



Sources photoniques à base de métasurfaces et de pérovskite hybride organique-inorganique pour des applications de télécommunications en espace libre

Raphael Mermet Lyaudoz

► To cite this version:

Raphael Mermet Lyaudoz. Sources photoniques à base de métasurfaces et de pérovskite hybride organique-inorganique pour des applications de télécommunications en espace libre. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022ECDL0016 . tel-04030942

HAL Id: tel-04030942

<https://theses.hal.science/tel-04030942>

Submitted on 15 Mar 2023

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.

**Thèse de l'École Centrale de Lyon, membre de l'Université de Lyon
pour l'École doctorale EEA n°160 : Électronique, Électrotechnique et Automatique**

Spécialité : Électronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser

Présentée et soutenue publiquement par

Raphaël MERMET-LYAUDOZ

Le 29/11/2022

sous le n° d'ordre NNT : **2022ECDL0016**

Thèse préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), et intitulée :

**Sources photoniques à base de métasurfaces et de pérovskite
hybride organique-inorganique pour des applications de
télécommunications en espace libre.**

Composition du jury :

Anne-Laure FEHREMBACH	Maîtresse de conférences Aix-Marseille Université – Institut Fresnel	Rapporteure
Lionel HIRSCH	Directeur de recherche CNRS – Laboratoire IMS, Bordeaux	Rapporteur
Emmanuelle DELEPORTE	Professeure des Universités, ENS Paris- Saclay, LuMIn	Examinatrice
Joël BELLESSA	Professeur des Universités, UCBL - ILM	Président
Christian SEASSAL	Directeur de recherche CNRS – INL	Directeur de thèse
Hai Son NGUYEN	Maître de conférences ECL - INL	Encadrant de thèse
Emmanuel DROUARD	Maître de conférences ECL - INL	Invité

Résumé:

Mots-clés : nanophotonique, cristaux photoniques, métasurfaces, ingénierie de dispersion, BIC, laser, LED, pérovskite, semi-conducteur, nano-impression, télécommunications.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le développement des technologies de télécommunications optique en lumière visible et en espace libre. Celles-ci pouvant concerner le transport d'information sous-marin et en intérieur.

La nanophotonique permet le contrôle spectral et spatial de l'émission du signal. Il s'agira ainsi d'employer les moyens qu'elle met à disposition dans le but de fournir des directions d'émissions, dans le cas des laser, ou des diagrammes de rayonnement, dans celui des LEDs, originaux, aux longueurs d'ondes des canaux d'échanges d'informations. Cet intervalle spectral se situe ici dans le visible, plus précisément autour de la longueur d'onde du vert (~ 550 nm).

D'autre part, si l'on envisage un large déploiement de ces technologies, on doit pouvoir miser sur des procédés suffisamment rapides et peu coûteux. Les pérovskites en tant que semi-conducteurs de synthèse pouvant être déposés en solution, et offrant des caractéristiques optoélectroniques prometteuses sont d'excellents candidats pour remplir la fonction du milieu émetteur dans les sources photoniques.

Cette thèse vise donc à concevoir, réaliser et caractériser de telles sources de lumière en vue des applications mentionnées plus haut en employant des pérovskites hybrides organiques-inorganiques structurées de manière à mobiliser des concepts de la nanophotonique pour l'optimisation de leur rayonnement.

Abstract:

Keywords : nanophotonics, photonic crystals, metasurfaces, dispersion engineering, BIC, laser, LED, perovskite, semiconductors, nano-impression, telecommunications.

The thesis work presented in this manuscript is part of the development of optical telecommunications technologies in visible light and in free space. These technologies can be used for underwater and indoor information transport.

Nanophotonics allows the spectral and spatial control of the signal emission. It will thus be a question of using the means that it places at the disposal with an aim of providing original directions of emissions, in the case of lasers, or diagrams of radiation, in the case of LEDs, in the spectral range of the channels of information exchanges. This spectral range is located here in the visible, more precisely around the wavelength of green (~ 550 nm).

On the other hand, if we consider a large deployment of these technologies, we must be able to rely on sufficiently fast and inexpensive processes. Perovskites as synthetic semiconductors that can be deposited in solution, and offering promising optoelectronic characteristics are excellent candidates to fulfill the function of the emitting medium in photonic sources.

This thesis aims at designing, realizing and characterizing such light sources for the above mentioned applications by using organic-inorganic hybrid perovskites structured in a way that mobilizes nanophotonic concepts for the optimization of their radiation.

Table des matières

Avant-propos - Sources photoniques pour les communications en espace libre	10
Chapitre I – Introduction	13
I.1 Le choix du matériau : les pérovskites halogénées	13
I.2 Ingénierie nanophotonique pour l'émission de lumière contrôlée	19
I.3 Positionnement des travaux de thèse.....	24
Chapitre II - Procédés de fabrication et caractérisation des structures à base de pérovskite MAPB	25
II.1. Dépôt de couches minces de pérovskites MAPB en solution	25
II.1.a. Préparation de la solution de pérovskite MAPB	26
II.1.b. Préparation de la surface du substrat	26
II.1.c. Dépôt de la couche mince de pérovskite	28
II.2. Structuration de la pérovskite.....	32
II.2.a. Procédé de nano-impression.....	32
II.2.b. Effet de la pression sur les couches de pérovskite	34
II.2.c. Effet de la nano-structuration sur la couche de pérovskite	35
II.3. Caractérisation des couches	38
II.3.a. Ellipsométrie	38
II.3.b. Mesure en réflexion et en transmission	40
II.3.c. Mesure de la photoluminescence sous pompage laser et régime ASE	41
II.4 Conclusion et perspectives sur la synthèse, la structuration et l'intégration des couches ..	44
Chapitre III - Ingénierie des modes photoniques	45
III.1. Nature et propriétés des BICs	45
III.2. Introduction à la théorie des modes couplés et condition de Friedrich-Wintgen :	47
III.3 Cas du BIC induit par brisure de symétrie verticale d'une structure passive.....	51
III.3.a Application du principe d'hybridation et de couplage.....	51
III.3.b Robustesse et accordabilité du BIC en fonction des paramètres de mailles.....	57
III.4. Conclusion sur les quasi-BICs obliques obtenus par brisure de symétrie.....	59
Chapitre IV - Laser à BICs à pompage optique	60
IV.1. Revue des stratégies de confinement de la lumière appliquées aux pérovskites	61
IV.2. Design des microlasers à base de cristaux photoniques.....	64
IV.3. Section expérimentale.....	65
IV.3.a. Description de l'échantillon.....	65
IV.3.b Méthode de caractérisation sous pompage optique	67
IV.4. Résultats de caractérisation de laser sous pompage optique	70

IV.4.a. BIC obliques et vortex de polarisation associé	70
IV.4.b. Modes ancrés étendus et ultra-plat	77
IV.4.c. Émission laser multimodes régies par la morphologie de la couche.....	81
IV.4.d. Emission en fonction du temps	84
IV.5. Commentaires sur l'effet laser obtenu sous pompage optique	86
V - PeLEDs à base de MAPB et de cristaux photoniques pour le transport de l'information.....	87
V.1. Empilements et stratégies d'augmentation de l'extraction communément rencontrés dans la littérature	88
V.2. Empilement choisi	91
V. 3. Simulation optique.....	92
V.3.a. Méthode fondée sur le principe de réciprocité.....	92
V.3.b. Impact de la structuration sur le diagramme de rayonnement	97
V.4. Impact de la géométrie du motif sur les performances de communication optique.....	100
V.5. Fabrication de la LED en structure inverse.....	104
V.5.a. Dépôt de la couche de TiO2	104
V.5.b Dépôt de la couche de MAPB	104
V.5.c Retrait local de la couche de MAPB.....	105
V.5.d Dépôt du Spiro-OMETAD.....	105
V.5.e Retrait local du Spiro-OMETAD	105
V.5.f Dépôt d'or	105
V.5.g Défauts limitants des structures fabriquées	107
V.5.h Perspectives d'amélioration de la couche de pérovskite	108
V.5.h.i. Recours aux pérovskites Quasi-2D	108
V.5.h.ii. Intégration de la pérovskite dans des hétérostructures avec des polymères	109
V.6. Conclusion sur l'intégration des cristaux photoniques de MAPB dans un empilement LED.....	109
Chapitre VI - Conclusion générale et perspectives	110
VI.1. Ingénierie chimique des surfaces	111
VI.2. LEDs Blanches à base de pérovskites.....	112
Références	115
Annexes	122
Annexe du Chapitre II	122
Annexe.II.1 Précautions à prendre avec la pérovskite.....	122
Annexe.II.2 Procédé de fabrication des moules en silicium pour la nano-impression	123
Annexe.II.3 Paramètres du modèle de Tauc-Lorentz décrivant notre pérovskite MAPB obtenus par ellipsométrie :	124
Annexe du Chapitre IV	125

Annexe.IV.1 Observation de l'extraction en espace réel	125
Annexe du Chapitre V	127
A.V.I Détails géométriques sur les structures étudiés dans le chapitre.....	127
A.V.II Calcul du gain en communication:.....	128
Remerciements	131

Table des acronymes

ALD : Atomic Layer Deposition

ASE : Emplified Spontaneous Emission

BIC : Bound-State In the Continuum

CB : Chlorobenzène

DMF : N,N-diméthylformamide

EQE : External Quantum Efficiency

ETL : Electron Transport Layer

FDDTS : henicosyl-1,1,2,2-tetrahydro dodecyl tricholrosilane

FW : Friedrich-Wintgen

HTL : Hole Transport Layer

IQE : Internal Quantum Efficiency

LED : Light Emittign Diode

MAPB : Methyamonium Lead Bromide

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

NIL : Nano-Imprint Lithography

PMMA : Poly Méthacrylate de Méthyle Acrylique

RIE : Reactive Ion Etching

rpm : rotations par minute

VLC : Visible Light Communication

Avant-propos - Sources photoniques pour les communications en espace libre

Avec la constante croissance du transfert de données et le récent essor des objets connectés, le secteur des télécommunications rencontre un besoin en volume et en variété de moyens. Au cours de ces dernières années, l'évolution des technologies d'éclairage à base de diodes électroluminescentes (LED : Light Emitting Diode) a modifié l'industrie de l'éclairage et est désormais suffisamment mûre pour être transférée au domaine des systèmes de communication par voie optique dans l'intervalle spectral du visible [400 ;800 nm]. Ces technologies (VLC : Visible Light Communication) [1] constituent une alternative aux communications par ondes radio (Wi-Fi, Bluetooth).

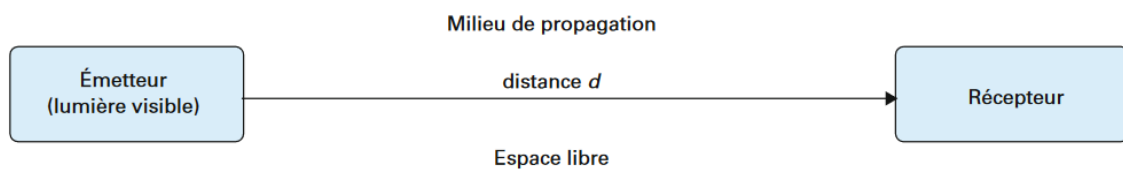


Figure 1 Schéma de principe des télécommunications en espace libre.

- La possibilité d'intégrer une fonction de transmission de données au sein même des dispositifs d'éclairage.
- Une bande passante potentiellement largement plus importante que celles des technologies existantes et autorisant des débits allant jusqu'à 10 Gbits/s.
- Une sécurité garantie par le confinement du signal dans les espaces clos.



Figure 2 Schéma représentant les télécommunications de différentes natures envisagées avec l'essor de technologies liées. Issu de [1].

Une des limitations quant à la réalisation pratique des dispositifs de cette nature réside dans le manque d'émetteurs dans la gamme de longueur d'onde autour du vert (~ 550 nm). Il s'agit d'un problème connu dans la communauté de l'éclairage sous le nom de « *green-gap* ».

Le manque de matériau actif viable pour cette longueur d'onde empêche actuellement la réalisation :

- De sources photoniques pour les télécommunications sous-marines. Compte tenu du spectre d'absorption de l'eau présentant un minimum autour des longueurs d'onde du visible ($\alpha_{\text{vert}} = 0,001 \text{ cm}^{-1}$) (Figure 3), des sources émettant dans cette gamme seraient pertinentes pour ce type d'application.

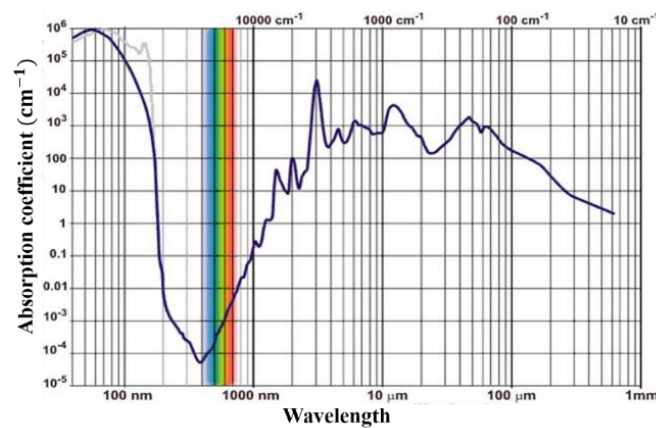


Figure 3 Spectre d'absorption de l'eau.

- De LEDs blanches à émission RGB native. Aujourd'hui les LEDs blanches commercialisées sont en fait des LEDs bleues recouvertes de phosphores absorbant une partie du flux pour réémettre à des longueurs d'ondes qui constituent le spectre du visible (Figure 4).

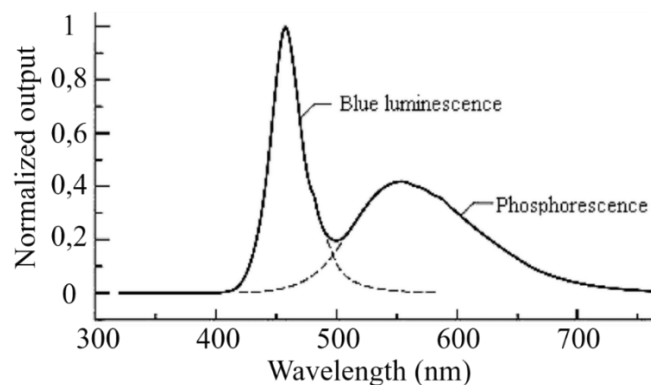


Figure 4 Spectre caractéristique d'une LED blanche basé sur le principe de conversion de la lumière bleue par des phosphores.

Dans ce contexte, le projet ANR EMIPERO, coordonné par l'UMR LuMIn (Emmanuelle Deleporte), avec les UMR INL et XLIM, vise à développer des émetteurs de type LED et laser, émettant dans le vert, et tirant parti des propriétés prometteuses des pérovskites halogénées. L'objectif de ce projet est également de contrôler les propriétés spectrales et angulaires de la lumière émise, ainsi que le seuil dans le cas des lasers, en structurant les matériaux actifs comme des métasurfaces périodiques.

Dans le cadre de ce projet, j'ai optimisé le dépôt des couches de pérovskites en vue de leur intégration dans des modules photoniques, imaginé les structures donnant à l'émission les caractéristiques souhaitées pour les télécommunications en espace libre en utilisant des outils de simulation et en manipulant des concepts de la nano-photonique. Enfin j'ai fabriqué et caractérisé des structures laser sous pompage optique et développé la technologie visant à réaliser des LEDs, fonctionnant donc sous injection électrique.

Chapitre I – Introduction

On présentera en introduction de ce manuscrit les deux aspects majeurs des travaux de thèse. C'est-à-dire dans un premier temps l'utilisation de pérovskite en tant que matériau actif dans les dispositifs photoniques envisagés, et dans un second, les cristaux photoniques pour fonctionnaliser les couches émettrices. On situera ensuite ce travail de thèse dans ce contexte général.

I.1 Le choix du matériau : les pérovskites halogénées

Deux familles de matériaux sont aujourd'hui utilisées pour l'émission de lumière. On peut les regrouper sous deux termes : Inorganiques et Organiques.

Les inorganiques, à base de GaN émettant dans le bleu, et ayant fait l'objet du prix Nobel en 2014, ont permis de révolutionner le secteur de l'éclairage. En effet, en étant associées à des phosphores (voir Figure 5), elles permettent de fabriquer à moindre coût des LEDs blanches dont tout le spectre se trouve dans le visible.



Figure 5 LED blanche à base de GaN et de phosphore.

Cependant, ce spectre n'a pas une forme idéale du point de vue du rendu colorimétrique et ce problème ne saurait être résolu avec le seul recours aux inorganiques du fait du problème connu sous le nom de « Green-gap » et consistant en un manque de matériau inorganique émettant efficacement dans le vert. Par ailleurs, le fort indice optique de l'InGaN réduit la capacité d'extraction intrinsèque de la lumière et bien que la filière bénéficie aujourd'hui d'une certaine maturité, son ingénierie repose néanmoins sur des moyens complexes et exigeants qui peineront à intégrer les procédés de nano-structuration de la nano-photonique.

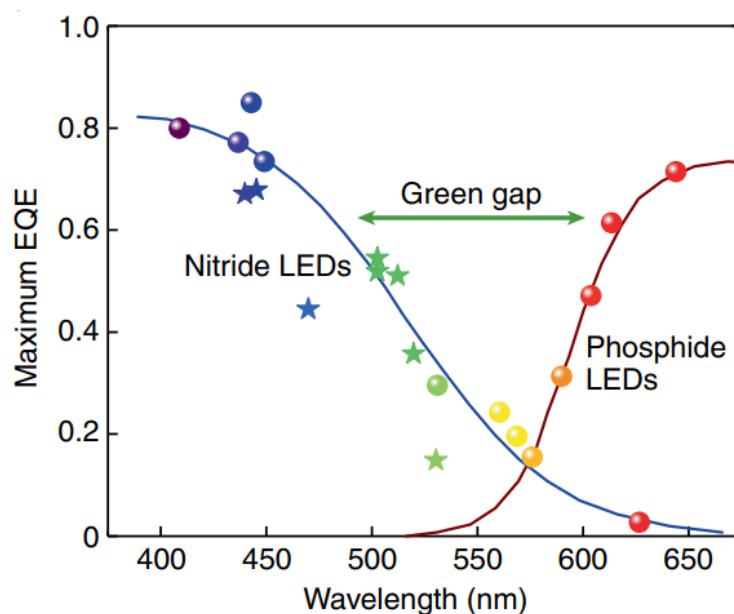


Figure 6 Illustration du manque d'émetteur efficace dans le vert « *Green-gap* ». Issu de .

Les matériaux organiques présentent eux aussi de nombreux intérêts tels que l'adressabilité en longueur d'onde à travers la chimie des matériaux, une faible largeur d'émission menant à une excellente saturation des couleurs, leur capacité à être déposés en solution, possiblement sur de larges surfaces par des moyens ici aussi relativement mature. Ces caractéristiques en font une famille de matériau de choix dans le domaine des écrans dans lequel ils rencontrent un fort succès (TV, smartphone) en offrant de larges gamuts. Néanmoins les matériaux organiques présentent de très faible longueur de diffusion (~10aine de nm) ce qui limite l'épaisseur des LEDs et les disqualifie pour l'éclairage.

Dans ce contexte, les pérovskites hybrides organiques-inorganiques s'avancent comme un compromis permettant d'allier le meilleur des deux mondes du point de vue des propriétés opto-électroniques et des procédés de fabrication afin de proposer de nouvelles sources pour l'éclairage.

Au cours de la dernière décennie, la recherche portant sur les pérovskites à base de métal et d'halogènes a démontré d'excellentes propriétés telles que de grands coefficients d'absorption et de longues distances de diffusion. Ces propriétés ont naturellement conduit à leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques comme des cellules solaires [2][3], des LEDs [4][5][6], des lasers à pompage optique [7][8][9] ainsi que des photo-détecteurs [10].

