l'épaisseur réelle du puits quantique. Cette épaisseur réelle peut différer de l'épaisseur nominale de plus ou moins deux fois le paramètre de maille, dans l'AlGaAs le paramètre de maille vaut $a = 5.65 \text{ \AA}$ la variation d'épaisseur du puits quantique est donc $\Delta z = \pm 1.13 \text{ nm}$ ce qui n'est pas négligeable par rapport à la taille des puits. Pour nos puits quantiques 4/1/6, l'agrandissement d'une monocouche atomique de part et d'autre du puits correspond à une augmentation de l'énergie du polariton de 3.1 meV. Et la diminution d'une monocouche atomique de part et d'autre du puits correspond à une diminution de l'énergie du polariton de 3.1 meV. Les variations d'énergie sont donc compatibles avec les largeurs spectrales que nous avons observées. Une piste pour résoudre ce problème serait de contraindre les épaisseurs de couches de nos design à des multiples entiers du paramètre de maille de l'AlGaAs.

Il existe aussi un phénomène de diffusion de la composition autour des interfaces qui a tendance à mélanger la composition des couches adjacentes. Nous avons réalisé

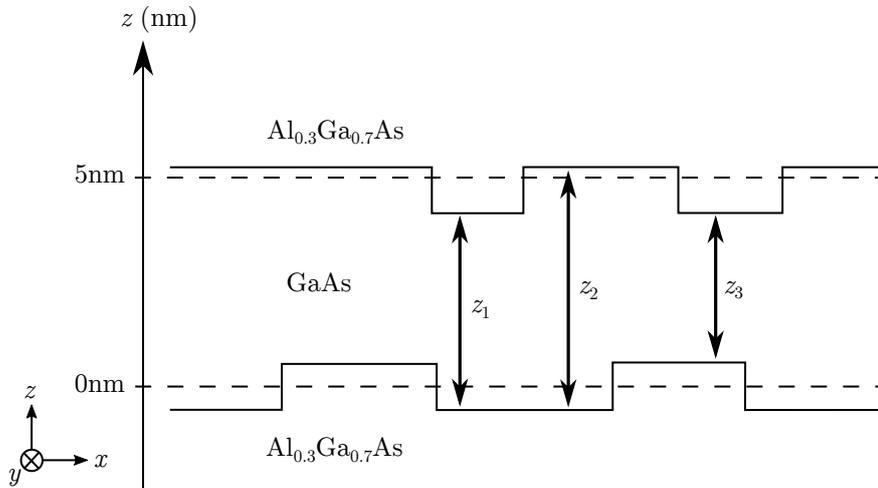


Figure 3.32 – Conséquence de la croissance de couches partielles sur le profil d'épaisseur des puits quantiques. L'épaisseur nominale de 5 nm n'est pas alignée avec la maille cristalline et donne lieu au remplissage partiel des couches monoatomiques aux interfaces. Il en résulte en des épaisseurs réelles locales z_1 , z_2 et z_3 .

des simulations pour évaluer les effets du mélange des couches aux interfaces. On peut voir sur la figure 3.33 une comparaison des fonctions d'ondes du premier niveau d'électron et du premier niveau de trou lourd dans un puits quantique affecté par de la diffusion. On peut voir que les énergies sont légèrement affectées, l'énergie de l'exciton étant 2 meV plus élevée dans la structure avec de la diffusion. Les fonctions d'onde sont, elles, très peu affectées. Ainsi la présence de ce phénomène de diffusion n'a pas d'effet significatif sur la transition THz.

Amélioration du dispositif

L'intensité de l'émission THz par le processus de transition interpolaritons dépend de l'occupation du polariton bas. Dans le cadre de l'expérience que nous avons réalisée précédemment, nous avons utilisé un seul faisceau de pompe résonnant avec le polariton intermédiaire. Dans cette configuration nous sommes dépendants de la transition THz pour peupler le polariton bas et enclencher le phénomène de stimulation bosonique. Pour maximiser le phénomène de stimulation bosonique, nous avons mis en place un second laser d'excitation de sorte à pomper simultanément le polariton intermédiaire et le polariton bas. Dans cette configuration, nous pouvons utiliser le second faisceau de pompe pour approcher la population du polariton bas de la saturation et donc maximiser la contribution de la stimulation bosonique au processus d'émission THz.

On peut voir sur la figure 3.34 un schéma du dispositif à deux faisceaux. Un seul des deux faisceaux est modulé de sorte à minimiser les contributions thermiques aux signaux mesurés. Nous avons mis en place le dispositif, mais une panne d'un des lasers, survenue peu de temps avant la crise sanitaire, nous à empêché de réaliser ces

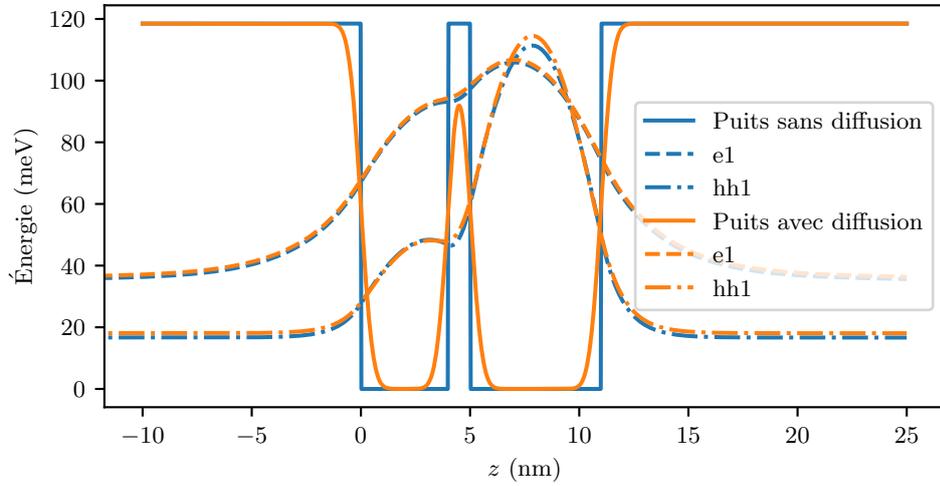


Figure 3.33 – *Effet de la diffusion sur le profil des puits quantiques et sur les fonctions des électrons et des trous.*

mesures.

Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les méthodes d'ingénierie qui nous ont permis de produire les microcavités avec des propriétés optimisées pour l'émission THz par des transitions interpolaritons. Puis nous avons détaillé la procédure de caractérisation optique qui nous a permis de mesurer les gradients présents dans nos échantillons et de déterminer le morceau optimal pour l'émission THz. Et finalement, nous avons montré la détection d'un signal THz grâce à notre dispositif combinant spectroscopie infrarouge et spectroscopie THz. Nous avons montré par une série de mesures complémentaires que ce signal était issu d'un rayonnement thermique causé par l'échauffement des puits quantiques à une température d'environ 25 K. Ce signal nous a permis de valider le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental et de démontrer sa sensibilité. Finalement, nous avons identifié des pistes d'amélioration de nos microcavités et du dispositif expérimental. Nous avons déjà commencé à explorer ces pistes qui devraient nous permettre de maximiser nos chances d'observer une émission THz par des transitions interpolaritons.

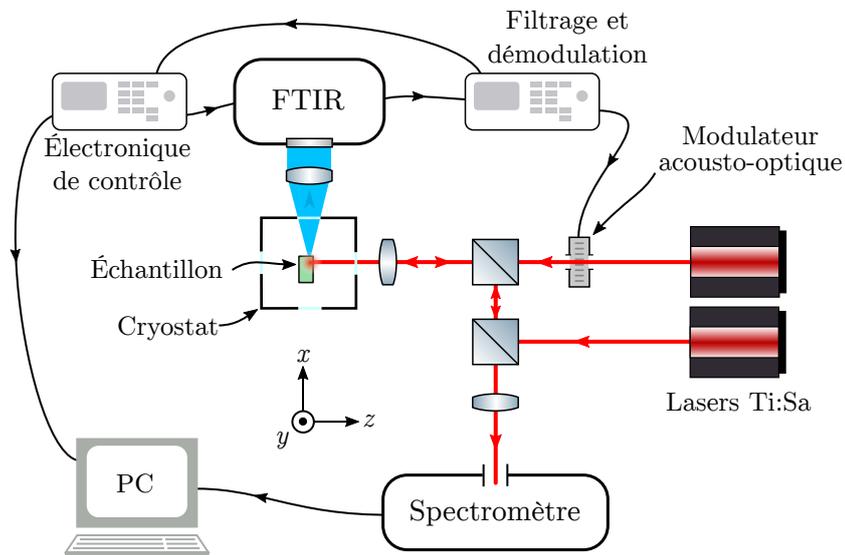


Figure 3.34 – Schéma de principe du dispositif de spectroscopie THz complet avec deux faisceaux de pompe.

4

EXPLORATION DES PROPRIÉTÉS DU PtSe_2 MULTICOUCHE : ÉPAISSEUR, PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉMISSION TÉRAHERTZ

Sommaire

4.1	Caractérisations préliminaires	93
4.1.1	Spectroscopie Raman et microscopie optique	93
4.1.2	Mesures de microscopie à force atomique	103
4.2	Caractérisation optique	106
4.2.1	Mesure du gap optique	107
4.2.2	Mesure de la conductivité optique	112
4.3	Spectroscopie d'émission THz	117
4.3.1	Émission THz en fonction du nombre de couches	118
4.3.2	Formalisme des processus d'émissions du second ordre	120
4.3.3	Application du formalisme aux expériences réalisées	126
4.3.4	Détermination expérimentale des coefficients non linéaires	130
4.3.5	Discussion	136
	Conclusion	138

Nous présenterons dans ce chapitre le travail expérimental réalisé sur des échantillons de PtSe_2 fabriqués par Yu Xuechao et le professeur Wang Qijie de l'Université de technologie de Nanyang. Ces échantillons ont été fabriqués par la méthode de conversion assistée thermiquement que nous avons présentée dans le premier chapitre.

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons la convention retenue dans la littérature en désignant nos échantillons par l'épaisseur de platine déposée avant

sélénisation. Nous étudierons neuf échantillons de PtSe₂ dont les épaisseurs de Pt nominales sont les suivantes :

0.1 nm, 0.2 nm, 0.4 nm, 0.7 nm, 1 nm, 2 nm, 3 nm, 5 nm, 7 nm.

Nous ferons dans un premier temps l'hypothèse que l'épaisseur initiale de Pt est proportionnelle à l'épaisseur finale de PtSe₂ et donc au nombre de couches de l'échantillon. Cela revient simplement à supposer que l'étape de sélénisation conduit à un gonflement uniforme du film. Cette hypothèse sera confirmée par les mesures de microscopie à force atomique présentées par la suite.

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, le PtSe₂ en couches minces est un matériau nouveau appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition. Les propriétés électroniques de ces matériaux dits « 2D » sont très différentes de leurs formes épaisses (ou *bulk* en anglais) et sont propices à de nombreuses applications comme la fabrication de transistors ou de photodétecteurs. Le confinement des électrons dans l'épaisseur de ces matériaux est responsable de changements drastiques des propriétés des bandes électroniques.

Nous présenterons ainsi dans la première partie de ce chapitre une caractérisation préliminaire à l'aide de deux méthodes complémentaires : tout d'abord la spectroscopie Raman puis l'imagerie par microscopie à force atomique (AFM).

La spectroscopie Raman est sensible aux propriétés mécaniques des échantillons. Ainsi des aspects comme la structure cristalline ou le couplage entre les différentes couches seront reflétés dans les spectres Raman. Les mesures de spectroscopie Raman que nous présenterons nous permettront ainsi de vérifier la composition des échantillons et de caractériser leur homogénéité. Nous verrons finalement que les incertitudes sur ces mesures ne permettent pas de mesurer de façon fiable l'épaisseur des échantillons.

Nous présenterons donc des mesures complémentaires d'imagerie AFM qui nous ont permis d'obtenir des valeurs précises de l'épaisseur des échantillons et d'obtenir des informations supplémentaires sur leur structure microscopique.

Nous verrons dans la seconde partie les caractérisations optiques du visible au THz qui nous ont permis de mesurer le gap optique des échantillons et leur conductivité optique. Ces mesures nous ont permis de caractériser la transition entre semi-conducteur et semi-métal qui est attendue lors de l'augmentation du nombre de couches des échantillons.

Nous présenterons dans une troisième partie des mesures d'émission THz sous excitation pulsée. Nous étudierons d'abord la relation entre l'épaisseur des échantillons et l'émission THz et nous montrerons que le signal THz est issu d'un processus non linéaire optique du second ordre. Nos résultats constituent la première mise en évidence expérimentale d'une telle émission dans le PtSe₂. Nous approfondirons ensuite notre étude en proposant une dérivation formelle de la relation entre le champ THz émis et les processus du second ordre sous-jacents. Nous appliquerons finalement ce formalisme à l'émission THz mesurée sur l'échantillon 7 nm Pt et nous montrerons que nos expériences permettent de déterminer sans ambiguïté les contributions de chaque processus non linéaire impliqué.

4.1 Caractérisations préliminaires

Nous avons, dans premier temps, effectué des mesures de spectroscopie Raman sur tous nos échantillons. Ces mesures nous ont permis de vérifier la nature des échantillons, en identifiant la présence des pics Raman attendus pour des couches fines de PtSe₂, mais aussi de caractériser leur homogénéité. Nous avons accompagné les mesures Raman par une étude visuelle de l'état de surface des échantillons. Nous avons dans un second temps mesuré les épaisseurs des échantillons grâce à des images AFM. L'ensemble de ces mesures nous permettront de discuter des limites de la méthode de fabrication et de motiver le choix de la zone étudiée qui sera fait pour l'échantillon 7 nm Pt.

4.1.1 Spectroscopie Raman et microscopie optique

La question de la nature des échantillons se pose dans la mesure où les processus de fabrication peuvent être imparfaits et résulter en des échantillons mal formés. Par exemple, lors du processus de conversion assistée thermiquement, la déposition uniforme des atomes de Se n'est pas garantie et l'on peut imaginer un échantillon qui présenterait des mélanges avec des stœchiométries variées entre les atomes de Pt et de Se. Un second scénario que l'on peut imaginer est l'association du Pt et du Se sous une forme cristalline différente du PtSe₂ attendu. Des auteurs ont, par exemple, rapporté que du PtSe₂ soumis à des températures supérieures à 400°C peut commencer à se transformer en PtSe cristallin [105], or la fabrication par TAC est réalisée à des températures voisines de 400°C [29]. Les mesures de spectroscopie Raman nous ont permis de répondre à ces interrogations.

La spectroscopie Raman sonde les propriétés des mailles cristallines des couches de PtSe₂ ainsi que les interactions de van der Waals entre les couches. On peut observer dans les spectres obtenus des signatures propres aux éléments et à la structure cristalline du matériau. Ainsi, de la même façon que des mesures de spectroscopie de transmission permettent d'identifier des espèces gazeuses par leurs raies d'absorption spécifiques, il est possible d'identifier des matériaux grâce aux pics observés dans leurs spectres Raman. Cela rend cette technique particulièrement adaptée à cette première caractérisation.

Une étude théorique et expérimentale des propriétés Raman des couches fines de PtSe₂ a été effectuée par les auteurs O'Brien et al. dans l'article [106] sur des échantillons fabriqués par une technique semblable à la nôtre. Ils rapportent que la symétrie de type D_{3d} du réseau cristallin implique l'existence de quatre modes au centre de la zone de Brillouin du diagramme de bande phononique : E_g , A_{1g} , E_u , A_{2u} . Les modes E_g et A_{1g} sont visibles par spectroscopie Raman et les modes E_u et A_{2u} sont visibles en spectroscopie d'absorption infrarouge. La figure 4.1 illustre les mouvements associés à ces modes de vibration.

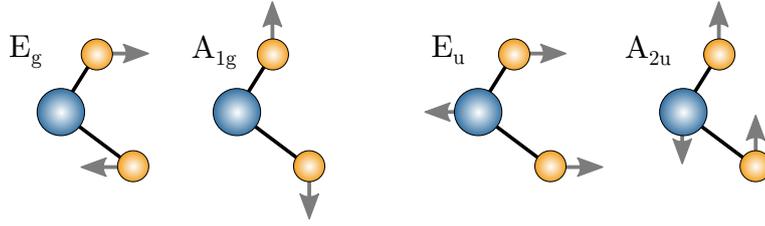


Figure 4.1 – Modes de vibration associés aux pics E_g , A_{1g} , E_u et A_{2u} . Le cercle bleu symbolise l'atome de Pt et les deux cercles jaunes symbolisent les atomes de Se.

Avec des simulations des diagrammes de bandes phononiques, les auteurs montrent que, pour une couche monoatomique de PtSe_2 , pour les deux modes de phonons visibles en émission Raman :

- le pic E_g est attendu vers 170 cm^{-1}
- le pic A_{1g} est attendu vers 200 cm^{-1}

ainsi que pour les deux modes de phonons visibles en absorption infrarouge :

- le pic E_u est attendu vers 220 cm^{-1}
- le pic A_{2u} est attendu vers 225 cm^{-1}

Leurs simulations prédisent de plus que le nombre d'onde des deux pics Raman diminue avec l'augmentation du nombre de couches.

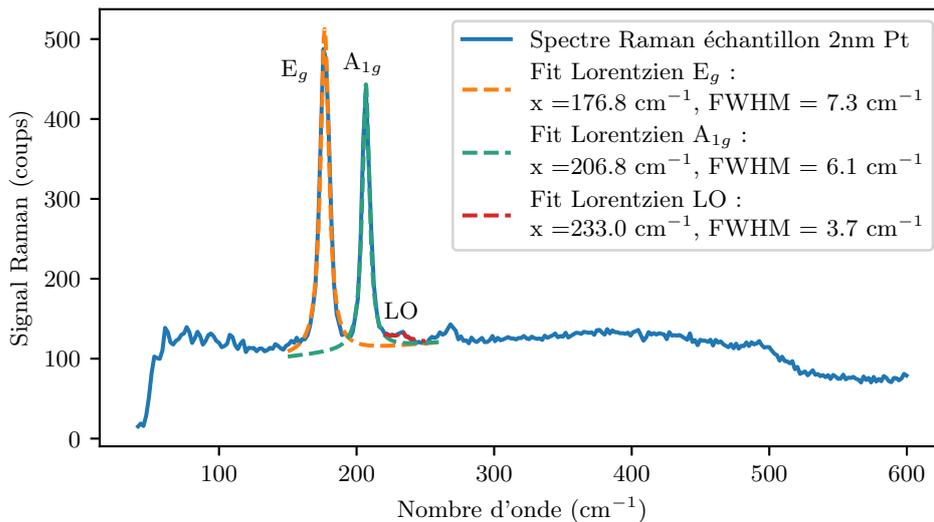


Figure 4.2 – Détail d'un spectre Raman obtenu sur un échantillon de 2 nm de Pt et ajustement des pics E_g , A_{1g} et LO par des fonctions lorentziennes. Le spectre est obtenu avec une excitation à 532 nm.

On peut voir sur la figure 4.2 un spectre capturé à l'aide d'un spectromètre Raman Renishaw InVia avec un laser d'excitation à 532 nm sur l'échantillon 2 nm Pt. Nous avons réalisé des ajustements lorentziens pour mesurer la position des différents pics. On distingue clairement la présence de deux pics intenses vers 177 cm⁻¹ et 207 cm⁻¹ qui correspondent aux pics E_g et A_{1g} attendus. On observe aussi un pic faible vers 233 cm⁻¹. La figure 4.3 représente les spectres Raman de l'ensemble de nos échantillons. On retrouve ces trois pics caractéristiques, et l'on observe la diminution de l'amplitude du pic 233 cm⁻¹ avec l'augmentation du nombre de couches. Ce pic de phonon de faible amplitude, appelé LO (pour *Longitudinal Optic*), est attribué à une combinaison des modes E_u et A_{2u} [107, 106]. De nombreux spectres Raman d'échantillons de PtSe₂ sont disponibles dans la littérature et ces trois pics sont présents à des nombres d'ondes proches pour tous les échantillons quelle que soit la méthode de fabrication et quel que soit le nombre de couches [64, 107, 108]. La présence de ces pics à ces énergies confirme que nos échantillons sont bien constitués de couches de PtSe₂. Les mesures faites sur l'échantillon le plus fin 0.1 nm Pt ne présentaient aucun des trois pics attendus et laissaient seulement voir le signal du substrat. Cela peut soit indiquer que la couche de PtSe₂ ne s'est pas formée sur cet échantillon soit simplement que le signal est trop faible pour être mesuré, l'absence de pics ne permet pas de trancher. Cependant, les auteurs Kandemir et al. prédisent par des simulations que l'intensité du pic E_g décroît d'un facteur 1000 entre un échantillon bicouche et monocouche ce qui semble privilégier la seconde hypothèse [71].

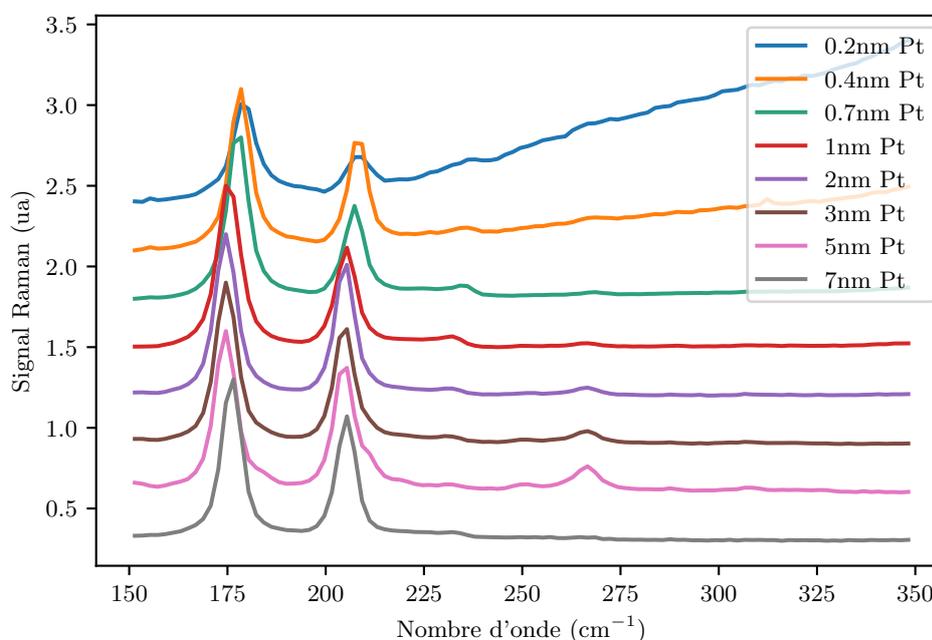


Figure 4.3 – Spectres Raman normalisés de l'ensemble des échantillons étudiés. Les spectres sont obtenus avec une excitation à 532 nm. Les spectres sont décalés verticalement pour faciliter la lecture.

4.1. CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES

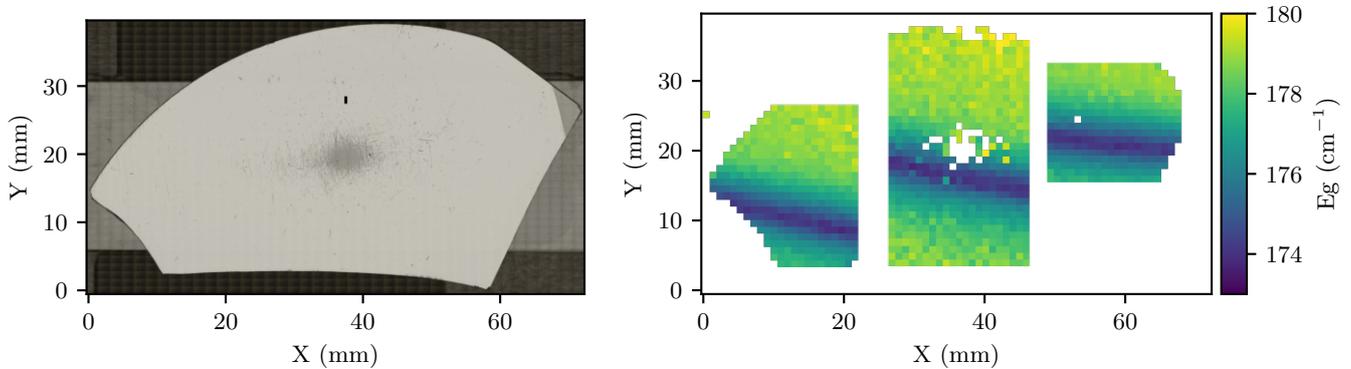


Figure 4.4 – À gauche : Image en prise au microscope de la surface de l'échantillon 2nm Pt. À droite : Carte Raman du pic E_g sur l'échantillon 2 nm Pt assemblée à partir de mesures prises sur 3 zones rectangulaires.

On observe sur la plupart de nos échantillons un quatrième pic vers 267 cm^{-1} dont l'origine est inconnue. On peut voir sur la figure 4.3 que l'amplitude du pic croît avec le nombre de couches, mais disparaît sur l'échantillon le plus épais de 7 nm Pt. Cela semble indiquer qu'il s'agit bien d'un pic provenant de la couche de PtSe_2 mais qui dépend des conditions exactes lors de la fabrication. À noter que ce pic n'est pas visible dans les spectres publiés jusqu'à présent dans la littérature. Le signal de fond qui est constant de 50 à 500 cm^{-1} et s'atténue au-delà est, lui, causé par le substrat en quartz comme en témoigne la décroissance de son intensité à mesure que l'épaisseur de l'échantillon augmente. Les échantillons plus épais étant plus opaques, l'émission Raman du substrat se trouve atténuée.

En répétant les mesures Raman sur toute la surface de l'échantillon, il est possible de cartographier les propriétés des pics observés et ainsi de sonder les propriétés locales de l'échantillon. Nous avons réalisé des cartes en prenant des spectres Raman de façon automatique puis nous avons ajusté individuellement chaque spectre afin d'extraire le nombre d'onde et l'amplitude des pics E_g et A_{1g} . On peut voir sur la figure 4.4 un exemple de carte Raman du nombre d'onde du pic E_g avec une image de la surface de l'échantillon 2 nm Pt.

La première observation que l'on peut faire sur l'image de l'échantillon est sa taille, il mesure environ 4 cm par 7 cm ce qui en fait un échantillon très large comparé aux tailles d'échantillons usuels qui se trouvent plutôt entre le cm et le mm. On peut voir que l'échantillon est un morceau découpé de façon irrégulière issu d'un wafer circulaire de quartz. Le bord supérieur de l'échantillon est le bord circulaire d'origine et l'on peut voir en haut à droite une section droite qui était l'encoche de repérage du wafer.

On constate que la majorité de la surface est opaque (on ne voit pas la lame de microscope rectangulaire qui supporte l'échantillon) à l'exception d'une zone au centre de l'échantillon qui présente des rayures ainsi qu'un petit triangle au bord en haut à droite. Cette surface opaque correspond à la couche fine de PtSe_2 de

l'échantillon. On peut voir sur les cartes Raman présentées sur les figures 4.4 et 4.5 que dans la zone centrale rayée on ne mesure pas les pics du PtSe₂ d'où l'absence de résultat de la procédure d'ajustement.

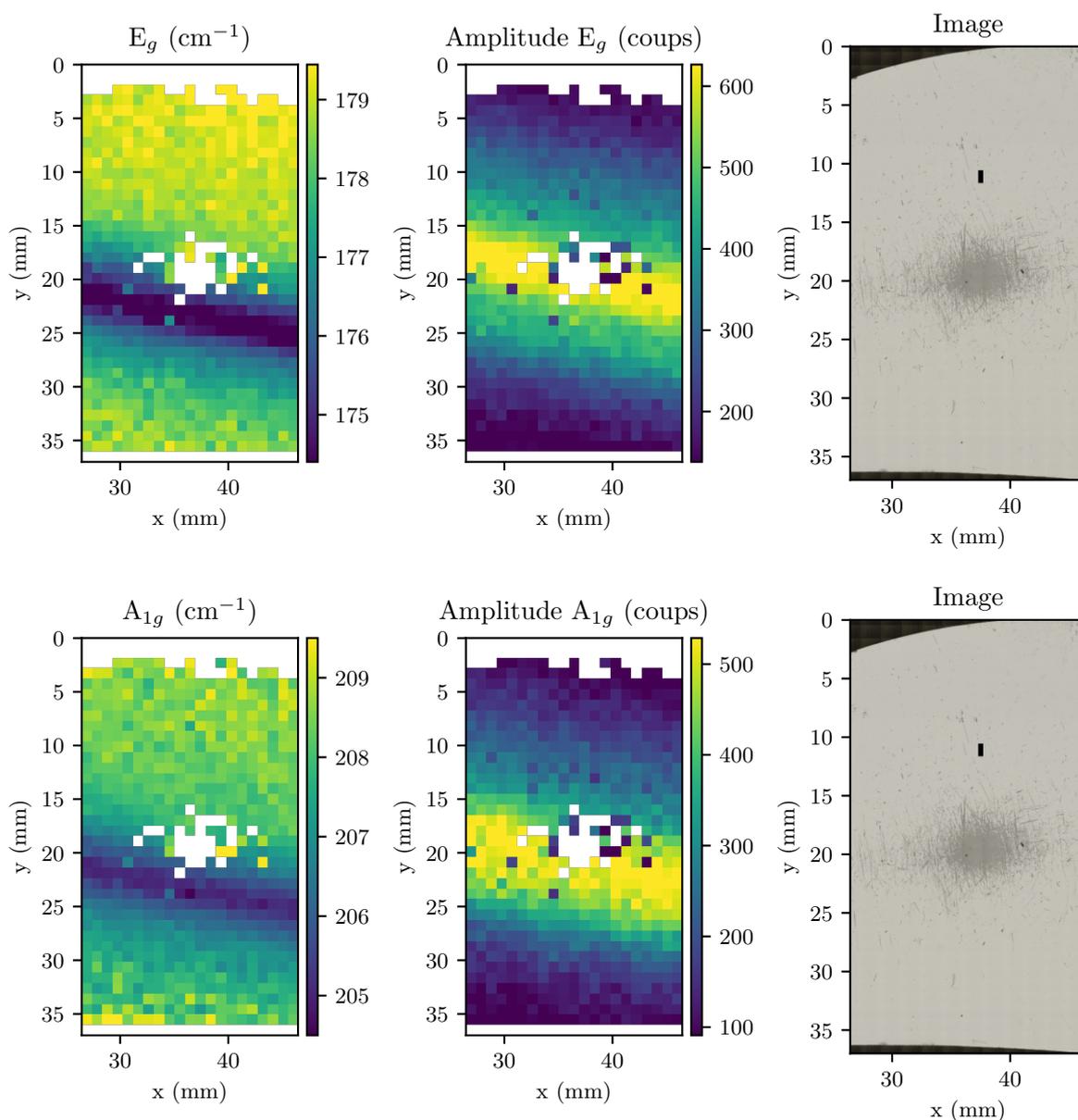


Figure 4.5 – Cartographie Raman de la zone centrale de l'échantillon 2 nm Pt. En haut, on peut voir le nombre d'onde du pic E_g , suivi de son amplitude, puis d'une image de la zone cartographiée. En bas, on peut voir le nombre d'onde du pic A_{1g} , suivi de son amplitude, puis de la même image de la zone cartographiée afin de faciliter la lecture.