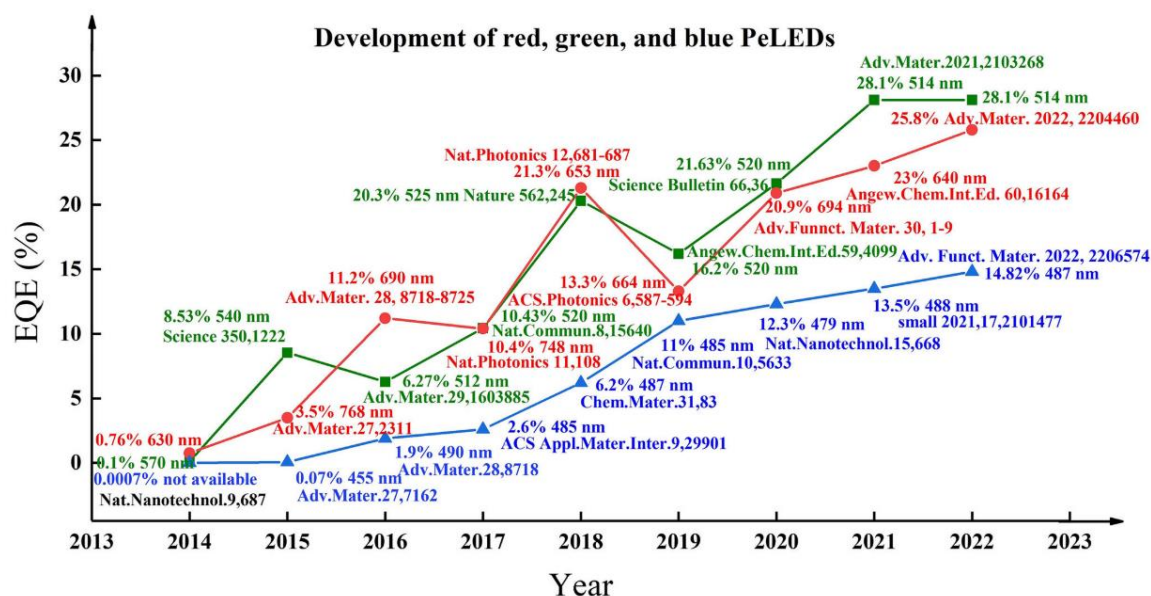


Figure 7 Évolution des EQE records recensées dans la littérature scientifique pour les pérovskites bleues, vertes et rouges.

S'agissant de leur utilisation en électroluminescence les résultats publiés dans la littérature scientifique depuis une dizaine d'année témoignent d'une nette croissance en matière d'EQE, en particulier dans les longueurs d'onde vertes qui nous intéressent dans le cadre du projet EMIPERO. A titre d'information, la pérovskite utilisée pour le record de 28,1% d'EQE en 2021 (Adv.Mater. 2021,2103268) sur la Figure 7 était la CsPbBr_3 , une pérovskite inorganique. Dans le cadre des travaux de thèse, l'objectif était principalement de démontrer la faisabilité et l'impact de la nano-structuration sur les pérovskites hybrides organique-inorganique, ce qui explique pourquoi notre choix ne s'est pas porté sur ce matériau. A titre de comparaison, les 20,3% d'EQE obtenus en 2018 (Nature 562,245) l'ont été avec une structure de MABr , CsPbBr_3 , qui se rapproche de la pérovskite étudiée dans cette thèse et laisse augurer de bonnes performances. Par ailleurs, on le verra dans la suite, la structuration permet d'augmenter à la fois l'extraction ainsi que l'interaction lumière-matière, compensant ainsi les éventuels défauts du matériau.

Les pérovskites halogénées (que l'on nommera le plus souvent pérovskites dans la suite du manuscrit) constituent ainsi une famille de semi-conducteurs particulièrement prometteuse. Les pérovskites permettent de lever certaines limitations propres aux matériaux inorganiques telles que la longueur de diffusion [12][13]. En tant que cristal de synthèse pouvant être réalisé en solution, ces matériaux peuvent être mis en œuvre à l'aide de procédés de type impression et donc être déployés à plus grande échelle et à moindre coût. Enfin les matériaux qui les

composent sont moins rares que les matériaux émetteurs actuellement utilisés, ce qui les rend plus facile d'accès.

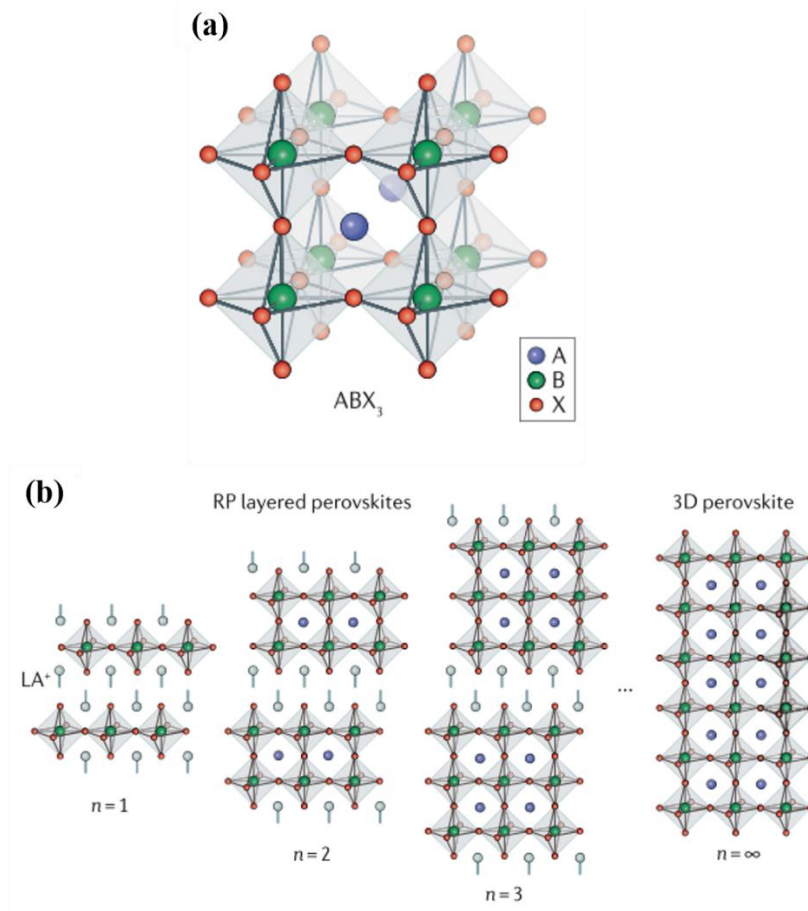


Figure 8 (a) Structure cristalline des pérovskites métalliques ABX_3 ; (b) Structure des pérovskites 2D pour des nombres de sites cristallins consécutifs croissants jusqu'au cas des pérovskites 3D. Issu de [14].

Par ailleurs, les propriétés optoélectroniques des pérovskites peuvent être accordées par le biais de leur composition chimique. On peut ainsi considérer les pérovskites comme un matériau générique pouvant s'adapter rapidement aux différentes applications auxquelles on le destine (absorption de rayonnement solaire, émission pour une gamme de longueur d'onde précise dans le visible).

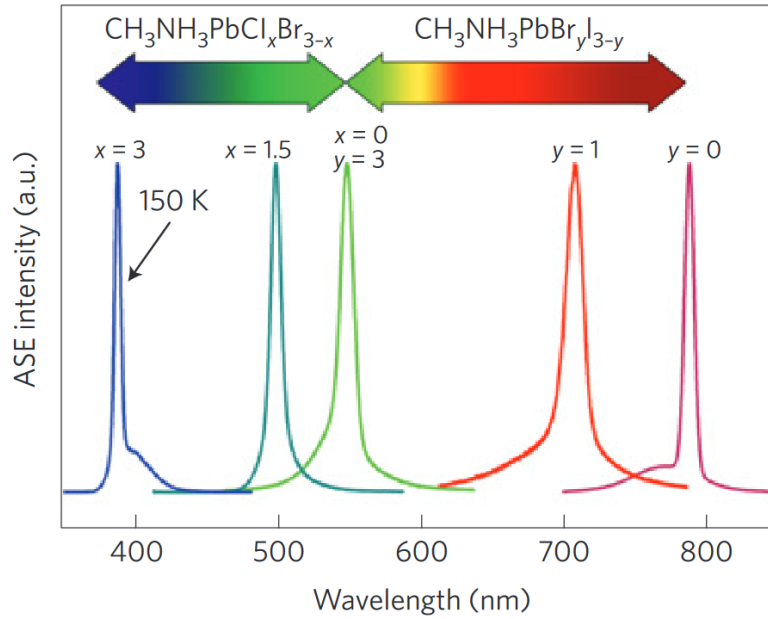


Figure 9 Spectres de l'ASE (Amplified Spontaneous Emission) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}\text{I}_{3-y}$ en fonction de x et y . Issu de [15].

On notera néanmoins la présence de plomb dans la composition de ces pérovskites. Un des enjeux futurs pouvant permettre le déploiement des pérovskites à large échelle demeure dans la réduction de leur toxicité. Néanmoins des alternatives existent et vise à remplacer le plomb par du germanium [16] ou de l'étain [17][18][19]. Ces options seraient donc à privilégier à l'avenir dans le cadre d'une industrialisation et d'un déploiement de ces technologies, mais la stabilité de ces matériaux n'employant pas le plomb en tant que partie métallique dans la maille de pérovskite est moindre, les performances et les caractéristiques morphologiques se dégradant beaucoup plus rapidement dans le temps. Il serait donc nécessaire d'envisager des approches prenant en compte l'ensemble du cycle de vie des dispositifs et systèmes visés, tout en développant des approches permettant de réduire la quantité de matériau actif nécessaire.

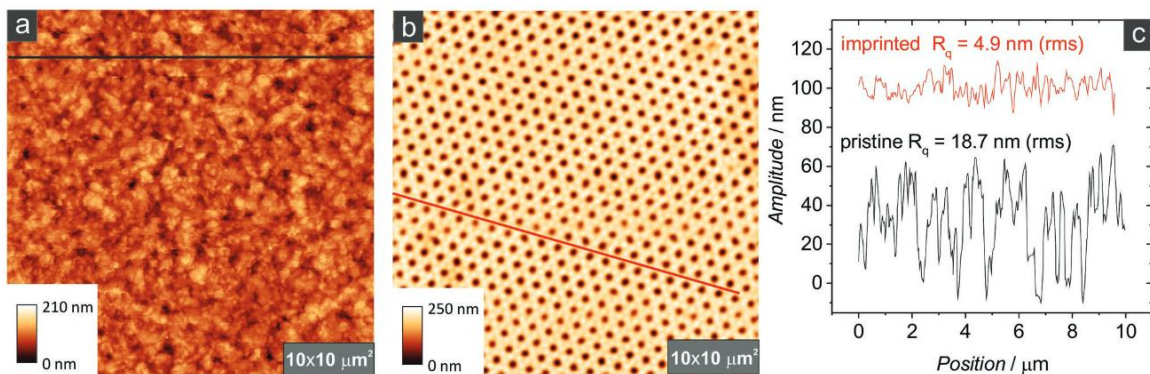


Figure 10 (a,b) Image au microscope à force atomique d'une couche de pérovskite non pressée (a), et pressée avec un motif (b). (c) Profils des épaisseurs des deux échantillons. Issu de [20].

Enfin, les caractéristiques mécaniques des pérovskites les rendent compatibles avec le procédé de nano-structuration par impression envisagé dans le cadre de cette thèse. Une couche de pérovskite non pressée présentera une rugosité de surface importante (de l'ordre de 20 nm), voir Figure 10 (a,c). Or dans le contexte de l'ingénierie photonique, nous cherchons à contrôler au mieux les épaisseurs afin de sélectionner le plus finement possible les longueurs d'onde de résonance. Par ailleurs cette rugosité peut entraîner des pertes par diffusion, ou même une extraction peu contrôlée de la lumière ce qui ne permet pas de réaliser des dispositifs bien adaptés aux applications de communications optiques en espace libre. L'avantage de la nano-impression est qu'elle permet d'une part de réduire la rugosité de surface (voir Figure 10 (c)), mais aussi d'introduire dans la couche un motif, par exemple périodique (voir Figure 10 (b)).

Cette approche d'ingénierie de l'émission et d'optimisation de l'extraction, par implémentation d'un motif périodique dans une couche résonante est introduite dans la section suivante.

I.2 Ingénierie nanophotonique pour l'émission de lumière contrôlée

Les cristaux photoniques sont des milieux présentant une périodicité du point de vue de leur permittivité, périodicité du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes avec lesquelles le cristal interagit. Si on observe une périodicité selon une seule direction, on parle de cristal photonique 1D, selon deux dimensions: 2D, et selon les trois dimensions de l'espace: 3D.

Dans un guide d'onde membranaire (Figure 11 (a)) les modes sont confinés verticalement du fait du contraste d'indice, ce qui peut s'illustrer par le phénomène de réflexion totale interne [21]. En introduisant une perturbation périodique (Figure 11 (b)) on observe un repliement des modes. Les modes passant par repliement au-dessus de la ligne de lumière présentent alors des pertes radiatives et peuvent être exploités pour maîtriser la forme de l'émission.

En prononçant encore d'avantage cette perturbation (Figure 11 (c)) on observe alors un couplage s'opérer entre les modes propagatifs et contre-propagatifs autour de $k = \frac{\pi}{a}$, a étant la période du cristal et k la position dans l'espace réciproque [22], dans l'espace réciproque accompagné de l'ouverture d'un gap photonique donnant ainsi naissance à des modes de lumière lente (vitesse de groupe nulle à l'anti-croisement) (Figure 11 (c)).

Enfin, si l'on fait correspondre l'intervalle spectral des modes lents avec le spectre d'émission, c'est-à-dire le spectre de photoluminescence sous pompage optique et d'électroluminescence sous pompage électrique, la densité d'état occasionnée par les modes lents permet d'augmenter l'interaction lumière matière et donc les phénomènes d'absorption et d'émission (Figure 11 (d)).

Le contrôle de ces modes, à travers les paramètres géométriques (comme la période ou l'épaisseur) et le contraste d'indice, permet donc la mise en forme du diagramme de rayonnement. On pourra ainsi maximiser l'extraction de lumière pour des régimes spectraux et angulaires particuliers (voir Figure 12) [23][24].

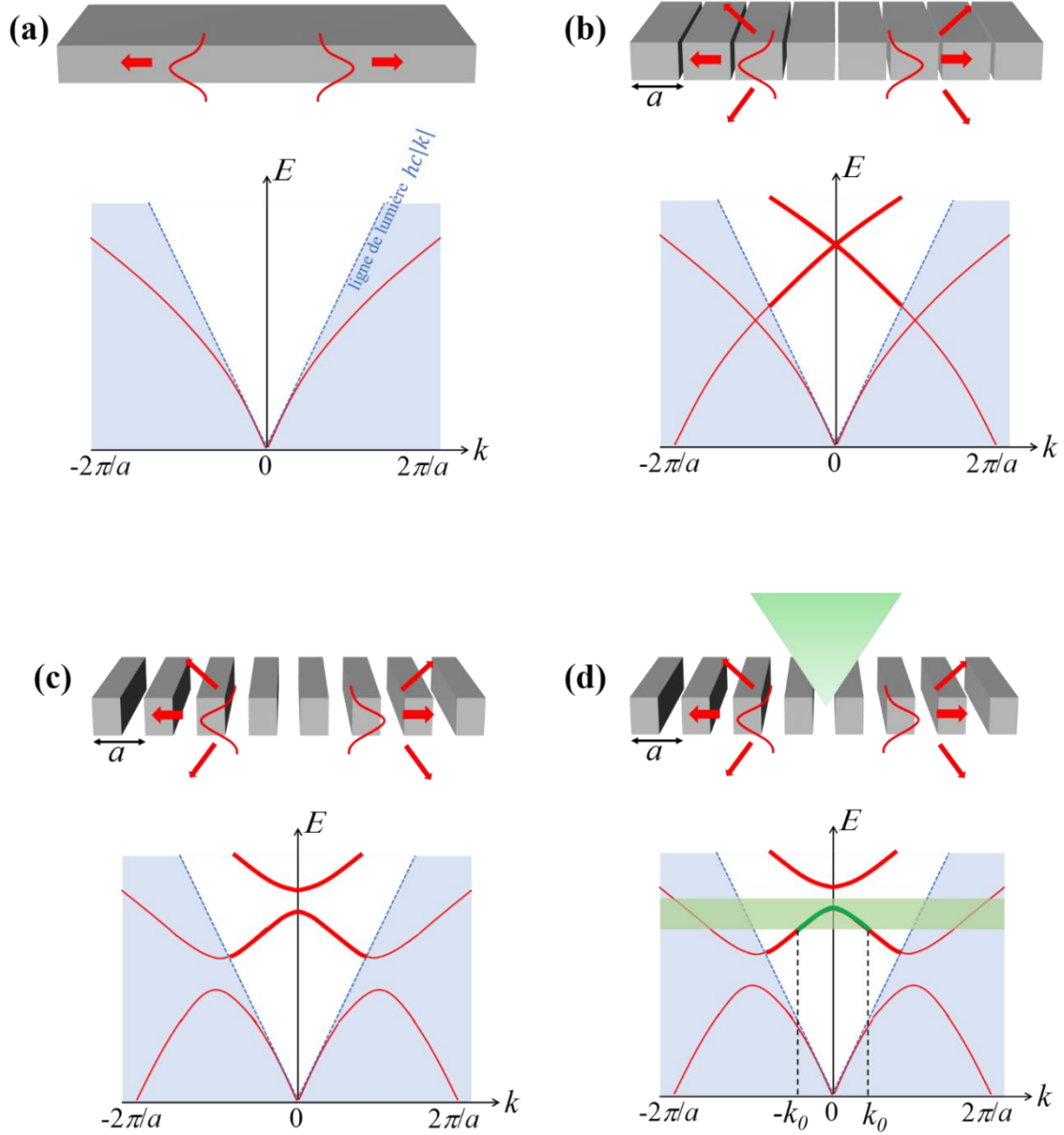


Figure 11 (a) Schéma d'un guide d'onde et dispersion associée; (b) Schéma d'un guide onde perturbé périodiquement et diagramme de dispersion associée; (c) Schéma d'un cristal photonique et dispersion associée; (d) Schéma d'un cristal photonique et dispersion associée avec superposition spectrale d'une haute densité d'états avec l'intervalle d photoluminescence du matériau.

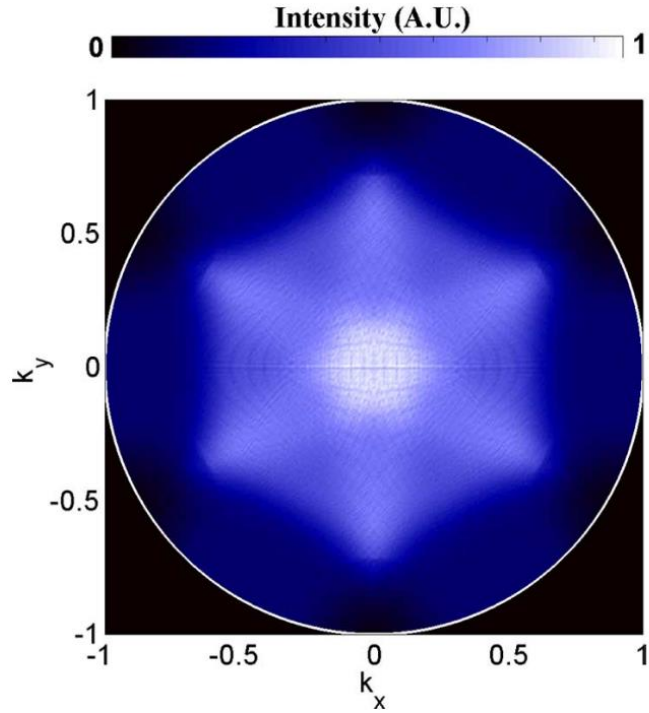


Figure 12 Simulation du champ lointain intégré sur une bande spectral de 15 nm d'une LED utilisant du GaN structuré selon un motif hexagonal en tant que milieu actif. Issu de [23].

Parmi les possibilités qu'offre la manipulation des modes photoniques à travers la géométrie de la structure périodique introduite on retrouvera notamment les états piégés (ou Bound-state In the Continuum : BIC) qui feront l'objet d'une étude substantielle au Chapitre III. Pour illustrer ce concept, on peut imaginer un état ne présentant pas de perte (ω_{BIC}, k_{BIC}) « sur » un mode à perte comme matérialisé des points verts sur la Figure 13. Ne présentant aucune perte, un tel état sera caractérisé par un facteur de qualité théoriquement infini et qui reste très élevé dans la pratique, conférant une interaction lumière matière fortement exaltée localement dans l'espace réciproque [25].

Ainsi on accordera les modes du cristal photonique avec l'émission de notre pérovskite, de manière à contrôler le spectre de l'émission, pour les LEDs notamment, et dans le cas des lasers, à permettre l'émission stimulée grâce aux résonances qu'ils offrent, et qui permettent de s'affranchir de cavités optiques plus conventionnelle. Ceci nécessitera de sélectionner des modes tels que les pertes optiques qu'ils présentent (et donc leur facteur de qualité) soient adaptées au but recherché (faible facteur de qualité pour les LEDs, fort pour les lasers, donc éventuellement BICs). D'autre part, il s'agira de contrôler angulairement l'émission, en tirant parti notamment de la position et de la structure des modes dans l'espace réciproque - cette dernière optimisation constituant pour l'heure un champ mal investi dans la littérature.

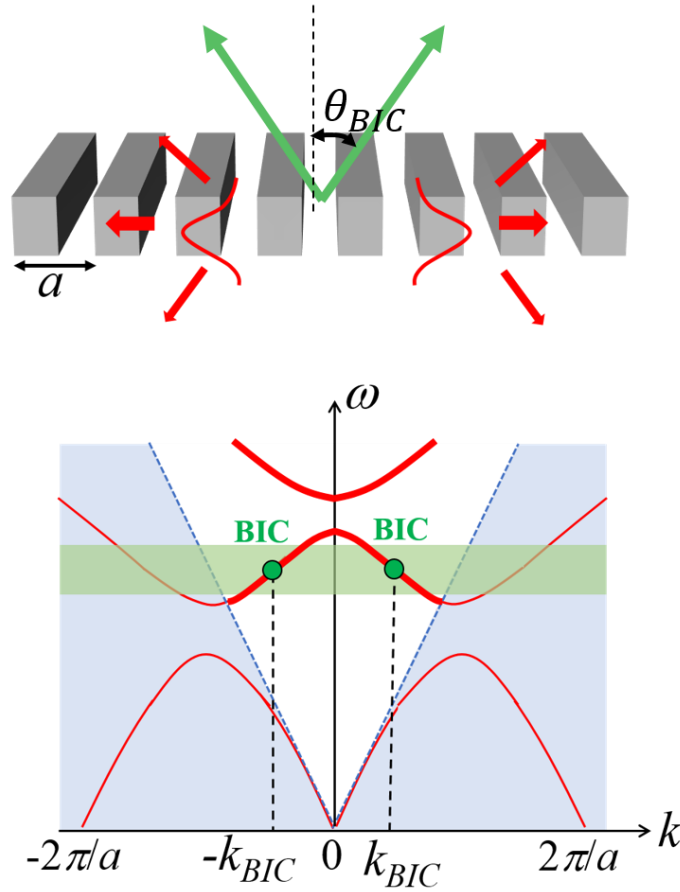


Figure 13 Schéma d'un cristal photonique et dispersion présentant des états piégés (dits BIC) associé.

En pratique, les cristaux photoniques à base de pérovskite peuvent être réalisés de trois manières : par gravure, par infiltration [26][27], ou bien encore par nano-impression [28][29]. C'est cette dernière méthode qui a été retenue dans le cadre de cette thèse étant donné les avantages qu'elle présente du point de vue de la simplicité de sa mise en œuvre et de ses effets sur la morphologie des structures fabriquées et donc de leur performance. La Figure 14 présente deux exemples de lasers à pompes optiques à base de pérovskite et de métasurfaces fabriqués par nano-impression. On observe sur les images au microscope électronique à balayage (a,c) un bon contrôle de la géométrie du motif périodique et sur les montées en puissance (b,d) la caractéristique d'un passage au régime d'émission laser.

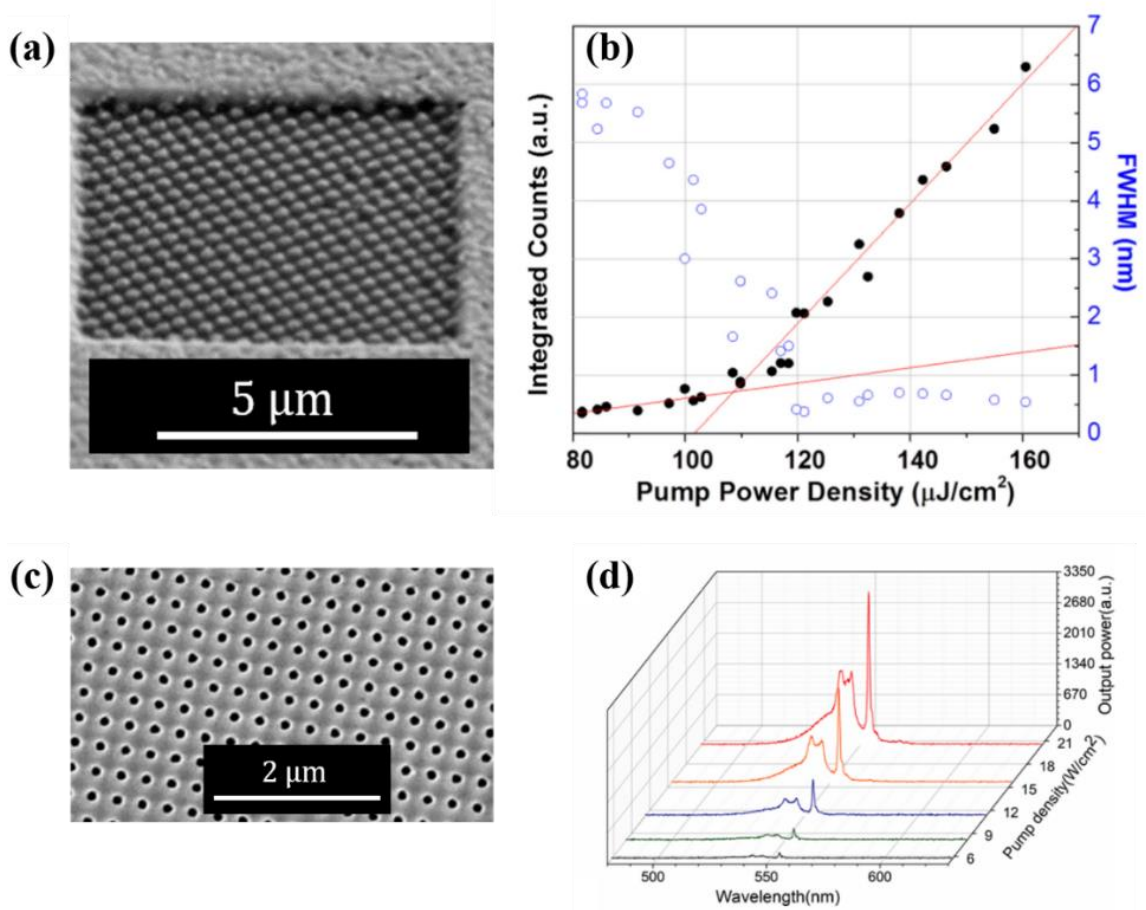


Figure 14 (a) Image au microscope électronique à balayage d'un cristal photonique imprimé dans une couche de MAPI ; (b) Caractérisation de l'effet laser sous pompage optique de (a). Issu de [28]. (c) Image au microscope électronique à balayage d'un cristal photonique imprimée dans une couche de MAPB ; (b) Caractérisation de l'effet laser sous pompage optique de (c). Issu de [29].

Néanmoins, dans la littérature, et s'agissant de ce type d'objet, l'on ne s'intéresse qu'à l'émission dans la direction normale à la surface. Or, en dehors de l'augmentation du facteur de qualité, pour les lasers et les LEDs, les cristaux photoniques permettent également d'envisager l'ingénierie de la forme de l'émission dans l'espace libre pour adresser des applications particulières. En effet on pourra notamment décider de n'émettre du signal que dans une seule direction où suivant tout autre motif anisotrope, ce qui peut être très utile dans le cadre des communications optiques en espace libre. De telles possibilités seront démontrées aux Chapitres IV et V.

I.3 Positionnement des travaux de thèse

Dans cette courte introduction, nous avons présenté les propriétés les plus importantes des pérovskites halogénées, ainsi qu'une voie efficace permettant de contrôler leurs caractéristiques spectrales et la directivité de l'émission de lasers et de LEDs. Si des cristaux photoniques sont d'ores et déjà implémentés dans des modules laser à base de pérovskite, ceux-ci, pour l'heure sont utilisés afin de sélectionner finement les longueurs d'onde de résonance à travers de haut facteur de qualité et engendrer l'effet laser sous pompage optique. L'objet de cette thèse est de comprendre finement les phénomènes de couplage donnant lieu à des objets originaux tels que les BICs pouvant être pilotés à travers les paramètres de mailles des cristaux photoniques et autorisant ainsi le contrôle de l'émission. En particulier, les BICs généralement étudiés dans la littérature procèdent de couplages triviaux entre les résonances apparaissant dans les cristaux photoniques, et sont localisés dans la direction normale ($k=0$). On se penchera, dans le Chapitre III de ce manuscrit, à travers une approche phénoménologique des couplages de cette nature et on cherchera les conditions qui autorisent leur apparition en dehors de la direction normale ($k \neq 0$). Le chapitre IV sera l'occasion d'observer l'effet laser sous pompage optique au voisinage de ces BICs dans des modules photoniques que j'ai fabriqués à l'INL et suivant des procédés exposés au Chapitre II. Enfin, le Chapitre V décrira l'implémentation de ces cristaux photoniques à base de pérovskite au sein de structures LEDs, non plus en quête d'un régime d'émission particulier mais afin de contrôler la forme du rayonnement dans sa globalité dans le contexte des technologies VLC. Ce dernier chapitre sera également l'occasion de revenir sur des enjeux liés à la fabrication de ces couches et leur intégration dans des dispositifs photoniques élaborés.

Chapitre II - Procédés de fabrication et caractérisation des structures à base de pérovskite MAPB

Maintenant que le choix d'une pérovskite 3D hybride organique-inorganique émettant dans le vert, MAPB, a été établi, notre objectif est de réaliser des couches minces à base de ce matériau, couches qui puisse être intégrées à nos dispositifs photoniques.

Dans ce chapitre seront détaillés les moyens employés lors de la fabrication et la caractérisation des couches de pérovskites. On identifiera les paramètres clés et les limites expérimentales auxquelles nous avons été confrontés. On mettra également en évidence les phénomènes identifiés lors de la formation des cristaux et l'on détaillera dans quelle mesure nous avons pu mettre en place des protocoles d'optimisation en vue des applications évoquées en introduction. En particulier, notre objectif était de contrôler l'épaisseur des couches déposées ainsi que leur morphologie. A ce titre, on verra au travers de mesures de permittivité et de photoluminescence que les propriétés optiques dépendent de la qualité des films fabriqués.

On présentera également le procédé de nano-impession permettant de réaliser des motifs périodiques, ainsi que son effet sur les couches et particulièrement sur les caractéristiques évoquées plus haut.

II.1. Dépôt de couches minces de pérovskites MAPB en solution

L'unique méthode à avoir été utilisée dans le cadre de ce projet est le spin-coating, ou enduction centrifuge. Il s'agit de déposer une goutte, plus précisément dans notre cas 80 μ L pour un dépôt de 2cm x 2cm, de pérovskite en solution sur la surface que l'on souhaite recouvrir.

Pour que les couches de pérovskites puissent être utilisées en tant que milieu à gain dans les dispositifs photoniques visés, il est nécessaire qu'elles puissent guider la lumière à la longueur d'onde d'intérêt, 550 nm (longueur d'onde d'émission dans le cas du MAPB). Etant donné l'indice optique du matériau dans cette gamme de longueur d'onde ($n_{550nm} \sim 2,3$), l'épaisseur souhaitée est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Par ailleurs on observe des différences de comportement des modes photoniques significatives dans les cristaux pour des différences d'épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans cette logique, le contrôle de l'épaisseur est donc un enjeu primordial. Le contrôle de ce paramètre passe par celui du ratio molaire des poudres et du solvant. Plus la solution précurseur est riche en poudres, plus celle-ci sera visqueuse et plus le film créé lors de l'étalement sera épais.

II.1.a. Préparation de la solution de pérovskite MAPB

Cette méthode nécessite de préparer une solution précurseur en amont de son dépôt. Cela consiste dans le cas de la pérovskite MAPB en la dissolution de poudre de MABr et de PbBr_2 dans un solvant, ici du DMF (N,N-diméthylformamide). On utilise, pour achever la dissolution, un agitateur magnétique pendant une durée d'au moins une heure sans apport de chaleur.

Le ratio molaire nominal entre les deux poudres est de (1 :1) ; cependant, un léger excès de MABr est souvent préconisé dans la littérature pour améliorer la qualité du cristal, notamment s'agissant de son intégration dans un empilement LED [30]. Le ratio molaire que nous avons finalement adopté était (1,05 :1).

De la concentration molaire des poudres dans le DMF dépend l'épaisseur de la couche et la cinétique de la cristallisation. Pour simplifier notre procédé et augmenter sa reproductibilité nous avons décidé de fixer cette valeur (1 mol. L^{-1}), ce qui correspond à une épaisseur de pérovskite de 270 nm (+- 10 nm) dans des conditions de centrifugations standards – 5000 rpm (rotations par minute) durant 30 secondes. Cette épaisseur nous permettant d'obtenir des résultats en simulation des dispositifs LED et laser en adéquation avec nos objectifs en terme de performance ainsi qu'une reproductibilité expérimentale suffisante, nous avons décidé de la conserver.

Pour conclure, la stœchiométrie générique de la solution de MAPB adoptée est :

$$(\text{MABr: PbBr}_2): \text{DMF} = (1.05: 1): 1$$

II.1.b. Préparation de la surface du substrat

Pour optimiser l'étalement de la solution lors de l'enduction centrifuge et minimiser la présence de défauts pouvant impacter la cristallisation, nous avons suivi le protocole de préparation des substrats suivant :

- La première étape consiste en un nettoyage permettant d'éliminer les poussières pouvant gêner l'étalement de la solution lors de l'enduction centrifuge mais aussi introduire des défauts lors de la formation des cristaux de pérovskites. La méthode que nous utilisons le plus communément à l'INL et qui offre des résultats satisfaisants est l'exposition à

des bains successifs de solvants organiques (Acétone, Ethanol, Isopropanol) sous ultrasons durant 5 minutes.

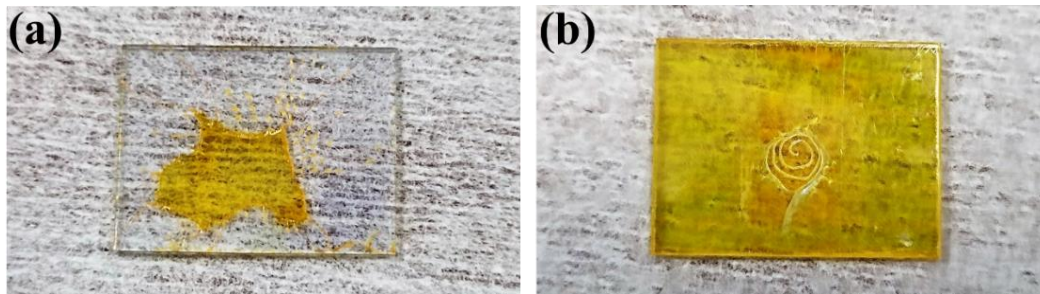


Figure 15 MAPB déposée sur un substrat de verre n'ayant pas subi de traitement UV-Ozone (a), et ayant subi un traitement UV-Ozone durant 10 minutes (b).

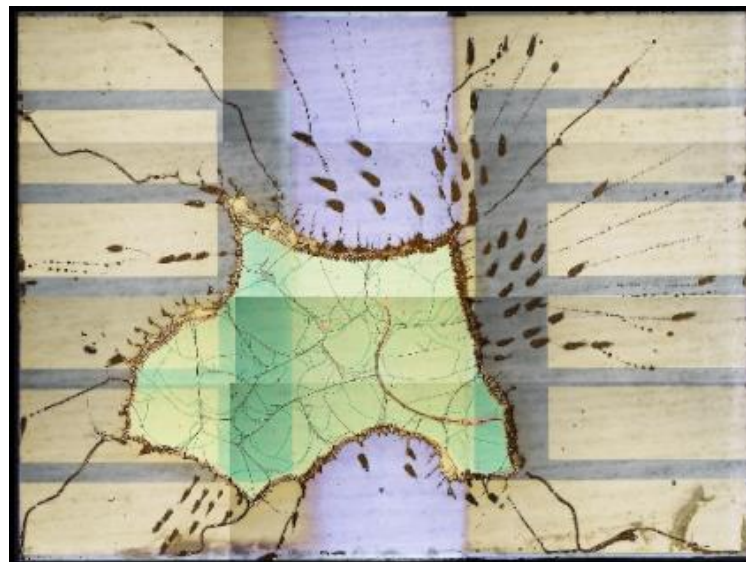


Figure 16 Vues assemblées au microscope du dessus d'un substrat LED après dépôt de MAPB sans traitement UV-Ozone préalable.

- La seconde étape consiste en un traitement UV-Ozone. Cette action a pour effet d'améliorer le caractère hydrophile de la surface. On observe alors une diminution de la tension de surface de la goutte de solution de précurseur lors du dépôt et un meilleur étalement. Il est à noter que l'effet sur la surface s'estompe après une vingtaine de minutes. La Figure 15 présente des couches de pérovskites MAPB déposées sur un substrat n'ayant pas reçu le traitement UV-Ozone (a) et l'ayant subi (b). On observe bien que la couche de MAPB couvre l'ensemble de la surface dans le second cas, même si un défaut en forme de spirale apparaît au centre, ce qui fera l'objet d'un commentaire plus loin. La Figure 16 montre une vue microscope plus précise de l'échantillon présent

en Figure 15 (a), la couche de MAPB n'est présente qu'à l'endroit où la goutte de précurseur a été déposée.

II.1.c. Dépôt de la couche mince de pérovskite

Les paramètres d'enduction centrifuge (durée, vitesse) que nous avons adoptés dans un premier temps proviennent de [31]. Le dépôt par enduction centrifuge tel qu'il y est décrit se fait à une vitesse de 5000 rotation par minutes pour une durée de 30 secondes. Sous l'effet de la force centrifuge, l'épaisseur du film de solution précurseur diminue jusqu'à atteindre une épaisseur critique pour laquelle le solvant s'évapore et la couche cristallise.

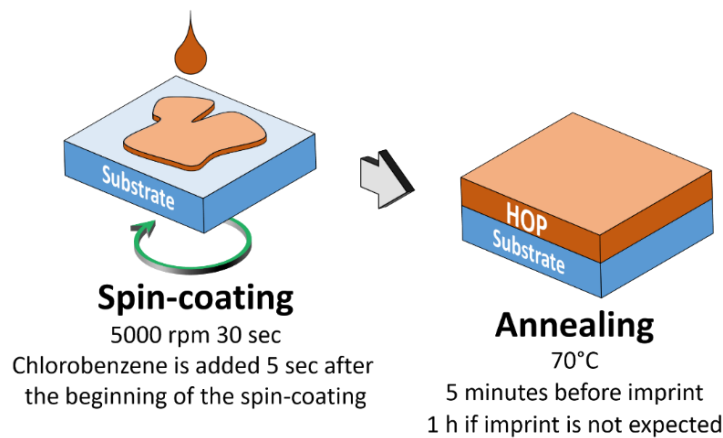


Figure 17 Schéma simplifié du dépôt de pérovskite par enduction centrifuge suivi d'un recuit.

Cependant, l'action de cette force ne permet pas à elle seule d'éliminer le solvant et de permettre une cristallisation uniforme. En effet, nous observons qu'il est nécessaire, dans cette méthode, d'ajouter un anti-solvant (Chlorobenzène), qui agit en synergie avec la force centrifuge pour évacuer le solvant (Diméthylformamide).