On peut voir sur les cartes Raman de la figure 4.5 que les propriétés des pics E_g et

4.1. CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES

A_{1g} n'apparaissent pas homogènes et varient selon un motif qui traverse l'échantillon en diagonale. Ce motif est en fait causé par un défaut de parallélisme du mécanisme de translation qui résulte en une variation de la mise au point lors de la cartographie. Le spectre Raman mesuré est ainsi altéré par le changement de mise au point.

Ces cartographies restent utiles pour observer des variations locales sur les échantillons, car le motif causé par le défaut de mise au point est facilement identifiable et varie lentement. Nous avons aussi réalisé des analyses quantitatives de ces cartographies Raman en ne sélectionnant que les valeurs correspondant à une mise au point correcte. Le tableau suivant illustre les moyennes et les déviations standard calculées sur ces points :

	E_g	A_{1g}
Nombre d'onde (cm^{-1})	$175.3 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$	$205.9 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$
Amplitude (coups)	600 ± 28	524 ± 34
Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	$7.0 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	$5.6 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$

On peut conclure que les variations des pics observées sur l'échantillon 2 nm Pt sont faibles en comparant les déviations standard obtenues pour les nombres d'onde $\simeq 0.4 \text{ cm}^{-1}$ à l'écart observé entre les échantillons d'épaisseurs différentes qui est de typiquement de 1 cm^{-1} . De plus, on peut remarquer que la résolution de 2 cm^{-1} du spectromètre Raman limite fortement la quantité d'information disponible pour les ajustements ; ce qui limite nécessairement leur précision. En comparant les valeurs mesurées dans les trois secteurs sur la figure 4.4, on peut aussi voir que les valeurs sont identiques entre les secteurs et donc que l'échantillon est homogène sur toute sa surface.

Nous avons fait les mêmes mesures sur tous les échantillons. L'absence de signal observée sur l'ensemble de la surface de l'échantillon 0.1 nm Pt ne permet pas de conclure sur la présence ou non de PtSe_2 sur cet échantillon. Pour les échantillons de 0.2 nm Pt à 3 nm Pt nous avons observé du signal partout où la surface de l'échantillon était intacte (sans rayure ou zone masquée) et les cartographies indiquent des propriétés Raman homogènes sur toute leur surface. L'échantillon 5 nm Pt présente de petites zones inhomogènes, mais reste largement homogène sur le reste de sa surface. Finalement, l'échantillon 7 nm Pt, le plus épais, présente une surface visuellement inhomogène qui est illustrée sur la figure 4.6.

La surface de l'échantillon 7 nm Pt présente plusieurs textures distinctes mises en évidence sur la figure 4.6. En tout on peut identifier 4 textures distinctes :

- une texture complexe et une couleur claire, on peut la voir sur la partie gauche de l'image en bas à gauche de la figure 4.6,
- une texture avec des motifs en « fleurs » et une couleur sombre, on peut la voir sur la partie droite de l'image en bas à gauche de la figure 4.6,
- une texture uniforme avec une couleur sombre et matte sur la majorité de l'échantillon, on peut la voir sur la partie gauche de l'image en bas à droite de la figure 4.6,

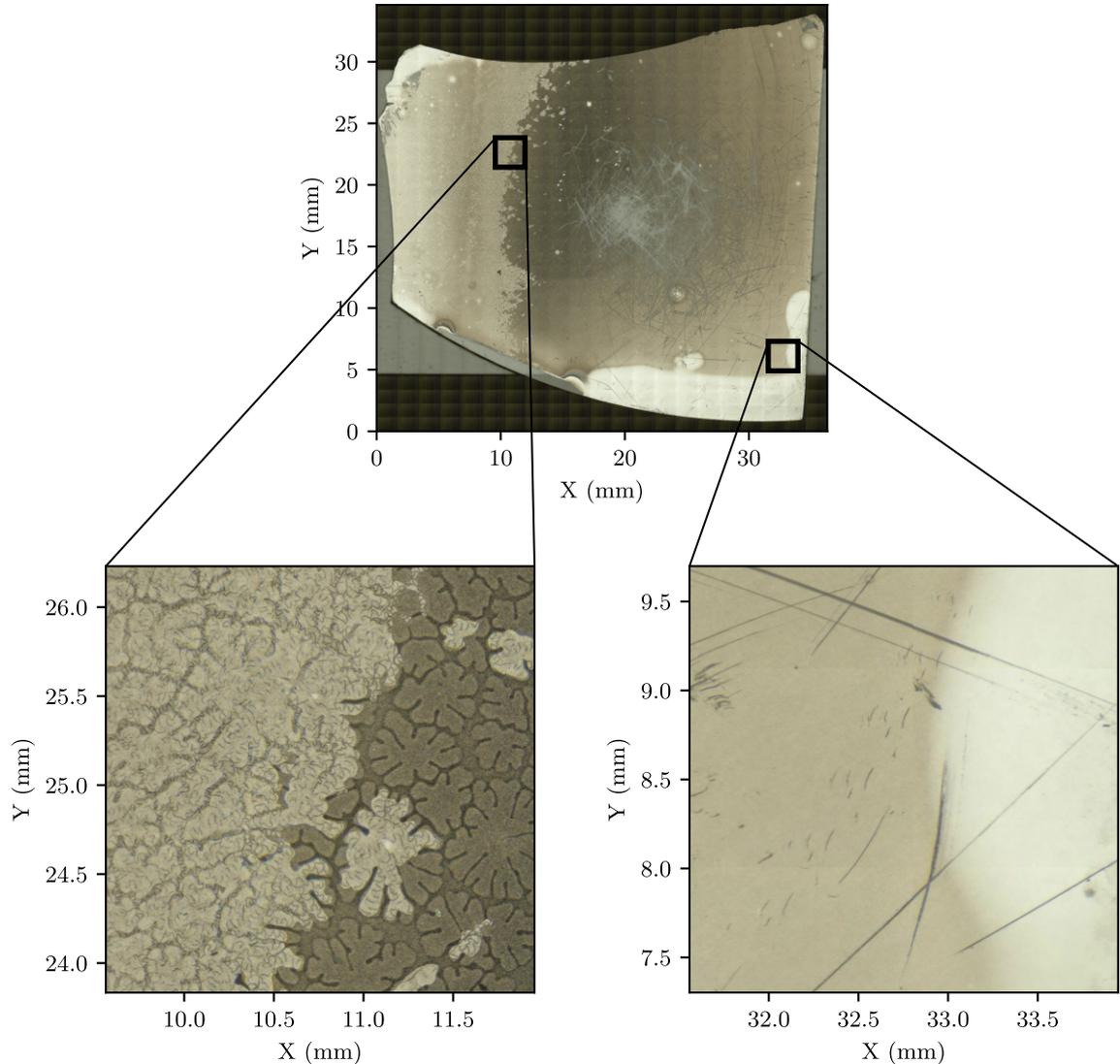


Figure 4.6 – Image au microscope de la surface de l'échantillon 7 nm et de sa texture. L'image du haut montre la totalité de la surface de l'échantillon et les deux images du bas montrent le détail des deux zones indiquées par des carrés noirs.

- une texture uniforme avec une couleur claire et réfléchissante sur certains bords de l'échantillon, on peut la voir sur la partie droite de l'image en bas à droite de la figure 4.6.

On peut voir sur la cartographie Raman de la figure 4.7 que les propriétés des pics varient selon la texture que l'on observe. Sur la colonne de droite, on distingue clairement la frontière entre la zone visuellement claire et la zone sombre sur la carte Raman. Autour de l'abscisse $x = -5$ mm on voit que le nombre d'onde du pic E_g passe de $\simeq 177$ cm^{-1} sur la zone claire à $\simeq 175$ cm^{-1} sur la zone sombre. De même, l'amplitude du pic E_g à la même abscisse passe de $\simeq 400$ coups à $\simeq 600$

4.1. CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES

coups sur la zone sombre. Les variations abruptes de ces deux paramètres et leur correspondance avec l'aspect visuel de l'échantillon indiquent que ce sont bien les propriétés de l'échantillon qui changent et que ce n'est pas un artefact. Sur la colonne de gauche, les frontières sont moins claires, mais on peut tout de même identifier une correspondance entre le motif observé pour la carte du nombre d'onde de E_g et la texture. Ce motif est vraisemblablement une combinaison entre les artefacts dus aux problèmes de mise au point évoqués plus tôt et le changement des propriétés de l'échantillon lui-même. Un argument supplémentaire pour l'inhomogénéité de cet échantillon est le bruit élevé que l'on voit sur les cartes de l'amplitude du pic E_g qui est très dissimilaire aux observations sur les autres échantillons.

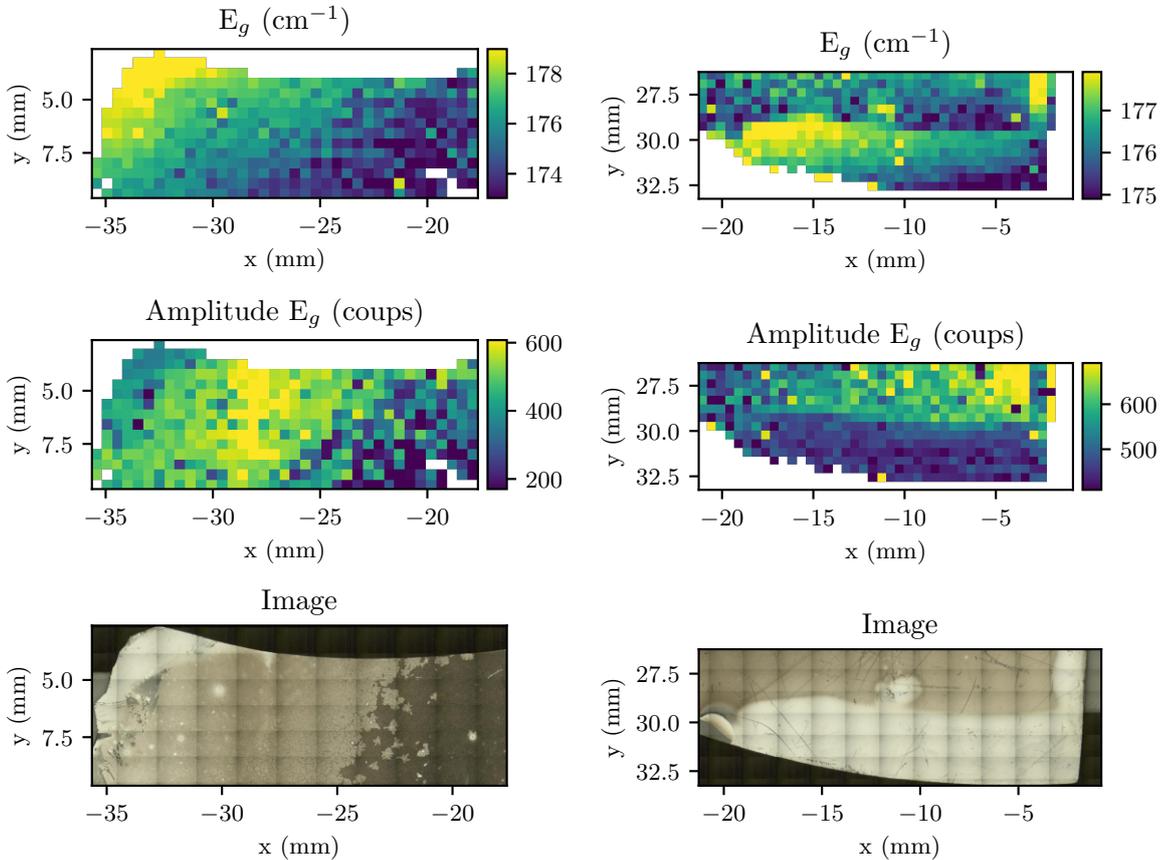


Figure 4.7 – Cartographie Raman de deux zones de l'échantillon 7 nm Pt. La colonne de gauche montre la cartographie du nombre d'onde et de l'amplitude du pic E_g dans zone située en haut à gauche de l'échantillon. La colonne de droite montre la même chose pour une zone située en bas à droite de l'échantillon.

Pour l'échantillon 7 nm Pt, on peut conclure que l'échantillon présente plusieurs zones avec des propriétés différentes. En comparant l'opacité de la texture uniforme claire et celle de la texture uniforme sombre, nous avons déduit que la zone avec la texture uniforme sombre correspond aux endroits où l'échantillon est le plus épais.

Cette observation est appuyée par le comportement du pic E_g qui est plus intense et dont le nombre d'onde est plus faible dans la zone sombre. Cela correspond bien à ce qui est attendu pour un échantillon plus épais [71]. Dans la suite de ce chapitre, toutes les mesures réalisées sur l'échantillon 7 nm Pt seront issues de la zone uniforme sombre qui est représentée sur la figure 4.8.

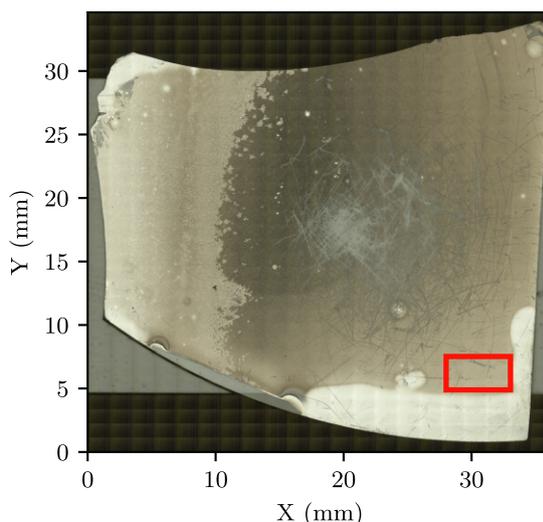


Figure 4.8 – Surface de l'échantillon 7 nm Pt sélectionnée pour le reste de l'étude.

On peut voir sur la figure 4.9 l'évolution du nombre d'onde des pics E_g et A_{1g} en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que le ratio entre les amplitudes des pics E_g et A_{1g} . Ces valeurs sont obtenues en moyennant sur les points pour lesquels la mise au point était correcte. Les mesures ont été faites avec un laser d'excitation à 532 nm et un objectif x20. On peut voir que le nombre d'onde des pics E_g et A_{1g} a tendance à diminuer avec l'augmentation du nombre de couches, conformément à ce que l'on trouve dans la littérature. La variation du nombre d'onde des deux pics est identique pour les deux pics, tout comme l'incertitude que nous avons relevée. Nous avons finalement comparé les ratios des amplitudes A_{1g}/E_g obtenus avec les données disponibles dans l'article [106]. On peut voir que nos données suivent la même tendance avec un ratio qui croît en fonction du nombre de couches.

4.1. CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES

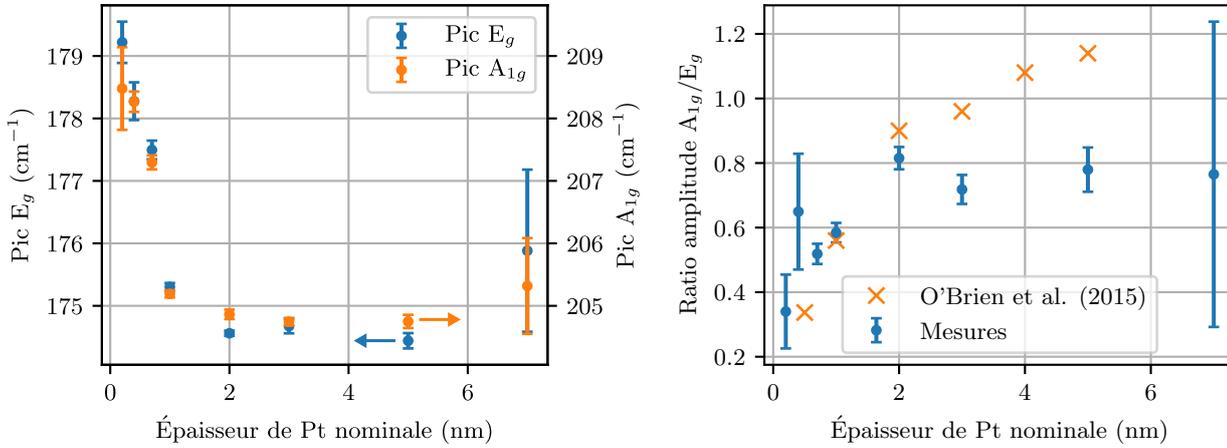


Figure 4.9 – À gauche : Évolution du nombre d’onde des pics E_g et A_{1g} en fonction de l’épaisseur de l’échantillon. À droite : Évolution du ratio d’amplitude entre les pics A_{1g} et E_g et comparaison avec les résultats tirés de [106]. Nos mesures sont réalisées à 532 nm avec un objectif $\times 20$.

On peut finalement conclure que ces mesures Raman nous ont permis de vérifier la présence de PtSe_2 sur tous les échantillons à l’exception de l’échantillon 0.1 nm Pt, et de caractériser leur homogénéité. La plupart des échantillons sont homogènes sur toute leur surface à l’exception de l’échantillon 5 nm Pt qui présente de petites inhomogénéités, et de l’échantillon 7 nm Pt qui présente plusieurs zones de textures et d’épaisseurs différentes. Sur l’échantillon 7 nm Pt, nous avons identifié la zone la plus épaisse, sur laquelle le reste de nos mesures ont été réalisées. La variation du nombre d’onde du pic E_g permet de distinguer clairement les échantillons dont l’épaisseur est inférieure à 2 nm de Pt mais ne permet pas de distinguer les échantillons plus épais.

Les observations que nous avons pu faire sur l’échantillon 7 nm Pt semblent indiquer une limite à l’épaisseur des couches de PtSe_2 qui peuvent être fabriquées par cette méthode. On peut voir sur la figure 4.10 que les motifs observés dans la texture de l’échantillon sont visuellement semblables à des motifs fractals observés dans d’autres systèmes. Cela suggère qu’il existe des analogies entre le mécanisme de la formation du motif de la bulle d’air et celui des motifs dans notre échantillon. Par exemple, on pourrait imaginer que les motifs sur notre échantillon sont formés par la diffusion des atomes de Se dans les couches de Pt à partir de sites où la pénétration des atomes de Se est facilitée. Une étude approfondie pourrait être utile pour mieux comprendre le processus de croissance et améliorer le contrôle du nombre de couches ou le nombre maximal de couches.

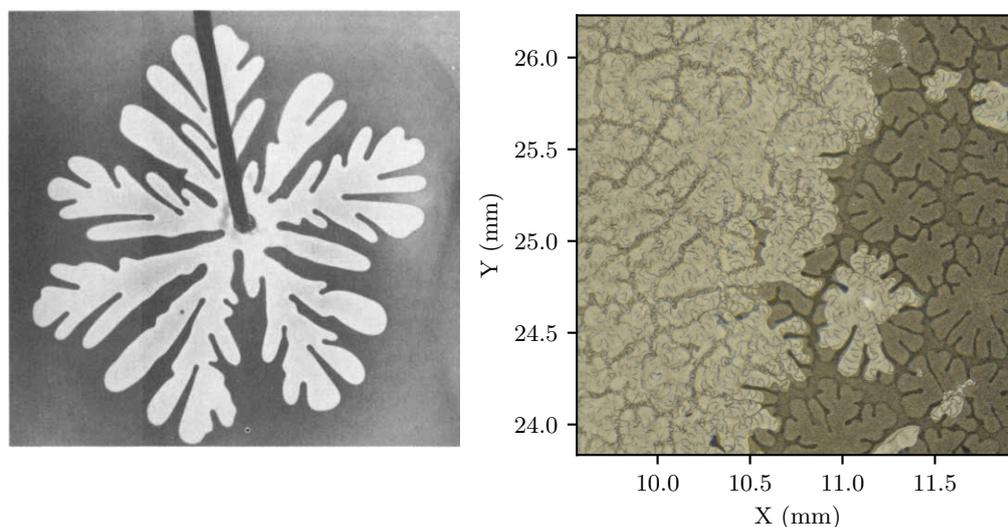


Figure 4.10 – À gauche : motif fractal obtenu par l’injection d’une bulle d’air dans une couche fine de glycérine, tiré de Sander (1987) [109] © Scientific American. À droite : motifs observés sur l’échantillon 7 nm Pt.

4.1.2 Mesures de microscopie à force atomique

Nous avons effectué des mesures sur nos échantillons à l’aide d’un microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscope*) afin de caractériser leur épaisseur ainsi que leur aspect microscopique. La microscopie par force atomique forme des images en balayant physiquement une sonde au contact de la surface d’un échantillon. Cette technique permet de visualiser la topologie d’un échantillon à l’échelle nanométrique. Pour mesurer l’épaisseur d’un échantillon, on réalise des images qui montrent à la fois la surface de l’échantillon et la surface du substrat sur lequel il repose. L’épaisseur de l’échantillon correspond simplement à la distance verticale qui sépare les deux surfaces à proximité du bord de l’échantillon. Les mesures d’épaisseur sur des images AFM sont rendues difficiles à cause de la rugosité présente sur l’ensemble des surfaces et de l’irrégularité des bords des couches mesurées. Pour mesurer les épaisseurs des échantillons, nous avons ainsi utilisé la procédure suivante :

1. Annoter manuellement position de la marche d’épaisseur à mesurer
2. Pour chaque ligne horizontale de l’image qui contient la marche à mesurer :
 - (a) Prendre le minimum local sur les 5 premiers pixels de la partie haute de la marche
 - (b) Prendre le minimum local sur les 5 premiers pixels de la partie basse de la marche
 - (c) Calculer la différence des deux valeurs obtenues

4.1. CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES

3. Avec les mesures prises sur chaque ligne, tracer un histogramme des épaisseurs mesurées
4. Faire un ajustement gaussien de l'histogramme, le centre de l'ajustement est la mesure finale de la marche d'épaisseur et sa largeur à mi-hauteur correspond à l'incertitude de la mesure

On peut voir sur la figure 4.11 un exemple qui illustre l'application de notre algorithme. Les différents points de mesures sont indiqués sur l'image de gauche et la distribution d'épaisseurs extraite est indiquée sur la figure de droite. Notre procédure nous a permis de réaliser des mesures précises de l'épaisseur des échantillons en quantifiant aussi la variance des épaisseurs mesurées. Ces mesures nous ont ainsi permis de tracer la relation entre l'épaisseur nominale et l'épaisseur réelle des échantillons et de quantifier l'homogénéité en épaisseur des échantillons.

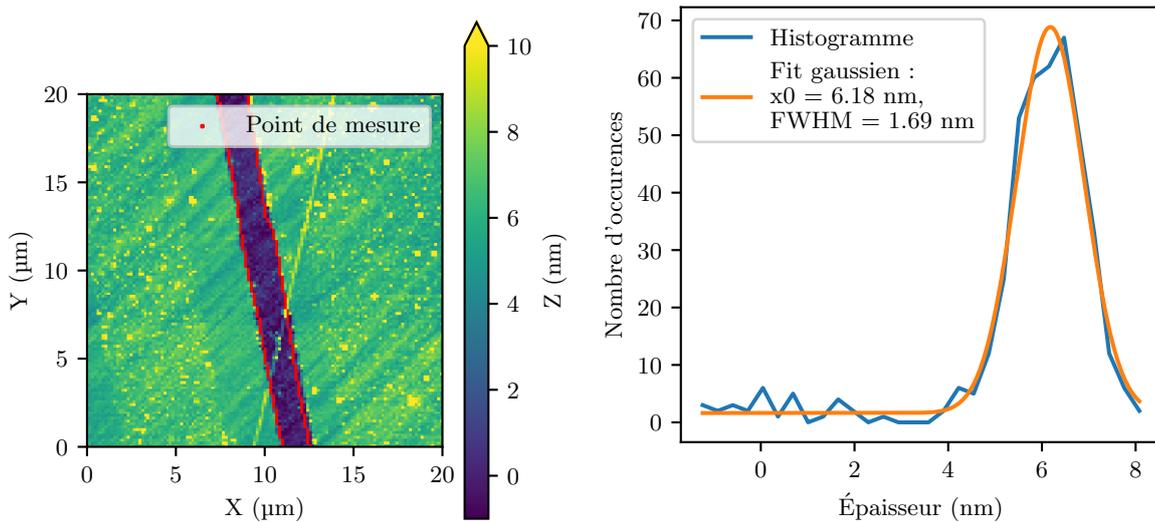


Figure 4.11 – À gauche : image AFM de l'échantillon 1 nm Pt centrée sur une déchirure. Les points rouges correspondent aux points de mesure de l'épaisseur. À droite : histogramme des épaisseurs mesurées et résultat de l'ajustement gaussien.

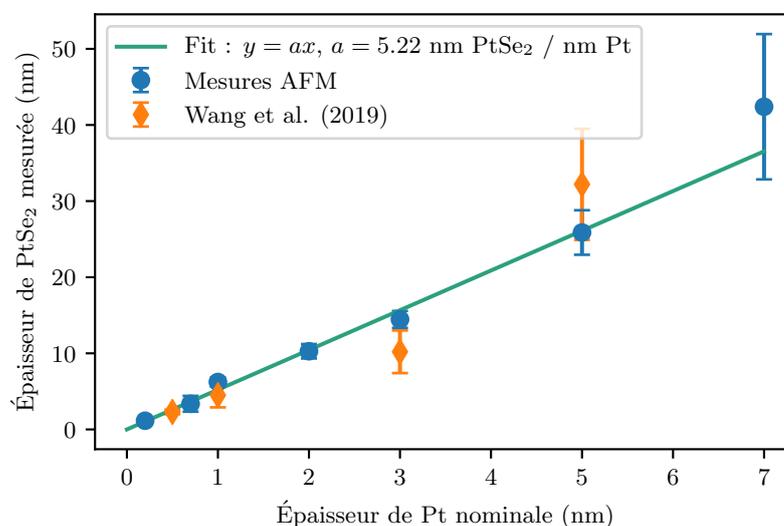


Figure 4.12 – Épaisseurs des échantillons de PtSe₂ mesurées grâce aux images AFM et comparaison avec les résultats tiré de Wang et al. (2019) [70].

Nous avons mesuré les échantillons en trouvant des zones où le substrat était exposé et en appliquant la procédure décrite plus tôt. La transparence des échantillons les plus fins a rendu difficile l'identification de zones utilisables pour les mesures et nous n'avons pas réussi à obtenir d'images utilisables pour certains échantillons. On peut voir sur la figure 4.12 les résultats de ces mesures. On constate que les épaisseurs finales des couches de PtSe₂ sont directement proportionnelles à l'épaisseur initiale de Pt avec un facteur 5.2 nm de PtSe₂ par nm de Pt. On retiendra dans la suite ce facteur de 5.2 nm de PtSe₂ par nm de Pt pour convertir l'épaisseur nominale de Pt de nos échantillons en épaisseur réelle. Les incertitudes typiques sur nos mesures sont de ± 1 nm sauf pour les échantillons 5 et 7 nm Pt pour lesquels les incertitudes sont respectivement de ± 3 nm et ± 10 nm. Pour l'échantillon 7 nm Pt, l'incertitude provient de l'irrégularité à l'échelle micrométrique de l'échantillon, ce qui corrobore les observations issues des mesures Raman. On peut voir sur les données issues de l'article [70], dont les échantillons ont aussi été fabriqués par TAC, que les épaisseurs mesurées sur leurs échantillons possèdent la même relation entre l'épaisseur de platine avant sélénisation et l'épaisseur finale du PtSe₂. De plus, les auteurs Wang et al. observent aussi une augmentation de l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur pour leur échantillon le plus épais. En faisant l'hypothèse que l'incertitude sur leurs mesures est représentative de la qualité de leurs échantillons, cela suggère que leur processus de fabrication a rencontré les mêmes limites que le nôtre pour nos échantillons les plus épais.