Comme présenté dans la Figure 18 (a,c), on observe que dans le cas où l'anti-solvant n'a pas été ajouté, la « couche » consiste en réalité en des grains disparates, d'une taille de l'ordre de quelques microns chacun. Le remplissage est donc très faible et un tel dépôt ne pourrait être utilisé dans un dispositif photonique comme nous en avons l'ambition. Des cristaux photoniques ne pourraient en effet pas être réalisés dans des grains de ces dimensions. De plus, une telle inhomogénéité est un frein immédiat au guidage de la lumière au sein de la couche. Par ailleurs pour les applications PeLED il est primordial de veiller à l'absence de court-circuit et donc à l'absence de défauts trop importants dans le milieu à gain. Or un tel facteur de remplissage laisserait trop de place aux recombinaisons entre les électrons et les trous

à l'interface entre les couches de transports de charges rendu possible du fait de l'inhomogénéité du milieu à gain.

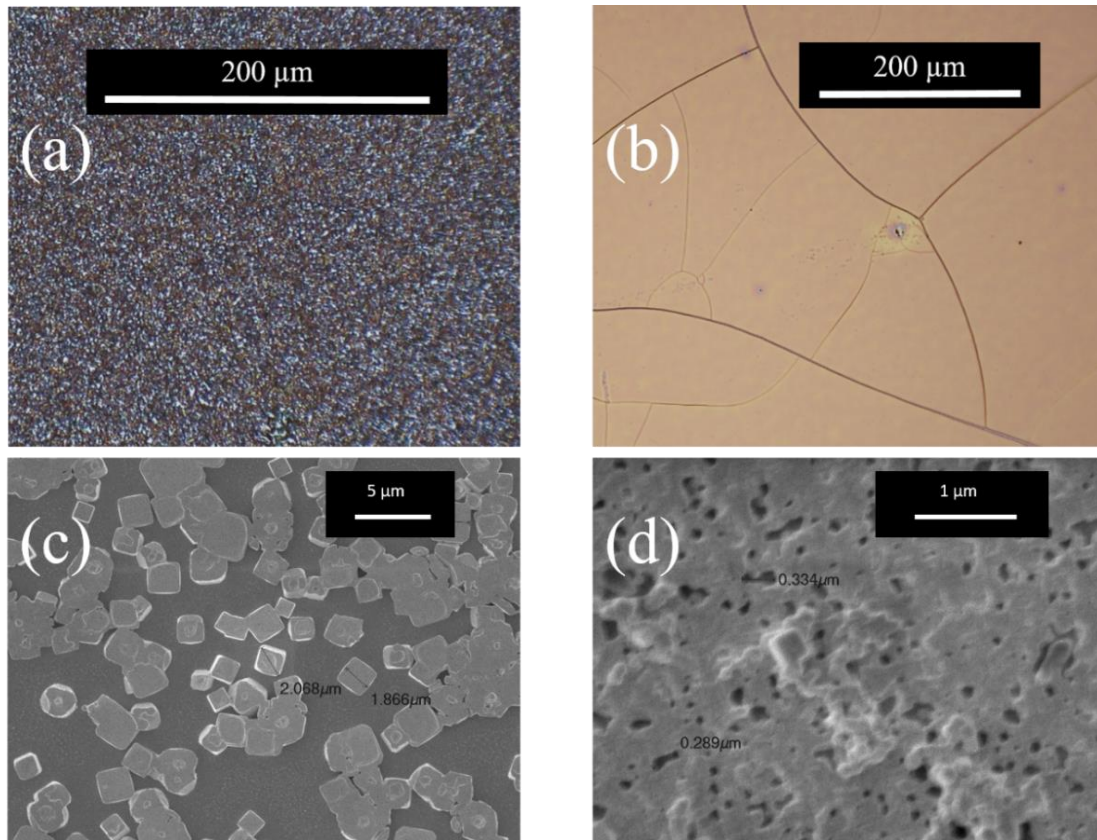


Figure 18 (a,b) Images au microscope optique de couches de MAPB obtenues sans ajout de Chlorobenzène (a) et avec ajout de Chlorobenzène (b). (c,d) Images au microscope électronique à balayage de couches de MAPB obtenues sans ajout de Chlorobenzène (c) et avec ajout de Chlorobenzène (d).

A l'inverse, dans le cas où on a ajouté un anti-solvant, Figure 18 (b,d) on observe une couche faite de plaques homogènes. Cependant celles-ci sont séparées par des craquelures, de l'ordre de quelques microns. Ici encore, bien qu'en proportion plus faible, ces espaces laissés libres offrent une opportunité aux charges de se recombinaison et entraîner des courts circuits. On verra par la suite, comment réduire ces défauts, notamment à travers les procédés d'impression.

Parallèlement, l'examen des vues aux microscopes (optique et électronique à balayage) nous amène à formuler une hypothèse quant à la formation de couches uniformes. En effet, tel qu'en témoigne la Figure 19, l'obtention d'une zone recouverte uniformément par la pérovskite (zone circulaire sur Figure 19 (b)) correspond à une concentration de petits grains – ou à minima d'une cohabitation entre des grains de différentes tailles et y compris petites. Cette gradation

est nettement visible sur la Figure 19 (a), de la gauche vers la droite, avec des cristaux de plusieurs microns vers des grains inférieurs au micron.

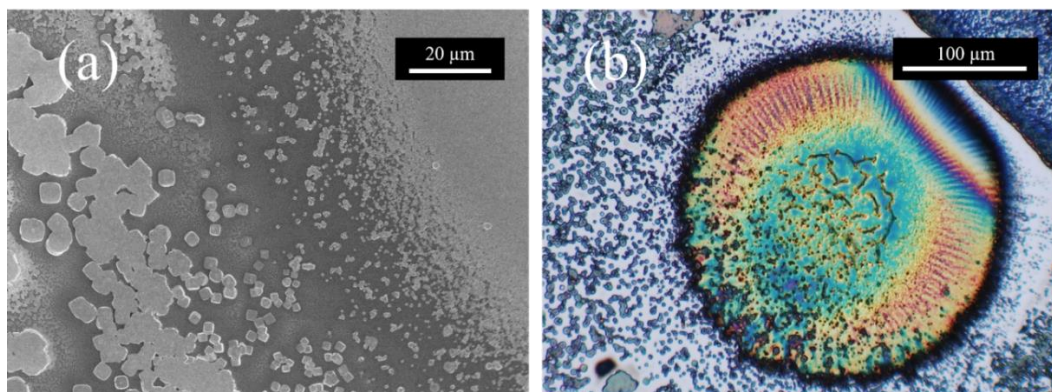


Figure 19 (a) Image au microscope électronique à balayage de la frontière entre une zone contenant de grains gros (sur la gauche) et de petits grains (sur la droite); (b) Image au microscope optique. La zone avec une bonne couverture correspond aux petits grains..

A ce stade, on peut conclure que l'ajout d'anti-solvant est nécessaire dans cette méthode, pour obtenir des couches de qualité suffisante. Cependant les conditions de cet ajout sont critiques. En effet, celui-ci a lieu durant l'étape d'enduction centrifuge et doit être réalisé à une date très précise durant la mise en rotation du substrat : 5 secondes après le départ d'après les travaux de thèse de Justine Baronnier. [31].

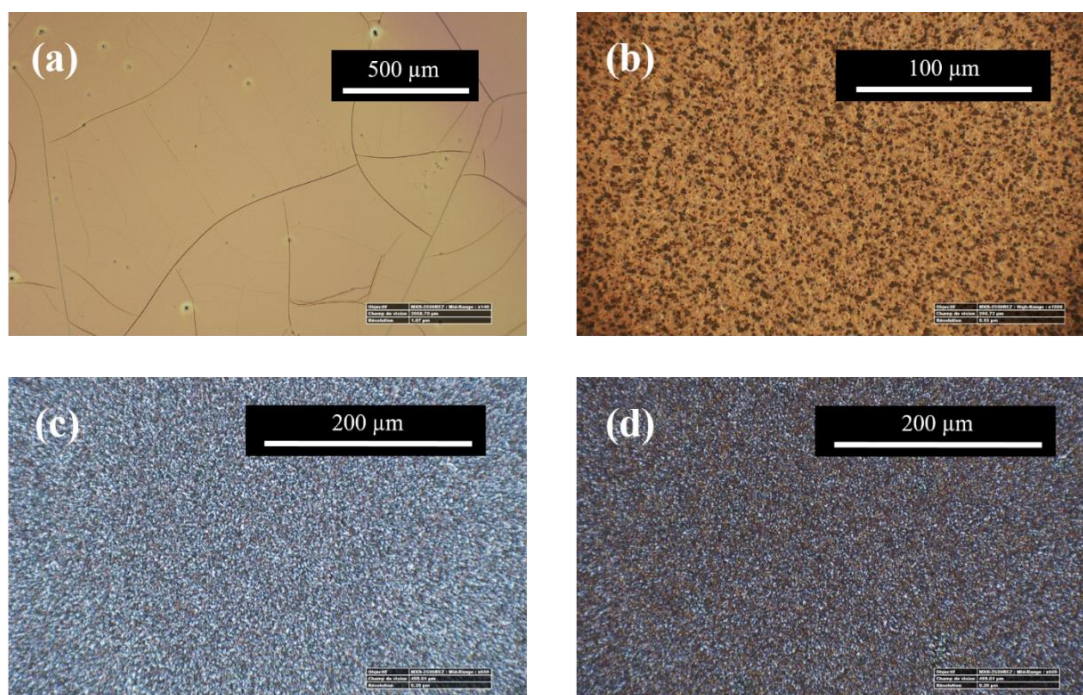


Figure 20 Images au microscope optique de couches de MAPB vues de haut avec: (a) 5000 rpm et Chlorobenzène à $t=5s$; (b) 4000 rpm et Chlorobenzène à $t=5s$; (c) 5000 rpm et Chlorobenzène à $t=6s$; (d) 6000 rpm et Chlorobenzène à $t=5s$.

Nous avons mené à notre tour une étude portant sur la durée d'ajout du chlorobenzène dans les conditions établies à l'INL de manière à déterminer sa criticité et le tolérancement qui lui est associé. La Figure 20 regroupe des images en microscopie optique en vue du dessus de couches de MAPB, pour différentes vitesses de rotation et dates d'ajout du chlorobenzène. Les conditions idéales, à savoir 5000 rpm et un ajout de Chlorobenzène après 5 secondes, correspond à une rugosité de surface minimum (a). S'éloigner de ce point de fonctionnement revient à augmenter la porosité de la couche. La conclusion de notre étude est donc la même que celle Justinne Baronier [31].



Figure 21 Large craquelure en forme de spirale dans le MAPB observée après enduction centrifuge et cristallisation.

Un autre défaut, propre au dépôt par enduction centrifuge que l'on observe systématiquement est l'apparition d'une « spirale ». Nous verrons plus loin que ce défaut, de dimension bien plus importante que les craquelures évoquées plus haut, ne peut pas être corrigé/effacé aussi efficacement par l'impression. Par ailleurs il entraîne des variations importantes de l'épaisseur dans son proche voisinage. Ce défaut supplémentaire n'est cependant pas rédhibitoire dans le cas où l'on se contente de surfaces nanostructurées de l'ordre de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ dans le cadre de développements préliminaires.

L'enduction centrifuge est suivie d'un recuit. Il s'agit à ce stade d'évacuer les derniers résidus de solvants par évaporation et de cristalliser le MAPB. Il est réalisé sur une plaque chauffante à 70°C durant 5 minutes conformément au procédé exposé dans une étude publiée en 2019 et revendiquant l'effet laser dans un cristal photonique de MAPB [29].

II.2. Structuration de la pérovskite

II.2.a. Procédé de nano-impression

L'impression des couches de pérovskites présente deux intérêts majeurs :

- Le contrôle de la morphologie de la surface des couches.
- Leur structuration, c'est à dire l'implémentation d'un motif, périodique dans les cas qui nous intéressent ici.

La méthode d'impression est communément appelée Thermal Nano-Imprint Lithography, ou Thermal-NIL, et consiste en une mise sous contrainte de la couche de pérovskite en température et pression entre le substrat et un moule. Les moules utilisés dans cette étude peuvent être plats ou présenter des motifs et sont en Silicium, ce qui permet d'utiliser des procédés standard pour leur nano-structuration. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de structurer plusieurs échantillons avec le même moule. Il n'est donc pas nécessaire d'en fabriquer un pour chaque cristal photonique de pérovskite comme ce serait le cas si on utilisait une méthode par infiltration.

Le procédé utilisé pour réaliser les moules en Silicium est décrit en Annexe. La Figure 22 montre une vue du dessus d'un tel moule structuré, obtenue au microscope électronique à balayage.

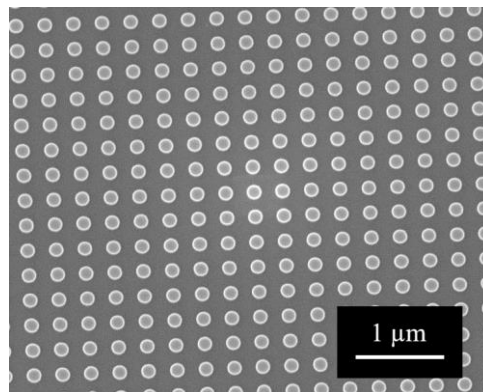


Figure 22 Moule de silicium structuré - avec des piliers - vu de haut au microscope électronique à balayage.

En amont de l'impression, les moules sont nettoyés suivant le même protocole que les substrats, c'est-à-dire dans des bains successifs de solvant organiques (Acétone, Ethanol, Isopropanol) sous ultrasons.

Les moules sont ensuite silanisés. En effet, contrairement aux substrats que l'on cherche à rendre hydrophiles, on souhaite les moules hydrophobes afin qu'ils n'accrochent pas à la pérovskite et n'arrachent pas la matière imprimée lors de leur retrait. Le procédé de silanisation consiste en un bain de henicosyl-1,1,2,2-tetrahydrododecyltrichlorosilane (FDDTS) dilué dans du n-Heptane durant 20 minutes à température ambiante suivi d'un recuit de 10 minutes à 100°C. Cette méthode était déjà employée pour préparer les moules avant l'impression de couche de pérovskite MAPI [32].

L'étape d'impression a lieu après l'étape de recuit de la couche de pérovskite. La presse utilisée est une presse mécanique manuelle, elle consiste en un levier permettant de resserrer une mâchoire constituée de deux plaques chauffantes. La lithographie par nano-impression se déroule comme suit et s'inspire des procédés décrits dans la littérature et notamment par Moon et al. [29] :

- Une mise sous pression du substrat et du moule, pour atteindre environ 300 bar. Cette pression a été choisie car pouvant être correctement mesurée à l'aide la presse mécanique que nous utilisons. Les pressions exercées dans la littérature sont, elles, beaucoup plus faibles, de l'ordre de quelques dizaines de bar.
- Une montée en température, jusqu'à ce que les deux mâchoires atteignent 100°C
- Une fois la température des plaques stabilisée, celle-ci est maintenue pour une durée de 10 minutes.
- Après ces 10 minutes on entame une descente en température
- Une fois que la température des plaques est redescendue en dessous de 40°C on relâche la pression, puis l'on sépare le substrat du moule.

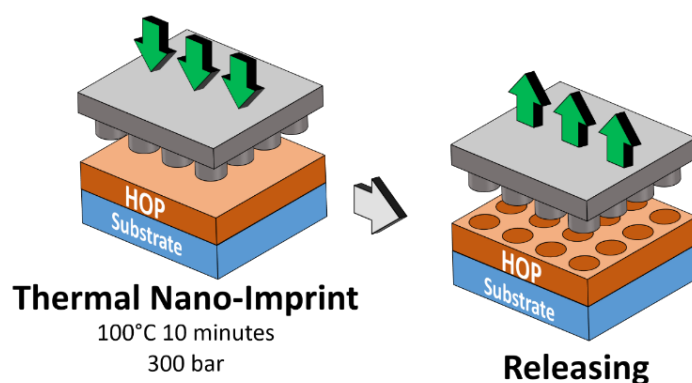


Figure 23 Schéma simplifié du procédé d'impression des couches de pérovskites.

II.2.b. Effet de la pression sur les couches de pérovskite

Dans cette section, nous décrivons l'étude de l'impact de l'étape d'impression sur la morphologie des couches de pérovskites aux différentes échelles. Ici, nous nous intéressons à l'effet spécifique de l'application d'une pression à la surface de la couche, nous utiliserons ainsi un moule plat, non nano-structuré. La réalisation d'un réseau périodique à l'aide d'un moule structuré sera abordée dans la section II.2.c. La Figure 24 présente notamment deux images obtenues au microscope optique et deux autres au microscope électronique à balayage de couches de pérovskites MAPB imprimées à l'aide d'un moule plat. Les images (a,b) correspondent à une pérovskite produite à l'aide d'une solution précurseur présentant un ratio molaire de $(\text{MABr}:\text{PbBr}_2)=1.5:1$, et les (c,d) de $(\text{MABr}:\text{PbBr}_2)=1.2:1$. Les ratios molaires sont ici plus importants que celui évoqué en II.1.a et procèdent d'une campagne de fabrication/caractérisation portant sur le ratio molaire et le lien que celui-ci entretenait avec l'observation de motifs pseudo-périodiques en l'absence de pression. Il en découle des défauts morphologiques différents et une réaction à l'impression qui varie d'un cas à l'autre.

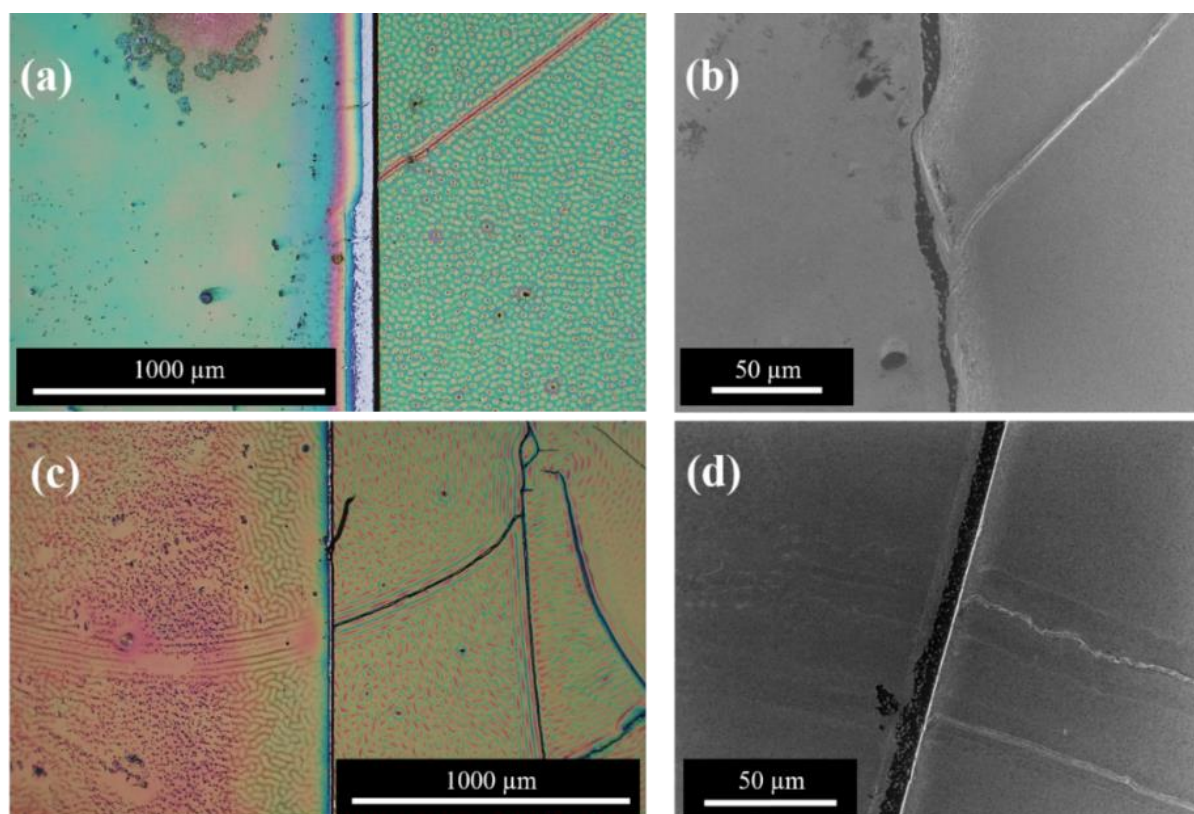


Figure 24 Effet de l'impression sur des couches de MAPB. (a,b) Respectivement images au microscope optique et électronique à balayage d'une couche de MAPB (1.5 :1). (c,d) Respectivement images au microscope optique et électronique à balayage d'une couche de MAPB (1.2 :1).

Chacune des images présente à gauche une zone pressée à l'aide d'un moule plat (sans texturation), et à droite, une zone non pressée. On constate que dans tous les cas, les craquelures s'arrêtent là où commence la zone imprimée, signe que l'impression a permis de les corriger. De même, le caractère alvéolé semble avoir totalement disparu après impression sur la Figure 24 (a).

II.2.c. Effet de la nano-structuration sur la couche de pérovskite

Outre l'effet de l'impression sur la morphologie des couches avec des moules plats, notre objectif avec ce procédé est aussi d'implémenter les motifs périodiques des cristaux photoniques. En l'occurrence nous nous sommes essentiellement focalisés sur la réalisation et l'utilisation de moules présentant des réseaux 2D de piliers afin de transférer des réseaux de trous dans la pérovskite. Or, l'étape d'impression comprenant un recuit, les propriétés cristallines de la pérovskite, en particulier la taille des grains, seront affectées. On peut donc s'attendre à ce que la qualité du motif obtenu dépende non seulement de la nature de la couche (et par exemple du ratio molaire utilisé), mais aussi de la géométrie du moule, et notamment de la période et de la taille des motifs élémentaires.

La Figure 25 présente deux cristaux photoniques imprimés dans des couches de MAPB présentant des ratios molaires différents : $(\text{MABr:PbBr}_2)=(1,05:1)$ dans le cas (a) contre $(\text{MABr:PbBr}_2)=(1,02:1)$ dans le cas (b). On observe que le cristal présenté en (b) est bien mieux défini que celui en (a). Cela s'explique par des tailles de grains caractéristiques des deux pérovskites différentes : ceux-ci sont plus grands dans le cas (b) que le cas (a).

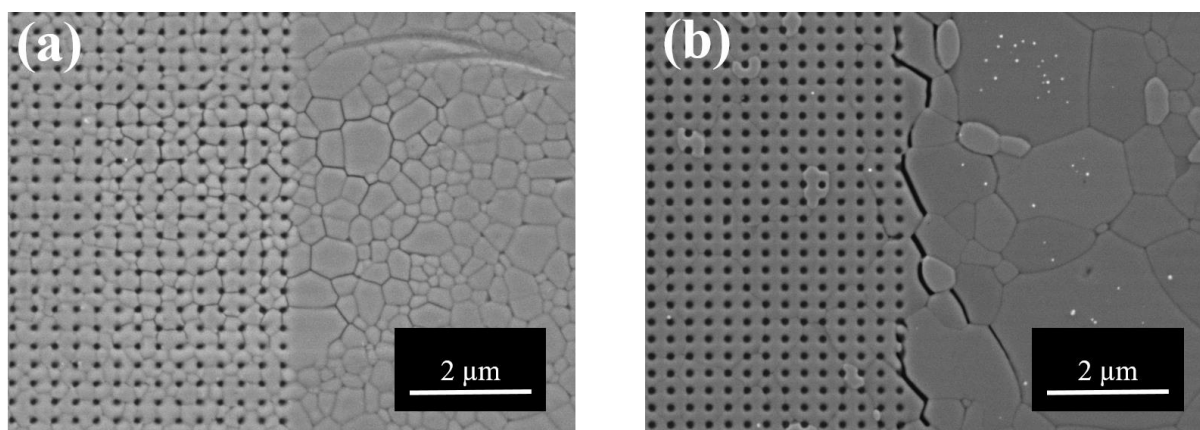


Figure 25 (a,b) Images au microscope électronique à balayage, vue du dessus de couche de MAPB imprimée avec (gauche) et sans (droite) structuration.

On observe ainsi la tendance suivante : lorsque la taille des grains caractéristique est voisine de la période du cristal photonique il peut survenir un conflit entre la formation des uns et de l'autre. Ainsi, il en résulte une maille moins bien définie présentant une importante densité de défauts.

La Figure 26 permet d'abonder dans le sens de cette hypothèse. Il s'agit d'images MEB d'un moule de Silicium auquel est resté accrochée de la pérovskite à l'issue de l'étape d'impression. On peut y reconnaître des mono-cristaux de pérovskites MAPB s'étant formés dans les espaces laissés libres entre les piliers. C'est le signe qu'il existe un conditionnement de la géométrie de la matrice transférée sur la couche et la croissance des cristaux sous contrainte, et donc des grains qui en résultent.

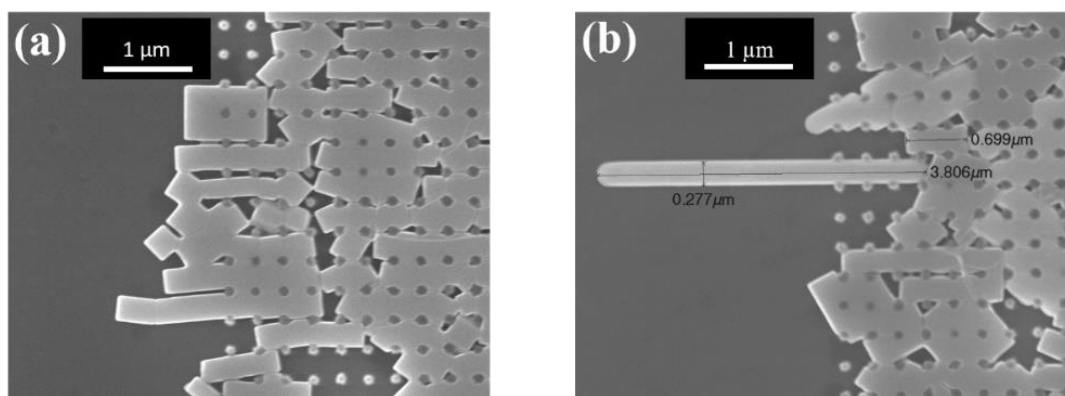


Figure 26 (a,b) Images au microscope électronique à balayage de moules en Silicium 2D entre les plots desquels de la pérovskite est restée piégée à l'issue de l'étape d'impression.

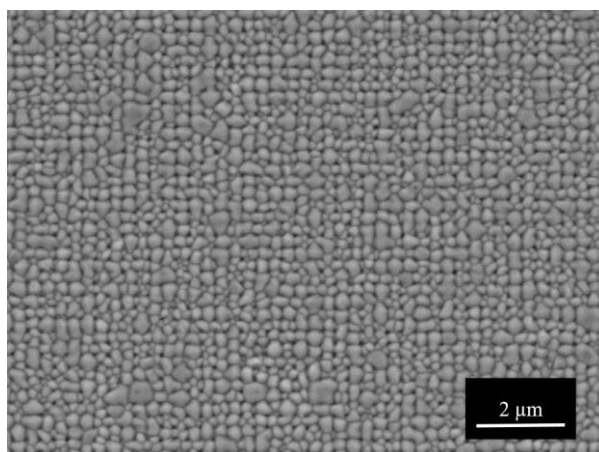


Figure 27 Image au microscope électronique à balayage (vue de haut) d'une couche de MAPB structurée à l'aide d'un moule présentant une période de 310 nm

Cependant, ces défauts morphologiques ne constituent pas nécessairement un frein à la réalisation et au bon fonctionnement de certaines structures photoniques. Considérons par

exemple la structure dont une image MEB vue de dessus est présentée Figure 27, Cette structure, pour laquelle la taille des grains de pérovskites est très proche de la période du réseau du moule, présente un caractère particulièrement désordonné. Même si la périodicité sous-jacente reste visible, la qualité de cette structure semble ainsi bien moindre vis-à-vis de cristaux photoniques inorganiques en silicium. Nous verrons cependant plus loin qu'une telle structure permet de supporter des résonances photoniques relativement fines (Voir Chapitre IV.4.b).

Au regard de ces résultats expérimentaux il serait trop tôt pour statuer quant à la taille idéale des grains de MAPB et sur la période idéale des motifs s'agissant de la réalisation pratique de cristaux photoniques à base de ce matériau. Nous pouvons cependant conclure que pour optimiser une structure photonique à base de pérovskite, il s'avérera pertinent d'ajuster à la fois la géométrie du cristal photonique et les propriétés topologiques de la couche.

II.3. Caractérisation des couches

On peut caractériser optiquement les couches de MAPB de manière passive (indice optique du matériau), mais aussi de manière active en mesurant la photoluminescence du matériau sous pompage laser. Dans cette section sont présentés les résultats issus de ces différents types de caractérisation :

- L'ellipsométrie, la transmission et la réflectivité pour le caractère passif.
- La photoluminescence pour le caractère actif.

II.3.a. Ellipsométrie

Pour accéder aux indices optiques (réels et imaginaires) de la pérovskite nécessaires aux simulations optiques détaillées aux Chapitres IV et V, nous avons eu recours à l'ellipsométrie. De manière à réduire au maximum les paramètres et simplifier l'empilement à caractériser, nous avons déposé la pérovskite sur un substrat de silicium poli face arrière. Nous avons fabriqué deux échantillons de pérovskite, pressée et non pressée, afin de quantifier l'effet la réduction de la porosité sur les indices optiques :

- MAPB non pressée sur Silicium, épaisseur de 250 nm. (voir Figure 28 (a))
- MAPB pressée à l'aide d'un moule plat sur Silicium, épaisseur de 190 nm. (voir Figure 28 (b))

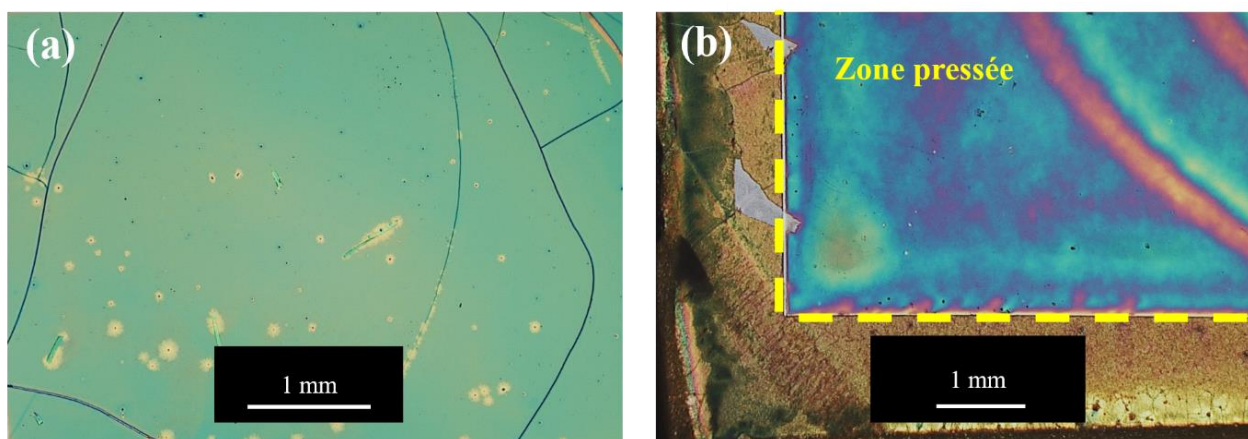


Figure 28 Vue au microscope optique de couches de MAPB sur Silicium, non pressée (a), et pressée (b).

L'ellipsométrie nécessite de disposer d'une zone uniforme suffisamment large ($\sim 1\text{mm}^2$), sans craquelure, pour éviter une sur-extraction de la lumière guidée par des défauts. Les mesures ont ainsi été réalisées au centre des images présentées en Figure 28 .

Le modèle utilisé dans la littérature pour décrire analytiquement la permittivité des pérovskites est une fonction Tauc-Lorentz. Celui qui nous a servi de point de départ pour le *fit* comprenait trois oscillateurs dont le détail des paramètres entrant dans la description analytique du matériau (Figure 29) figurent en Annexe.

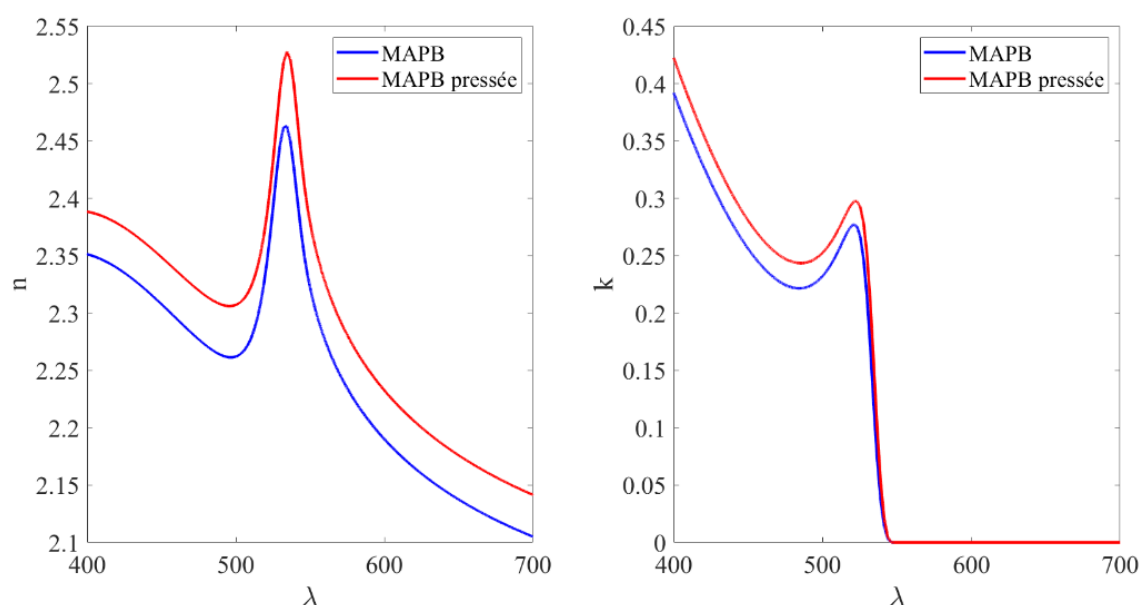


Figure 29 Indices optiques de pérovskites MAPB non pressée et pressée

On constate que la pérovskite pressée présente des indices optiques supérieurs à ceux obtenus pour une pérovskite non pressée. Cela s'explique par le fait que la porosité étant moindre, la couche est plus dense et ne consiste pas en une moyenne entre la pérovskite et le milieu environnant (air).

II.3.b. Mesure en réflexion et en transmission

Afin de vérifier expérimentalement le modèle analytique obtenu par ellipsométrie, nous avons réalisé des mesures de réflexion et de transmission d'une couche de MAPB déposée sur du verre (SiO_2) (voir Figure 30).



Figure 30 Schéma de la mesure de réflectivité et transmission à travers une couche de pérovskite MAPB

La Figure 31 présente un tracé des mesures expérimentales de réflexion, de transmission et d'absorption (calculée à partir des deux données précédentes : $A=1-R-T$) comparées au modèle utilisant la description analytique de l'indice optique de notre pérovskite obtenue par ellipsométrie. On constate un bon accord entre le modèle et la mesure jusqu'à 575 nm puis une divergence autour de 600 nm. Cependant, ce manque de fidélité n'est pas dommageable tant que l'on destine nos données à des simulations visant à prédire les performances de nos dispositifs précisément dans une bande spectrale voisine de 550 nm.

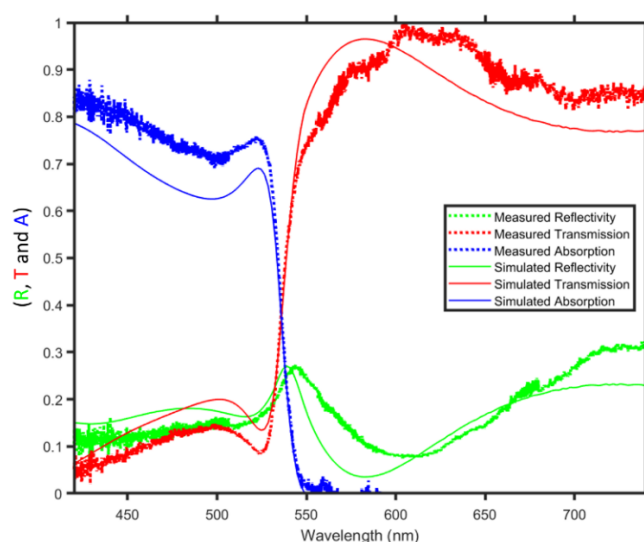


Figure 31 Mesures de la Réflectivité (- vert), la Transmission (-rouge) et calcul de l'absorption (-bleu), d'une couche de MAPB de 270 nm déposée sur du verre. Les traits pleins sont les résultats des simulations effectuées avec des données obtenues par ellipsométrie dans un modèle de matrices de transfert.

II.3.c. Mesure de la photoluminescence sous pompage laser et régime ASE

De manière à caractériser l'effet de la morphologie induite par nano-impression sur la photoluminescence en comparaison des propriétés propres à une couche de pérovskite non nano-imprimée et non pressée nous avons effectué des montées en puissance sous pompage laser sur les couches dont les images MEB sont présentées Figure 32. Les images (a) et (c) correspondent respectivement à des zones non pressée et pressée d'un même échantillon que l'on nommera dans cette section Echantillon 1. De la même manière, les images (b) et (d) correspondent respectivement à des zones non pressée et pressée d'un même échantillon que l'on nommera dans cette section Echantillon 2. On peut à partir de ces images remarquer que l'échantillon 1 présente des grains de plus petite taille que ceux de l'échantillon 2. La pression permet dans les deux cas de réduire la rugosité de surface mais les grains sont toujours visibles dans les deux cas.

Dans le cadre de nos application, la meilleure morphologie correspond à la vue le (d) (Echantillon 2 pressé) dans la mesure où les gros grains une fois aplatis constitue une couche avec moins de défaut, et donc moins de pertes par diffusion.

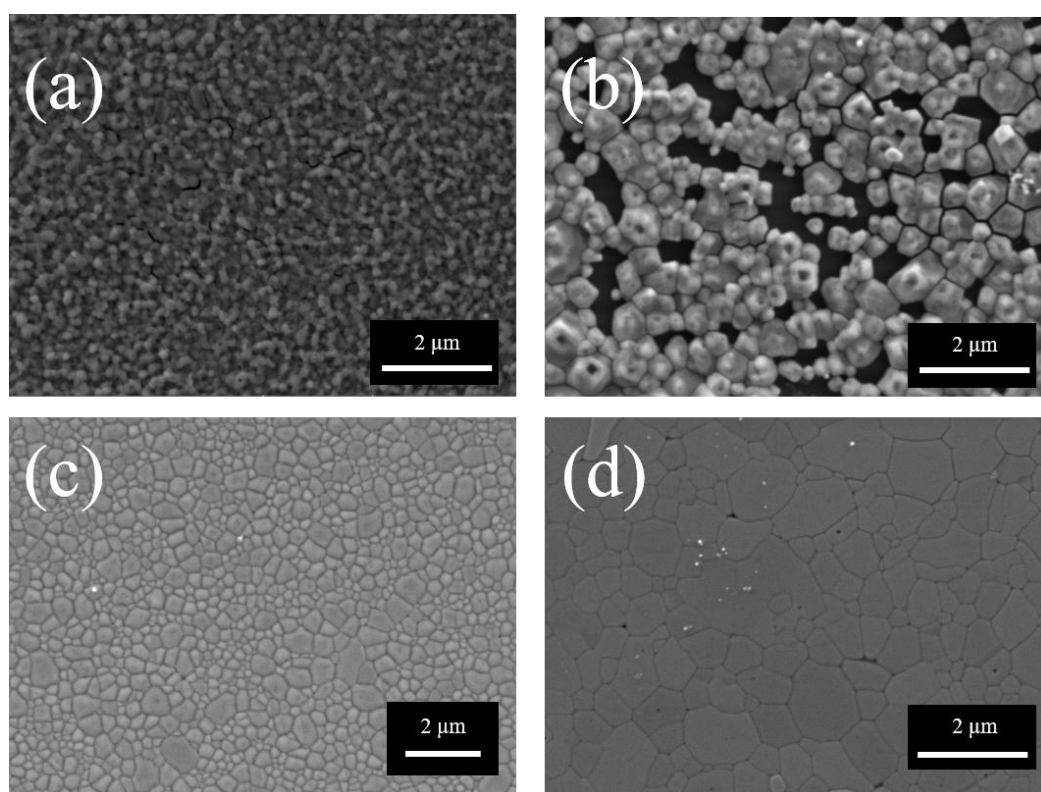


Figure 32 Images au microscope à balayage électronique de couches de MAPB non pressées de 270 nm (a) et de 310 nm (b) ; et pressées de 270 nm (c) et 210 nm (d).