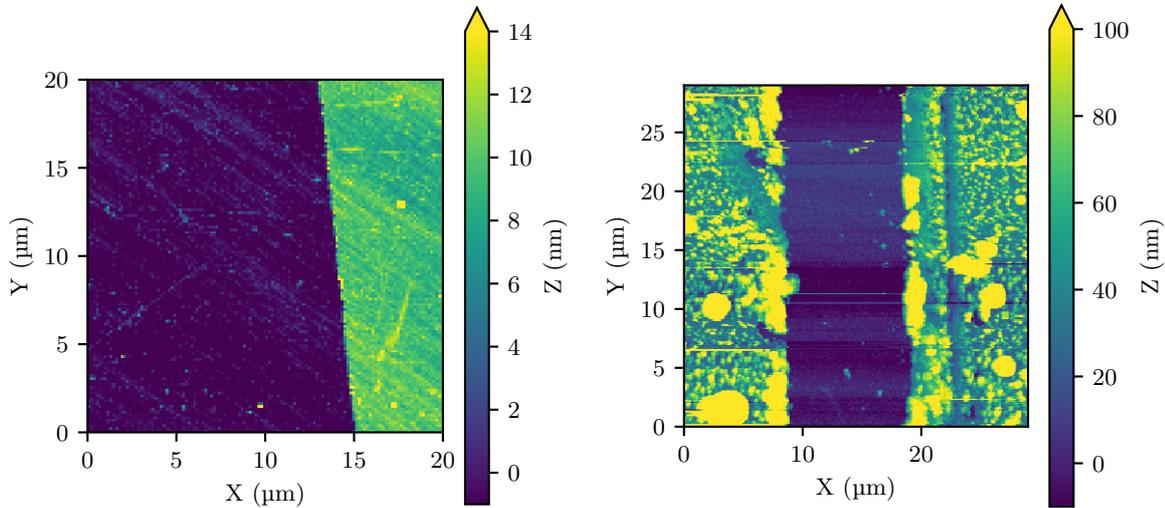


Figure 4.13 – À gauche : Image AFM de l'échantillon 2 nm Pt. À droite : Image AFM de l'échantillon 7 nm Pt. Les valeurs selon l'axe Z ont été coupées à la valeur maximale indiquée afin rendre les images plus lisibles.

La figure 4.13 montre les images AFM prises sur les échantillons 2 nm Pt et 7 nm Pt. On peut voir que la surface de l'échantillon 2 nm Pt est très lisse. Elle présente peu de défauts, et l'on peut en particulier clairement observer la texture rayée en diagonale du substrat qui est visible à travers la couche de PtSe₂. Pour l'échantillon 7 nm Pt, on peut voir une texture très rugueuse présente sur la majorité de la surface du PtSe₂ qui explique la variance élevée des épaisseurs mesurées sur cet échantillon. Les excroissances qui forment la rugosité de l'échantillon ont des épaisseurs qui dépassent largement l'épaisseur de la couche de PtSe₂ et peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres de hauteur. On peut voir que la surface du substrat est, elle, presque lisse ce qui indique que les rugosités font bien partie de la couche de PtSe₂.

Ces mesures AFM nous ont permis de montrer que l'épaisseur des échantillons est directement proportionnelle à l'épaisseur de Pt nominale, le facteur de conversion étant de 5.2 nm de PtSe₂ par nm de Pt. Les images ont de plus montré que les inhomogénéités macroscopiques constatées lors des mesures Raman correspondent aussi à des inhomogénéités microscopiques. Ces observations semblent indiquer une limite à l'épaisseur de PtSe₂ maximale qu'il est possible de fabriquer par conversion assistée thermiquement.

4.2 Caractérisation optique

Nous avons vu dans le premier chapitre que le PtSe₂ en couches minces est un matériau semi-conducteur quand son épaisseur est faible et qu'il devient semi-métallique pour des épaisseurs plus grandes. Cependant, les différentes simulations présentées dans la littérature ne donnent pas d'informations fiables sur la valeur

exacte du gap en fonction du nombre de couches [26]. Nous avons ainsi réalisé des mesures de spectroscopie optiques et THz de nos échantillons de PtSe₂ afin de mesurer leur gap optique et leur conductivité optique. Ces mesures complémentaires nous ont permis de caractériser la transition semi-conducteur/semi-métal du PtSe₂.

Nous avons d'abord réalisé des mesures de transmission dans le domaine visible pour réaliser les diagrammes de Tauc [110] qui nous ont permis d'estimer le gap optique des échantillons. Puis nous avons effectué des mesures de spectroscopie TDS en transmission afin de mesurer la conductivité optique des échantillons dans le domaine THz.

4.2.1 Mesure du gap optique

Le gap électronique d'un matériau est défini comme étant la plus petite énergie nécessaire pour exciter un électron depuis une bande de valence vers une bande de conduction. Le gap optique peut, lui, être défini de plusieurs manières. Le gap optique correspond au seuil d'énergie au-dessus duquel un matériau peut absorber des photons. Mais il est possible de distinguer plusieurs gaps optiques selon les critères retenus pour définir l'absorption. On peut par exemple définir un gap optique direct en ne tenant compte que de l'absorption de photons avec conservation de l'impulsion et un gap optique indirect en incluant les processus d'absorption qui ne conservent pas l'impulsion (par exemple l'absorption assistée par les phonons). Il est aussi possible d'inclure les phénomènes d'absorption de bord de bande causés par exemple par des niveaux excitoniques.

Dans le cadre de notre étude du PtSe₂, nous considérerons uniquement le gap optique indirect, car le PtSe₂ est un semi-conducteur avec un gap électronique indirect et nous négligerons l'absorption des excitons du matériau¹.

Nous avons réalisé nos mesures de gap optique avec la méthode du diagramme de Tauc [110, 112]. Cette méthode repose sur la forme caractéristique de l'absorption au-dessus du bord de bande. Pour un semi-conducteur, l'absorption α au-dessus du gap optique vérifie la relation :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A \times (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

où h est la constante de Planck, ν est la fréquence, n est un exposant qui dépend de la nature de la transition mesurée, α est l'absorption de l'échantillon, E_g est l'énergie du gap optique, et A une constante de proportionnalité, n est une constante qui dépend de la nature du gap. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct n vaut 1/2 et pour un semi-conducteur à gap indirect n vaut 2 [112].

Le diagramme de Tauc consiste donc à tracer le membre de gauche en fonction de l'énergie. On identifie alors la section linéaire caractéristique dans le diagramme

1. L'énergie de liaison des excitons dans le PtSe₂ a été estimée théoriquement par les auteurs Sajjad et al. dans les monocouches de PtSe₂ comme valant 0.6 eV [111]. Cependant, aucune de nos mesures n'a révélé de pic d'absorption attribuable à la présence d'un exciton et cette estimation ne concerne que les monocouches là où huit de nos neuf échantillons sont multicouches.

de l'équation 4.1 qui permet de déduire la valeur du gap optique par un ajustement linéaire. La principale difficulté propre à cette méthode est l'identification de la section linéaire dans le diagramme qui est précédé par une absorption nulle à plus basse énergie. Or cette section linéaire peut être difficile à identifier dans une courbe expérimentale, car la courbe d'absorption peut présenter plusieurs sections linéaires. L'absorption par les porteurs intrinsèques empêche aussi d'identifier clairement le début du front d'absorption. Nous avons ainsi réalisé des mesures de transmission dans le domaine visible et dans le proche infrarouge afin de pouvoir comparer les différents résultats obtenus.

La dérivation formelle de l'absorption pour un film mince n'est pas triviale et aurait requis une mesure simultanée de la transmission et de la réflectance ainsi qu'une mesure de l'indice complexe du substrat. Les formules à inverser numériquement pour obtenir l'absorption par cette méthode sont détaillées en annexe C. Nous n'avons pas eu l'occasion de réaliser des mesures en réflectivité sur nos échantillons et en conséquence nous avons dû nous contenter de dériver directement l'absorption à partir de la transmission selon la formule suivante :

$$\alpha = -\log(T)/d = -\log\left(\frac{I_{ech}}{I_{sub}}\right)/d \quad (4.2)$$

où α est l'absorption, T est la transmission calculée grâce aux mesures I_{ech} et I_{sub} prises respectivement sur l'échantillon et le substrat seul et d est l'épaisseur de la couche de PtSe₂. Cette formule est une approximation qui néglige la réflexion du faisceau sur la surface de l'échantillon.

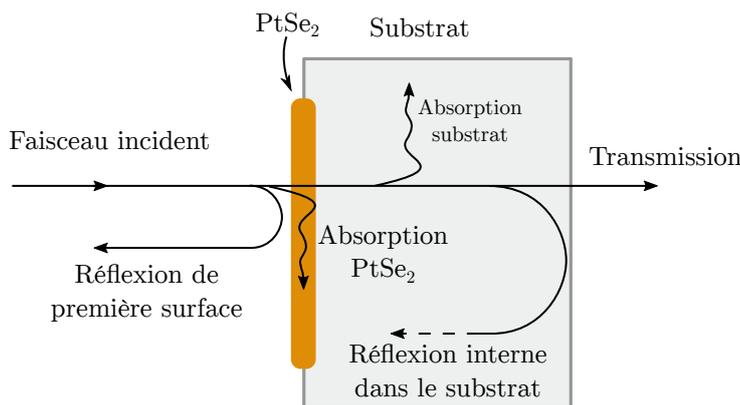
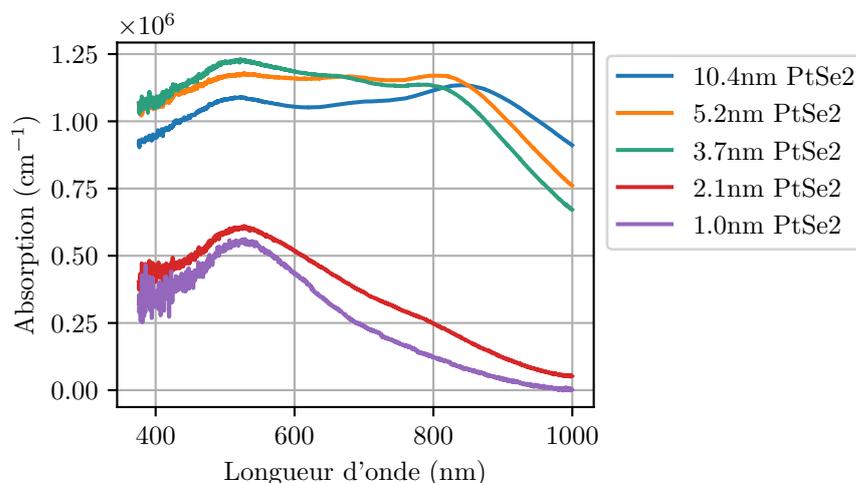


Figure 4.14 – Schéma de la géométrie de la mesure de transmission.

On peut voir sur la figure 4.14 un schéma qui illustre la géométrie de la mesure de transmission effectuée ainsi que les différents faisceaux issus des réflexions aux interfaces. Nous avons normalisé les mesures de nos échantillons de PtSe₂ avec une

mesure sur le substrat seul. Cela permet de compenser exactement les pertes liées à la réflexion interne dans le substrat ainsi qu'à l'absorption dans ce dernier. Cela compense aussi de façon approximative les pertes causées par la réflexion sur le PtSe₂ lui-même, dans la mesure où le substrat seul va aussi présenter une réflexion à cette interface. Nous avons réalisé ces mesures avec un éclairage par une ampoule incandescente.

(a)



(b)

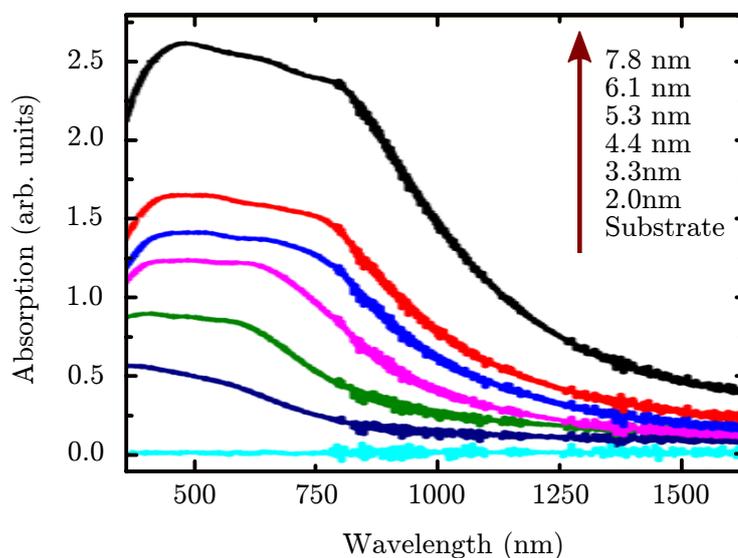


Figure 4.15 – (a) Absorption déduite à partir des nos mesures de transmission. (b) Absorption mesurée par Xie et al. sur des couches minces de PtSe₂ fabriquées par CVD, adapté de Xie et al. (2019) [113] avec permission © IOP Publishing.

On peut voir sur la partie gauche de la figure 4.15 le résultat de nos mesures de transmission dans le domaine visible exprimé en termes de coefficients d'absorption.

Pour les épaisseurs fines (<3 nm de PtSe_2), le coefficient d'absorption que nous avons mesuré est maximum autour de 500 nm et décroît pour les grandes longueurs d'onde. Pour les couches plus épaisses (>3 nm de PtSe_2) on observe un plateau qui s'étend de 500 nm à plus 800 nm et une décroissance pour les grandes longueurs d'onde. On constate aussi que ce plateau s'agrandit progressivement, pour l'échantillon de 3.7 nm d'épaisseur son bord supérieur se trouve vers 800 nm alors que pour l'échantillon de 36.5 nm d'épaisseur le plateau s'étend jusqu'à 850 nm.

Le graphe (b) de la figure 4.15, extrait de [113], montre le coefficient d'absorption mesuré par ellipsométrie sur des échantillons de PtSe_2 fabriqués par CVD. On peut voir en comparant les deux graphes que pour des épaisseurs similaires les courbes présentent des tendances similaires. Dans les données de Xie et al. on peut voir la présence d'un plateau dès leur échantillon le plus fin, 2.0 nm de PtSe_2 , qui s'arrête vers 600 nm. L'étendue de ce plateau augmente avec l'épaisseur de l'échantillon et pour leur échantillon de 7.8 nm d'épaisseur il s'étend de 450 nm à 950 nm.

Qualitativement, nos résultats sont proches de ceux montrés dans l'article de Xie et al. Cela confirme que le estimation de l'absorption à partir de la mesure de la transmission seule permet d'avoir une approximation raisonnable de l'absorption. Cette approximation n'est en revanche pas parfaite et les différences que l'on observe peuvent s'expliquer par le fait d'avoir négligé la réflexion sur la surface de l'échantillon. Les variations de l'indice de réfraction du PtSe_2 en fonction du nombre de couches et de la longueur d'onde modifient la réflexion sur la première surface. L'intensité qui traverse effectivement la couche de PtSe_2 est donc aussi modifiée ce qui altère l'intensité mesurée et donc l'absorption estimée.

On peut remarquer que les coefficients d'absorption que nous avons mesurés n'évoluent pas de façon monotone en fonction de l'épaisseur de PtSe_2 . Par exemple l'échantillon de 5.2 nm d'épaisseur apparaît plus absorbant que celui de 36.5 nm. Dans les données de Xie et al. la tendance est claire et l'absorption augmente en fonction du nombre de couches. Cette différence est aussi attribuable à l'approximation discutée précédemment. Cependant, la valeur absolue de l'absorption n'a pas de conséquence pour l'analyse des diagrammes de Tauc, et nous ignorerons donc cet aspect par la suite.

Nous avons finalement calculé les énergies de gap optique à l'aide de diagrammes de Tauc pour tous nos échantillons. On peut voir sur la figure 4.16 les diagrammes de Tauc ainsi que les ajustements des sections linéaires que nous avons identifiées. Pour la plupart des échantillons (de 0.4 à 7 nm de Pt), le diagramme de Tauc était linéaire pour les énergies inférieures à 1.4 eV. Et pour les deux échantillons les plus fins le diagramme était linéaire pour les énergies inférieures à 1.7 eV. Les énergies de gap mesurées sont décroissantes avec l'épaisseur des échantillons. Le gap mesuré est nul pour les deux échantillons les plus épais : 5 nm Pt et 7 nm Pt.

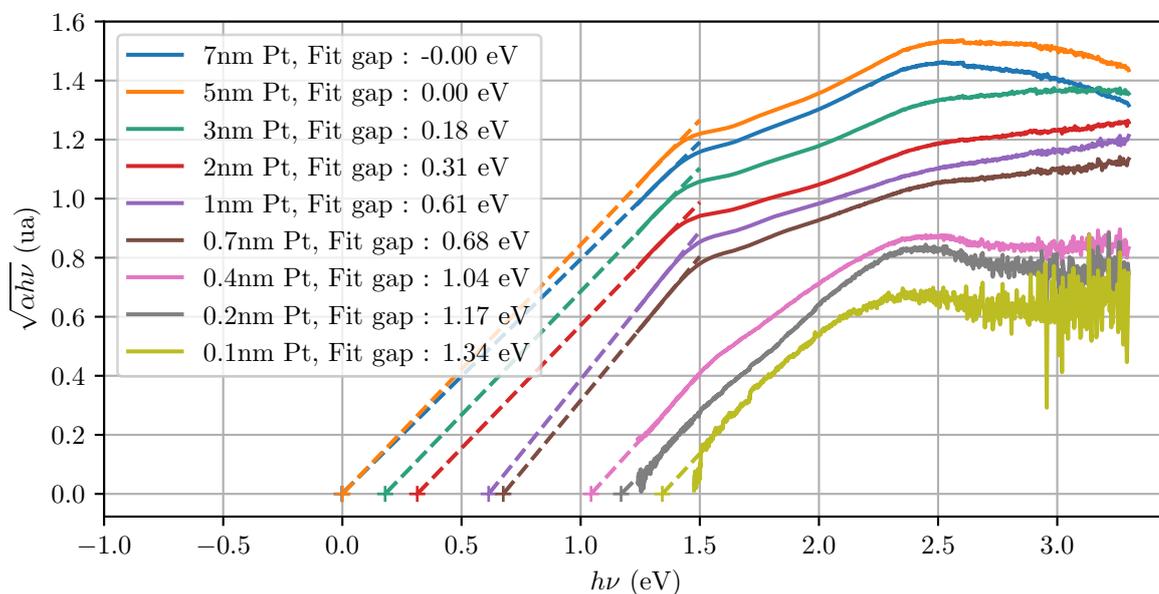


Figure 4.16 – Diagramme de Tauc et ajustements pour la détermination des gaps optiques des échantillons de PtSe₂.

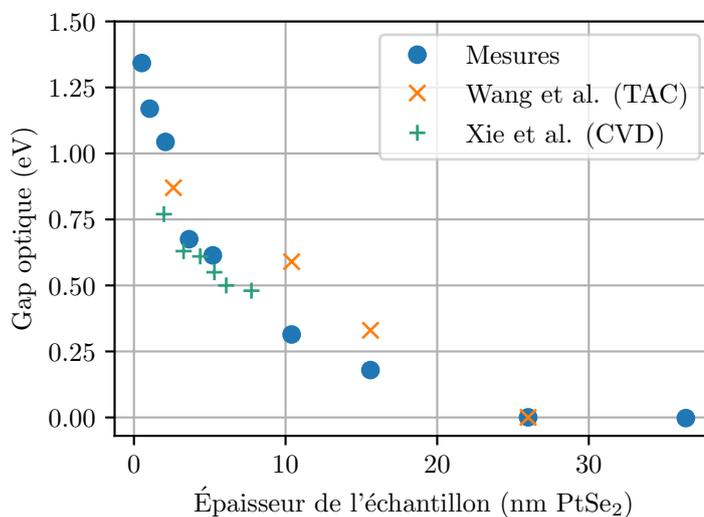


Figure 4.17 – Gap optique en fonction de l'épaisseur de PtSe₂ déterminé par la méthode des diagrammes de Tauc sur des mesures de transmission dans le domaine visible et comparaison avec les résultats tirés de Xie et al. (2019) [113] et Wang et al. (2019) [70].

La figure 4.17 montre les énergies de gap optique mesurées sur les échantillons de PtSe₂. Les mesures dans le domaine visible donnent un gap de 1.4 eV pour l'échantillon le plus fin (0.1 nm Pt, soit ~0.5 nm PtSe₂ ou 1 couche), ce qui correspond bien aux

résultats des simulations présentées dans le premier chapitre sur la figure 1.14. Mais pour les échantillons plus épais, nos résultats ne correspondent plus aux simulations. Les simulations prédisent une baisse très rapide du gap en fonction de l'épaisseur avec un gap nul pour 3 ou 4 couches, cela correspond à 1.8 à 2.4 nm d'épaisseur avec l'épaisseur d'une couche de PtSe₂ qui vaut 0.59 nm. Nos mesures dans le visible indiquent une décroissance progressive de l'énergie de gap jusqu'à un gap nul pour les échantillons les plus épais : 5 et 7 nm Pt, soit respectivement 26 et 37 nm PtSe₂ ou encore 44 et 62 couches. En attribuant les valeurs de gap nulles au caractère semi-métallique des échantillons on peut déduire de ces résultats que la transition entre semi-conducteur et semi-métal se situerait à une épaisseur entre 16 et 26 nm de PtSe₂. Ces mesures sont cohérentes avec les résultats obtenus par des diagrammes de Tauc sur des échantillons fabriqués par conversion assistée thermiquement par les auteurs Wang et al. [70] ainsi qu'avec des échantillons fabriqués par CVD par les auteurs Xie et al. [113].

4.2.2 Mesure de la conductivité optique

Nous avons réalisé des mesures de transmission TDS dans le domaine THz avec le dispositif de TDS présenté dans le chapitre 2 afin de mesurer la conductivité optique de nos échantillons. La transition entre semi-conducteur et semi-métal devant par définition être accompagnée d'un changement dans la conductivité des échantillons, ces mesures nous permettront d'obtenir une mesure indépendante du caractère semi-métallique ou semi-conducteur de nos échantillons. Nous pourrons alors comparer ces résultats aux mesures de gap optique précédentes.

La conductivité optique d'un matériau est la généralisation de la conductivité électrique aux fréquences optiques. La conductivité optique et la permittivité diélectrique sont liées par la relation [114] :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0 + i \frac{\tilde{\sigma}(\omega)}{\omega} \quad (4.3)$$

où $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ est la permittivité diélectrique complexe, ε_0 est la permittivité du vide et $\tilde{\sigma}(\omega)$ est la conductivité optique complexe.

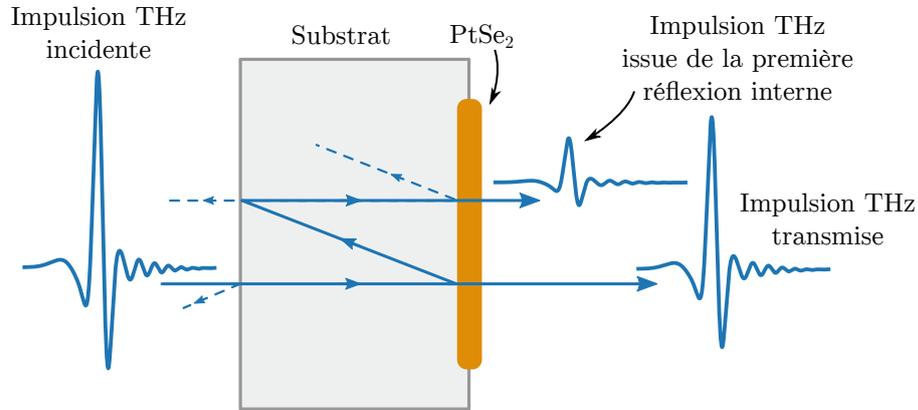


Figure 4.18 – Schéma expérimental de l'expérience de transmission THz avec la TDS. On envoie sur l'échantillon une impulsion THz qui est principalement transmise. La réflexion interne sur la couche de PtSe₂ crée un écho qui va permettre de mesurer les propriétés optiques de la couche de PtSe₂. Les angles des différentes réflexions ont été modifiés par souci de clarté.

La conductivité optique d'un matériau peut être mesurée grâce à des mesures de réflectivité de la même façon que la permittivité diélectrique. Dans le domaine THz, ces mesures sont rendues très simples par la capacité des dispositifs de TDS à résoudre temps de vol d'une impulsion THz. Dans le cadre d'une couche mince déposée sur un substrat épais, comme illustré sur la figure 4.18, le délai associé à la propagation dans le substrat permet de distinguer temporellement une impulsion issue de la réflexion interne sur la couche mince et une impulsion transmise. L'amplitude et la phase de ces deux impulsions contiennent toute l'information de réflectivité nécessaire pour la détermination de la conductivité optique de la couche mince [115]. Nous expliciterons ici les formules qui démontrent ce résultat et nous les appliquerons pour calculer la conductivité optique des échantillons de PtSe₂.

En notant $t_{\text{milieu1,milieu2}}$ et $r_{\text{milieu1,milieu2}}$ les coefficients de transmission et de réflexion à l'interface entre le milieu 1 et le milieu 2 (on notera $t_{\text{sub,PtSe}_2}$ pour l'interface substrat-PtSe₂-air), et notant p_{sub} le terme de déphasage qui tient compte des effets liés à la propagation dans le substrat, on peut calculer l'amplitude de l'impulsion transmise $\tilde{E}_t(\omega)$ et issue de la première réflexion interne $\tilde{E}_{r1}(\omega)$ en fonction de l'amplitude de l'impulsion incidente $\tilde{E}_{\text{inc}}(\omega)$:

$$\tilde{E}_t = \tilde{E}_{\text{inc}} t_{\text{air,sub}} p_{\text{sub}1} t_{\text{sub,PtSe}_2} \quad (4.4)$$

$$\tilde{E}_{r1} = \tilde{E}_{\text{inc}} t_{\text{air,sub}} r_{\text{sub,PtSe}_2} r_{\text{sub,air}} t_{\text{sub,PtSe}_2} p_{\text{sub}3} \quad (4.5)$$

Tous les termes dans ces équations sont complexes et dépendent de la pulsation ω , les tildes et la dépendance en ω ont été omises sur la plupart des termes pour alléger la notation.

En calculant le ratio entre les deux termes, on élimine une grande partie des termes relatifs aux interfaces ainsi que l'amplitude de l'impulsion incidente :

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{E}_{r1}}{\tilde{E}_t} = \tilde{r}_{\text{sub,PtSe}_2} \tilde{r}_{\text{sub,air}} \Delta \tilde{p}_{\text{sub}} \quad (4.6)$$

Le terme $\Delta \tilde{p}_{\text{sub}} = \tilde{p}_{\text{sub}3} / \tilde{p}_{\text{sub}1}$ représente la différence de déphasage lié à la propagation dans le substrat, ce terme tient aussi compte de phénomènes tels que l'absorption dans le substrat et la phase de Gouy [116] introduite par la focalisation du faisceau THz sur l'échantillon. Grâce à cette relation, on peut mesurer les propriétés optiques de la couche de PtSe₂ qui sont contenues dans le terme $r_{\text{sub,PtSe}_2}$ sans dépendre d'une mesure de référence pour l'impulsion incidente. La réflectivité sur la couche de PtSe₂ est donnée par la formule [117] :

$$\tilde{r}_{\text{sub,PtSe}_2} = \frac{\tilde{n}_{\text{sub}} - 1 - \tilde{\sigma}_{\text{PtSe}_2} Z_0}{\tilde{n}_{\text{sub}} + 1 + \tilde{\sigma}_{\text{PtSe}_2} Z_0} \quad (4.7)$$

où \tilde{n}_{sub} est l'indice de réfraction du substrat et Z_0 est l'impédance du vide.