La Figure 33 présente les courbes de dispersions de l'émission de la couche (d) pour différentes puissances de pompe. Les deux premières dispersions présentent des modes photoniques faiblement définis. Ce comportement est dû au fait que la couche de pérovskite se comporte comme un Fabry-Pérot étant donné son épaisseur. Ceux-ci n'apparaissent plus sur la troisième ou l'émission propre au matériau (id est : ne dépendant pas de l'angle) est prépondérante.

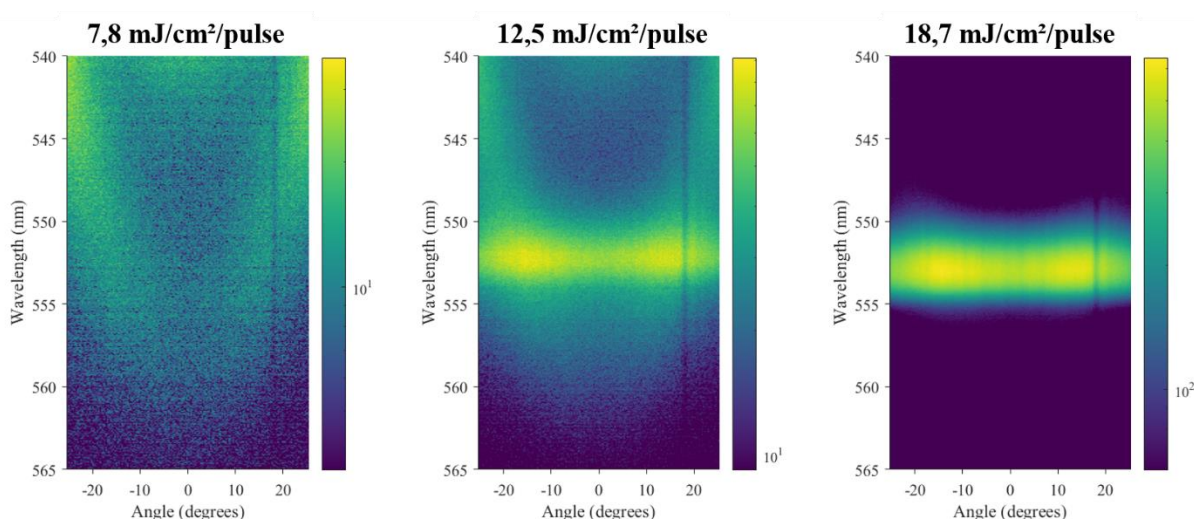


Figure 33 Dispersion de l'émission de l'échantillon 2 pressé pour des fluences de pompe croissantes

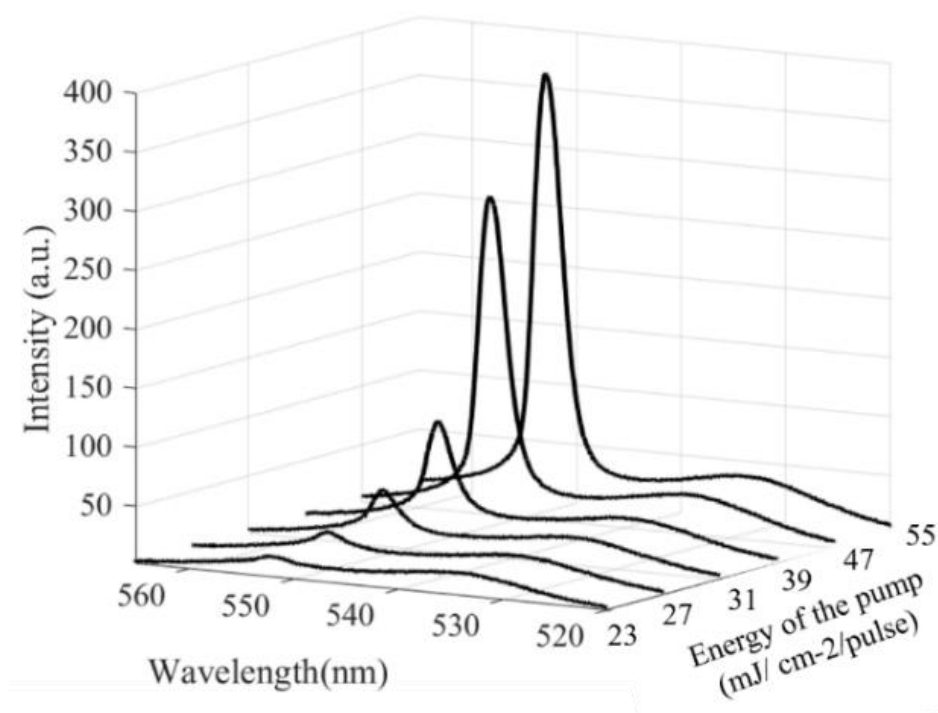


Figure 34 Spectre de l'émission de l'échantillon 2 pressé pour des énergies de pompe croissantes

Sont tracés dans la Figure 34 les spectres émis par la couche (d) intégrés en angle pour des puissances de pompes croissantes. Ceux-ci témoignent de l'amplification de l'émission spontanée (ASE). En intégrant ces spectres en longueur d'onde autour du maximum d'émission (id est : dans l'intervalle[549 nm; 555 nm]) on obtient les tracés de la Figure 35. Les carrés et les cercles noirs correspondent à l'échantillon 1 et on ne remarque pas de différence significative dans le comportement de l'émission avec des puissances de pompe croissantes, selon que la zone caractérisée soit pressée ou non. Cependant les comportements observés pour l'échantillon 2 divergent très largement selon que l'on considère une zone pressée (carrés rouges) ou non pressée (cercles rouges). On peut identifier en suivant la courbe correspondant à la zone pressée de l'échantillon 2 (carrés rouges) deux régimes et évaluer le seuil de l'ASE [33] autour de 40 mJ/cm²/pulse.

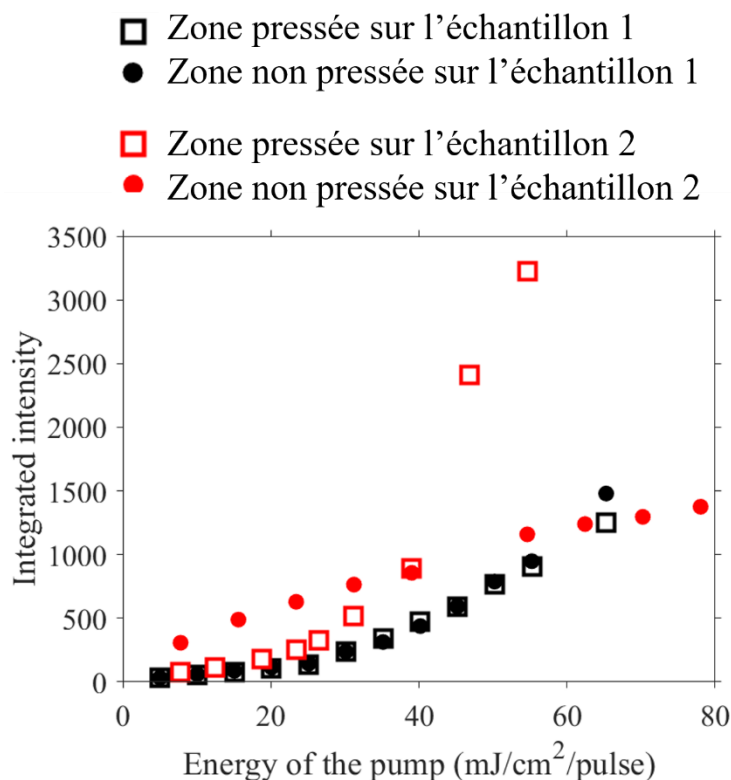


Figure 35 Intensité de la photoluminescence intégrée en angle et en longueur d'onde autour du maximum en fonction de l'énergie de pompe sur les zones pressées et non pressées des deux échantillons.

Comme nous pouvions nous y attendre, du fait de sa morphologie, la couche (d) offre les meilleures performances. En particulier, à haute intensité. Ce comportement témoigne du phénomène d'ASE et permet d'identifier finement pour quelle gamme de longueur d'onde le gain du matériau est le plus élevé.

II.4 Conclusion et perspectives sur la synthèse, la structuration et l'intégration des couches

Nous avons démontré expérimentalement notre capacité à synthétiser des couches de pérovskite MAPB et de les structurer en réduisant les défauts de surface et leur porosité par nano-impression. Nous avons également obtenu par la mesure les données décrivant les propriétés optiques nécessaires à l'optimisation des sources photoniques que nous développons :

Caractère passif : Indices optiques (n,k) ou permittivité $\epsilon = n^2 - k^2 + 2ink$

Caractère actif : Spectre de la photoluminescence et intervalle spectral correspondant à l'ASE

Nous revenons à présent sur le procédé de fabrication, l'occasion d'adresser quelques commentaires. L'étape la plus critique est celle de la cristallisation lors de l'enduction centrifuge avec ajout d'anti-solvant. En effet, le résultat de cette étape fait intervenir de nombreux facteurs parmi lesquels : le dosage de la solution, l'atmosphère de la boîte à gant (pollution et température), la vitesse de rotation et la date d'ajout du Chlorobenzène. Pour pallier le manque de reproductibilité et s'autoriser à optimiser le délai d'ajout du chlorobenzène plus finement, la meilleure méthode sera d'adopter un système d'injection programmable tel que celui proposé par Ossila, compatible avec notre spin-coater. Par manque de place dans la boîte à gant, cette solution n'avait pas pu être adoptée. Une fois cette solution implémentée, les paramètres relatifs à l'ajout d'anti-solvant pouvant être parfaitement contrôlés et donc isolés, il serait envisageable de mener d'avantages de campagnes d'optimisation portant sur les ratios stœchiométriques, les paramètres d'enduction centrifuges et de recuit, et la nature du substrat (matériau : Si, SiO₂, TiO₂).

Enfin, la description de la fabrication a aussi été l'occasion de passer en revue une forme de diversité s'agissant de la morphologie des couches. Certains de ces défauts, comme la non cristallisation en couche homogène ou la présence de craquelures trop larges et en grandes quantités peuvent constituer des obstacles rédhibitoires à la réalisation des sources photoniques envisagées dans le cadre du projet. Il existe cependant des cas où de tels défauts permettent tout de même l'obtention de régimes d'émission utiles (comme dans le cas du *random lasing* (Voir Chapitre IV.4.c)). Dans le chapitre III, nous considérerons au contraire le cas de couche parfaitement structurées et formant des cristaux photoniques 2D, au sein desquels on peut générer des modes très fortement résonant de type BIC.

Chapitre III - Ingénierie des modes photoniques

On a démontré au chapitre précédent notre capacité à fabriquer des cristaux photoniques membranaire 2D dans des couches planaires de pérovskites MAPB ; c'est sur ces cristaux photoniques à deux dimensions que se concentrera ce chapitre. L'indice optique de la pérovskite MAPB élevé (~ 2.4 autour de la longueur d'onde d'intérêt : 550 nm) en comparaison de celui des milieux voisins (Air, Verre, Résine d'encapsulation type PMMA) dans les dispositifs envisagés garantit un confinement vertical du champ électromagnétique.

III.1. Nature et propriétés des BICs

Pour les applications laser, on cherchera à confiner au maximum le champ dans la pérovskite (milieu à gain) afin d'amplifier les phénomènes d'absorption/émission. On envisage l'émission de photons par l'exploitation des résonances optiques, comme celles liées aux modes de Bloch des cristaux photoniques 2D réalisés dans nos couches de MAPB. Cependant, il existe des états pouvant être présents au-dessus du cône de lumière mais ne se couplant pas avec le continuum radiatif : les BICs (Bound-state In the Continuum). En effet, dès les balbutiements de la mécanique quantique, von Neumann et Wigner prédisaient que les solutions de l'équation de Schrödinger pouvaient supporter des états parfaitement piégés dans le spectre du continuum des états diffusés. D'abord considéré comme une curiosité mathématique, l'existence des BICs fut expliquée par Friedrich et Wintgen en 1985 comme étant le résultat d'interférences destructives entre deux résonances se couplant à un même canal radiatif [34]. Un détail de cette approche phénoménologique employant des Hamiltoniens en tant que formalisme décrivant le système est donné en III.2. Du fait de son origine interférentielle, la formation des BICs est fortement liée aux symétries des structures photoniques. En effet, les premiers travaux portant sur les BICs dans les cristaux photoniques se concentraient principalement sur ceux qui apparaissaient en Γ (id est : au centre de la zone de Brillouin) et que l'on appelle BICs protégés par la symétrie [35][36]. Ces états ont notamment permis de produire des effets originaux tels que l'émission laser suivant des faisceaux de vecteurs [37][38]. En dehors des BICs en Γ protégés par symétrie, de récentes recherches se sont portées sur les cas moins triviaux des BICs obliques (Off- Γ BICs) [36][39][40] qui présentent l'intérêt majeur de pouvoir être contrôlés à travers les paramètres des mailles du cristal photonique [41][42]. Ces travaux sont motivés par des intérêts à la fois théoriques mais aussi dans le but de les implémenter dans la réalisation de dispositifs concrets tels que des lasers accordables en longueur d'onde

[43][44][45]. Néanmoins, les cristaux photoniques considérés dans la majorité de ces résultats présentent nécessairement une symétrie verticale parfaite, ce qui permet de considérer les BICs comme étant le fruit d'un couplage entre modes de même parité verticale. Outre les contraintes pesant alors sur le dispositif dans son ensemble, cela complique leur fabrication et leur caractérisation en faisant intervenir des cristaux photoniques en suspension dans le milieu environnant [36][39]. Cependant, de récents résultats attestent de la réalisation de BICs obliques au voisinage de l'anti-croisement entre des modes ayant des ordres de diffractions différents [46], ou même entre des modes photoniques et plasmoniques [47]. Parallèlement, la condition pour observer un quasi-BIC – c'est à dire un état produit d'un couplage présentant un très haut facteur de qualité mais pas théoriquement infini - a été découverte [48] puis démontré expérimentalement dans le domaine spectral des micro-ondes avec un couplage fort entre des résonances de différentes natures [49]. Ainsi confortés par divers exemples de BICs produits par le couplage entre des modes de natures différentes, l'on peut s'attendre à observer des BICs obliques issus de l'anti-croisement entre des modes de parités verticales opposée en brisant la symétrie verticale. Après que la section III.2. ait introduit le formalisme de Friederich-Wintgen utile à la description des modes couplés, la section III.3. visera à rendre compte de cette théorie appliquée au cas particulier du BIC généré par brisure de symétrie verticale.

III.2. Introduction à la théorie des modes couplés et condition de Friedrich-Wintgen :

La théorie des modes couplés est ici employée pour quantifier les échanges d'énergies opérant entre deux résonances de fréquences voisines. Prenons le cas de deux résonances photoniques : lorsque celles-ci se croisent, c'est-à-dire que leur dispersion (Figure 37 (e)), admettent un point d'intersection dans l'espace (E,k), elles peuvent être amenées à échanger de l'énergie. Ces échanges peuvent amener une levée de dégénérescence et l'apparition de deux modes hybridés. La Figure 36 présente une vision schématisée de ces échanges que l'on peut catégoriser comme suit :

Soit E_1 le niveau d'énergie, c'est-à-dire la fréquence du mode 1, et E_2 le niveau d'énergie du mode 2. On appellera κ la capacité d'échange d'énergie en tant que fréquence du mode 1 vers le mode 2 et réciproquement. Puis, soit γ_1 la perte du mode 1 vers le continuum radiatif et γ_2 la perte du mode 2 vers le continuum radiatif, on appellera Γ la capacité d'échange d'énergie en tant que perte du mode 1 vers le mode 2 et réciproquement à travers le continuum radiatif.

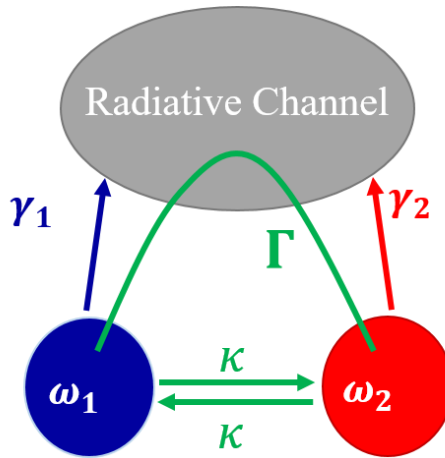


Figure 36 Schéma représentant les échanges entre deux résonances photoniques : entre elles et avec le continuum radiatif.

On peut utiliser l'Hamiltonien H_{FW} (FW pour Friedrich-Wintgen) pour décrire un tel couplage. Les éléments diagonaux décrivent les modes et les éléments anti-diagonaux le couplage qui s'opère entre eux. La partie réelle décrit l'énergie en tant que pulsation et la partie imaginaire en tant que pertes.

$$H_{FW}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} E_1 & \kappa \\ \kappa & E_2 \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} \gamma_1 & \Gamma \\ \Gamma & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

$$H_{FW} = \begin{pmatrix} E_1 & \kappa \\ \kappa & E_2 \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} \gamma_1 & \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} e^{i\phi} \\ \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} e^{i\phi} & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

2

On définit ensuite : $\kappa_0 = \kappa + \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \sin(\phi)$ et $\gamma_0 = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \cos(\phi)$, avec ϕ le déphasage entre les modes 1 et 2, ce qui nous permet de décomposer l'Hamiltonien entre partie réelle et imaginaire plus aisément :

$$H_R = \begin{pmatrix} E_1 & \kappa_0 \\ \kappa_0 & E_2 \end{pmatrix}; H_I = - \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_0 \\ \gamma_0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

3

Si un Hamiltonien présentant des éléments anti-diagonaux non nuls décrit un système de modes se couplant, on peut décider de diagonaliser H_{FW} afin d'obtenir les valeurs propres correspondant aux modes résultant du couplage. On se donne alors comme objectif de diagonaliser l'Hamiltonien en résolvant :

$$\det(H - \Omega \text{Id}) = 0$$

4

$$\begin{cases} (\Omega - E_1)(\Omega - E_2) - \kappa_0^2 + \gamma_0^2 - \gamma_1 \gamma_2 = 0 \\ (\Omega - E_1)\gamma_2 + (\Omega - E_2)\gamma_1 + 2\kappa_0 \gamma_0 = 0 \end{cases}$$

5

On peut simplifier ces équations en définissant :

$$u = (\Omega - E_1)\gamma_2 \text{ et } v = (\Omega - E_2)\gamma_1$$

6

Ainsi, le système à résoudre devient :

$$\begin{cases} uv = (\kappa_0^2 - \gamma_0^2 + \gamma_1 \gamma_2) \gamma_1 \gamma_2 \equiv P \\ u + v = -2\kappa_0 \gamma_0 \equiv S \end{cases}$$

7

On identifie directement u et v comme les solutions de l'équation polynomiale :

$$X^2 - SX + P = 0$$

8

$$\{u, v\} = \frac{S \pm \sqrt{S^2 - 4P}}{2}$$

9

Or u et v étant des valeurs réelles, S et P doivent vérifier la condition :

$$S^2 - 4P \geq 0$$

10

C'est-à-dire, en repartant de la définition de S et P :

$$\left(\frac{\kappa_0^2}{\gamma_1 \gamma_2} + 1\right) \left(\frac{\gamma_0^2}{\gamma_1 \gamma_2} - 1\right) \geq 0$$

11

Que l'on peut simplifier en :

$$|\gamma_0| \geq \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$$

12

D'après la définition de γ_0 , cette condition est vérifiée si :

$$\phi = n \pi$$

Ainsi :

$$\begin{cases} \gamma_0 = (-1)^n \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \\ \kappa_0 = \kappa \end{cases}$$

13

$$\begin{cases} S^2 - 4P = 0 \\ u = v = \frac{S}{2} = (-1)^{n+1} \kappa \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \end{cases}$$

14

Finalement on obtient les valeurs propres :

$$\Omega = (-1)^{n+1} \kappa \sqrt{\frac{\gamma_1}{\gamma_2}} + E_1 = (-1)^{n+1} \kappa \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} + E_2$$

15

Impliquant la condition de Freiderich-Wintegen :

$$\begin{aligned} (E_1 - E_2) \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} &= (-1)^n \kappa (\gamma_1 - \gamma_2) \\ \phi &= n \pi \end{aligned}$$

16

On peut montrer que les équations 16 peuvent constituer une condition suffisante pour que les valeurs propres de 5 décrivent un BIC. En effet, si les équations 16 sont vérifiées, on peut réécrire les équations décrivant la diagonalisation (5) comme suit:

$$\Omega^2 + \Omega[-(E_1 + E_2) + i(\gamma_1 + \gamma_2)] + E_1 E_2 - \kappa^2 + i \left[e^{i\phi} \frac{2\kappa^2(\gamma_1 - \gamma_2)}{E_1 - E_2} - E_1 \gamma_2 - E_2 \gamma_1 \right] = 0 \quad 17$$

Dont on peut trouver les solutions :

$$\begin{aligned} \Omega_{\pm} &= \frac{(E_1 + E_2) - i(\gamma_1 + \gamma_2)}{2} \\ &\pm \sqrt{[(E_1 + E_2) - i(\gamma_1 + \gamma_2)]^2 - 4E_1 E_2 + 4\kappa^2 - 4i \left[e^{i\phi} \frac{\kappa^2(\gamma_1 - \gamma_2)}{E_1 - E_2} \right] - E_1 \gamma_2 - E_2 \gamma_1} \end{aligned} \quad 18$$

$$\Omega_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{\kappa(\gamma_1 + \gamma_2)}{2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} - i \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} (1 \pm e^{i\phi}) \quad 19$$

D'après la condition portant sur ϕ , on peut distinguer deux cas selon que ϕ est un multiple pair ou impair de π :

$$\phi = 2n\pi \rightarrow \begin{cases} \Omega_+ = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{\kappa(\gamma_1 + \gamma_2)}{2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} - i(\gamma_1 + \gamma_2) : \text{Mode à pertes} \\ \Omega_- = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{\kappa(\gamma_1 + \gamma_2)}{2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} : \text{Mode sans perte (BIC)} \end{cases} \quad 20$$

$$\phi = (2n + 1)\pi \rightarrow \begin{cases} \Omega_+ = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{\kappa(\gamma_1 + \gamma_2)}{2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} : \text{Mode sans perte (BIC)} \\ \Omega_- = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{\kappa(\gamma_1 + \gamma_2)}{2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} - i(\gamma_1 + \gamma_2) : \text{Mode à pertes} \end{cases} \quad 21$$

Finalement, si le déphasage est un multiple pair ou impair de π , l'un des deux modes supporte exclusivement toutes les pertes et laisse l'autre vierge de tout couplage avec le continuum radiatif.