Le terme de propagation est estimé indépendamment par une mesure sur un substrat nu, et le coefficient de réflexion entre l'air et le substrat est calculé grâce à l'indice de réfraction du substrat. La formule finale permettant de calculer la conductivité de la couche de PtSe₂ est [115] :

$$\tilde{\sigma}_{\text{PtSe}_2}(\omega) = \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1)^2 \Delta \tilde{p}_{\text{sub}}(\omega) - (\tilde{n}_{\text{sub}} + 1)^2 \tilde{T}(\omega)}{Z_0 \left((\tilde{n}_{\text{sub}} + 1) \tilde{T}(\omega) + (\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) \Delta \tilde{p}_{\text{sub}}(\omega) \right)} \quad (4.8)$$

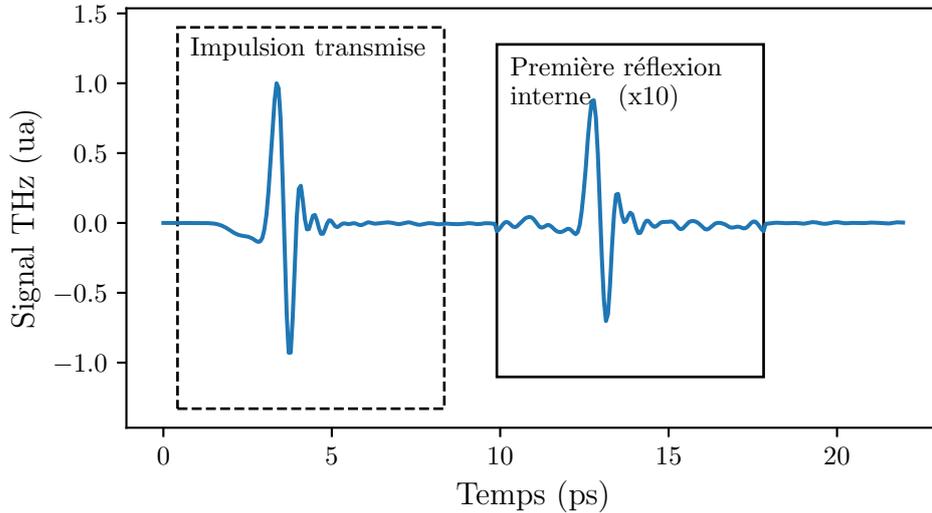


Figure 4.19 – Signal temporel de transmission THz mesuré sur l'échantillon 0.4 nm Pt. L'impulsion THz transmise directement et son premier écho issu des réflexions internes sont encadrés. L'impulsion issue de la réflexion interne a été agrandie 10 fois.

La figure 4.19 montre un exemple de trace temporelle du signal transmis à travers

l'échantillon. Les amplitudes des impulsions sont calculées en isolant les signaux encadrés et en effectuant leur transformée de Fourier. On peut voir sur la trace temporelle que la seconde impulsion arrive avec un délai de 9.1 ps après son trajet dans un substrat de 0.70 mm d'épaisseur, ce qui permet de déterminer l'indice de réfraction réel du substrat en quartz $\tilde{n}_{\text{sub}} = 1.95$. Il est possible de déterminer un indice en fonction de la fréquence avec nos données, mais cela réduirait la précision de la mesure. De plus, les auteurs Dadrasnia et al. ont montré cet indice était réel et constant dans la gamme spectrale considérée [118].

On peut voir sur la figure 4.20 une sélection représentative des mesures de conductivité optique². Les mesures présentent des petites ondulations causées par le bruit présent initialement dans les traces temporelles et l'aspect lissé des courbes vient de la fenêtre temporelle choisie pour la transformée de Fourier.

Nous pouvons interpréter ces résultats à l'aide du modèle de Drude qui décrit la conductivité d'un métal et de la relation 4.3 appliquée aux matériaux diélectriques. Les matériaux métalliques et les matériaux diélectriques représentent les deux extrêmes des comportements que l'on peut attendre dans les mesures de conductivité optique. En comparant nos résultats aux comportements caractéristiques attendus pour ces matériaux, nous avons tenté de qualifier la nature semi-conductrice (semblable à un diélectrique) ou semi-métallique (semblable à un métal) des échantillons.

La conductivité d'un métal idéal est décrite par le modèle de Drude :

$$\tilde{\sigma}_{\text{metal}} = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau} \quad (4.9)$$

où σ_0 est la conductivité à fréquence nulle du métal et τ correspond au temps moyen entre les collisions des électrons dans ce métal.

Dans la limite des basses fréquences, les parties réelles et imaginaires de la conductivité d'un métal sont :

$$\text{Re}(\tilde{\sigma}_{\text{metal}}) = \sigma_0, \quad \text{Im}(\tilde{\sigma}_{\text{metal}}) = -\omega\tau\sigma_0 \quad (4.10)$$

Pour les matériaux diélectriques on peut réécrire la relation 4.3 sous la forme :

$$\tilde{\sigma}_{\text{diélectrique}} = -i\omega(\tilde{\epsilon} - \epsilon_0) \quad (4.11)$$

Or la permittivité diélectrique de ces matériaux est strictement réelle. Ainsi les parties réelles et imaginaires de la conductivité d'un matériau diélectrique sont :

$$\text{Re}(\tilde{\sigma}_{\text{diélectrique}}) = 0, \quad \text{Im}(\tilde{\sigma}_{\text{diélectrique}}) = -\omega(\tilde{\epsilon} - \epsilon_0) \quad (4.12)$$

La partie réelle de la conductivité correspond à une absorption de l'onde électromagnétique dans le matériau alors que la partie imaginaire de la conductivité correspond à la dispersion de cette onde dans le matériau. On peut ainsi comprendre qu'une conductivité réelle non nulle traduit une absorption élevée qui est caractéristique

2. Un graphe incluant les données de tous les échantillons est disponible en annexe D.

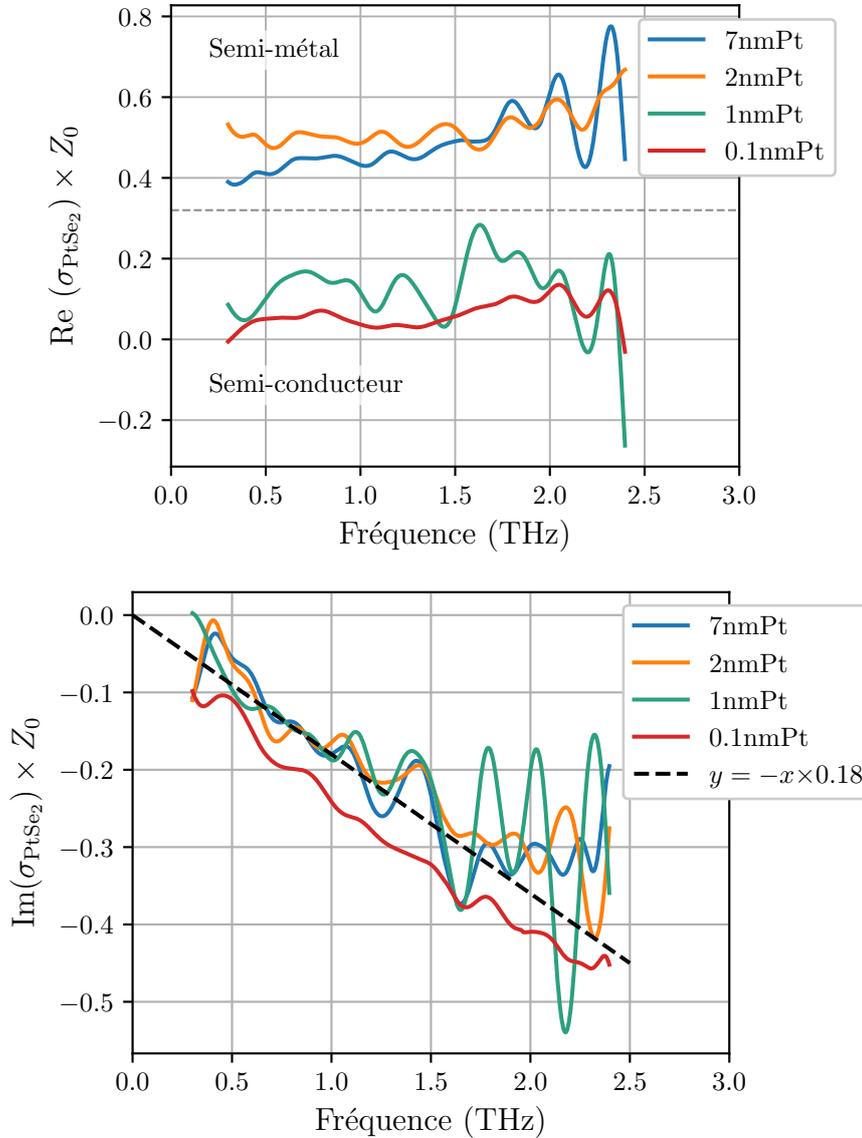


Figure 4.20 – Parties réelles et complexes de la conductivité optique d’une sélection d’échantillons de PtSe_2 dans le domaine THz. La conductivité est multipliée par l’impédance optique du vide pour être exprimée en unités adimensionnées. Un graphe incluant tous les échantillons est disponible en annexe D.

des matériaux métalliques et conductivité réelle nulle traduit une absorption faible qui est caractéristique des matériaux diélectriques. Ces formules permettent aussi de comprendre que, à basse fréquence, la partie imaginaire de la conductivité de tous les matériaux présente la même dépendance en $-\omega$.

Dans nos mesures de conductivité optique, on distingue deux régimes : la partie réelle de la conductivité est proche de zéro pour tous les échantillons dont l’épaisseur est inférieure ou égale à 1 nm Pt, et elle devient non nulle pour les échantillons

d'épaisseur supérieure ou égale à 2 nm Pt. Les parties imaginaires des conductivités sont quasiment identiques sur tous les échantillons que nous avons mesurés et elles présentent bien la dépendance en $-\omega$ attendue.

Nous avons attribué ce saut de la partie réelle de la conductivité optique lors de l'augmentation de l'épaisseur de 1 à 2 nm Pt à la transition de semi-conducteur à semi-métal. Ces mesures de conductivité optique suggèrent ainsi une transition de semi-conducteur à semi-métal vers 2 nm Pt là où les mesures de gap optique indiquaient une transition vers 5 nm Pt.

4.3 Spectroscopie d'émission THz

L'étude de l'émission THz sous excitation pulsée est une méthode qui a été utilisée pour étudier les mécanismes non linéaires dans de nombreux matériaux similaires au PtSe₂. Dans la famille des TMD, l'étude de l'émission THz révèle différents mécanismes d'émission tels que la rectification optique attendue dans des matériaux non centrosymétriques tels que le MoSe₂ [119] ou le MoS₂ [120] mais il existe aussi d'autres processus comme l'émission par des champs de dépolarisation de surface dans le WSe₂ [121]. Dans des semi-métaux tels que le TaAs, des auteurs ont observé une émission THz chirale qu'ils attribuent à la présence de points de Weyl, analogues chiraux des points de Dirac, dans la structure de bande du matériau [122]. Ces auteurs ont comparé leurs mesures d'émission THz à des calculs théoriques basés sur les propriétés des bandes électroniques du matériau.

Dans la mesure où les simulations des bandes électroniques du PtSe₂ ne sont pas une affaire tranchée, l'exploration de l'émission THz peut apporter des données expérimentales utiles pour contraindre les résultats proposés. Et à l'instar des autres TMD ou semi-métaux avec des propriétés exotiques, l'observation d'effets intéressants pourrait aussi enrichir la gamme des applications potentielles du PtSe₂ en couches minces.

Nous présenterons dans cette partie une étude de l'émission THz des échantillons avec le dispositif de spectroscopie THz en domaine temporel présenté dans le chapitre 2. Nous montrerons que, bien que possédant une symétrie par centre d'inversion, le PtSe₂ peut produire un rayonnement THz par des effets non linéaires du second ordre. À ce jour, aucune étude de l'émission THz du PtSe₂ en couche mince n'a été présentée dans la littérature et ce travail constitue la première mise en évidence expérimentale d'un tel résultat.

Nous développerons ensuite un formalisme des processus d'émission non linéaires du second ordre qui nous permettra d'explicitier les dépendances des différents processus à la géométrie de l'expérience.

Ce formalisme nous permettra de montrer qu'il est possible d'isoler sans ambiguïté tous les coefficients non linéaires responsables de l'émission THz du PtSe₂ à l'aide de deux expériences bien choisies. Nous utiliserons finalement ce résultat pour mesurer les coefficients du second ordre associés à l'émission THz de l'échantillon 7 nm Pt.

4.3.1 Émission THz en fonction du nombre de couches

Nous avons dans un premier temps étudié le signal THz émis par nos échantillons de PtSe₂ dans une géométrie de réflexion comme illustrée sur la figure 4.21. Nous avons utilisé un faisceau de pompe produit par un laser Titane:Saphir Mira900 pulsé à 800 nm avec des impulsions de 100 fs et un taux de répétition de 80 MHz. La pompe était polarisée linéairement avec une polarisation transverse magnétique (TM) par rapport à l'échantillon, et une détection THz avec une polarisation TM. Le faisceau de pompe était incident avec un angle de 45° par rapport à la normale de l'échantillon et le faisceau était focalisé en un spot de 20 μm . La puissance moyenne incidente sur l'échantillon était de 250 mW.

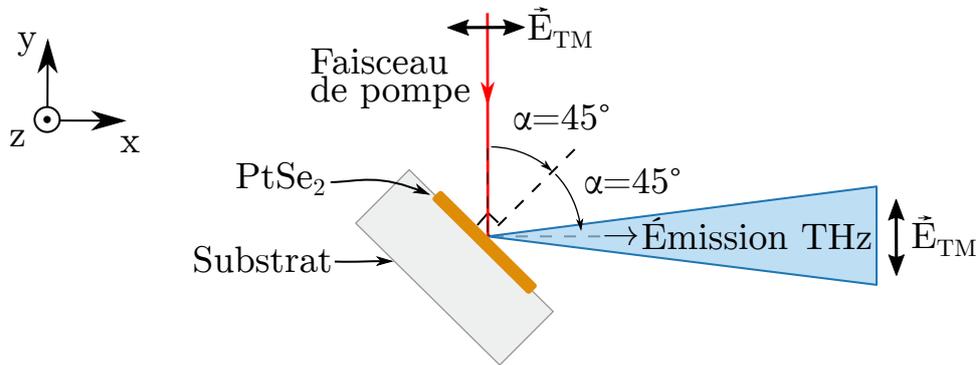


Figure 4.21 – Schéma illustrant l'expérience d'émission THz en géométrie de réflexion. Le faisceau de pompe infrarouge et la détection THz sont polarisés transverse magnétique.

Ces mesures ont révélé la présence d'un signal THz émis par le PtSe₂ sur tous les échantillons sauf sur l'échantillon 0.2 nm Pt. Nos résultats constituent la première mise en évidence expérimentale d'une telle émission. La figure 4.22 montre une sélection de traces temporelles du signal THz mesurées sur chaque échantillon. On peut voir que l'impulsion THz mesurée change peu entre les différents échantillons, le signal est principalement constitué d'une impulsion monocycle suivie de fluctuations d'amplitude très faible.

On peut voir que la phase de l'impulsion change entre différentes épaisseurs, par exemple la phase est inversée entre les échantillons 7 nm Pt et 2 nm Pt. Des différences de phase peuvent être causées par un léger défaut d'alignement introduit lors du changement d'échantillon. Les différences de phase de cette nature peuvent être identifiées, car elles s'accompagnent d'un décalage temporel de l'impulsion, et l'on constate que c'est le cas pour les phases des échantillons 7 nm Pt et 2 nm Pt.

Le spectre typique de ces impulsions s'étend de 0 à 2.5 THz comme on peut le voir sur la partie droite de la figure 4.22. La bande passante de la mesure dépend

de l'épaisseur du cristal électro-optique utilisé; et la limite supérieure à 2.5 THz correspond ici à l'épaisseur de 1 mm du cristal de ZnTe utilisé.

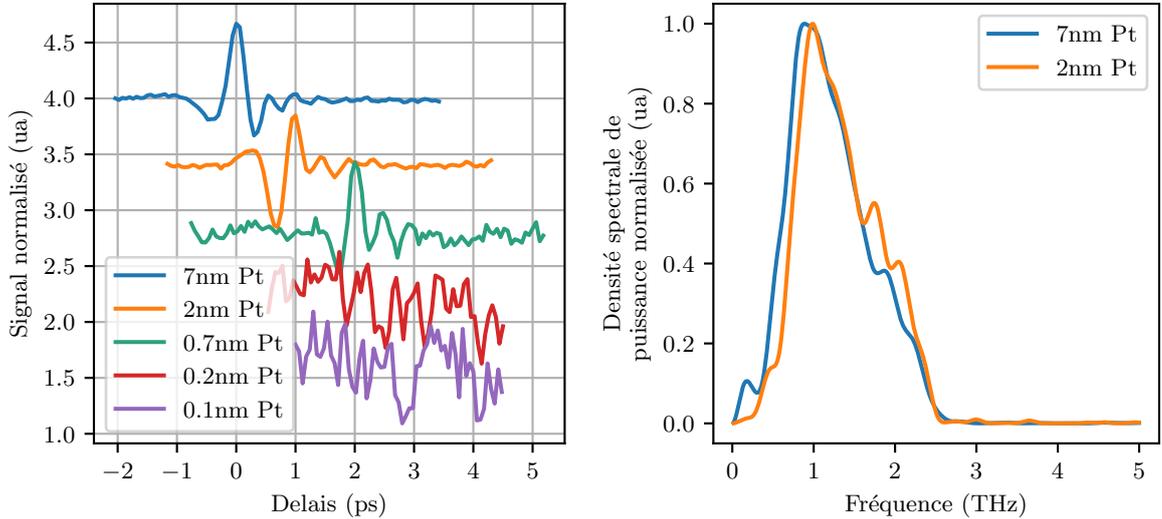


Figure 4.22 – À gauche : Signal THz mesuré sur une sélection d'échantillons. Les traces sont normalisées en amplitude et décalées horizontalement et verticalement pour faciliter la lecture. Le décalage horizontal entre deux traces consécutives est de 1 ps. À droite : Densité spectrale de puissance des traces THz sur une sélection d'échantillons.

Afin de minimiser l'influence de bruit de mesure, nous avons extrait l'amplitude des pulses THz en ajustant la fonction suivante aux données expérimentales :

$$S_{\text{THz}}(t) = A \times \cos\left(\phi + 2\pi \frac{t - t_0}{w_0}\right) \times \exp\left(-\left(\frac{t - t_0}{w_1}\right)^2\right) \quad (4.13)$$

Cet ajustement nous a aussi permis de compenser les effets de déphasages liés aux différences d'alignement introduites lors du changement d'échantillons. Le paramètre A correspond à l'amplitude qui nous intéresse. La figure 4.23 montre une impulsion et les amplitudes extraites par la procédure d'ajustement. Nous avons utilisé cette procédure pour extraire l'amplitude des impulsions mesurées sur tous les échantillons.

On peut voir sur la figure 4.24 l'amplitude mesurée en fonction de l'épaisseur des échantillons. Nous avons observé un signal faible provenant de l'échantillon monocouche 0.1 nm Pt. Nous avons constaté une augmentation de l'amplitude du signal THz avec l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à l'échantillon 1 nm Pt, à l'exception notable de l'échantillon bicouche 0.2 nm Pt qui ne présentait aucun signal THz. Nous avons constaté sur le reste des mesures que l'intensité du signal diminuait légèrement avec l'épaisseur pour les échantillons 2 nm Pt, 3 nm Pt et 5 nm Pt puis augmentait fortement pour l'échantillon 7 nm Pt. Ces changements de régime semblent coïncider avec les deux valeurs déterminées plus tôt pour la transition semi-conducteur/semi-métal : vers 2 nm Pt selon la conductivité et vers 5 nm Pt selon le gap optique. Dans les

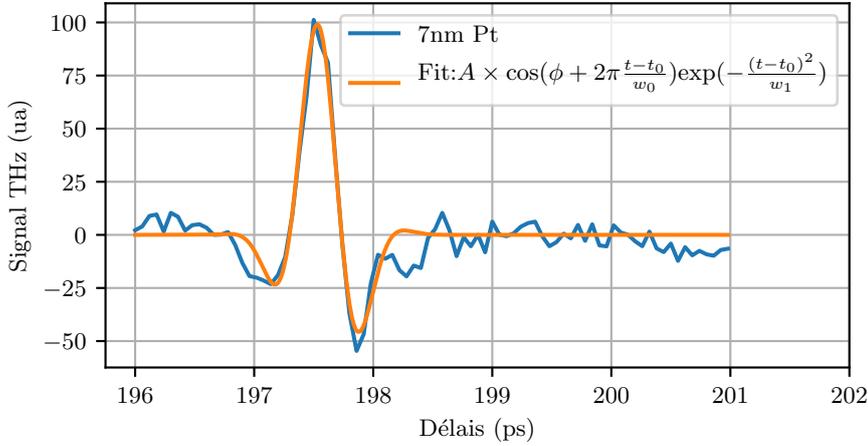


Figure 4.23 – *Signal THz émis par l'échantillon 7 nm Pt et ajustement par la fonction $S_{\text{THz}}(t)$. Les paramètres de l'ajustement sont : $t_0 = 197.6$ ps, $A = 101$ ua, $w_0 = 0.87$ ps, $w_1 = 0.37$ ps, $\phi = 0.47$ rad.*

mesures complémentaires présentées en annexe E, nous avons observé un changement qualitatif de l'émission THz, en plus de la variation de l'intensité de l'émission. Nous avons notamment observé que l'émission THz ne possède pas la même dépendance en fonction de la polarisation du faisceau de pompe entre l'échantillon 1nm Pt et l'échantillon 7nm Pt. Cela appuie l'hypothèse d'un changement des propriétés électroniques lié aux différences d'épaisseur entre ces échantillons.

Nous avons observé que l'amplitude du signal mesuré sur les échantillons 5 nm Pt et 7 nm Pt présentait des variations importantes selon le point mesuré, nous avons donc séparé les données de la figure 4.24 selon le point mesuré. Ces observations corroborent les inhomogénéités déjà constatées sur ces deux échantillons lors des mesures Raman et AFM.

Afin d'identifier la nature des processus à l'origine du signal THz observé, nous avons étudié l'amplitude du signal THz en fonction de la puissance incidente sur l'échantillon 7 nm Pt. Nous avons fait varier la puissance du faisceau de pompe à l'aide d'une lame de densité neutre à gradient ; la translation de la lame permettant d'obtenir une atténuation plus ou moins importante sans altérer le trajet optique du faisceau de pompe. Comme on peut le voir sur la figure 4.25, nous avons observé une dépendance linéaire du champ THz en fonction de la puissance de pompe qui est elle-même proportionnelle au carré du champ de la pompe. Cette dépendance est la signature d'un processus non linéaire du second ordre.

4.3.2 Formalisme des processus d'émissions du second ordre

D'ordinaire, il est difficile de séparer les contributions des différents phénomènes à l'origine des photo-courants, car tous les effets peuvent contribuer de façon similaire à l'émission THz observée. Cela limite, à première vue, la réalisation d'analyses

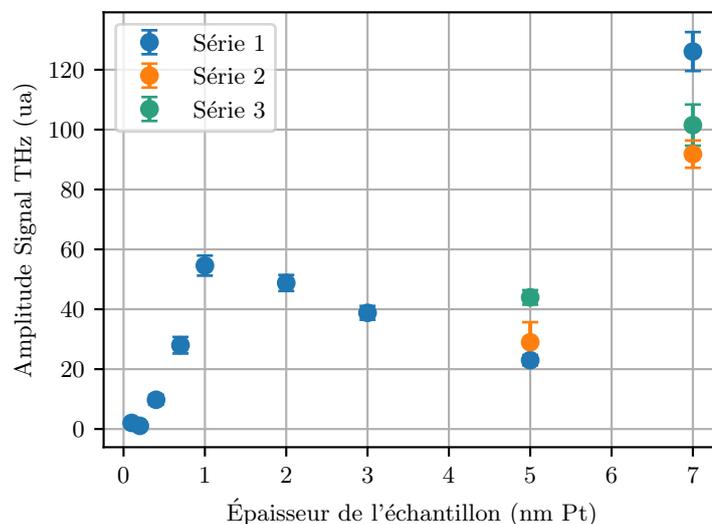


Figure 4.24 – Amplitude du signal THz émis en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Toutes les mesures ont été réalisées sur trois points distincts de chaque échantillon. Pour les échantillons plus fins, les valeurs obtenues étant semblables, elles ont été combinées dans un seul point. Pour les échantillons 5 nm Pt et 7 nm Pt les trois mesures sont présentées de façon distincte. Les mesures sont faites en géométrie de réflexion à 45° avec une polarisation TM pour la pompe et la détection THz.

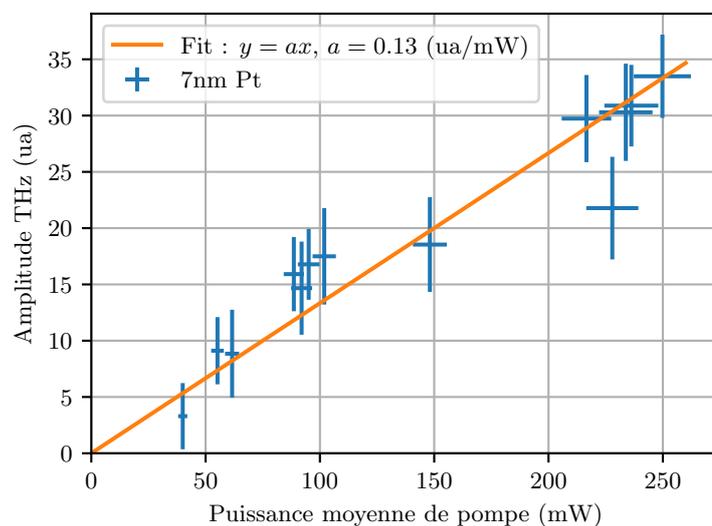


Figure 4.25 – Amplitude du signal THz émis par l'échantillon 7 nm Pt en fonction de la puissance de pompe. La mesure est faite en géométrie de réflexion à 45° avec une polarisation TM pour la pompe et la détection THz.

quantitatives des photo-courants aux matériaux dans lesquels un seul effet prédomine.

Dans le cadre de cette thèse nous avons développé les formules décrivant l'émission THz sous excitation pulsée dans des expériences avec des géométries générales puis nous avons montré qu'avec deux expériences il est possible de déterminer sans ambiguïté les contributions de chacun des processus non linéaires à l'origine du signal THz observé dans le PtSe₂.

La génération d'une onde par un processus non linéaire d'ordre 2 se calcule d'ordinaire grâce au tenseur $\chi^{(2)}$ qui définit la polarisabilité du milieu en réponse à la combinaison de deux ondes incidentes sur le matériau [79]. Dans le cadre du processus de génération de différence de fréquences, on a :

$$P_i^{(2)}(\omega_n - \omega_m) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n - \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k^*(\omega_m) \quad (4.14)$$

où P est la polarisation du milieu en réponse au processus non linéaire, les indices i, j et k désignent les polarisations des différents faisceaux et les indices répétés sous-entendent une sommation sur tous les indices selon la notation d'Einstein, $E_j(\omega_n)$ et $E_k(\omega_m)$ sont les ondes incidentes dans le milieu avec ω_n et ω_m leur pulsation respective et $\omega_n - \omega_m$ la pulsation de l'onde générée. On obtient le champ THz rayonné par cette polarisation du matériau en écrivant l'équation d'onde où P est un terme de source :

$$\sum_j \frac{\partial^2 E_i}{\partial x_j^2} - \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 E_i}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P_i^{(2)}}{\partial t^2} \quad (4.15)$$

où $\epsilon^{(1)}$ est la permittivité diélectrique linéaire du milieu.

On peut de façon équivalente exprimer cette équation en fonction d'un courant à la place du champ de polarisation :

$$\mathbf{j} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (4.16)$$

Dans ce formalisme, on peut écrire les processus de génération non linéaire du THz en termes de photo-courants induits et de conductivité non linéaire [123] :

$$j_\lambda^{(2)}(0, 0) = \sigma_{\lambda\nu\eta}^{(2)}(\omega, \mathbf{q}) E_\nu(\mathbf{q}, \omega) E_\eta^*(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.17)$$

On considère ici la génération de différence de fréquence issue d'une seule onde incidente E de pulsation ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} par le tenseur de conductivité non linéaire $\sigma_{\lambda\nu\eta}^{(2)}$, ce terme est un peu plus général que le tenseur de $\chi^{(2)}$ dans la mesure où il inclut une dépendance en \mathbf{q} qui permet de représenter le phénomène d'entraînement par les photons (PD pour *photon drag* en anglais). Cette formulation est plus adaptée à l'étude des effets non linéaires que celle en termes de polarisation, car dans le PtSe₂ semi-métallique et avec une pompe à 800 nm, on doit considérer les effets liés aux courants induits dans le matériau et plus seulement la réponse des électrons liés.

La conductivité non linéaire peut être développée au premier ordre en \mathbf{q} :

$$\sigma_{\lambda\nu\eta}^{(2)}(\omega, \mathbf{q}) = \sigma_{\lambda\nu\eta}^{(2)}(\omega, 0) + \Phi_{\lambda\mu\nu\eta}(\omega)q_\mu \quad (4.18)$$

pour faire apparaître deux termes $\sigma_{\lambda\nu\eta}^{(2)}$ et $\Phi_{\lambda\mu\nu\eta}$ qui décrivent respectivement les effets photogalvaniques (PG) et les effets d'entraînement par les photons (PD).

On peut ainsi séparer les courants induits par ces deux phénomènes en deux termes :

$$j_\lambda^{(PG)}(0) = \sigma_{\lambda\nu\eta}^{(2)}(\omega, 0)E_\nu(\mathbf{q}, \omega)E_\eta^*(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.19)$$

$$j_\lambda^{(PD)}(\mathbf{q}) = \Phi_{\lambda\mu\nu\eta}(\omega)q_\mu E_\nu(\mathbf{q}, \omega)E_\eta^*(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.20)$$

Ces expressions peuvent être encore décomposées pour expliciter les contributions liées aux excitations polarisées linéairement, qui correspondent aux parties symétriques par rapport à l'échange des indices ν et η , et les contributions polarisées circulairement, qui correspondent aux parties antisymétriques par rapport aux mêmes indices. On obtient alors³ :

$$j_\lambda^{(PG)} = \chi_{\lambda\nu\eta}\{E_\nu, E_\eta^*\} + i\gamma_{\lambda\mu}(\vec{E} \wedge \vec{E}^*)_\mu \quad (4.21)$$

$$j_\lambda^{(PD)} = T_{\lambda\mu\nu\eta}q_\mu\{E_\nu, E_\eta^*\} + iR_{\lambda\mu\nu}q_\mu(\vec{E} \wedge \vec{E}^*)_\nu \quad (4.22)$$

Ces quatre termes $\chi_{\lambda\nu\eta}$, $\gamma_{\lambda\mu}$, $T_{\lambda\mu\nu\eta}$ et $R_{\lambda\mu\nu}$ représentent respectivement les parties linéaires et circulaires de l'effet photogalvanique et les parties linéaires et circulaires de l'effet d'entraînement par les photons. Ils donnent une représentation phénoménologique des émissions non linéaires du second ordre que l'on peut observer dans nos échantillons et leur étude est une première étape indispensable avant de pouvoir proposer une explication microscopique.

Pour pouvoir calculer l'émission THz que l'on attend en fonction des termes $\chi_{\lambda\nu\eta}$, $\gamma_{\lambda\mu}$, $T_{\lambda\mu\nu\eta}$ et $R_{\lambda\mu\nu}$ et des paramètres de l'expérience, nous avons explicité les différentes étapes du processus d'émission THz en partant de la polarisation du laser de pompe jusqu'au signal THz détecté. La figure 4.26 schématise la géométrie d'une expérience en réflexion et décrit les différentes opérations qui amènent de la polarisation du faisceau de pompe à la sortie du laser jusqu'à l'expression finale de la mesure du signal THz.

3. Nous utilisons la notation $\{.,.\}$ pour désigner l'opérateur anti-commutateur $\{A, B\} = AB + BA$.

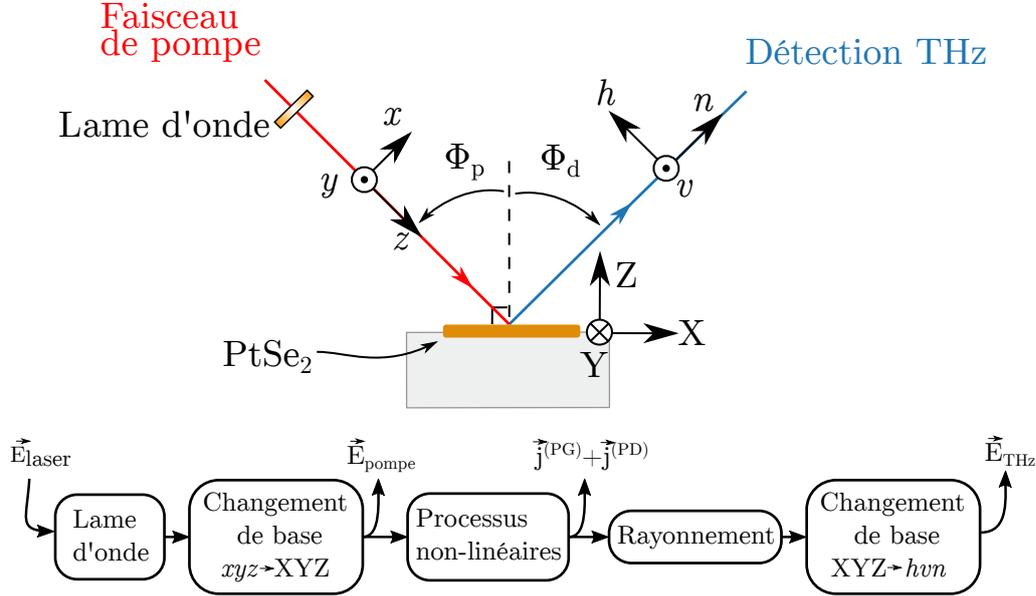


Figure 4.26 – *En haut* : Géométrie et paramétrisation de l'expérience en réflexion. *En bas* : Diagramme décrivant les étapes de calcul pour déterminer le signal THz émis. Les bases xyz , XYZ et hvn désignent respectivement : la base liée au faisceau de pompe incident, la base liée à l'échantillon et la base liée au faisceau THz émis dans la direction de la détection.

Les valeurs des composantes des différents tenseurs que l'on a listés précédemment sont contraintes par les symétries de la structure cristalline du PtSe_2 et de son environnement. Le PtSe_2 appartient au groupe de symétrie D_{3d} [106]. Cela impose que les tenseurs possèdent les composantes non nulles et indépendantes suivantes [79] :

$$\begin{cases} T_1 \equiv T_{xxxx} + T_{xyxy} \\ T_2 \equiv T_{xxxx} - T_{xyxy} = 2T_{xyxy} \\ T_3 \equiv 2T_{xzzz} \\ T_4 \equiv T_{xxzz} \end{cases} \quad (4.23)$$

$$\begin{cases} R_1 \equiv R_{yzx} = -R_{xzy} \\ R_2 \equiv R_{xyz} = -R_{yxz} \end{cases} \quad (4.24)$$

Ces premiers coefficients sont déterminés exclusivement par les symétries propres au PtSe_2 . L'asymétrie introduite par l'environnement de l'échantillon (la présence du quartz d'un côté et de l'air de l'autre) et par la géométrie de l'expérience (l'échantillon est excité d'un seul côté et son opacité optique peut limiter la pénétration du champ dans les couches du PtSe_2) est responsable des termes supplémentaires suivants :

$$\chi \equiv \chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{zxx} = \chi_{zyy} \quad (4.25)$$

$$\gamma \equiv \gamma_{xy} = -\gamma_{yx} \quad (4.26)$$

La première transformation est celle causée par la lame d'onde qui permet de générer une polarisation arbitraire à partir de la polarisation linéaire du laser. Nous réexprimons ensuite cette polarisation dans une base convenable liée à l'échantillon. Cela nous donne le champ incident sur l'échantillon qui nous permet de calculer les courants induits dans l'échantillon. Nous pouvons alors déduire le champ THz émis par ces courants que l'on réexprime finalement dans la base du détecteur THz. Nous obtenons finalement l'émission THz attendue et ses dépendances en fonction des paramètres pertinents de l'expérience.

Le faisceau de pompe est initialement polarisé linéairement selon un axe \vec{x} qui correspond à une polarisation TM vue par l'échantillon :

$$\vec{E}_{\text{laser}} = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Le passage par une lame d'onde dont l'axe rapide fait un angle θ avec l'axe \vec{x} est décrit par les matrices suivantes pour une lame demi-onde ($\lambda/2$) et quart-d'onde ($\lambda/4$) respectivement :

$$M_{\lambda/2} = \begin{pmatrix} \cos(2\theta_{\lambda/2}) & * & * \\ \sin(2\theta_{\lambda/2}) & * & * \\ 0 & * & * \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

$$M_{\lambda/4} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 - i\cos(2\theta_{\lambda/4}) & * & * \\ -i\sin(2\theta_{\lambda/4}) & * & * \\ 0 & * & * \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

Dans la mesure où la polarisation du laser est fixe selon l'axe \vec{x} on peut ignorer les coefficients marqués par des étoiles (*) qui n'interviennent pas dans nos expériences. Puis pour exprimer la polarisation du faisceau vu par l'échantillon nous devons appliquer une rotation à la polarisation obtenue :

$$M_{xyz \rightarrow XYZ} = \begin{pmatrix} -\cos(\phi_p) & 0 & \sin(\phi_p) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\phi_p) & 0 & -\cos(\phi_p) \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

On obtient ainsi un faisceau avec une polarisation arbitraire dans la base du laser :

$$\vec{E}_{\text{pompe}} = M_{xyz \rightarrow XYZ} M_{WP} \vec{E}_{\text{laser}} \quad (4.31)$$

On peut désormais utiliser les composantes E_ν du vecteur \vec{E}_{pompe} dans les équations 4.21 et 4.22 pour obtenir :

$$\vec{j} = \vec{j}^{(PG)} + \vec{j}^{(PD)} \quad (4.32)$$

On obtient le champ rayonné à une distance r avec la formule du champ lointain rayonné par une surface S parcourue par la densité de courant \vec{j} [124] :

$$\vec{E}_{\text{émis}}(r) = \frac{ik_{\text{THz}}S}{c}(\vec{n} \wedge \vec{j}) \wedge \vec{n} \frac{e^{ik_{\text{THz}}r}}{r} \quad (4.33)$$

La décroissance en $1/r$ disparaît quand on considère l'intégration sur la surface de collection de la détection THz. Le champ émis dépend de la dérivée temporelle du courant, mais dans le domaine fréquentiel cela correspond juste à un facteur ω qui se simplifie. Par souci de simplicité et dans la mesure où l'angle solide de collection Ω est faible, on peut réécrire l'onde sphérique $\vec{E}_{\text{émis}}(r)$ comme une onde plane :

$$\vec{E}_{\text{émis}} = \frac{i\sqrt{\Omega}k_{\text{THz}}S}{c}(\vec{n} \wedge \vec{j}) \wedge \vec{n} \quad (4.34)$$

Il faut finalement injecter dans cette formule le dernier changement de base pour passer de l'expression de \vec{j} dans la base de l'échantillon à celle de la mesure :

$$M_{XYZ \rightarrow h\nu n} = \begin{pmatrix} -\cos(\phi_d) & 0 & \sin(\phi_d) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\phi_d) & 0 & \cos(\phi_d) \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

$$\vec{E}_{\text{THz}} = \frac{i\sqrt{\Omega}k_{\text{THz}}S}{c}(\vec{n} \wedge (M_{XYZ \rightarrow h\nu n}\vec{j})) \wedge \vec{n} \quad (4.36)$$

Nous avons ainsi défini tous les termes nécessaires au calcul de l'émission THz. L'équation 4.31 nous donne la valeur du champ de pompe incident sur l'échantillon. La valeur de ce champ nous permet de calculer les valeurs des courants induits grâce aux expressions 4.21 et 4.22 et aux coefficients non linéaires que nous venons d'explicitier. L'équation 4.36 permet alors de calculer le champ THz que nous pouvons mesurer avec le dispositif de TDS. Le développement de ces étapes de calcul correspond à une (longue) série de produits matriciels et peut être réalisé sans encombre par un logiciel de calcul formel comme Mathematica.

Finalement, le champ THz mesuré dans les expériences de TDS correspond aux composantes de \vec{E}_{THz} selon \vec{h} et \vec{v} :

$$E_{\text{THz},TM} = \vec{E}_{\text{THz}} \cdot \vec{h} \quad (4.37)$$

$$E_{\text{THz},TE} = \vec{E}_{\text{THz}} \cdot \vec{v} \quad (4.38)$$

4.3.3 Application du formalisme aux expériences réalisées

Pour exploiter le formalisme que nous venons de développer, nous allons considérer les deux expériences suivantes : une première expérience illustrée sur la figure 4.27 en géométrie de réflexion, et une seconde en géométrie de transmission illustrée sur

la figure 4.28.

Dans la première expérience, l'angle d'incidence du faisceau de pompe ϕ_p et l'angle de la détection ϕ_d sont fixés et l'on fait varier la polarisation du faisceau de pompe en tournant une lame d'onde $\lambda/2$ ou $\lambda/4$ selon un angle $\theta_{\lambda/2}$ ou $\theta_{\lambda/4}$. Le faisceau THz est mesuré selon les polarisations transverses électriques (TE, dans la littérature : polarisation s) ou transverses magnétiques (TM, dans la littérature : polarisation p).

Dans la seconde expérience, la polarisation du laser est linéaire et fixée dans l'orientation TM et l'on fait varier l'angle d'incidence du faisceau de pompe ϕ_p et l'angle de la détection ϕ_d en mesurant selon la polarisation TM.

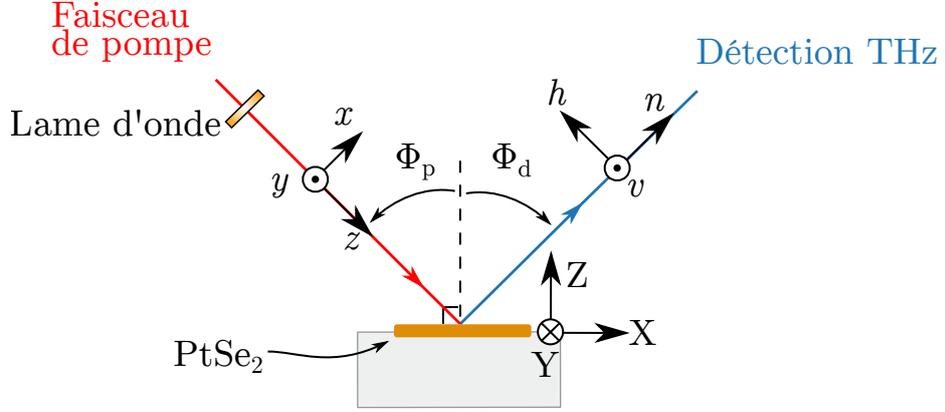


Figure 4.27 – Schéma de la géométrie de l'expérience en réflexion.

Pour cette première expérience, nous expliciterons donc la dépendance de l'émission en fonction de la rotation de deux lames d'ondes.

Pour une lame demi-onde, le signal THz dépend de la rotation $\theta_{\lambda/2}$ de la lame d'onde selon les formules :

$$E_{\text{THz},\text{TM}} = A + B * \cos(4\theta_{\lambda/2}) \quad (4.39)$$

$$E_{\text{THz},\text{TE}} = C * \sin(4\theta_{\lambda/2}) \quad (4.40)$$

$$A \equiv I_{\text{exp1}} \cos(\phi_d) \sin(\phi_p) \times [(T_{xxxx} - T_{zzzz}) \cos^2(\phi_p) + T_{xxzz} \sin^2(\phi_p) + T_{xyyy} + (\chi_{xxz} + \chi_{zzx}) \cos(\phi_p)] \quad (4.41)$$

$$B \equiv I_{\text{exp1}} \cos(\phi_d) \sin(\phi_p) \times [(T_{xxxx} - T_{zzzz}) \cos^2(\phi_p) + T_{xxzz} \sin^2(\phi_p) - T_{xyyy} + (\chi_{xxz} + \chi_{zzx}) \cos(\phi_p)] \quad (4.42)$$

$$C \equiv -\frac{\sin(\phi_p)}{2} I_{\text{exp1}} [(T_{yxxy} + T_{xyxy} - T_{yzyz} - T_{yzzy}) \cos(\phi_p) + \chi_{yyz} + \chi_{zyy}] \quad (4.43)$$

Le coefficient I_{exp1} regroupe toutes les constantes issues des formules précédentes et, en tant que paramètre libre, il permet aussi de compenser les variations de sensibilité qui sont introduites quand on modifie le dispositif expérimental pour changer d'expérience.

Pour la même expérience avec une lame quart-d'onde dont la rotation est donnée par l'angle $\theta_{\lambda/4}$, on a :

$$E_{\text{THz,TM}} = A + B/2 + B/2 * \cos(4\theta_{\lambda/4}) \quad (4.44)$$

$$E_{\text{THz,TE}} = C/2 * \sin(4\theta_{\lambda/4}) + E * \sin(2\theta_{\lambda/4}) \quad (4.45)$$

$$E \equiv I_{\text{exp1}} [(-R_1 + R_2) \cos(\phi_p) - \gamma] \sin(\phi_p) \quad (4.46)$$

où les coefficients A , B et C sont les mêmes que pour l'expérience avec la lame demi-onde. On peut voir avec ces coefficients que deux expériences en réflexion suffisent pour déterminer la totalité des coefficients A , B , C et E : une expérience avec la lame demi-onde en mesurant $E_{\text{THz,TM}}$, et une expérience avec la lame quart-d'onde en mesurant $E_{\text{THz,TE}}$. Cependant, tous ces coefficients mélangent des contributions liées à l'effet photogalvanique et à l'entraînement par les photons. Pour pouvoir séparer les contributions de ces deux effets, il faut réaliser d'autres expériences ; soit en modifiant l'angle de la géométrie de réflexion, soit, comme on va le voir dans la suite, en passant en géométrie de transmission.

La figure 4.28 illustre l'expérience en géométrie de transmission. Dans cette géométrie, les deux angles relatifs à l'incidence du faisceau de pompe et à la direction de la détection THz sont toujours présents et définis de la même manière par rapport à la surface de l'échantillon. On introduit cependant deux nouveaux angles α et β qui permettent de décrire la position du faisceau incident et de l'échantillon par rapport au repère de référence qu'est la table d'optique. Ces deux angles sont lié à ϕ_p et ϕ_d par les relations :

$$\phi_p = \alpha - \beta \quad \text{et} \quad \phi_d = -\beta \quad (4.47)$$

Ce sont ces deux angles que l'on peut modifier dans nos expériences. Pour cette expérience, nous nous sommes restreints à la polarisation linéaire du laser sans lame d'onde.

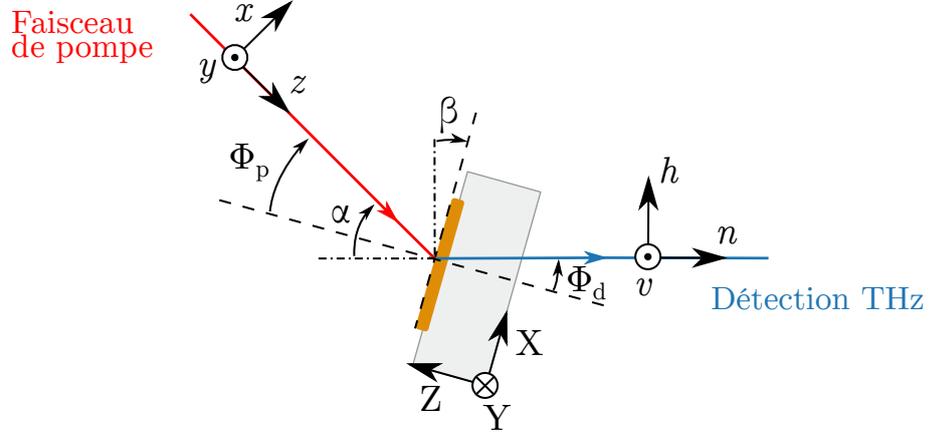


Figure 4.28 – Schéma de la géométrie de l'expérience en transmission considérée. Les angles α et β décrivent les orientations du faisceau de pompe et de l'échantillon par rapport à un repère fixe relativement à la table optique. La configuration $\alpha = \beta = 0$ correspond à une mesure avec la pompe et la détection à incidences normales par rapport à la surface de l'échantillon.

On peut calculer l'émission THz dans cette configuration avec les mêmes formules pour obtenir :

$$E_{\text{THz},TM} = \cos(\beta)\sin(\beta - \alpha)[F + G * \sin^2(\beta - \alpha) + H * \cos(\beta - \alpha)] \quad (4.48)$$

$$E_{\text{THz},TE} = 0 \quad (4.49)$$

$$F \equiv -I_{\text{exp}2}(T_{xxxx} - T_{zzzz}) \quad (4.50)$$

$$G \equiv -I_{\text{exp}2}(T_{xxzz} - T_{zzxx} + T_{zzzz}) \quad (4.51)$$

$$H \equiv -I_{\text{exp}2}(\chi_{xxz} + \chi_{zzx}) \quad (4.52)$$

Le terme de sensibilité de la seconde expérience peut se réexprimer en fonction des paramètres mesurables et de la sensibilité de la première expérience :

$$I_{\text{exp}2} = I_{\text{exp}1}2\cos(\phi_d)\sin(\phi_p)[-F - G\sin^2(\phi_p) - H\cos(\phi_p)]/(A + B) \quad (4.53)$$

Les six équations qui définissent les paramètres A, B, C, F, G et H définissent un système d'équations linéaires qui nous permettent de calculer cinq paramètres (en plus de $I_{\text{exp}2}$) : T_1 à T_4 et $\chi_{xxz} + \chi_{zzx}$. Les seuls coefficients qui ne sont pas calculables en l'état sont les parties circulaires des effets PG et PD qui restent mélangées dans le terme E . Pour les séparer, il suffit de réaliser deux fois la première expérience en réflexion avec des angles de pompe différents. Cette expérience en géométrie de réflexion réalisée avec de nouveaux angles ϕ'_p et ϕ'_d est nécessaire pour obtenir deux

Expérience	Paramètres fixes	Variables	Coefficients évalués	Polarisation mesurée
Géométrie de réflexion	$\phi_d = \phi_p = 45^\circ$	$\theta_{\lambda/2}, \theta_{\lambda/4}$	A, B, C, E	TE, TM
Géométrie de transmission	Pompe polarisée TM	$\alpha, \beta (\phi_p, \phi_d)$	F, G, H	TM

Table 4.1 – *Résumé des deux expériences d'émission THz.*

nouvelles valeurs pour les coefficients C' et E' . Le changement de cet angle peut être réalisé dans la première expérience en tournant l'échantillon de sorte à obtenir des angles ϕ'_p et ϕ'_d différents. Cette rotation de l'échantillon pourra altérer l'alignement du dispositif et il faudra alors introduire un terme I_{exp3} qui tient compte de la sensibilité dans cette configuration. Cette nouvelle inconnue pourra être déterminée en utilisant les coefficients C et C' et les coefficients E et E' permettront alors de calculer les contributions respectives des effets circulaires.

4.3.4 Détermination expérimentale des coefficients non linéaires

En nous appuyant sur ces équations, nous avons réalisé plusieurs séries de mesures sur notre échantillon de PtSe₂ le plus épais, 7 nm Pt, qui est semi-métallique selon nos mesures de gap optique et de conductivité optique. Des auteurs ont théorisé puis montré l'existence de points de Dirac de type II dans la structure de bande du matériau [33, 34]. Des caractéristiques comme les points de Dirac ou les points de Weyl (équivalents chiraux des points de Dirac) ont déjà été proposées pour expliquer des mécanismes non linéaires à l'origine d'émission THz dans d'autres matériaux comme le graphène [19] ou le semi-métal TaAs [122]. L'échantillon 7 nm Pt possède ainsi des propriétés susceptibles d'intervenir dans le processus de génération THz, de plus nos premières mesures ont montré que cet échantillon possédait l'émission THz la plus intense. Cet échantillon est ainsi particulièrement intéressant pour une étude approfondie de l'émission THz.

Les séries de mesures que nous présenterons ici s'appuient sur les deux expériences que l'on a étudiées dans la section précédente. Les caractéristiques de ces deux expériences sont rappelées dans le tableau 4.1. Les deux premières séries de mesures sont basées sur une expérience en réflexion à 45° ($\phi_d = \phi_p = 45^\circ$). La géométrie de l'expérience est illustrée sur la figure 4.29.

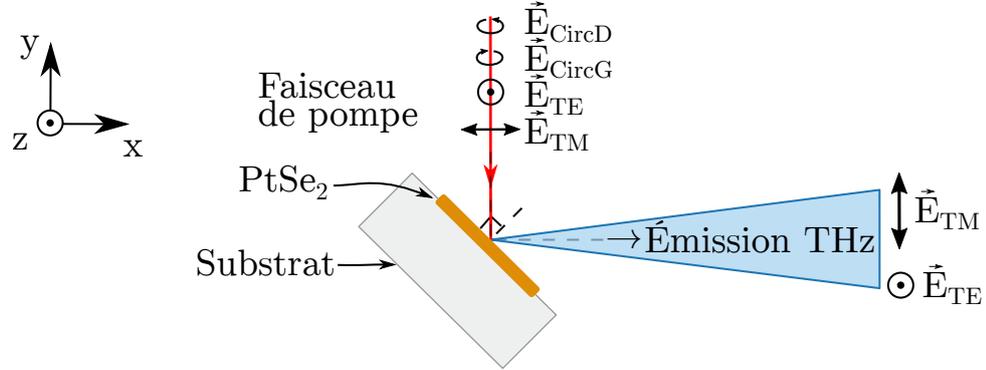


Figure 4.29 – Schéma illustrant une mesure en géométrie de réflexion. Les polarisations que peuvent prendre la pompe et la détection sont listées : la polarisation de détection THz peut être TE ou TM ; et pour la pompe, on peut choisir une polarisation linéaire avec une orientation arbitraire, ou bien une polarisation avec un degré d'ellipticité arbitraire allant de circulaire droite à circulaire gauche en passant par linéaire TM.

La première série est réalisée avec une lame d'onde $\lambda/2$ en polarisation TE pour ajuster l'équation 4.39. La seconde série est réalisée avec une lame d'onde $\lambda/4$ en polarisation TM pour ajuster l'équation 4.45. On peut voir que la figure 4.30 le résultat de ces deux séries de mesures.

On peut voir que les données suivent parfaitement les équations dérivées précédemment, mais que pour la seconde série il faut ajouter un terme constant pour que les données soient ajustées convenablement.

La présence d'un terme constant est un phénomène qui est souvent observé dans les mesures de transport des courants issus de l'effet photogalvanique et d'entraînement par les photons. Ces mesures de transport sont réalisées en contactant physiquement l'échantillon avec des électrodes et mesurant les courants induits par le faisceau de pompe directement avec un dispositif électronique et sont attribuées à des effets d'interface liés aux contacts électriques déposés sur l'échantillon [123]. Ce terme constant est aussi observé dans des mesures d'émission THz faites sur d'autres matériaux où il est attribué à des effets thermiques causés par l'absorption importante du faisceau de pompe par l'échantillon [122].

Nous avons réalisé quelques mesures complémentaires, illustrées sur la figure 4.31, obtenues avec la lame $\lambda/4$ en mesurant en polarisation TM. La courbe attendue pour ces résultats est totalement déterminée par les coefficients déjà obtenus, nous avons ainsi pu comparer la correspondance de ces points avec la courbe attendue avec ou sans la contribution du coefficient D. Ces résultats montrent qu'il est aussi nécessaire d'introduire le même terme constant dans l'équation pour que les coefficients calculés avec les données précédentes correspondent avec ces nouvelles données. Cela suggère que ce terme n'est pas un artefact de mesure, mais ne nous renseigne pas sur sa

4.3. SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION THZ

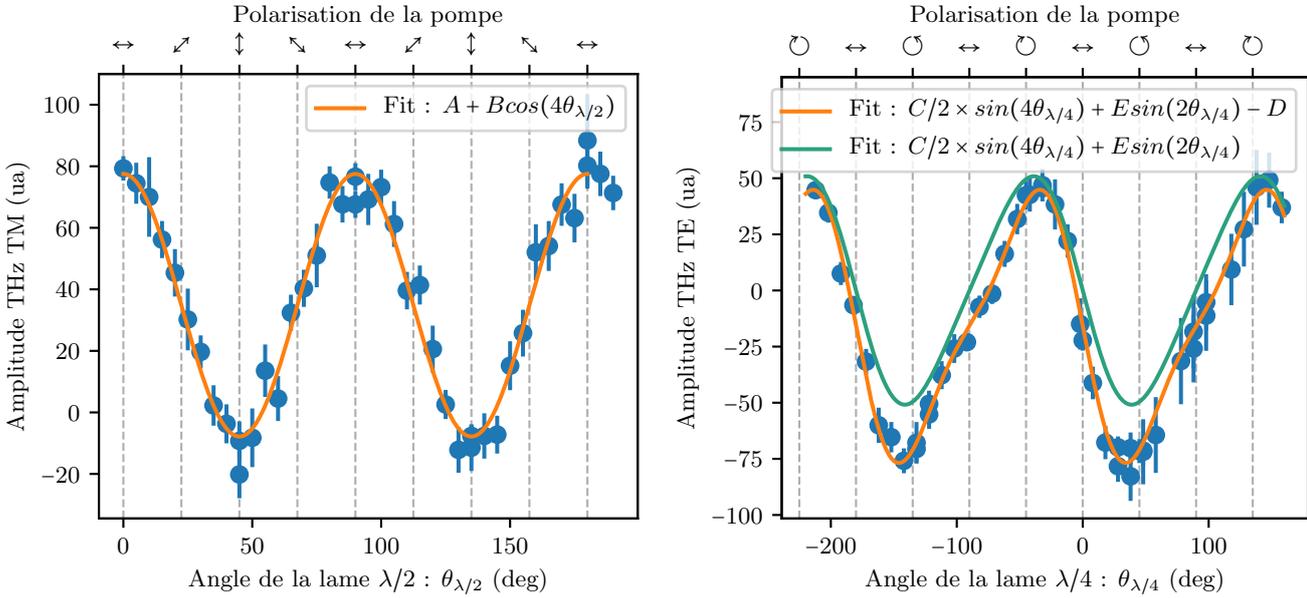


Figure 4.30 – Émission THz en fonction de l'angle de la lame d'onde $\lambda/2$ mesurée selon la polarisation TM (gauche) et en fonction de l'angle de la lame d'onde $\lambda/4$ mesurée selon la polarisation TE (droite) en géométrie de réflexion. Ces mesures sont réalisées sur l'échantillon 7 nm Pt avec une puissance $P_{\text{pompe}} = 250$ mW. Les coefficients des fonctions ajustées sont : $A = 34.8$ ua, $B = 42.7$ ua, $C = -110.0$ ua, $D = 16.0$ ua, $E = -14.1$ ua.

nature. Dans le reste de notre analyse, nous avons simplement considéré le terme D comme une contribution supplémentaire et indépendante des effets non linéaires du second ordre que l'on cherche à caractériser ici.

Avec cette première expérience nous avons donc obtenu les coefficients : $A = 34.8$ ua, $B = 42.7$ ua, $C = -110.0$ ua, $E = -14.1$ ua; ainsi que le coefficient constant introduit pour les mesures avec la lame $\lambda/4$: $D = 16.0$ ua.