III.3 Cas du BIC induit par brisure de symétrie verticale d'une structure passive

On se donne ici comme objet d'étude un quasi-BIC oblique qui ne requiert pas de symétrie verticale parfaite mais précisément une brisure de symétrie verticale pour apparaître et résulte du couplage entre des modes de parités opposées.

La section suivante consiste en l'étude d'un cristal photonique de SiN_x ($n_{\text{SiN}_x} = 2.03$) déposé sur un substrat de verre ($n_{\text{SiO}_2} = 1.46$), voir Figure 38. Il s'agit donc d'observer les résonances dans une structure passive (id est : en l'absence d'émission et d'absorption).

III.3.a Application du principe d'hybridation et de couplage

Dans une structure parfaitement symétrique verticalement, on observe des modes exclusivement pairs ou impairs (en anglais respectivement even et odd, notés e et o dans la suite) comme en témoignent les cartographies de l'intensité du champ électrique, Figure 37 (b,c). Ces modes de parités opposées ne peuvent pas se coupler. Cependant, en brisant la symétrie verticale, Figure 37 (d), ceux-ci peuvent s'hybrider, le caractère pair ou impair n'est alors plus exclusif et s'exprime en tant qu'une moyenne pondérée. Ces modes sont alors capables de se coupler dans le voisinage du croisement, donnant naissance à un échange d'énergie en tant que pulsation (ouverture d'un gap) et en tant que perte (amenant la création d'un BIC) en vertu de la démonstration apportée dans la section précédente et tel qu'illustré en traits pleins Figure 37 (e).

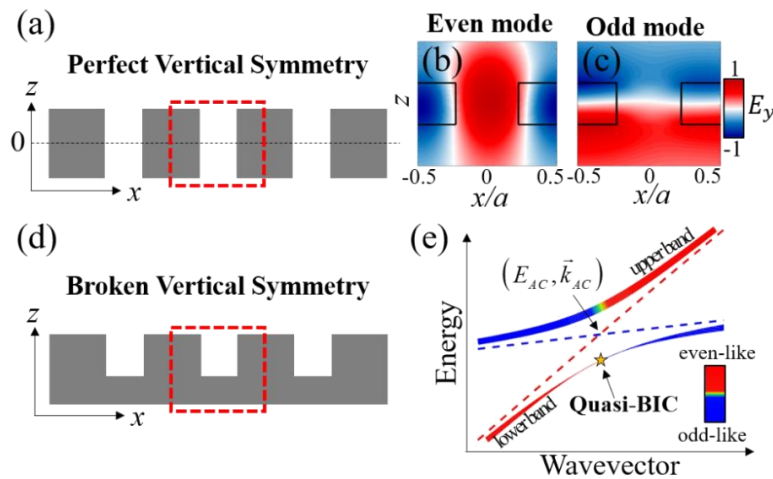


Figure 37 (a) Schéma en coupe d'un cristal photonique présentant une symétrie verticale parfaite; (b,c) Cartographie du champ électrique dans le plan (x,z) de modes purement pair (b) et impair (c); (d) Schéma d'un cristal photonique présentant une brisure de symétrie verticale ; (e) Diagramme de dispersion schématisant des modes purement pair et impair en pointillés et hybrides en traits pleins.

La réalisation pratique d'une telle structure consiste à graver partiellement une structure périodique 2D de SiN déposée sur un substrat de verre (Figure 38 (a)). C'est-à-dire que si l'on définit le facteur de gravure comme le rapport:

$$\epsilon = \frac{\text{Epaisseur gravée}}{\text{Epaisseur totale de la couche}}, \text{ la géométrie choisie devra vérifier : } \epsilon < 1.$$

Cette structure a été fabriquée par lithographie à faisceau d'électrons en utilisant de la résine PMMA. Le motif est ensuite partiellement transféré à la couche de SiN par gravure sèche (RIE : Reactive Ion Etching) en utilisant un mélange de CHF_3 et d' O_2 . La Figure 38 (b) présente une image AFM (Atomic Force Microscope) de la structure ainsi fabriquée.

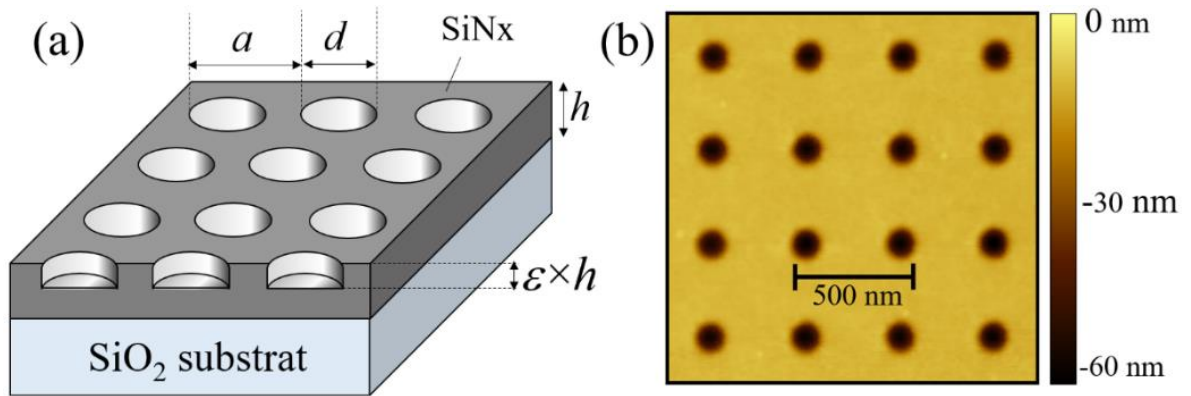


Figure 38 (a) Schéma de la structure étudiée: Cristal photonique 2D maille carrée de SiN sur substrat verre avec: $a=354\text{nm}$, $h=130\text{nm}$, $d=160\text{nm}$ et $\epsilon=0.43$; (b) Image AFM du cristal photonique.

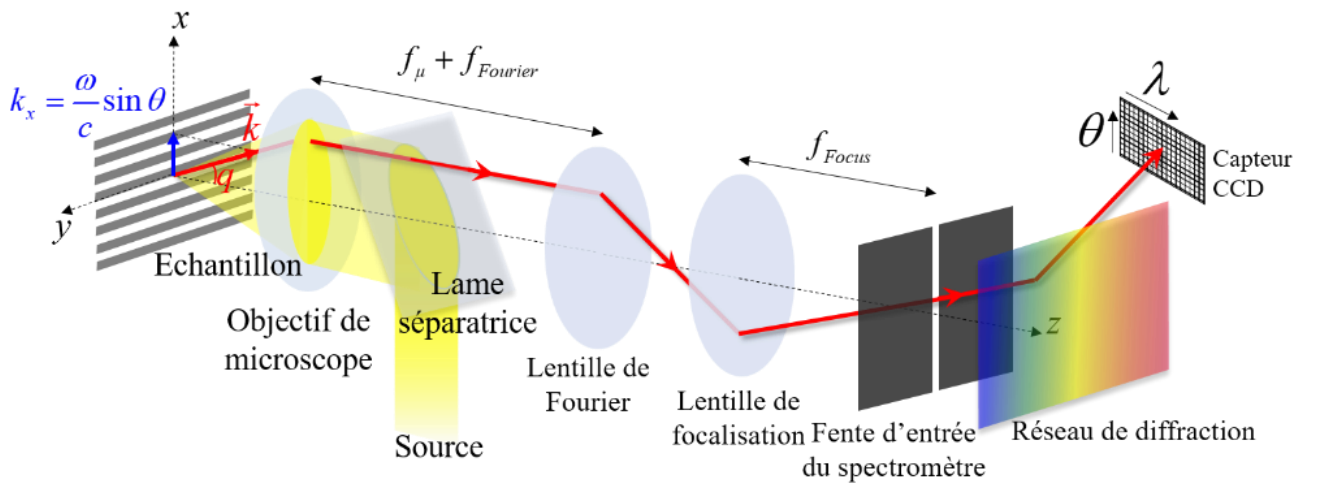


Figure 39 Schéma du montage optique utilisé pour effectuer les mesures de réflectivité résolues spectralement et angulairement.

Nous avons ensuite mesuré la réflectivité de l'échantillon, résolue spectralement et angulairement, ce qui permet d'établir la courbe de dispersion et la comparer aux simulations

RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis). Le banc employé est un montage de microscopie confocal utilisant une lentille de Fourier pour imager le signal dans l'espace réciproque (k_x, k_y). Il s'agit ensuite de sélectionner une direction cristallographique du cristal photonique 2D, en l'occurrence la direction selon l'axe x pour ce qui est des résultats présentés Figure 40 (a), à l'aide d'une fente placée sur le chemin optique. Le signal rencontre ensuite un réseau de diffraction et un capteur CCD afin d'imager la dispersion, c'est-à-dire dans l'espace (λ, θ) , analogue à (E, k) .

La mesure en dispersion de la réflectivité présentée Figure 40 (a) rend compte du même résultat que celui donné par la simulation RCWA, Figure 40 (b). On reconnaît les modes ainsi que le couplage ayant lieu autour des points N et R. On peut reconnaître sur le mode de plus basse énergie, en R le BIC induit par l'échange d'énergie en tant que perte. Les cartographies simulées par RCWA de l'intensité du champ électrique dans le plan (x, z) permettent, elles, de rendre compte de l'hybridation des modes au voisinage de l'anti-croisement : lieu du couplage entre les modes. En effet, si ces cartographies aux points M et S sont le signe de modes impairs, et celles aux point Q et P sont le signe de modes pairs, les cartographies simulées aux points N et R sont, elles, le signe de modes hybridés.

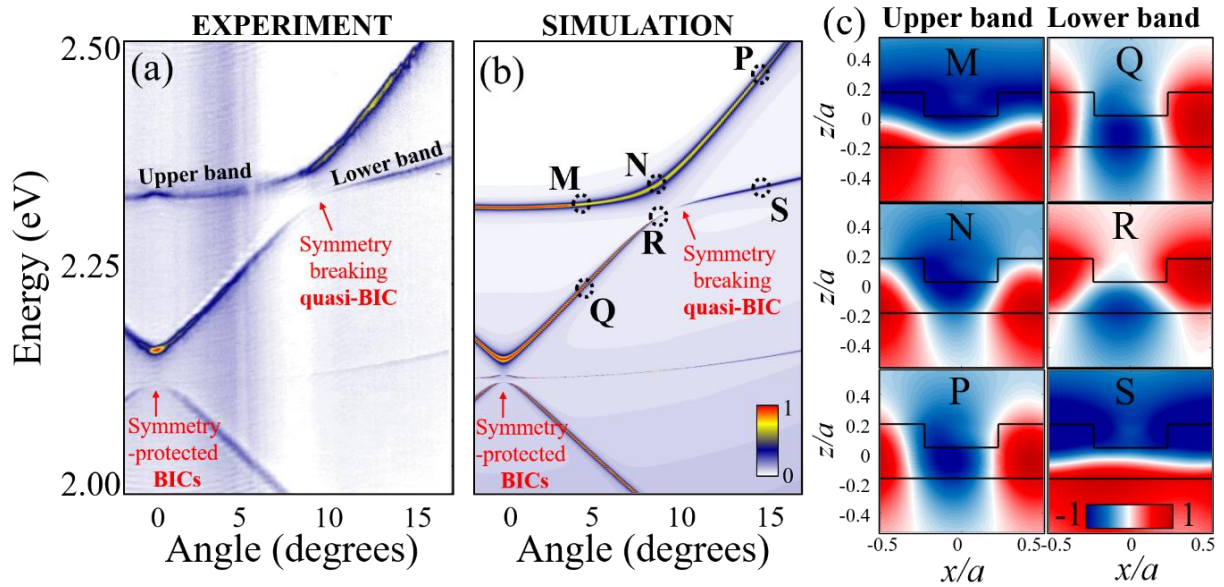


Figure 40 (a) Mesure de la réflectivité résolue en angle selon l'axe x en polarisation Ey; (b) Simulation du diagramme de dispersion selon l'axe x en polarisation Ey; (c) Cartographies des champs électriques le long des modes de plus haute énergie (M,N,P) et de plus basse énergie (Q,R,S).

On peut observer plus précisément ce qui se passe au voisinage de l'anti-croisement (AC) sur la Figure 41 (a,b) représentant les spectres mesurés et simulés pour différents angles dans l'intervalles : $[\theta_{AC} - 5^\circ ; \theta_{AC} + 5^\circ]$. Ainsi, on remarque que le BIC apparaît avec un léger décalage ($\sim 0.5^\circ$) par rapport à l'anti-croisement, et donc pour : $E_e > E_o$. Comme le BIC occupe le mode du bas, on en déduit en vertu de la condition de Freiderich-Wintegen que : $\gamma_e > \gamma_o$. On peut extraire les valeurs propres des modes couplés : la partie réelle en tant qu'énergies pic des résonnances et partie imaginaire en tant que largeur à mi-hauteur de celles-ci en *fittant* leur spectre respectif par un modèle analytique de résonance de Fano. Les Figure 41 (c,d,e) montrent les résultats obtenus s'agissant de la partie réelle (c,d) (Mesure et Simulation) et de la partie imaginaire (e), comparés aux prévisions du modèle analytique basé sur le formalisme de Friedrich-Wintgen en trait noir continu. Pour simplifier le modèle de Friedrich-Wintgen au voisinage de l'anti-croisement (dans un intervalle de $\pm 5^\circ$) on formule les trois hypothèses suivantes :

- La somme des pertes des modes non couplés $\gamma_e + \gamma_o$ est constante
- Les dispersions des deux modes non couplés sont linéaires ($E_{e,o} = \alpha_{e,o}(\theta - \theta_{AC}) + E_{AC}$)
- Le déphasage $\phi \sim 0$

Ces approximations faites, les seuls paramètres du modèle sont les suivants :

Tableau 1 Paramètres décrivant le couplage entre les modes pair et impair dans le formalisme de Friedrich-Wintgen

κ	17.7 meV
γ_e	5.3 meV
γ_o	3.5 meV
α_e	1.2 eV/rad
α_o	0.12 eV /rad

On remarque un bon accord entre les mesures/simulations et le modèle théorique. La Figure 41 (e) témoigne bien de l'échange d'énergie en tant que perte prédit par la théorie de Friedrich-Wintgen : lorsque la condition de FW est remplie, un des modes couplés présente les pertes des deux modes se couplant et laisse l'autre accueillir un état sans perte (BIC). Pour illustrer le caractère hybride des modes couplés autour de l'anti-croisement on a également

représenté les poids des modes pair et impair (even et odd) en fonction de l'angle Figure 41 (f). Ce comportement est cohérent avec les distributions du champs électriques (N,R) de la Figure 40 (c).

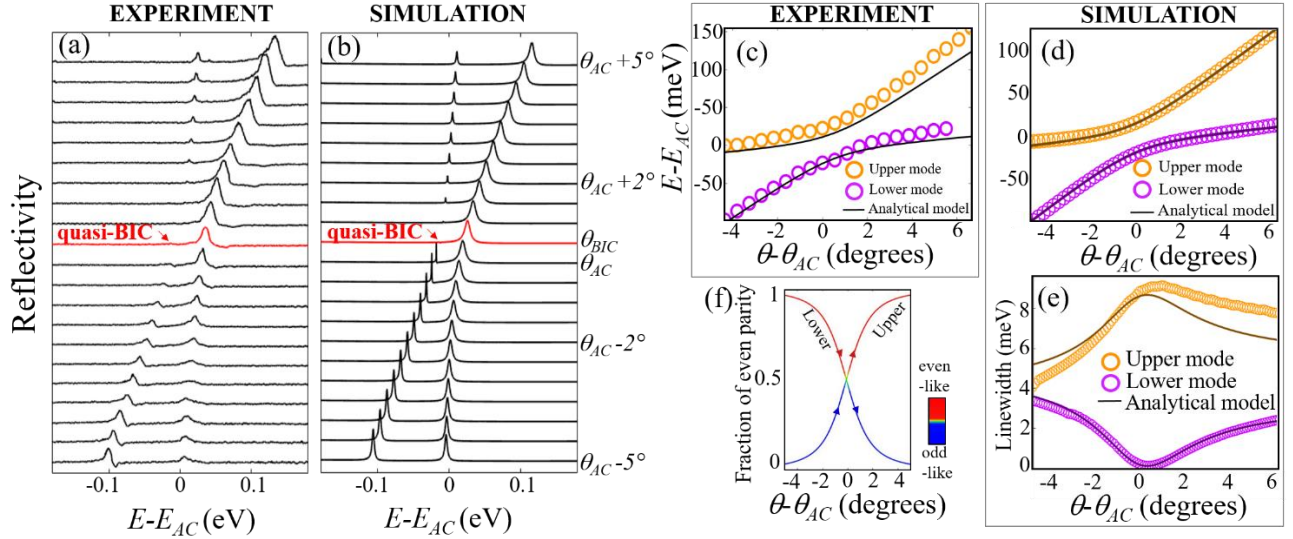


Figure 41 (a,b) Spectres mesurés (a) et simulés (a) autour du BIC en fonction de l'angle; (c,d,e) Comparaison entre la mesure (c), la simulation(d,e) et le modèle basé sur le formalisme de Friedrich-Wintgen autour de l'anti-croisement s'agissant de l'énergie (c,d), et des pertes (e) ; (f) Pondération entre le caractère pair et impair des modes couplés autour de l'anti-croisement.