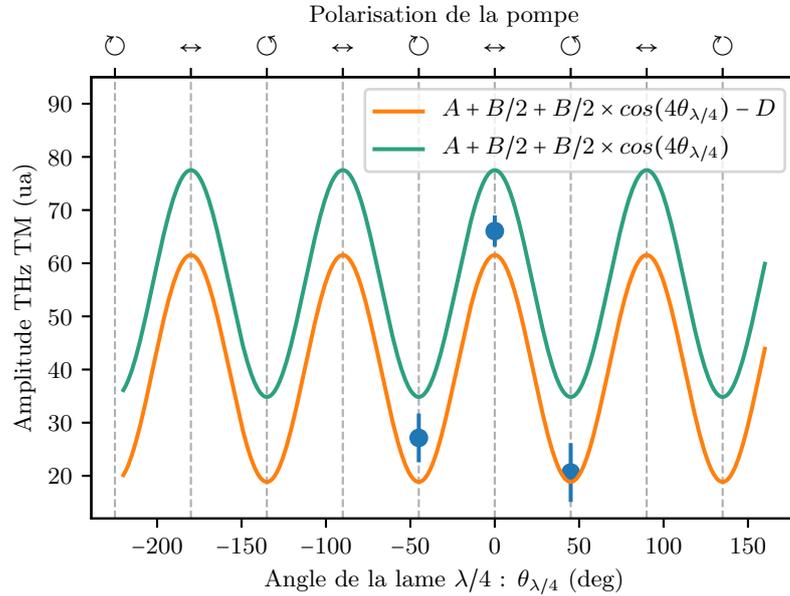


Figure 4.31 – Émission THz en fonction de l'angle de l'échantillon en géométrie de transmission. Ces mesures sont réalisées sur l'échantillon 7 nm Pt avec une puissance $P_{\text{pompe}} = 250$ mW. Les coefficients des fonctions sont dérivés des ajustements précédents : $A = 34.8$ ua, $B = 42.7$ ua, $C = -110.0$ ua, $D = 16.0$ ua, $E = -14.1$ ua.

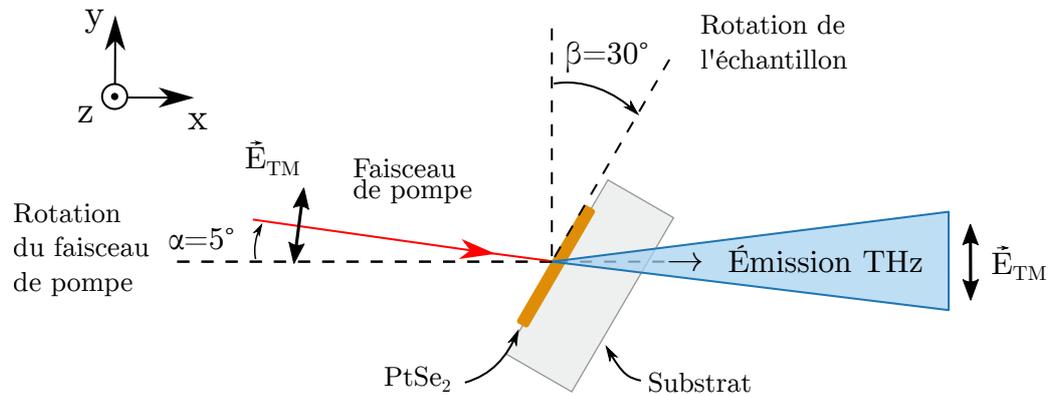


Figure 4.32 – Schéma illustrant une mesure en géométrie de transmission. On peut modifier l'angle α d'incidence du faisceau de pompe. La direction de la détection THz reste fixe selon l'axe optique indiqué en pointillé. Ici l'échantillon est maintenu dans une orientation fixée.

Nous avons ensuite réalisé une deuxième expérience en géométrie de transmission représentée sur la figure 4.32 afin d'ajuster l'équation 4.48. Pour cette expérience, nous avons d'abord réalisé une première série de mesures en conservant le faisceau de pompe aligné avec la détection ($\alpha = 0^\circ$) et en modifiant la rotation de l'échantillon (β). Puis une seconde série où nous avons placé l'échantillon aux angles $\beta = 30^\circ$ et

$\beta = -30^\circ$ et modifié l'angle d'incidence du faisceau de pompe (α).

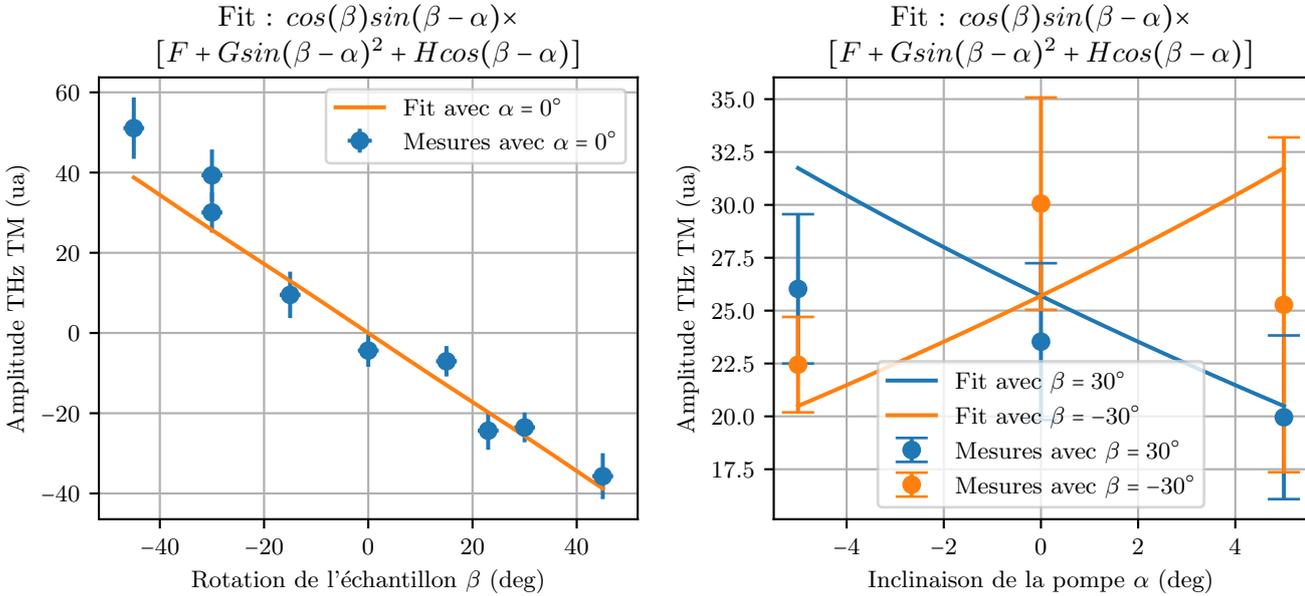


Figure 4.33 – Émission THz en fonction de l'angle de l'échantillon et de l'angle d'incidence du faisceau de pompe dans l'expérience en transmission. Ces mesures sont réalisées sur l'échantillon 7 nm Pt avec une puissance $P_{\text{pompe}} = 250$ mW. À gauche : l'angle d'incidence est fixé ; à droite : l'angle de l'échantillon est fixé. Les points des deux graphes sont ajustés par la même fonction qui dépend à la fois de α et β . Les coefficients issus de l'ajustement sont : $F = -408$ ua, $G = 155$ ua, $H = 358$ ua.

La figure 4.33 montre le résultat de ces mesures. Les coefficients issus de l'ajustement sont : $F = -408$ ua, $G = 155$ ua, $H = 358$ ua. Cette deuxième expérience en transmission a été plus complexe à mettre en place puisqu'elle requiert de pouvoir déplacer des éléments sans perdre l'alignement du dispositif. Dans la pratique, la rotation de l'échantillon (β) cause un léger décalage du faisceau qui se traduit par des erreurs systématiques qui dégradent la qualité des données collectées. La rotation du faisceau de pompe qui passe aussi par le déplacement d'éléments optique souffre des mêmes effets. Le signal est aussi plus faible, car le faisceau THz doit traverser le substrat et que l'échantillon émet moins dans cette géométrie. Le cumul de ces aspects résulte en des erreurs systématiques et statistiques qui sont sensiblement plus importantes que dans la géométrie de réflexion.

À l'aide des coefficients que nous avons mesurés, on peut alors inverser le système d'équations linéaire qui les relie aux composantes des tenseurs que l'on veut évaluer. On peut alors calculer les différentes composantes des tenseurs de la conductivité non linéaire grâce aux formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 T_1 = \frac{-2F}{I_{\text{exp2}}} - \frac{4}{I_{\text{exp1}}} \left[\frac{H}{2\sqrt{2}} - C \right] \\
 T_2 = \frac{-2F}{I_{\text{exp2}}} - \frac{I_{\text{exp1}}}{2} (A - B) - \frac{4}{I_{\text{exp1}}} \left[\frac{H}{2\sqrt{2}} - C \right] \\
 T_3 = \frac{-2F}{I_{\text{exp2}}} - \frac{I_{\text{exp1}}}{2} (A - B) - \frac{4}{8 I_{\text{exp1}}} \left[\frac{H}{2\sqrt{2}} - C \right] \\
 T_4 = -(F + G)/I_{\text{exp2}} \\
 \chi_{xxz} + \chi_{xzx} = -H/I_{\text{exp2}} \\
 I_{\text{exp2}} = I_{\text{exp1}} [-F - G/2 - H/\sqrt{2}] / (A + B) \\
 R_2 - R_1 - \sqrt{2}\gamma = \frac{2E}{I_{\text{exp1}}}
 \end{array} \right. \quad (4.54)$$

Seule la valeur de sensibilité de l'expérience doit être déterminée indépendamment pour obtenir des résultats en unités absolues. Si l'on se contente de fixer la valeur de I_{exp1} à 1, on obtient la valeur des composantes des tenseurs dans les mêmes unités arbitraires que nos mesures. Pour déterminer ces valeurs en termes d'unités absolues, il faut d'abord calculer la sensibilité du dispositif de TDS. Le différentiel de puissance arrivant sur la balance optique est décrit par la formule suivante [18] :

$$\Delta P = P_{\text{sonde}} 2\pi \frac{L}{\lambda} n_0^3 r_{41} E_{\text{THz}} \quad (4.55)$$

Où $P_{\text{sonde}} = 0.306 \text{ W}$ est la puissance du laser de pompe, $\lambda = 800 \text{ nm}$ est sa longueur d'onde, $L = 1 \text{ mm}$ est l'épaisseur du cristal électro-optique de ZnTe utilisé, $n_0^3 = 2.99$ est son indice optique, $r_{41} = 4.0 \text{ pm/V}$ son coefficient non linéaire [79] et E_{THz} est l'amplitude du champ THz détecté. La balance optique possède un gain $G_b = 5.82 \pm 18 \times 10^9 \text{ ua/W}$. On obtient finalement la formule suivante qui donne la relation entre le signal mesuré et les unités naturelles des tenseurs du second ordre considérés :

$$C_{ua} = \frac{c}{\sqrt{\Omega} k_{\text{THz}} P_{\text{pompe}} Z_0} \frac{1}{P_{\text{sonde}} 2\pi \frac{L}{\lambda} n_0^3 r_{41}} \frac{1}{G_b} \quad (4.56)$$

$$I_{\text{exp1}} = \frac{\sqrt{\Omega} k_{\text{THz}} P_{\text{pompe}} Z_0}{c} P_{\text{sonde}} 2\pi \frac{L}{\lambda} n_0^3 r_{41} G_b \quad (4.57)$$

$$A.N. \quad \frac{1}{I_{\text{exp1}}} = 0.218 \text{ ua}^{-1} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (avec } f_{\text{THz}} = 1 \text{ THz)}$$

Le tableau 4.2 liste les coefficients non linéaires calculés en termes d'unités arbitraires et en unité SI. On peut voir que les coefficients T_4 et $\chi_{xxz} + \chi_{xzx}$ sont non nuls ce qui nous permet d'affirmer que le signal THz mesuré sur notre échantillon semi-métallique de PtSe₂ (7 nm Pt) est issu de plusieurs processus concurrents. En particulier, on observe des contributions d'amplitudes équivalentes venant de l'effet photogalvanique linéaire et de l'effet d'entraînement par les photons linéaire.

4.3. SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION THZ

Composantes	Unités arbitraires (ua)	Unité SI ($\text{m V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
T_1	412 ± 308 (ua)	90 ± 67
T_2	430 ± 308 (ua)	94 ± 67
T_3	-200 ± 234 (ua)	-44 ± 51
T_4	307 ± 75 (ua)	67 ± 16
$\chi_{xxz} + \chi_{zxx}$	-475 ± 189 (ua)	-104 ± 41
$R_2 - R_1 - \sqrt{2}\gamma$	-28.2 ± 0.2 (ua)	-6.17 ± 0.04

Table 4.2 – Mesures expérimentales des composantes des tenseurs des effets photogalvaniques linéaires et d'entraînement par les photons linéaire. Les unités arbitraires sont converties en unités SI grâce au facteur $1/I_{\text{exp1}} = 0.218 \text{ ua}^{-1} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ qui est évalué pour $f_{\text{THz}} = 1 \text{ THz}$.

La contribution circulaire effective mesurée est un ordre de grandeur plus faible que celle des effets linéaires. Il faudrait une série de mesures supplémentaires pour séparer les contributions individuelles des coefficients R_1 , R_2 et γ , mais dans l'ensemble nous pouvons tout de même voir que l'importance des effets circulaires est négligeable devant celle des effets linéaires.

L'incertitude élevée sur les trois premières composantes du tenseur T limite l'interprétation de ces valeurs, mais on peut tout de même déduire que les composantes T_1 et T_2 sont non nulles et positives, et pour T_3 on ne peut pas conclure. Cette incertitude élevée est causée par les mesures de l'expérience en géométrie de transmission qui sont moins nombreuses et entachées d'erreurs systématiques plus importantes à cause des difficultés relatives à cette géométrie. Et l'incertitude sur les termes F , G et H tirés de cette seconde expérience se propage à tous les coefficients des contributions linéaires selon les relations que nous avons dérivées dans le système d'équations 4.54. De la même façon, l'incertitude sur la valeur mesurée de la contribution circulaire est faible, car cette mesure ne dépend que des résultats de la première expérience dont le rapport signal sur bruit était élevé.

Le tableau 4.3 résume les connaissances acquises sur les processus non linéaires à l'origine de l'émission THz dans l'échantillon 7 nm Pt.

		Linéaire	Circulaire
		✓	✓ (faible)
Photogalvanique	✓	✓	?
Entraînement par les photons	✓	✓	?

Table 4.3 – Tableau de synthèse des effets observés.

4.3.5 Discussion

Nous avons montré que le formalisme que nous avons développé permettait d'extraire toutes les composantes des effets non linéaires du second ordre dans le

PtSe₂. Nos expériences nous ont cependant permis d'identifier la présence d'une composante inattendue dans l'émission THz mesurée. Le fait que ce signal ne varie pas en fonction de l'angle de la lame d'onde est un point surprenant dans la mesure où certaines orientations de la lame d'onde $\lambda/4$ résultent en une polarisation linéaire équivalente à celle que l'on obtient avec la lame d'onde $\lambda/2$. On devrait ainsi aussi mesurer une contribution de cette composante dans les mesures réalisées avec la lame $\lambda/2$. Dans cette configuration nous avons déjà une composante A qui est constante et qui pourrait intégrer la composante D . Cependant, les mesures supplémentaires que nous avons réalisées avec la lame d'onde $\lambda/4$ montrent que les coefficients A et D doivent coexister pour expliquer les observations. Cette incompatibilité des observations suggère donc que cette composante serait issue du dispositif lui-même. Plusieurs pistes sont envisageables pour résoudre cette question :

- La réalisation de mesures supplémentaires avec des angles d'incidence différents pour pouvoir caractériser ses dépendances géométriques.
- Une étude en fonction de la puissance de pompe peut aussi nous informer sur la nature de l'émission.
- Des mesures sur l'échantillon 5 nm Pt qui d'après nos mesures de caractérisation est aussi semi-métallique et devrait en principe posséder des propriétés similaires à l'échantillon 7 nm Pt.

Un aspect intéressant du formalisme que nous avons développé est qu'il est a priori applicable à tous les matériaux qui possèdent les mêmes symétries D_{3d} que le PtSe₂ en couches minces. Nous pourrions ainsi transposer notre analyse à d'autres TMD qui peuvent exister avec la même structure que le PtSe₂ comme le PdTe₂ [75] ou le MoS₂ dans sa phase 1T [125]. Le formalisme est a priori aussi applicable aux matériaux dont les symétries contiennent D_{3d} car les symétries supplémentaires auront pour seul effet l'annulation de coefficients additionnels. Pour les autres symétries, une étude au cas par cas est nécessaire, mais on peut anticiper que des matériaux moins symétriques nécessiteront plus de mesures pour distinguer un plus grand nombre de coefficients libres.

Une piste d'approfondissement des travaux que nous venons de présenter serait l'identification des mécanismes microscopiques responsables des différentes émissions. On dispose d'un degré de liberté supplémentaire qui est la dépendance du signal en fonction de la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation. En observant l'évolution de l'amplitude des coefficients avec la longueur d'onde de l'excitation, il est possible d'identifier des résonances qui peuvent permettre d'identifier la contribution de transitions spécifiques aux phénomènes observés, comme cela a été fait pour le TaAs [122]. Mais pour cette étude il faudrait aussi réaliser un calcul détaillé de mécanique quantique décrivant les courants non linéaires en excitation à haute énergie, et la réalisation de ce calcul dépend elle-même d'une description fiable de la structure de bandes qui, comme on l'a mentionné, est un sujet pour lequel le consensus scientifique n'est encore établi.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés d'échantillons de PtSe₂ en couches minces fabriqués par conversion assistée thermiquement. Nous avons montré par une caractérisation par spectroscopie Raman et une mesure d'épaisseur par imagerie AFM que les échantillons étaient homogènes pour les épaisseurs nominales allant de 0.2 nm Pt jusqu'à 2 nm Pt et que des inhomogénéités macroscopiques et microscopiques apparaissaient pour les échantillons 5 nm Pt et 7 nm Pt. Nous avons interprété ces observations comme un signe de la limitation des épaisseurs maximales pouvant être fabriquée par le processus de TAC. Nous avons aussi observé que l'épaisseur des couches de PtSe₂ était directement proportionnelle à l'épaisseur nominale de Pt selon un facteur 5.2 nm de PtSe₂/ nm de Pt.

Nous avons ensuite mesuré le gap optique par la méthode de Tauc et nous avons observé que le gap décroissait avec l'augmentation de l'épaisseur des échantillons. Nous avons identifié dans ces mesures une transition semi-conducteur/semi-métal située autour de 5 nm Pt. Nous avons aussi évalué l'épaisseur à laquelle se produit la transition grâce à des mesures de conductivité optiques. Ces mesures ont indiqué une transition située cette fois autour de 2 nm Pt.

Nous avons finalement mis en évidence l'existence d'une émission THz sous excitation infrarouge pulsée dans tous les échantillons à l'exception de l'échantillon 0.2 nm Pt. Puis nous avons montré que cette émission était issue d'un processus non linéaire du second ordre. Nous avons approfondi ce résultat en développant un formalisme qui nous a permis de prouver que deux expériences bien choisies peuvent suffire à mesurer indépendamment toutes les composantes des processus non linéaires impliqués dans l'émission THz observée. Nous avons finalement réalisé ces deux expériences sur l'échantillon 7 nm Pt pour mesurer les composantes des effets photogalvaniques et d'entraînement par les photons. Ces mesures ont révélé l'existence d'un paramètre supplémentaire qui n'était pas inclus dans notre formalisme et qui pourrait être lié à un effet thermique. Nous avons montré que la contribution des composantes circulaires, mesurées conjointement, était négligeable devant la contribution des composantes linéaires. Nous avons finalement montré que l'effet photogalvanique linéaire et l'effet d'entraînement par les photons linéaire étaient tous deux présents et qu'ils contribuaient à l'émission THz observée avec des amplitudes équivalentes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés d'émission THz de deux nanostructures lamellaires : les microcavités polaritoniques en AlGaAs et les couches minces de PtSe₂. Ces deux matériaux nous ont permis d'aborder le domaine THz selon deux approches complémentaires. Notre travail sur les microcavités polaritoniques nous a permis de voir une approche basée sur l'adaptation de la physique d'un matériau bien maîtrisée, le GaAs (et les alliages d'AlGaAs), au domaine THz. Et notre travail sur les couches minces de PtSe₂ nous a donné l'occasion d'explorer, dans le domaine THz, la physique d'un matériau nouveau.

Microcavité polaritonique pour le THz

Les polaritons de microcavité sont des quasi-particules qui résultent du couplage fort entre des excitons piégés dans des puits quantiques et des photons piégés dans une microcavité. Dans une structure fabriquée en AlGaAs, l'écart entre deux niveaux polaritoniques est typiquement de l'ordre de 10 meV ce qui place les transitions interpolaritons comme de bons candidats pour la réalisation d'émetteurs dans le domaine THz. Cependant, des règles de sélection interdisant les transitions interpolaritons et des processus de désexcitation parasites font obstacle à cette application.

Nous avons présenté, dans le premier chapitre, comment notre proposition originale répondait à ces obstacles par l'utilisation de puits quantiques asymétriques insérés dans une microcavité double. L'asymétrie des puits nous a permis de briser les règles de sélection qui contraignent quelles transitions peuvent se coupler au champ électromagnétique et donc servir pour émettre du THz. La double microcavité nous a permis d'isoler la transition THz des processus de désexcitation parasites en la déplaçant sous l'énergie du bain excitonique.

Nous avons présenté dans le troisième chapitre notre travail d'ingénierie pour concevoir le plan de la structure. Le travail d'optimisation des puits quantiques asymétriques a abouti par la sélection du profil 3/1/6 nm. Le design des microcavités a, lui, été ajusté pour présenter une énergie de couplage entre les cavités de 12 meV et un désaccord avec le mode d'exciton de -3 meV. Ce travail d'optimisation nous a permis de produire les plans de la structure I2AC034 qui a été fabriquée par nos collaborateurs du C2N. Nous avons caractérisé optiquement cet échantillon pour mesurer de façon précise les différents gradients d'épaisseur qui existent dans l'échantillon. Cela nous a permis de localiser une région d'environ $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ possédant les propriétés attendues pour l'émission THz. Nous avons finalement conduit une étude de l'émission THz sous excitation résonnante des modes de polaritons. Cette étude a, néanmoins, seulement révélé la présence d'une émission

THz d'origine thermique causé par un échauffement local de l'échantillon à une température de ~ 25 K.

L'efficacité de l'émission THz dépend, par le phénomène de stimulation bosonique, de la population de l'état de polariton bas qui elle-même dépend de la dynamique électronique complexe du système considéré. L'absence de l'émission THz pourrait donc s'expliquer par une occupation du polariton bas plus faible que celle attendue dans nos estimations. Ainsi, dans la perspective de maximiser la probabilité de mesurer une émission THz, nous avons amélioré notre dispositif expérimental en ajoutant un second faisceau de pompe infrarouge. Ce second faisceau nous permettra d'exciter simultanément les deux niveaux de polaritons de la transition et donc d'augmenter l'occupation du polariton bas. Nous avons aussi commencé à explorer l'amélioration du design des puits quantiques afin d'affiner leur largeur spectrale. Finalement, il serait aussi intéressant de considérer l'intégration de l'échantillon dans une cavité THz qui permettrait aussi de multiplier l'efficacité de la transition THz.

Propriétés du PtSe₂ multicouche

Le PtSe₂ en couches minces est nouveau matériau 2D appartenant à la famille des TMD. Cette famille de matériau se distingue dans les matériaux 2D du fait du nombre de matériaux semi-conducteurs qu'elle contient. Les TMD offrent, entre autres, des perspectives de substitution aux technologies silicium pour poursuivre la miniaturisation des dispositifs électroniques. Le PtSe₂ se démarque dans cette famille par sa mobilité électronique élevée, la variation importante de son gap en fonction de son épaisseur ainsi que sa stabilité physico-chimique. Le PtSe₂ en couches monoatomiques est semi-conducteur avec un gap indirect supérieur à 1 eV. Son gap décroît avec l'augmentation de son nombre de couches et croise les énergies de la gamme télécom, jusqu'à devenir semi-métallique à partir d'un nombre de couches suffisamment élevé. Il n'existe pas encore de consensus sur le nombre de couches où survient la transition entre semi-conducteur et semi-métal et les valeurs du gap fournies par les différentes études numériques du PtSe₂ donnent des résultats très disparates.

Nous avons ainsi présenté, dans le quatrième chapitre, une étude expérimentale d'échantillons de PtSe₂ en couches minces fabriqués par conversion assistée thermiquement. Nous avons, dans un premier temps, mesuré différents paramètres (épaisseur, microscopie optique, spectre Raman, gap optique et conduction optique) d'échantillons dont l'épaisseur nominale de platine allait de 0.1 nm à 7 nm de Pt.

Nos mesures d'épaisseur par imagerie AFM ont révélé que l'épaisseur des couches de PtSe₂ était directement proportionnelle à l'épaisseur nominale de Pt à raison de 5.2 nm de PtSe₂ par nm de Pt. Nous avons montré à l'aide d'images de microscopie optique et de cartographies Raman que tous les échantillons étaient homogènes à l'échelle centimétrique, à l'exception des deux échantillons les plus épais (5 nm Pt et 7 nm Pt) qui présentaient des zones hétérogènes. Nous avons confirmé expérimentalement la dépendance en fonction de l'épaisseur attendue pour l'énergie et de

l'amplitude des pics des E_g et A_{1g} des spectres Raman.

Nous avons ensuite mesuré le gap optique de tous les échantillons à l'aide de la méthode des digrammes de Tauc. Ces mesures ont montré une diminution de l'énergie du gap avec l'augmentation de l'épaisseur des échantillons. Le gap des échantillons 5 et 7 nm Pt étant nul, nous avons déduit que la transition entre semi-conducteur et semi-métal se situait entre les épaisseurs 3 nm et 5 nm Pt. Nous avons complété ces résultats par une mesure de la conductivité optique dans le domaine THz de tous les échantillons. La partie réelle de la conductivité optique des échantillons a révélé une augmentation marquée de la conductivité entre les échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 1 nm Pt et ceux dont l'épaisseur est supérieure à 2 nm Pt. Nous avons relié cette augmentation de la conductivité au caractère semi-métallique des échantillons. Ces mesures de conductivité nous ont ainsi indiqué une transition entre semi-conducteur et semi-métal pour des épaisseurs situées entre 1 nm et 2 nm Pt.

Nous avons finalement réalisé une étude de l'émission THz sous excitation infrarouge pulsée de tous les échantillons de PtSe₂. Nous avons observé une émission THz présente sur tous les échantillons à l'exception du 0.2 nm Pt. Nos mesures ont montré que l'amplitude de l'émission THz variait de façon non monotone avec l'augmentation de l'épaisseur des échantillons. En particulier, nous avons observé une discontinuité de l'amplitude du signal THz émis autour de l'épaisseur 1 nm Pt. Ces variations d'amplitudes ont été accompagnées de différences de comportement en fonction de la polarisation du faisceau de pompe selon que l'échantillon était semi-conducteur (0.7 nm Pt et 1 nm Pt) ou semi-métallique (7 nm Pt). Nous avons montré que l'amplitude du signal THz émis variait quadratiquement en fonction de l'amplitude de faisceau de pompe indiquant que l'émission THz est issue d'un processus non linéaire du second ordre. Nous avons alors développé un formalisme qui explicite la dépendance de l'émission THz en fonction des paramètres expérimentaux (tels que la polarisation du faisceau de pompe et de la détection). Nous avons appliqué ce formalisme pour mesurer indépendamment les différents coefficients des processus non linéaires (effets photogalvanique et d'entraînement par les photons, de types linéaire et circulaire) pour l'échantillon 7 nm Pt à l'aide de deux expériences bien choisies. Nous avons en particulier mis en évidence la présence simultanée d'un effet photogalvanique linéaire et d'un effet d'entraînement par les photons linéaire dont les contributions étaient d'amplitude similaire. Et nous sommes parvenus à isoler une contribution plus faible issue des effets circulaires, mais sans pouvoir l'attribuer à l'un ou l'autre des effets.

Nos résultats ont montré la puissance et la versatilité de la spectroscopie d'émission THz pour l'étude des phénomènes de transport dans les matériaux 2D qui contraste avec les techniques usuelles qui demandent un traitement des échantillons pour la pose de contacts électriques. Ces résultats ouvrent la voie d'une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans le PtSe₂ qui pourront être approfondis par une étude détaillée de la structure de bande du matériau. La reproduction de notre étude de l'émission THz sur les échantillons plus fins est une autre perspective intéressante qui permettrait de caractériser plus finement les différences de comportement que

nous avons mises en évidence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. LI, M. LIU, J. GAO, Y. JIANG, L. WU, Y. CHEONG, G. REN et Z. YANG : AVNP2 protects against cognitive impairments induced by C6 glioma by suppressing tumour associated inflammation in rats. *Brain, Behavior, and Immunity*, 87:645–659, juillet 2020.
- [2] A. LUUKANEN, R. APPLEBY, M. KEMP et N. SALMON : Millimeter-Wave and Terahertz Imaging in Security Applications. In K. PEIPONEN, A. ZEITLER et M. KUWATA-GONOKAMI, éditeurs : *Terahertz Spectroscopy and Imaging*, Springer Series in Optical Sciences, pages 491–520. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [3] K. AHI, S. SHAHBAZMOHAMADI et N. ASADIZANJANI : Quality control and authentication of packaged integrated circuits using enhanced-spatial-resolution terahertz time-domain spectroscopy and imaging. *Optics and Lasers in Engineering*, 104:274–284, mai 2018.
- [4] K. AHI : Method and system for enhancing resolution of terahertz imaging. *United States Patent and Trademark Office*, (Patent Number 10783612), 2020.
- [5] W. H. FAN, A. BURNETT, P. C. UPADHYA, J. CUNNINGHAM, E. H. LINFIELD et A. G. DAVIES : Far-Infrared Spectroscopic Characterization of Explosives for Security Applications Using Broadband Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 61(6):638–643, juin 2007.
- [6] K. KAWASE, Y. OGAWA, Y. WATANABE et H. INOUE : Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints. *Optics Express*, 11(20):2549–2554, octobre 2003.
- [7] A. REDO-SANCHEZ, G. SALVATELLA, R. GALCERAN, E. ROLDÓS, J. GARCÍA-REGUERO, M. CASTELLARI et J. TEJADA : Assessment of terahertz spectroscopy to detect antibiotic residues in food and feed matrices. *The Analyst*, 136(8):1733–1738, avril 2011.
- [8] F. HINDLE, L. KUULIALA, M. MOUELI, A. CUISSET, C. BRAY, M. VANWOLLEGHEM, F. DEVLIEGHIERE, G. MOURET et R. BOCQUET : Spoilage of Salmon fillets as observed by THz waves. In *2019 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, pages 1–1, Paris, France, septembre 2019. IEEE.

-
- [9] M. MUKHERJEE, N. MAZUMDER, S. K. ROY et K. GOSWAMI : GaN IMPATT diode : A photo-sensitive high power terahertz source. *Semiconductor Science and Technology*, 22(12):1258–1267, décembre 2007.
- [10] Y. HAN et K. M. LAU : III-V lasers selectively grown on (001) silicon. *Journal of Applied Physics*, 128(20):200901, novembre 2020.
- [11] J. MOLONEY, J. YARBOROUGH, M. FALLAHI, M. SCHELLER, S. KOCH et M. KOCH : Compact, high-power, room-temperature, narrow-line terahertz source. *SPIE Newsroom*, 2011.
- [12] K. V. KAVOKIN, M. A. KALITEEVSKI, R. A. ABRAM, A. V. KAVOKIN, S. SHARKOVA et I. A. SHELYKH : Stimulated emission of terahertz radiation by exciton-polariton lasers. *Applied Physics Letters*, 97(20):201111, novembre 2010.
- [13] A. KAVOKIN, éditeur. *Microcavities*. Numéro 16 de Series on Semiconductor Science and Technology. Oxford University Press, Oxford ; New York, 2007.
- [14] E. DEL VALLE et A. KAVOKIN : THz lasing in a polariton system : Quantum theory. *Physical Review B*, 83(19):193303, mai 2011.
- [15] A. V. KAVOKIN, I. A. SHELYKH, T. TAYLOR et M. M. GLAZOV : Vertical Cavity Surface Emitting Terahertz Laser. *Physical Review Letters*, 108(19):197401, mai 2012.
- [16] S. HUPPERT, O. LAFONT, E. BAUDIN, J. TIGNON et R. FERREIRA : Terahertz emission from multiple-microcavity exciton-polariton lasers. *Physical Review B*, 90(24):241302, décembre 2014.
- [17] M. A. KALITEEVSKI, K. A. IVANOV, G. POZINA et A. J. GALLANT : Single and double bosonic stimulation of THz emission in polaritonic systems. *Scientific Reports*, 4(1):5444, mai 2015.
- [18] Y. LEE : *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer US, 2009.
- [19] J. MAYSONNAVE, S. HUPPERT, F. WANG, S. MAERO, C. BERGER, W. DE HEER, T. B. NORRIS, L. A. DE VAULCHIER, S. DHILLON, J. TIGNON, R. FERREIRA et J. MANGENEY : Terahertz Generation by Dynamical Photon Drag Effect in Graphene Excited by Femtosecond Optical Pulses. *Nano Letters*, 14(10):5797–5802, octobre 2014.
- [20] J. H. STRAIT, P. NENE et F. RANA : High intrinsic mobility and ultrafast carrier dynamics in multilayer metal-dichalcogenide MoS₂. *Physical Review B*, 90(24):245402, décembre 2014.

- [21] K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV et A. K. GEIM : Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, juillet 2005.
- [22] A. K. GEIM et K. S. NOVOSELOV : The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, mars 2007.
- [23] X. WANG, Y. SHI et R. ZHANG : Field-effect transistors based on two-dimensional materials for logic applications. *Chinese Physics B*, 22(9):098505, septembre 2013.
- [24] W. CHOI, N. CHOUDHARY, G. H. HAN, J. PARK, D. AKINWANDE et Y. H. LEE : Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3):116–130, avril 2017.
- [25] Y. WANG, L. LI, W. YAO, S. SONG, J. T. SUN, J. PAN, X. REN, C. LI, E. OKUNISHI, Y. WANG, E. WANG, Y. SHAO, Y. Y. ZHANG, H. YANG, E. F. SCHWIER, H. IWASAWA, K. SHIMADA, M. TANIGUCHI, Z. CHENG, S. ZHOU, S. DU, S. PENNYCOOK, S. PANTELIDES et H. GAO : Monolayer PtSe₂, a New Semiconducting Transition-Metal-Dichalcogenide, Epitaxially Grown by Direct Selenization of Pt. *Nano Letters*, 15(6):4013–4018, juin 2015.
- [26] L. ANSARI, S. MONAGHAN, N. MCEVOY, C. COILEÁIN, C. P. CULLEN, J. LIN, R. SIRIS, T. STIMPEL-LINDNER, K. F. BURKE, G. MIRABELLI, R. DUFFY, E. CARUSO, R. E. NAGLE, G. S. DUESBERG, P. K. HURLEY et F. GITY : Quantum confinement-induced semimetal-to-semiconductor evolution in large-area ultra-thin PtSe₂ films grown at 400 °C. *npj 2D Materials and Applications*, 3(1):33, décembre 2019.
- [27] Y. ZHAO, J. QIAO, Z. YU, P. YU, K. XU, S. P. LAU, W. ZHOU, Z. LIU, X. WANG, W. JI et Y. CHAI : High-Electron-Mobility and Air-Stable 2D Layered PtSe₂ FETs. *Advanced Materials*, 29(5):1604230, février 2017.
- [28] E. WU, T. XU, Z. SHI, X. J. LI, Y. TIAN, Y. H. TSANG, D. WU, Y. WANG, L. ZENG et C. JIA : Design of 2D layered PtSe₂ heterojunction for the high-performance room-temperature broadband infrared photodetector. *ACS Photonics*, août 2018.
- [29] G. WANG, Z. WANG, N. MCEVOY, P. FAN et W. J. BLAU : Layered PtSe₂ for Sensing, Photonic, and (Opto-)Electronic Applications. *Advanced Materials*, 33(1):2004070, janvier 2021.
- [30] R. LE GOFF : *Photodétecteurs Infra-Rouge GHz Basés Sur Des Hétéro-Structures de van Der Waals : La Voie Des Dichalcogénures de Métaux Nobles*. Thèse de doctorat, 2021.

-
- [31] M. SAJJAD, E. MONTES, N. SINGH et U. SCHWINGENSCHLÖGL : Superior Gas Sensing Properties of Monolayer PtSe₂. *Advanced Materials Interfaces*, 4(5):1600911, mars 2017.
- [32] C. YIM, K. LEE, N. MCEVOY, M. O'BRIEN, S. RIAZIMEHR, N. C. BERNER, C. P. CULLEN, J. KOTAKOSKI, J. C. MEYER, M. C. LEMME et G. S. DUESBERG : High-Performance Hybrid Electronic Devices from Layered PtSe₂ Films Grown at Low Temperature. *ACS Nano*, 10(10):9550–9558, octobre 2016.
- [33] H. HUANG, S. ZHOU et W. DUAN : Type-II Dirac fermions in the PtSe₂ class of transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 94(12):121117, septembre 2016.
- [34] K. ZHANG, M. YAN, H. ZHANG, H. HUANG, M. ARITA, Z. SUN, W. DUAN, Y. WU et S. ZHOU : Experimental evidence for type-II Dirac semimetal in PtSe₂. *Physical Review B*, 96(12):125102, septembre 2017.
- [35] A K WALTON et U K MISHRA : Light and heavy hole masses in GaAs and GaSb. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 1(2):533–538, avril 1968.
- [36] W. NAKWASKI : Effective masses of electrons and heavy holes in GaAs, InAs, AlAs and their ternary compounds. *Physica B : Condensed Matter*, 210(1):1–25, avril 1995.
- [37] H. KROEMER : A proposed class of hetero-junction injection lasers. *Proceedings of the IEEE*, 51(12):1782–1783, décembre 1963.
- [38] G. H. WANNIER : The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Physical Review*, 52(3):191–197, août 1937.
- [39] P. Y. YU et M. CARDONA : *Fundamentals of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [40] G. BASTARD et J. BRUM : Electronic states in semiconductor heterostructures. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 22(9):1625–1644, septembre 1986.
- [41] X. L. YANG, S. H. GUO, F. T. CHAN, K. W. WONG et W. Y. CHING : Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. I. Nonrelativistic theory. *Physical Review A*, 43(3):1186–1196, février 1991.
- [42] D. C. REYNOLDS, K. R. EVANS, C. E. STUTZ, B. JOGAI, C. R. WIE et P. W. YU : Light- and heavy-hole free-exciton transitions in narrow In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum wells. *Physical Review B*, 45(19):11156–11160, mai 1992.
- [43] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG : *Atom-Photon Interactions : Basic Processes and Applications*. mars 1998.

- [44] D. S. DOVZHENKO, S. V. RYABCHUK, Yu. P. RAKOVICH et I. R. NABIEV : Light–matter interaction in the strong coupling regime : Configurations, conditions, and applications. *Nanoscale*, 10(8):3589–3605, 2018.
- [45] J. HOPFIELD : Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals. *Physical Review - PHYS REV X*, 112:1555–1567, décembre 1958.
- [46] K. HENNESSY, A. BADOLATO, M. WINGER, D. GERACE, M. ATATÜRE, S. GULDE, S. FÄLT, E. L. HU et A. IMAMOĞLU : Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot–cavity system. *Nature*, 445(7130):896–899, février 2007.
- [47] G. BASTARD : *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. United States, 1990.
- [48] L. ANDREANI et A. PASQUARELLO : Accurate theory of excitons in GaAs- Ga_{1-x}Al_xAs quantum wells. *Physical Review B*, 42(14):8928–8938, novembre 1990.
- [49] S. DE LIBERATO, C. CIUTI et C. C. PHILLIPS : Terahertz lasing from intersubband polariton-polariton scattering in asymmetric quantum wells. *Physical Review B*, 87(24):241304, juin 2013.
- [50] S. HUPPERT : *Transport non-linéaire et génération Terahertz dans des systèmes bidimensionnels sous forte irradiation optique*. Thèse de doctorat, 2014.
- [51] M. W. PRAIRIE et R. M. KOLBAS : A general derivation of the density of states function for quantum wells and superlattices. *Superlattices and Microstructures*, 7(4):269–277, janvier 1990.
- [52] A. IMAMOĞLU, R. J. RAM, S. PAU et Y. YAMAMOTO : Nonequilibrium condensates and lasers without inversion : Exciton-polariton lasers. *Physical Review A*, 53(6):4250–4253, juin 1996.
- [53] J. KASPRZAK, M. RICHARD, S. KUNDERMANN, A. BAAS, P. JEAMBRUN, J. M. J. KEELING, F. M. MARCHETTI, M. H. SZYMAŃSKA, R. ANDRÉ, J. L. STAEHLI, V. SAVONA, P. B. LITTLEWOOD, B. DEVEAUD et Le Si DANG : Bose–Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(7110):409–414, septembre 2006.
- [54] E. M. PURCELL : Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *In Confined Electrons and Photons*, volume 69, page 681. Phys. Rev, 1946.
- [55] S. MESSELOT, C. SYMONDS, J. BELLESSA, J. TIGNON, S. DHILLON, J. BRUBACH, P. ROY et J. MANGENEY : Tamm Cavity in the Terahertz Spectral Range. *ACS Photonics*, 7(10):2906–2914, octobre 2020.

-
- [56] C. SYMONDS, S. AZZINI, G. LHEUREUX, A. PIEDNOIR, J. M. BENOIT, A. LEMAITRE, P. SENELLART et J. BELLESSA : High quality factor confined Tamm modes. *Scientific Reports*, 7(1):3859, juin 2017.
- [57] Y. TODOROV, A. M. ANDREWS, I. SAGNES, R. COLOMBELLI, P. KLANG, G. STRASSER et C. SIRTORI : Strong Light-Matter Coupling in Subwavelength Metal-Dielectric Microcavities at Terahertz Frequencies. *Physical Review Letters*, 102(18):186402, mai 2009.
- [58] C. DIEDERICHS et J. TIGNON : Design for a triply resonant vertical-emitting micro-optical parametric oscillator. *Applied Physics Letters*, 87(25):251107, décembre 2005.
- [59] C. DIEDERICHS, J. TIGNON, G. DASBACH, C. CIUTI, A. LEMAÎTRE, J. BLOCH, Ph. ROUSSIGNOL et C. DELALANDE : Parametric oscillation in vertical triple microcavities. *Nature*, 440(7086):904–907, avril 2006.
- [60] B. SERMAGE, S. LONG, I. ABRAM, J. Y. MARZIN, J. BLOCH, R. PLANEL et V. THIERRY-MIEG : Time-resolved spontaneous emission of excitons in a microcavity : Behavior of the individual exciton-photon mixed states. *Physical Review B*, 53(24):16516–16523, juin 1996.
- [61] A. CIARROCCI, A. AVSAR, D. OVCHINNIKOV et A. KIS : Thickness-modulated metal-to-semiconductor transformation in a transition metal dichalcogenide. *Nature Communications*, 9(1):919, mars 2018.
- [62] L. ZENG, S. LIN, Z. LI, Z. ZHANG, T. ZHANG, C. XIE, C. MAK, Y. CHAI, S. P. LAU, L. LUO et Y. H. TSANG : Fast, Self-Driven, Air-Stable, and Broadband Photodetector Based on Vertically Aligned PtSe₂/GaAs Heterojunction. *Advanced Functional Materials*, 28(16):1705970, avril 2018.
- [63] S. WAGNER, C. YIM, N. MCEVOY, S. KATARIA, V. YOKARIBAS, A. KUC, S. PINDL, C. FRITZEN, T. HEINE, G. S. DUESBERG et M. C. LEMME : Highly Sensitive Electromechanical Piezoresistive Pressure Sensors Based on Large-Area Layered PtSe₂ Films. *Nano Letters*, 18(6):3738–3745, juin 2018.
- [64] M. S. PAWAR et D. J. LATE : Temperature-dependent Raman spectroscopy and sensor applications of PtSe₂ nanosheets synthesized by wet chemistry. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10(1):467–474, février 2019.
- [65] D. CHEN, X. ZHANG, J. TANG, Z. CUI, H. CUI et S. PI : Theoretical Study of Monolayer PtSe₂ as Outstanding Gas Sensor to Detect SF₆ Decompositions. *IEEE Electron Device Letters*, 2018.
- [66] A. ALMUTAIRI, D. YIN et Y. YOON : PtSe₂ Field-Effect Transistors : New Opportunities for Electronic Devices. *IEEE Electron Device Letters*, 39(1):151–154, janvier 2018.

- [67] Y. GONG, Z. LIN, Y. CHEN, Q. KHAN, C. WANG, B. ZHANG, G. NIE, N. XIE et D. LI : Two-Dimensional Platinum Diselenide : Synthesis, Emerging Applications, and Future Challenges. *Nano-Micro Letters*, 12(1):174, décembre 2020.
- [68] X. YU, P. YU, D. WU, B. SINGH, Q. ZENG, H. LIN, W. ZHOU, J. LIN, K. SUE-NAGA, Z. LIU et Q. J. WANG : Atomically thin noble metal dichalcogenide : A broadband mid-infrared semiconductor. *Nature Communications*, 9(1):1–9, avril 2018.
- [69] X. ZHAO, F. LIU, D. LIU, X. YAN, C. HUO, W. HUI, J. XIE, Q. YE, C. GUO, Y. YAO, Z. LIU et J. TIAN : Thickness-dependent ultrafast nonlinear absorption properties of PtSe₂ films with both semiconducting and semimetallic phases. *Applied Physics Letters*, 115(26):263102, décembre 2019.
- [70] L. WANG, S. ZHANG, N. MCEVOY, Y. SUN, J. HUANG, Y. XIE, N. DONG, X. ZHANG, I. M. KISLYAKOV, J. NUNZI, L. ZHANG et J. WANG : Nonlinear Optical Signatures of the Transition from Semiconductor to Semimetal in PtSe₂. *Laser & Photonics Reviews*, 13(8):1900052, août 2019.
- [71] A. KANDEMIR, B. AKBALI, Z. KAHRAMAN, S. V. BADALOV, M. OZCAN, F. IYIKANAT et H. SAHIN : Structural, electronic and phononic properties of PtSe₂ : From monolayer to bulk. *Semiconductor Science and Technology*, 33(8):085002, juin 2018.
- [72] L. FANG, W. LIANG, Q. FENG et S. LUO : Structural engineering of bilayer PtSe₂ thin films : A first-principles study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 31(45):455001, novembre 2019.
- [73] H. ZHENG, Y. CHOI, F. BANIASADI, D. HU, L. JIAO, K. PARK et C. TAO : Visualization of point defects in ultrathin layered 1T-PtSe₂. *2D Materials*, 6(4):041005, septembre 2019.
- [74] Y. TONG, M. BOUAZIZ, H. OUGHADDOU, H. ENRIQUEZ, K. CHAOUCHI, F. NICOLAS, S. KUBSKY, V. ESAULOV et A. BENDOUNAN : Phase transition and thermal stability of epitaxial PtSe₂ nanolayer on Pt(111). *RSC Advances*, 10(51):30934–30943, 2020.
- [75] L. PI, L. LI, K. LIU, Q. ZHANG, H. LI et T. ZHAI : Recent Progress on 2D Noble-Transition-Metal Dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, 29(51):1904932, décembre 2019.
- [76] A. SPLENDIANI, L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C. CHIM, G. GALLI et F. WANG : Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, avril 2010.

- [77] S. TONGAY, J. ZHOU, C. ATACA, K. LO, T. S. MATTHEWS, J. LI, J. C. GROSSMAN et J. WU : Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors : MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Letters*, 12(11):5576–5580, novembre 2012.
- [78] D. DAI, H.-J. KOO, M.-H. WHANGBO, C. SOULARD, X. ROCQUEFELTE et S. JOBIC : Trends in the structure and bonding in the layered platinum dioxide and dichalcogenides PtQ₂ (Q=O, S, Se, Te). *Journal of Solid State Chemistry*, 173(1):114–121, juin 2003.
- [79] R. W. BOYD : *Nonlinear Optics*. Academic Press, Burlington, MA, 2008.
- [80] N. KUMAR, S. NAJMAEI, Q. CUI, F. CEBALLOS, P. M. AJAYAN, J. LOU et H. ZHAO : Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂. *Physical Review B*, 87(16):161403, avril 2013.
- [81] M. B. JOHNSTON, D. M. WHITTAKER, A. CORCHIA, A. G. DAVIES et E. H. LINFIELD : Simulation of terahertz generation at semiconductor surfaces. *Physical Review B*, 65(16):165301, mars 2002.
- [82] Y. BYCHKOV et E. RASHBA : Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP Letters*, 39(2):78–83, 1984.
- [83] W. YAO, E. WANG, H. HUANG, K. DENG, M. YAN, K. ZHANG, K. MIYAMOTO, T. OKUDA, L. LI, Y. WANG, H. GAO, C. LIU, W. DUAN et S. ZHOU : Direct observation of spin-layer locking by local Rashba effect in monolayer semiconducting PtSe₂ film. *Nature Communications*, 8(1):14216, avril 2017.
- [84] M.M. GLAZOV et S.D. GANICHEV : High frequency electric field induced nonlinear effects in graphene. *Physics Reports*, 535(3):101–138, février 2014.
- [85] R. HOUDRÉ, C. WEISBUCH, R. P. STANLEY, U. OESTERLE, P. PELLANDINI et M. ILEGEMS : Measurement of Cavity-Polariton Dispersion Curve from Angle-Resolved Photoluminescence Experiments. *Physical Review Letters*, 73(15):2043–2046, octobre 1994.
- [86] P. C. M. PLANKEN, H. NIENHUYS, H. J. BAKKER et T. WENCKEBACH : Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe. *JOSA B*, 18(3):313–317, mars 2001.
- [87] Z. R. WASILEWSKI, M. M. DION, D. J. LOCKWOOD, P. POOLE, R. W. STREATER et A. J. SPRINGTHORPE : Composition of AlGaAs. *Journal of Applied Physics*, 81(4):1683–1694, février 1997.
- [88] A. K. SAXENA : The conduction band structure and deep levels in Ga_{1-x}Al_xAs alloys from a high-pressure experiment. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(23):4323–4334, août 1980.

- [89] S. GEHRSTZ, F. K. REINHART, C. GOURGON, N. HERRES, A. VONLANTHEN et H. SIGG : The refractive index of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ below the band gap : Accurate determination and empirical modeling. *Journal of Applied Physics*, 87(11):7825–7837, juin 2000.
- [90] G. KHITROVA, H.M. GIBBS, Frank JAHNKE, Mackillo KIRA et S. KOCH : Nonlinear Optics of Normal-Mode-Coupling Semiconductor Microcavities. *Reviews of Modern Physics*, 71, octobre 1999.
- [91] Y. ZHU, D. J. GAUTHIER, S. E. MORIN, Q. WU, H. J. CARMICHAEL et T. W. MOSSBERG : Vacuum Rabi splitting as a feature of linear-dispersion theory : Analysis and experimental observations. *Physical Review Letters*, 64(21):2499–2502, mai 1990.
- [92] S. ADACHI : GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, 58(3):R1–R29, août 1985.
- [93] S. ADACHI : Optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys. *Physical Review B*, 38(17):12345–12352, décembre 1988.
- [94] S. ADACHI : Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, and InGaAsP. *Journal of Applied Physics*, 66(12):6030–6040, décembre 1989.
- [95] D. E. ASPNES, S. M. KELSO, R. A. LOGAN et R. BHAT : Optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *Journal of Applied Physics*, 60(2):754–767, juillet 1986.
- [96] A. B. DJURIŠIĆ, A. D. RAKIĆ, P. C. K. KWOK, E. H. LI, M. L. MAJEWSKI et J. M. ELAZAR : Modeling the optical constants of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 86(1):445–451, juillet 1999.
- [97] Y. W. JUNG, T. J. KIM, J. J. YOON, Y. D. KIM et D. E. ASPNES : Model dielectric functions for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys of arbitrary compositions. *Journal of Applied Physics*, 104(1):013515, juillet 2008.
- [98] S. R. KISTING, P. W. BOHN, E. ANDIDEH, I. ADESIDA, B. T. CUNNINGHAM, G. E. STILLMAN et T. D. HARRIS : High precision temperature- and energy-dependent refractive index of GaAs determined from excitation of optical waveguide eigenmodes. *Applied Physics Letters*, 57(13):1328–1330, septembre 1990.
- [99] G. PANZARINI, L. C. ANDREANI, A. ARMITAGE, D. BAXTER, M. S. SKOLNICK, V. N. ASTRATOV, J. S. ROBERTS, A. V. KAVOKIN, M. R. VLADIMIROVA et M. A. KALITEEVSKI : Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities : Polariton dispersion and polarization splitting. *Physical Review B*, 59(7):5082–5089, février 1999.

-
- [100] F. JAHNKE, M. KIRA, S. W. KOCH, G. KHITROVA, E. K. LINDMARK, T. R. NELSON, Jr., D. V. WICK, J. D. BERGER, O. LYNNGNES, H. M. GIBBS et K. TAI : Excitonic Nonlinearities of Semiconductor Microcavities in the Nonperturbative Regime. *Physical Review Letters*, 77(26):5257–5260, décembre 1996.
- [101] G. KHITROVA, H. M. GIBBS, M. KIRA, S. W. KOCH et A. SCHERER : Vacuum Rabi splitting in semiconductors. *Nature Physics*, 2(2):81–90, février 2006.
- [102] M. PLANCK, éditeur. *The Theory of Heat Radiation*. History of Modern Physics and Astronomy. AIP-Press, 1989.
- [103] A. ISHIZAKA : Growth Modes of MBE and SPE in the Heteroepitaxy of a NiSi₂ Layer on Si(111) Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(Part 1, No. 6):883–891, juin 1988.
- [104] J. HARMAND, G. PATRIARCHE, F. GLAS, F. PANCIERA, I. FLOREA, J. MAURICE, L. TRAVERS et Y. OLLIVIER : Atomic Step Flow on a Nanofacet. *Physical Review Letters*, 121(16):166101, octobre 2018.
- [105] G. H. RYU, J. CHEN, Y. WEN et J. H. WARNER : In-Situ Atomic-Scale Dynamics of Thermally Driven Phase Transition of 2D Few-Layered 1T PtSe₂ into Ultrathin 2D Nonlayered PtSe Crystals. *Chemistry of Materials*, 31(23): 9895–9903, décembre 2019.
- [106] M. O'BRIEN, N. MCEVOY, C. MOTTA, J. ZHENG, N. C. BERNER, J. KOTAKOSKI, K. ELIBOL, T. J. PENNYCOOK, J. C. MEYER, C. YIM, M. ABID, T. HALLAM, J. F. DONEGAN, S. SANVITO et G. S. DUESBERG : Raman characterization of platinum diselenide thin films. *2D Materials*, 3(2):021004, avril 2016.
- [107] M. YAN, E. WANG, X. ZHOU, G. ZHANG, H. ZHANG, K. ZHANG, W. YAO, N. LU, S. YANG, S. WU, T. YOSHIKAWA, K. MIYAMOTO, T. OKUDA, Y. WU, P. YU, W. DUAN et S. ZHOU : High quality atomically thin PtSe₂ films grown by molecular beam epitaxy. *2D Materials*, 4(4):045015, septembre 2017.
- [108] H. XU, H. ZHANG, Y. LIU, S. ZHANG, Y. SUN, Z. GUO, Y. SHENG, X. WANG, C. LUO, X. WU, J. WANG, W. HU, Z. XU, Q. SUN, P. ZHOU, J. SHI, Z. SUN, D. W. ZHANG et W. BAO : Controlled Doping of Wafer-Scale PtSe₂ Films for Device Application. *Advanced Functional Materials*, 29(4):1805614, janvier 2019.
- [109] L. M. SANDER : Fractal Growth. *Scientific American*, 256(1):94–101, 1987.
- [110] J. TAUC : Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1):37–46, janvier 1968.

- [111] M. SAJJAD, N. SINGH et U. SCHWINGENSCHLÖGL : Strongly bound excitons in monolayer PtS₂ and PtSe₂. *Applied Physics Letters*, 112(4):043101, janvier 2018.
- [112] B. D. VIEZBICKE, S. PATEL, B. E. DAVIS et D. P. BIRNIE : Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination : ZnO thin films as a model system : Tauc method for optical absorption edge determination. *physica status solidi (b)*, 252(8):1700–1710, août 2015.
- [113] J. XIE, D. ZHANG, X. YAN, M. REN, X. ZHAO, F. LIU, R. SUN, X. LI, Z. LI, S. CHEN, Z. LIU et J. TIAN : Optical properties of chemical vapor deposition-grown PtSe₂ characterized by spectroscopic ellipsometry. *2D Materials*, 6(3):035011, avril 2019.
- [114] A. M. FOX : *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [115] P. R. WHELAN, Q. SHEN, D. LUO, M. WANG, R. S. RUOFF, P. U. JEPSEN, P. BØGGILD et B. ZHOU : Reference-free THz-TDS conductivity analysis of thin conducting films. *Optics Express*, 28(20):28819, septembre 2020.
- [116] R. W. BOYD : Intuitive explanation of the phase anomaly of focused light beams. *Journal of the Optical Society of America*, 70(7):877, juillet 1980.
- [117] S. BAUER : Optical properties of a metal film and its application as an infrared absorber and as a beam splitter. *American Journal of Physics*, 60(3):257–261, mars 1992.
- [118] E. DADRASNA, S. PUTHUKODAN, V. V. K. THALAKKATUKALATHIL, H. LAMELA, G. DUCOURNAU, J. LAMPIN, F. GARET et J. COUTAZ : Sub-THz Characterisation of Monolayer Graphene. *Journal of Spectroscopy*, 2014:601059, 2014.
- [119] Z. FAN, M. XU, Y. HUANG, Z. LEI, L. ZHENG, Z. ZHANG, W. ZHAO, Y. ZHOU, X. WANG, X. XU et Z. LIU : Terahertz Surface Emission from MoSe₂ at the Monolayer Limit. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42):48161–48169, octobre 2020.
- [120] Y. HUANG, L. ZHU, Q. ZHAO, Y. GUO, Z. REN, J. BAI et X. XU : Surface Optical Rectification from Layered MoS₂ Crystal by THz Time-Domain Surface Emission Spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5):4956–4965, février 2017.
- [121] L. ZHANG, Y. HUANG, Q. ZHAO, L. ZHU, Z. YAO, Y. ZHOU, W. DU et X. XU : Terahertz surface emission of d -band electrons from a layered tungsten disulfide crystal by the surface field. *Physical Review B*, 96(15):155202, octobre 2017.

-
- [122] Y. GAO, S. KAUSHIK, E. J. PHILIP, Z. LI, Y. QIN, Y. P. LIU, W. L. ZHANG, Y. L. SU, X. CHEN, H. WENG, D. E. KHARZEEV, M. K. LIU et J. QI : Chiral terahertz wave emission from the Weyl semimetal TaAs. *Nature Communications*, 11(1): 720, décembre 2020.
- [123] J. KARCH, P. OLBRICH, M. SCHMALZBAUER, C. BRINSTEINER, U. WURSTBAUER, M. M. GLAZOV, S. A. TARASENKO, E. L. IVCHENKO, D. WEISS, J. EROMS et S. D. GANICHEV : Photon helicity driven electric currents in graphene. *In arXiv :1002.1047 [Cond-Mat]*, février 2010.
- [124] J. D. JACKSON : *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2nd edition édition, 1975.
- [125] S. JAYABAL, J. WU, J. CHEN, D. GENG et X. MENG : Metallic 1T-MoS₂ nanosheets and their composite materials : Preparation, properties and emerging applications. *Materials Today Energy*, 10:264–279, décembre 2018.
- [126] H. J. SHIN, S. BAE et S. SIM : Ultrafast Auger process in few-layer PtSe₂. *Nanoscale*, 12(43):22185–22191, novembre 2020.
- [127] A. JAKHAR, P. KUMAR, A. MOUDGIL, V. DHYANI et S. DAS : Optically Pumped Broadband Terahertz Modulator Based on Nanostructured PtSe₂ Thin Films. *Advanced Optical Materials*, 8(7):1901714, 2020.
- [128] S. G. TOMLIN : Optical reflection and transmission formulae for thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1(12):1667–1671, décembre 1968.
- [129] J.S. AITCHISON, D.C. HUTCHINGS, J.U. KANG, G.I. STEGEMAN et A. VILLENEUVE : The nonlinear optical properties of AlGaAs at the half band gap. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 33(3):341–348, mars 1997.

ANNEXE A : GRADIENTS DES MODES DE CAVITÉS COUPLÉS

L'énergie des modes couplés avec l'énergie de couplage γ_{cav} est donnée par la relation suivante :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}[E_{cav1} + E_{cav2} \pm \sqrt{(E_{cav1} - E_{cav2})^2 + \gamma_{cav}^2}] \quad (\text{A.1})$$

L'énergie du couplage γ_{cav} ne change pas avec le gradient, car il dépend principalement du nombre de paires de Bragg présentes et pas de l'énergie des deux cavités. On trouve alors :

$$\begin{aligned} \frac{E_+ + E_-}{2} &= \frac{1}{2}[E_{cav1} + E_{cav2} + \frac{1}{2}\sqrt{(E_{cav1} - E_{cav2})^2 + \gamma_{cav}^2} - \frac{1}{2}\sqrt{(E_{cav1} - E_{cav2})^2 + \gamma_{cav}^2}] \\ &= \frac{E_{cav1} + E_{cav2}}{2} \\ &= E_{moy} \end{aligned}$$

Le gradient de la différence d'énergie des deux modes est plus difficile à obtenir, car il varie de façon non linéaire quand les deux cavités sont couplées. Pour obtenir le gradient de la différence E_{diff} des modes de cavités nues, nous devons considérer l'équation qui décrit la différence d'énergie dE des modes couplés :

$$dE = E_+ - E_- = \sqrt{(E_{cav1} - E_{cav2})^2 + \gamma_{cav}^2} \quad (\text{A.2})$$

$$= \sqrt{E_{diff}^2 + \gamma_{cav}^2} \quad (\text{A.3})$$

On ne peut donc pas trouver directement de gradient linéaire associé à la différence d'énergie des modes nus. Il faudra ajuster l'équation A.2 sur les données déjà projetées sur le bon axe.

Nous pouvons déterminer cet axe avec l'axe du gradient de la moyenne dans la mesure où l'on attend des gradients de même amplitude pour les deux cavités. Cette hypothèse de l'égalité des gradients implique que les gradients de la moyenne et le gradient de la différence sont orthogonaux. On peut le montrer en écrivant les variations d'énergie des cavités selon ces gradients en fonction du vecteur \vec{x} qui décrit la position sur l'échantillon :

$$E_{cav1}(\vec{x}) = E_{cav1}(\vec{0}) + \vec{g}_1 \cdot \vec{x} \text{ avec } \vec{g}_1 = g\vec{e}_1 \quad (\text{A.4})$$

$$E_{cav2}(\vec{x}) = E_{cav2}(\vec{0}) + \vec{g}_2 \cdot \vec{x} \text{ avec } \vec{g}_2 = g\vec{e}_2 \quad (\text{A.5})$$

où g est l'amplitude du gradient supposé identique dans les deux cavités et \vec{e}_1 et \vec{e}_2 sont des vecteurs unitaires qui décrivent les axes des gradients.

On peut alors obtenir les gradients de la moyenne et de la différence d'énergie :

$$E_{moy}(\vec{x}) = \frac{E_{cav1}(\vec{x}) + E_{cav2}(\vec{x})}{2} = \frac{E_{cav1}(\vec{0}) + E_{cav2}(\vec{0})}{2} + \frac{(\vec{g}_1 + \vec{g}_2)}{2} \cdot \vec{x} \quad (\text{A.6})$$

$$E_{diff}(\vec{x}) = E_{cav1}(\vec{x}) - E_{cav2}(\vec{x}) = E_{cav1}(\vec{0}) - E_{cav2}(\vec{0}) + (\vec{g}_1 - \vec{g}_2) \cdot \vec{x} \quad (\text{A.7})$$

on pose alors :

$$\vec{g}_{moy} = \frac{(\vec{g}_1 + \vec{g}_2)}{2} \quad \text{et} \quad \vec{g}_{diff} = \vec{g}_1 - \vec{g}_2 \quad (\text{A.8})$$

où l'on peut constater directement l'orthogonalité deux gradients :

$$\vec{g}_{moy} \cdot \vec{g}_{diff} = g^2/2((\vec{e}_1 + \vec{e}_2) \cdot (\vec{e}_1 - \vec{e}_2)) \quad (\text{A.9})$$

$$= g^2/2((1 + 0) - (0 + 1)) = 0 \quad (\text{A.10})$$

On peut donc utiliser l'axe orthogonal au gradient de la moyenne comme axe pour le gradient de la différence. En projetant les données selon cet axe nous pouvons alors réaliser un ajustement avec l'équation A.2 pour déterminer l'amplitude du gradient et la valeur du couplage.

ANNEXE B : MÉTHODES DE FABRICATION ET PROPRIÉTÉS MICROSCOPIQUES

L'origine des différences de comportement observées dans les spectres Raman [68] ou le caractère semi-conducteur ou semi-métallique [69] des échantillons fabriqués par différentes méthodes n'a pas encore été spécifiquement étudiée dans la littérature. Cependant, on peut tout de même trouver des éléments de réponse sur ce qui peut expliquer ces différences. Par exemple plusieurs auteurs ont démontré l'importance de la stœchiométrie des éléments Pt et Se dans les propriétés électroniques des couches [62, 73, 68, 126]. Ainsi un excès ou un manque d'un des deux éléments sera à l'origine de défauts ponctuels qui vont modifier les propriétés de l'échantillon. On peut voir sur la figure B.1 que l'introduction volontaire de sites vacants de Se modifie sensiblement le gap dans des échantillons à deux couches de PtSe_2 . Les auteurs de l'article [68] mentionnent aussi que leur méthode de fabrication par CVT introduit naturellement des sites vacants de Se et qu'ils ont la possibilité d'en ajouter plus avec une étape de post-traitement. Les auteurs de l'article [73] mentionnent eux avoir utilisé une fabrication par CVT riche en Se. Ils caractérisent la concentration en défauts ponctuels qui résultent de cette méthode de croissance et observent que le défaut le plus fréquent est attribuable à un atome de Se qui remplace un atome de Pt. On peut aussi penser à des différences qui sont causées par la géométrie et les interfaces entre les grains dans les échantillons qui sont polycristallins ou encore à des différences liées aux géométries d'empilement possibles dans le PtSe_2 [71].

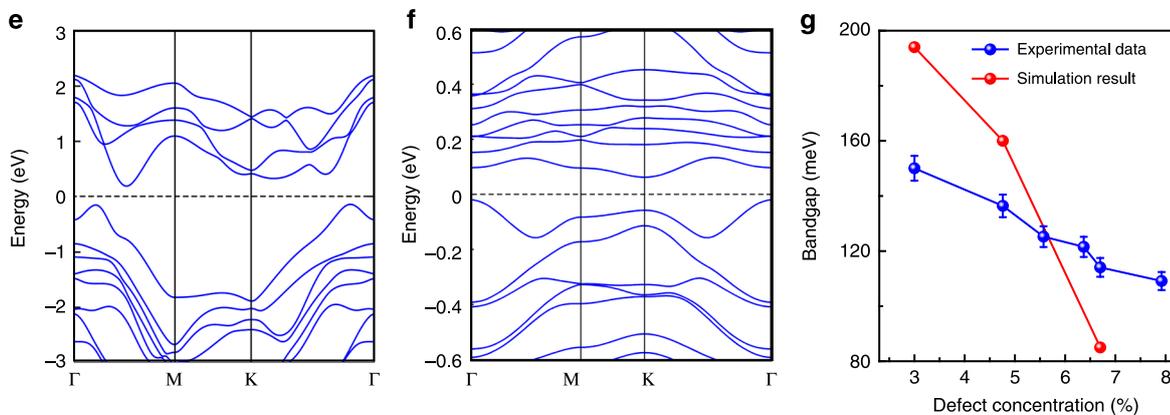


Figure B.1 – (e) : Diagramme de bande d'une bicouche de $PtSe_2$ avec 3% de sites de Se vacants. (f) : Diagramme de bande d'une bicouche de $PtSe_2$ avec 6.8% de sites de Se vacants. (g) : Énergie du gap en fonction de la stœchiométrie du $PtSe_2$. Tiré de Yu et al. (2018) [68] (sous licence CC BY 4.0).

Les auteurs Jakhar et al. ont aussi réalisé des images de microscopie électronique à balayage d'échantillons de couches de $PtSe_2$ fabriquées par TAC que l'on peut voir sur la figure B.2. On voit sur ces images que les échantillons qu'ils ont étudiés sont poreux à l'échelle micrométrique. Cette porosité pourrait modifier les propriétés optiques des échantillons en introduisant un confinement latéral pour les électrons.

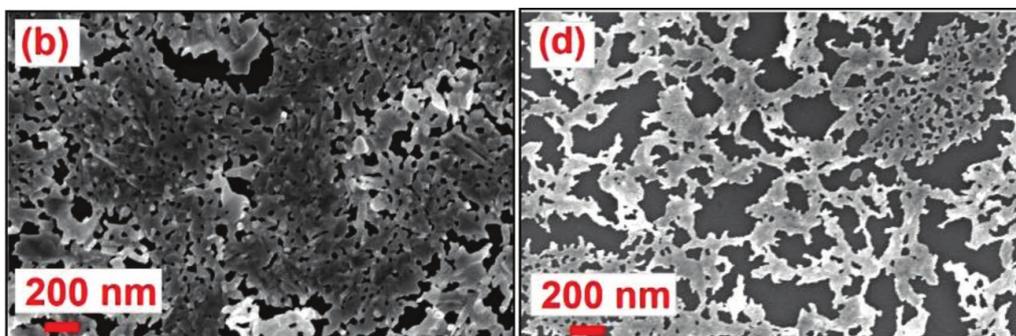


Figure B.2 – Image de microscopie électronique à balayage d'échantillons de couches de $PtSe_2$ fabriquées par TAC. À gauche : échantillon fabriqué à partir d'une couche de 2 nm de platine. À droite : échantillon fabriqué à partir d'une couche de 5 nm de platine. Tiré avec permission de Jakhar et al. (2020) [127] © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

ANNEXE C : MESURE DE L'INDICE COMPLEXE D'UN FILM MINCE

Pour déterminer de façon rigoureuse l'absorption dans nos échantillons, il faut disposer d'une mesure de transmittance, d'une mesure de réflectance, de l'indice complexe du substrat ainsi que de l'épaisseur du film mince mesuré. La géométrie considérée est celle d'un film mince d'indice complexe $\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1$, déposé à la surface d'un substrat d'indice complexe $\tilde{n}_2 = n_2 - ik_2$, le tout est placé dans un milieu d'indice réel n_0 .

Les formules complètes qui permettent de déterminer l'indice complexe du film mince et donc de déduire son absorption sont les suivantes [128] :

$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2) \exp(2\alpha_1) + (g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + A \cos 2\gamma_1 + B \sin 2\gamma_1}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \quad (\text{C.1})$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{\{(1 + g_1)^2 + h_1^2\} \{(1 + g_2)^2 + h_2^2\}}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \quad (\text{C.2})$$

Où les termes α_1 , γ_1 , A, B, C, D, g_1 , h_1 , g_2 et h_2 sont définis comme suit :

$$A = 2(g_1g_2 + h_1h_2), \quad B = 2(g_1h_2 - g_2h_1) \quad (\text{C.3})$$

$$C = 2(g_1g_2 - h_1h_2), \quad D = 2(g_1h_2 + g_2h_1) \quad (\text{C.4})$$

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}, \quad h_1 = \frac{2n_0k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (\text{C.5})$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \quad h_2 = \frac{2(n_1k_2 - n_2k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (\text{C.6})$$

$$\alpha_1 = 2\pi k_1 d / \lambda, \quad \gamma_1 = 2\pi n_1 d / \lambda \quad (\text{C.7})$$

Pour déterminer n_1 et k_1 , il faut inverser numériquement les deux équations qui décrivent R et T . Si les propriétés optiques du substrat ne sont pas connues, il faut effectuer des mesures sur le substrat seul et simplifier les formules en considérant un film d'épaisseur nulle avec un indice égal à celui du substrat pour finalement déterminer n_2 et k_2 en inversant numériquement les formules.

ANNEXE D : CONDUCTIVITÉ OPTIQUE

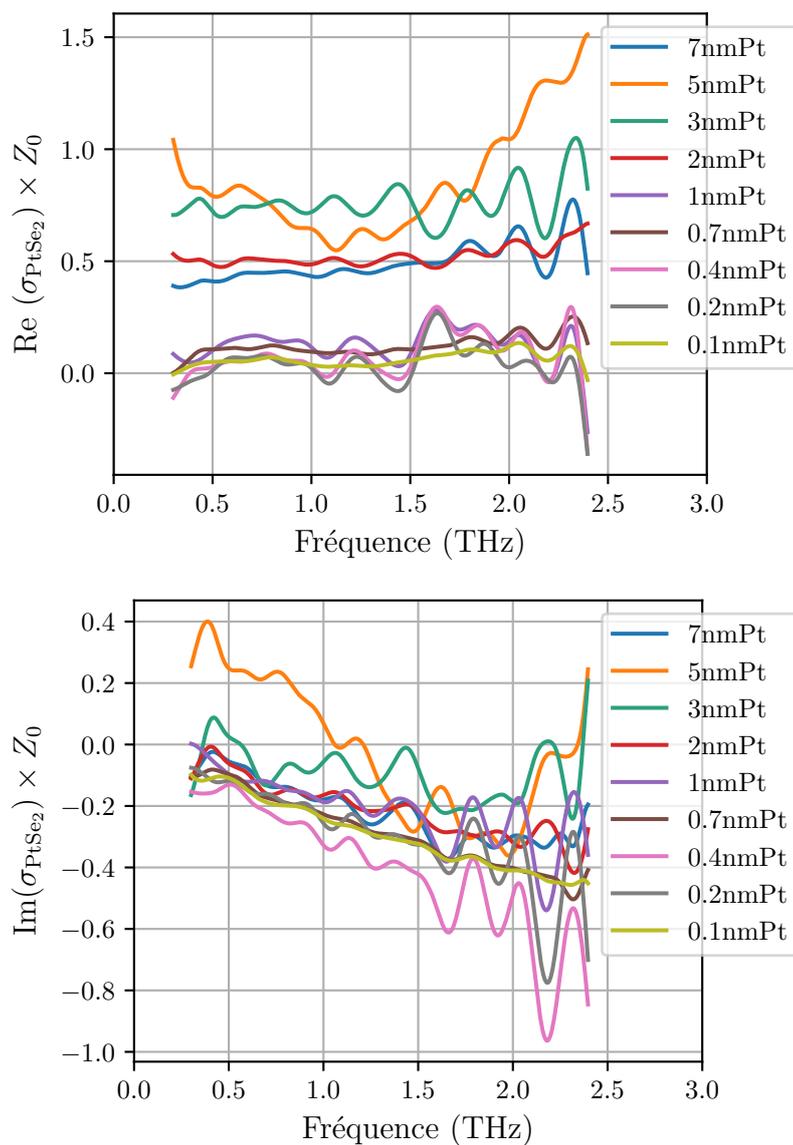


Figure D.1 – Parties réelles et complexes de la conductivité optique des échantillons de PtSe₂ dans le domaine THz. La conductivité est multipliée par l'impédance optique du vide pour être exprimée en unités adimensionnées.

ANNEXE E : MESURES COMPLÉMENTAIRES DE L'ÉMISSION THZ

Nous avons réalisé des mesures complémentaires de l'émission THz dans la géométrie de réflexion à 45° sur les échantillons 0.7 et 1nm Pt. Nous avons réalisé ces mesures avec différentes polarisations pour le faisceau de pompe. La figure E.1 montre l'émission issue de l'échantillon 0.7nm Pt, la figure E.2 montre l'émission issue de l'échantillon 1nm Pt et la figure E.3 montre l'émission issue de l'échantillon 7nm Pt pour comparaison. [129]

Nous pouvons constater que l'émission de l'échantillon 7nm Pt avec une pompe polarisée circulairement change de phase lorsque le sens de la polarisation change. Pour les échantillons 0.7nm Pt et 1nm Pt, en revanche, la phase de l'émission reste la même pour les polarisations circulaires gauche et droite.

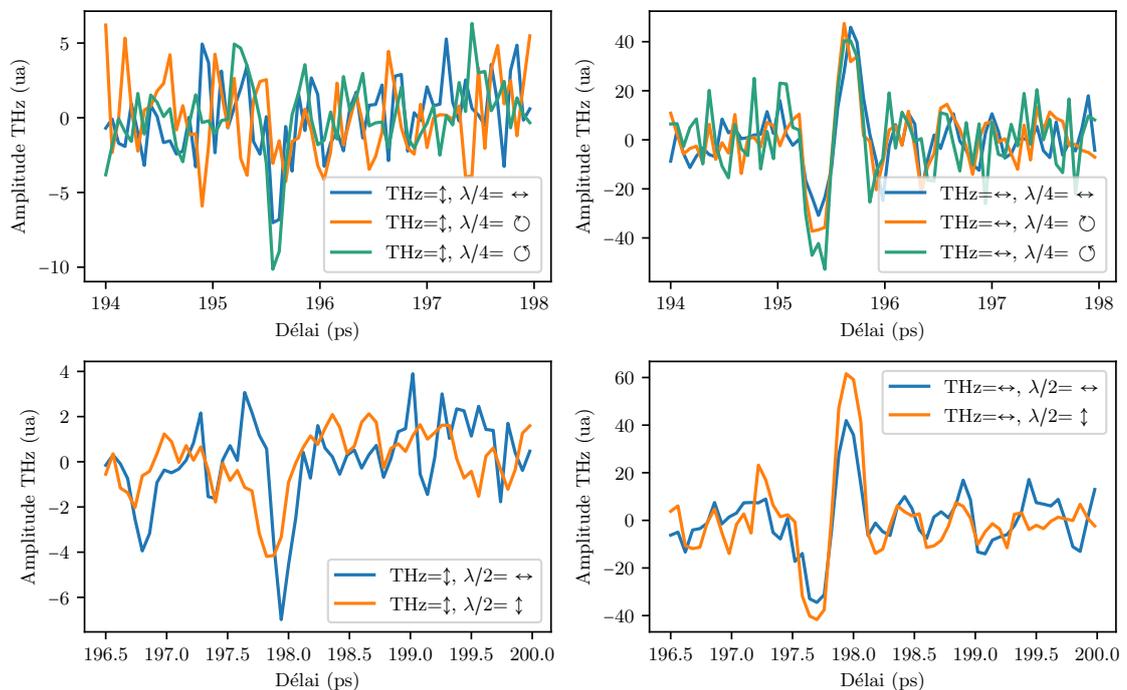


Figure E.1 – Émission THz de l'échantillon 0.7nm Pt sous excitation infrarouge pulsée en géométrie de réflexion à 45° .

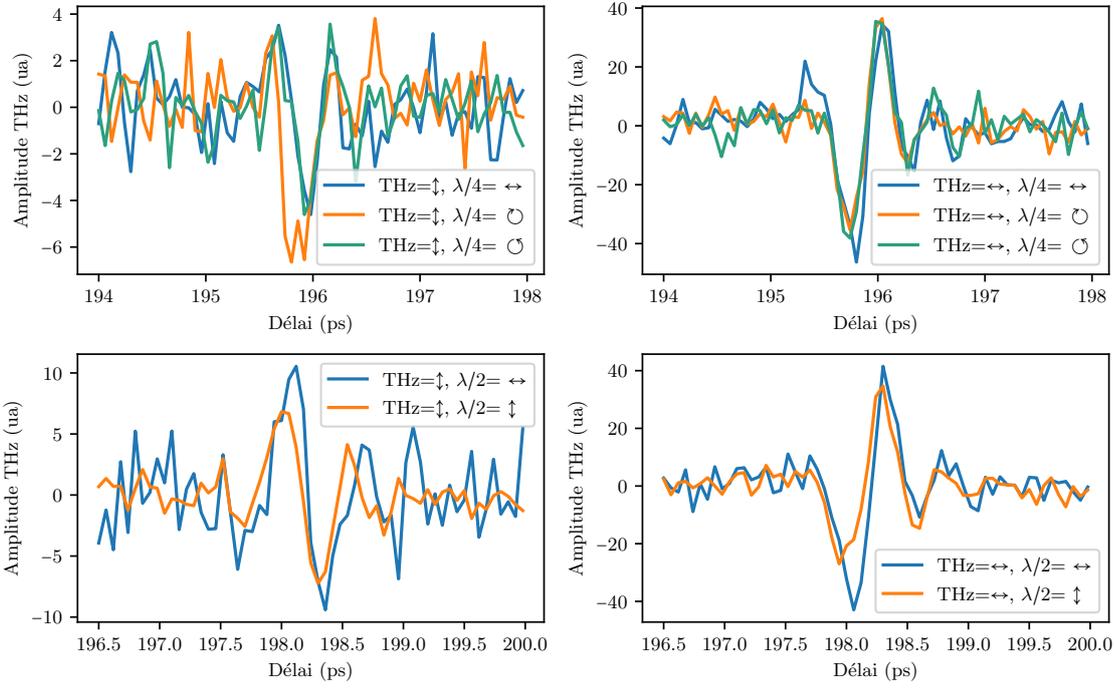


Figure E.2 – Émission THz de l'échantillon 1nm Pt sous excitation infrarouge pulsée en géométrie de réflexion à 45° .

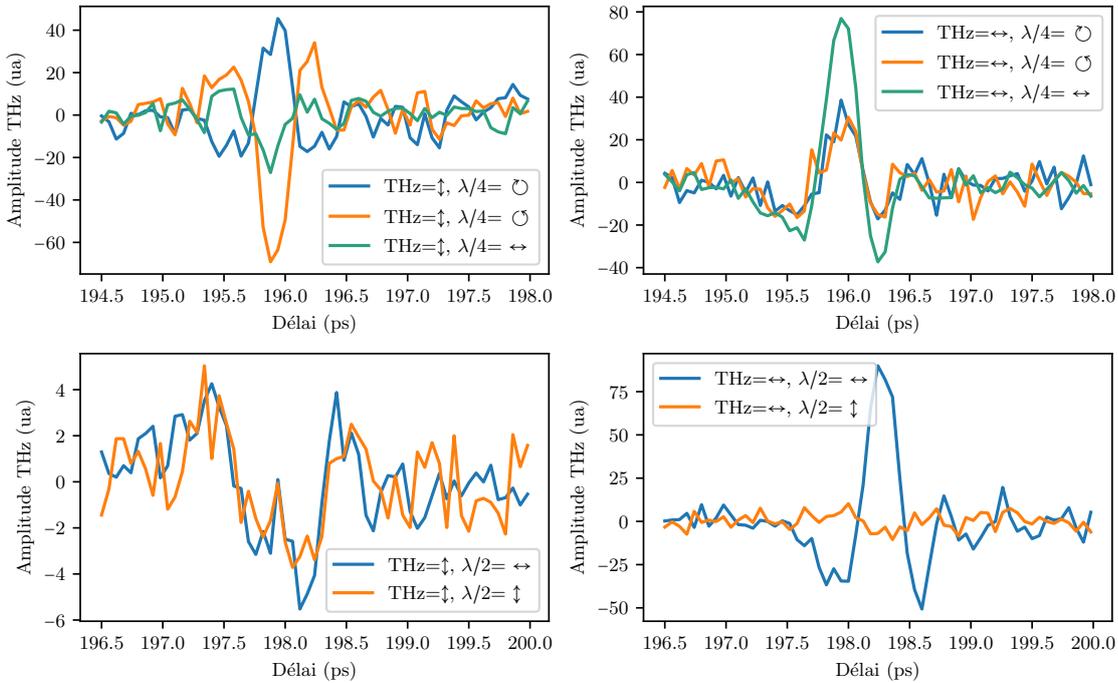


Figure E.3 – Émission THz de l'échantillon 7nm Pt sous excitation infrarouge pulsée en géométrie de réflexion à 45° .

Annexe E. Mesures complémentaires de l'émission THz

Cela confirme que le changement des propriétés électroniques induit par le changement d'épaisseur des échantillons altère aussi les mécanismes de transport non linéaires qui sont responsables de l'émission THz.

Abstract

Historically, the THz domain of the electromagnetic spectrum has been difficult to access. During the past three decades, many technical advances have been made allowing the creation of THz radiation sources and detectors. These advances made it possible to discover the numerous potential applications of THz frequencies. But to this day, there is still a lack of high-performance, compact and cost effective sources and detectors that would be suitable for industrial applications.

In this thesis we study the generation of THz radiation by two lamellar nanostructures.

The first structure studied is a microcavity made using nanometric layers of AlGaAs alloys. We show that the formation of polariton levels by the strong coupling between asymmetric quantum wells and a double microcavity allows the design of an optimized interpolariton transition in the THz domain. We then detail the experimental characterization of a sample and we show the presence of a THz emission caused by thermal processes unrelated to the interpolariton transition. We conclude by presenting prospects for the improvement of the samples.

The second structure studied is PtSe₂ in the thin film form, a novel 2D material that belongs to the TMD family. We characterize experimentally the transition between semiconductor and semi-metal that follows with the increasing thickness of the samples using optical bandgap and conductivity measurements. We show the presence of a THz emission that results from second order nonlinear processes. Finally we show by developing an adapted formalism that this emission is can be mainly attributed to the linear photogalvanic and photon drag effects.

Key Words : Terahertz emission, Non linear optics, Interpolariton transition, TMD, 2D Materials, Photogalvanic effect, Photon drag effect.

Résumé

La gamme THz du spectre électromagnétique est un domaine historiquement difficile d'accès. Durant les trois dernières décennies de nombreux progrès techniques ont été réalisés dans la fabrication de sources et de détecteurs de rayonnement THz. Ces avancées ont permis de découvrir tout le potentiel applicatif des fréquences THz mais on manque encore de sources compactes et performantes.

Cette thèse est consacrée à l'étude de la génération d'ondes THz par deux nanostructures lamellaires.

La première structure étudiée est une microcavité réalisée à l'aide de couches nanométriques d'alliage d'AlGaAs. Nous montrons que la formation de niveaux polaritonique par couplage fort entre des puits quantiques asymétriques et une microcavité double permet de concevoir une transition interpolaritons optimisée dans le domaine THz. Nous détaillons alors la caractérisation expérimentale d'un échantillon et nous montrons la présence d'une émission THz d'origine thermique sans lien avec les transitions interpolaritons et nous présentons des pistes pour l'amélioration des échantillons.

La seconde structure étudiée est le PtSe₂ en couches minces, un nouveau matériau 2D appartenant à la famille des TMD. Nous caractérisons expérimentalement la transition entre semi-conducteur et semi-métal avec l'augmentation d'épaisseur des échantillons à l'aide de mesure du gap optique et de conductivité. Nous montrons la présence d'une émission THz issue d'un processus non linéaire du second ordre. Finalement nous montrons en développant un formalisme adapté que cette émission est due aux effets photogalvanique et d'entraînement de photon linéaires.

Mots Clés : Emission térahertz, Optique non linéaire, Transition interpolaritons, TMD, Matériau 2D, Effet photogalvanique, Entraînement par les photons.