Contrairement au cas des BICs protégés par symétrie horizontale (en Γ), le BIC obtenu par brisure de symétrie verticale étudié ici ne présente pas un facteur de qualité théoriquement infini. C'est pourquoi on désignera cet état comme étant un quasi-BIC. Néanmoins, le facteur de qualité calculé à partir des simulations est de 2.10^4 , ce qui est largement suffisant pour les applications visant à maximiser ce paramètre comme les capteurs ou les lasers. Par ailleurs, un état présentant un facteur de qualité infini ne saurait être pratiquement fabriqué : cela demanderait de recourir à un cristal photonique membranaire infini, ainsi qu'une géométrie absolument parfaite, ce qui est par définition impossible. Ici, cette incapacité théorique qu'a le facteur de qualité à atteindre l'infini est due au fait que la condition de Friedrich-Wintgen n'est pas tout à fait atteinte. En effet la valeur du déphasage ϕ n'est jamais exactement égal à un multiple de π . Cependant on peut artificiellement forcer cette valeur à tendre vers 0 dans notre modèle pour vérifier le comportement du facteur de qualité. Le résultat de cette étude est présenté dans la Figure 42. Si l'impact de l'évolution du déphasage est négligeable sur les dispersions des modes couplés (Figure 42 (a)), le facteur de qualité du mode de BIC dans le voisinage de celui-ci croît conséquemment (Figure 42 (b)).

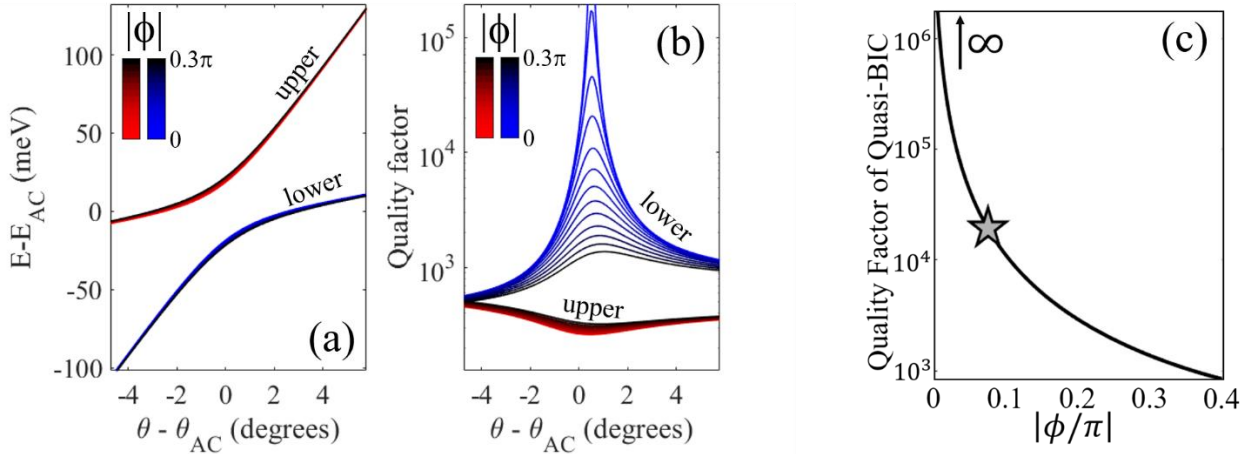


Figure 42 (a) Diagrammes de dispersion pour différents déphasages; (b) Facteur de qualité des modes de plus haute et de plus basse énergie en fonction de l'angle pour différentes valeurs du déphasage; (c) Facteur de qualité du Quasi-BIC en fonction du déphasage (l'étoile présente le cas particulier étudié dans ce chapitre).

La Figure 42 (c) présente le facteur du BIC pour différentes valeur théoriques du déphasage. Le cas étudié dans cette section est représenté à l'aide d'une étoile ($|\phi| \sim 0.1\pi$). On comprend grâce à cette figure que les paramètres géométriques de la structure étudiée dans cette section peuvent encore être améliorés du point de vue du facteur de qualité. Nous verrons dans la section suivante l'influence des différents paramètres géométriques sur le facteur de qualité et comment les utiliser pour modifier la longueur d'onde et l'angle du BIC.

III.3.b Robustesse et accordabilité du BIC en fonction des paramètres de mailles

Les sections précédentes ayant mis en évidence le quasi-BIC oblique et la nature du couplage s'opérant pour lui donner naissance, nous nous attarderons ici sur sa robustesse et son accordabilité vis-à-vis des paramètres géométriques. S'agissant de sa robustesse, la Figure 43 (c) présente des simulations RCWA de la dispersion du cristal photonique en fonction de pourcentage de gravure ϵ (le cas $\epsilon = 0$ correspondant à un guide d'onde et le cas $\epsilon = 1$ à un cristal photonique entièrement gravé). On observe qualitativement que le BIC est maintenu pour un facteur de gravure allant jusqu'à 0.6. Au-delà, on peut poser comme hypothèse que la symétrie verticale n'est pas assez brisée pour autoriser les modes à se coupler suffisamment et ainsi échanger assez d'énergie en tant que perte pour donner lieu à un BIC sur le mode du bas. Cependant, bien que la nature de l'état se maintienne sur une gamme de ϵ dans $[0,1 ; 0,6]$, on constate une variation de son angle ainsi que de sa fréquence. Les Figure 43 (a,b) témoignent de ces variations en fonction du rapport d'aspect $\frac{d}{a}$ et du facteur de gravure. Sur ces deux figures, le cas particulier étudié dans la section III.3.a est situé avec une étoile orange. On remarque sur la Figure 43 (b) une large gamme de $(\frac{d}{a}, \epsilon)$ pour laquelle le facteur de qualité du BIC, Q_{lower} , se maintient à des niveaux équivalents et indiquant une certaine robustesse du quasi-BIC.

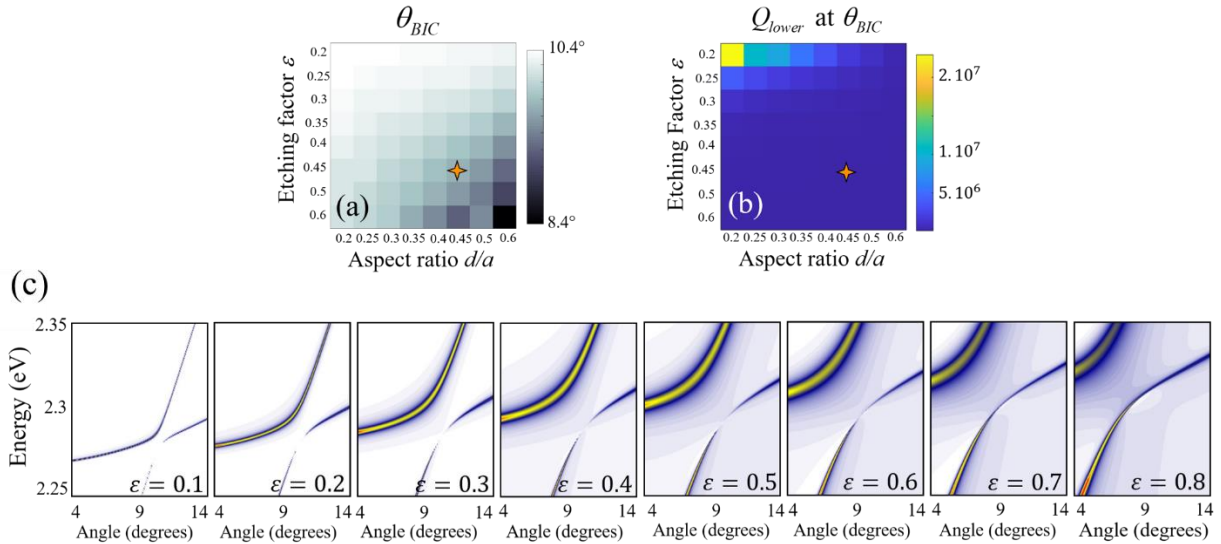


Figure 43 (a) Variation de l'angle du BIC en fonction du rapport d'aspect d/a et du facteur de gravure ϵ ; (b) Variation du facteur de qualité associé au BIC en fonction du rapport d'aspect d/a et du facteur de gravure ϵ ; (c) Diagramme de dispersion en polarisation E_y en fonction du facteur de gravure ϵ .

On peut également contrôler le niveau d'énergie des modes, et en particulier faire translater relativement les modes rapides et les modes lents en fréquence par le biais d'un rapport d'asymétrie entre la période selon l'axe x et l'axe y, passant ainsi d'une maille carrée à une maille rectangulaire. En effet, les modes rapides que l'on observe dans une direction donnée dépendent de la période de la perturbation que l'on a introduite dans cette même direction. Par exemple, la Figure 44 (b,c) présente des diagrammes de dispersion simulés selon l'axe x pour deux valeurs de la période selon l'axe y. On observe ainsi une translation des modes lents, et de fait une variation de l'angle correspondant au couplage et donc au BIC, Figure 44 (d).

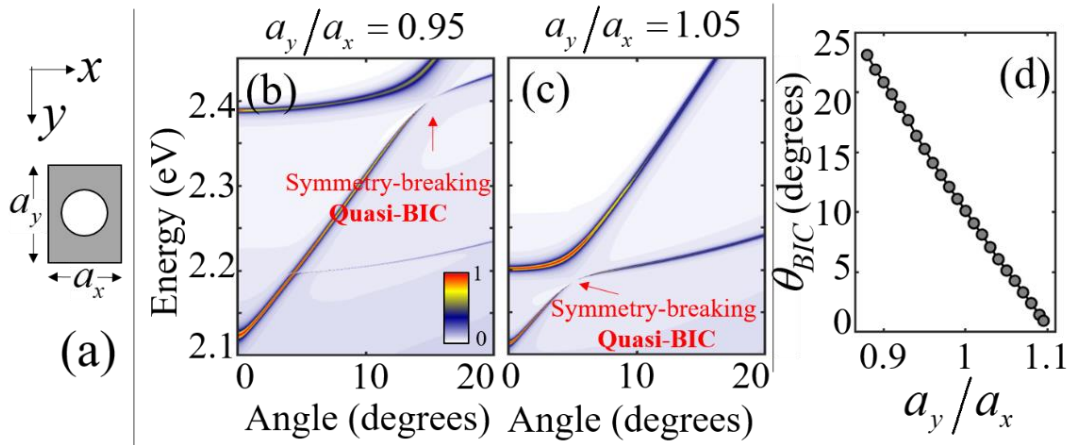


Figure 44 (a) Schéma d'une cellule unitaire d'un cristal photonique présentant un rapport d'asymétrie entre l'axe x et l'axe y; (b,c) Diagrammes de dispersion en polarisation E_y pour des rapports d'asymétrie de 0.95 (b) et 1.05 (c); (d) Evolution de l'angle du BIC en fonction du rapport d'asymétrie.

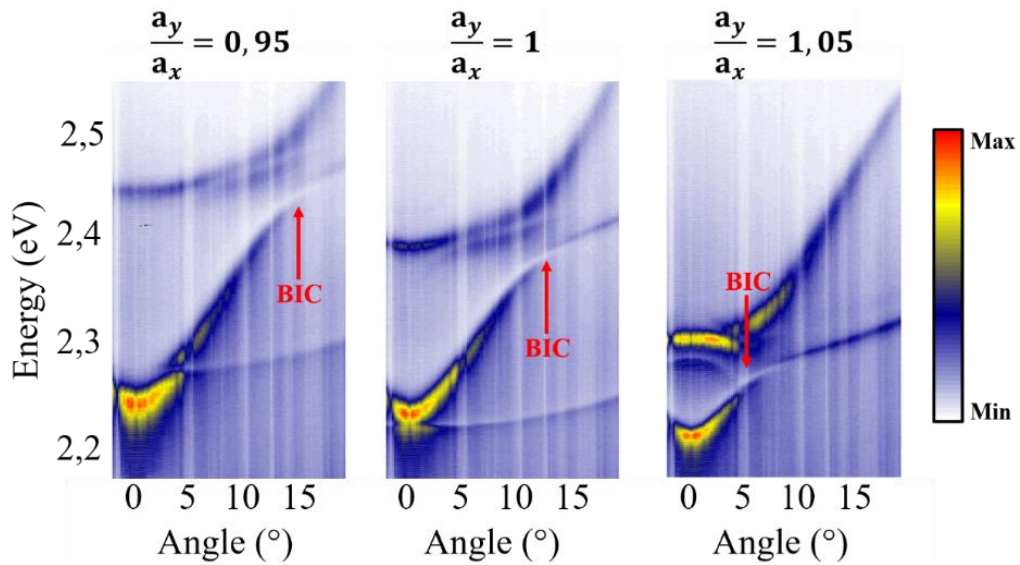


Figure 45 Mesure de la dispersion dans la direction k_x avec $k_y=0$ en polarisation E_y pour différents facteurs d'asymétrie.

La Figure 45 présente des mesures de réflectivité résolues angulairement et spectralement de structures pour lesquelles on a fait varier le rapport d'asymétrie. Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les modélisations présentées (Figure 44), nous avons donc bien pu vérifier le comportement évoqué plus haut

III.4. Conclusion sur les quasi-BICs obliques obtenus par brisure de symétrie

On a ainsi démontré un nouveau type de quasi-BIC oblique s'exprimant dans le formalisme de Friedrich-Wintgen et comme étant dû au couplage entre des modes de parités opposés rendu possible par la brisure de symétrie verticale de la structure photonique les accueillant. On peut dès lors se donner comme principe que la brisure de symétrie verticale d'une structure photonique est une voie par laquelle est rendu possible le couplage entre de modes de parités opposées en oblique. Par ailleurs cet état a démontré en plus des hauts facteurs de qualité qui le caractérise une robustesse et une accordabilité en angle et en longueur d'onde le rendant particulièrement pertinent en tant que stratégie à employer dans des dispositifs pour lesquels on cherche à amplifier l'interaction lumière-matière. Le Chapitre IV présente des résultats obtenus en appliquant ces concepts à des cristaux photoniques à base de pérovskite MAPB pour lesquels nous avons observé des effets laser assistés par des résonances photoniques de même nature.

Chapitre IV - Laser à BICs à pompage optique

Ce chapitre est consacré aux lasers à cristaux photoniques à base de MAPB opérants sous pompage optique. Plus précisément, en appliquant les procédés de dépôt et de nano-impression présentés au Chapitre II et les concepts exposés au Chapitre III, nous viserons l'obtention de régimes d'émission laser originaux, avec en particulier le contrôle des propriétés spectrales, mais aussi angulaire de l'émission.

En tant que concept photonique utile à l'obtention de l'effet laser, on a montré l'intérêt des BICs, états pour lesquels on observe de très grands facteurs de qualité. Associés à des modes lents, on maximise alors au mieux l'interaction lumière-matière à une longueur d'onde précise et l'on dispose alors d'une ressource pertinente dans la quête de l'effet laser. Les exemples présentés en IV.4.a et IV.4.b de ce chapitre rendent compte de lasers ayant exploité cette association de concepts.

Après une revue des différentes géométries employées aujourd'hui pour confiner les champs-électromagnétiques (IV.1) et produire des résonances intervenant dans l'effet laser, on détaillera dans ce chapitre les choix que nous avons effectués afin de manipuler les dispersions des cristaux photoniques (IV.2) vis-à-vis de l'observation d'objets photoniques originaux et exploitables dans le cadre d'applications particulières que nous listerons. Enfin on décrira les échantillons mesurés ainsi que la méthode employée à cet effet (IV.3) puis les résultats obtenus (IV.4).

IV.1. Revue des stratégies de confinement de la lumière appliquées aux pérovskites

Concevoir un laser revient à réunir deux composantes : Un matériau à gain et Une cavité. Si les pérovskites, en tant que semi-conducteur à gap direct, présentant de longues distances de diffusion de porteurs et un gain optique important, constituent une famille de matériaux prometteuse pour remplir le rôle de milieu à gain, il existe une multitude de stratégie visant à confiner la lumière.

Bon nombre de techniques déjà utilisées dans le domaine des lasers à état solide (notamment appliquées aux semi-conducteurs III-V inorganiques) ont d'ores et déjà été appliquées aux pérovskites et la section suivante vise à en faire un court survol.

- Chen et al. [50] ont exploité une cavité verticale constituée de deux miroirs de Bragg (alternances de couches de SiO_2 et de HfO_2 dans le cas présent) de part et d'autre de la couche de pérovskite FAPB (FAPbBr_3) remplissant le rôle de milieu à gain (Figure 46 (a,b)). Une telle cavité relève d'une réalisation pratique fastidieuse du fait de la nécessité de fabriquer ces deux miroirs de Bragg et requiert une cristallisation lente de la pérovskite en solution.

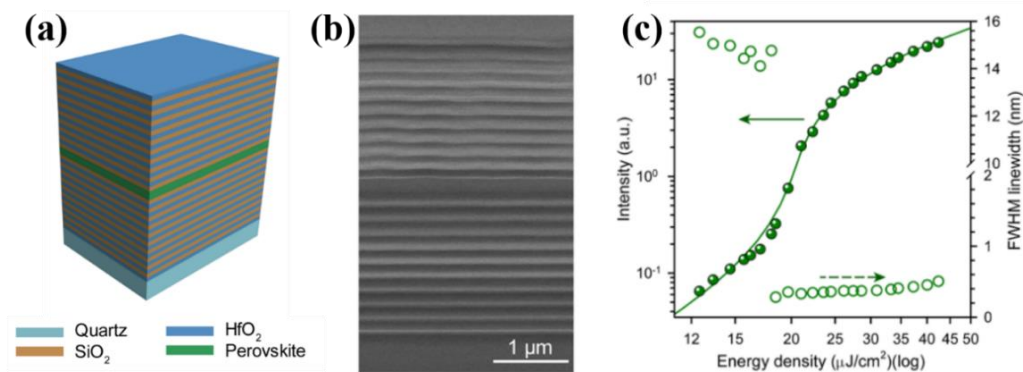
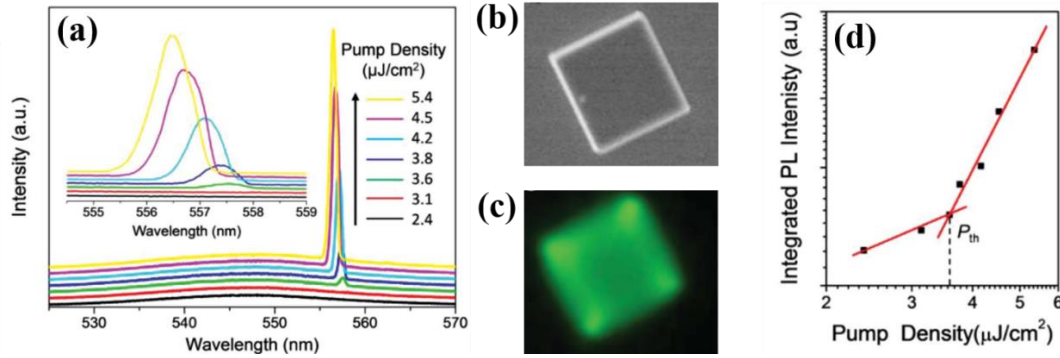


Figure 46 (a) Schéma de la structure; (b) Image au microscope électronique à balayage en coupe de la structure; (c) Intensité émise et largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance de pompe. Issu de [50].

- Une autre stratégie de confinement pouvant être employée est celle du confinement horizontal du champ dans une structure micrométrique. Un exemple en est donné Figure 47. Il s'agit ici là de micro-carrés de MAPB auto-formés donnant lieu à un confinement vertical du fait du guidage dans la couche, et d'un confinement horizontal de la lumière par réflexion totale interne sur les bords du carré [51]. La lumière y est donc piégée et

fini par fuir principalement par les coins de la structure, pouvant être vus comme des défauts, comme en témoigne la Figure 47 (c).



- Une autre solution, adoptée par Wang et al. [52], consiste à réaliser une cavité linéique. Une telle structure combine en quelque sorte les deux approches précédentes en confinant fortement les résonances électromagnétiques selon un guide à une dimension, sur une longueur de quelques dizaine de micromètres. Les extrémités de cette portion de guide constituent les réflecteurs. Par ailleurs cette solution n'introduit que très peu de perte par diffusion, celles-ci étant d'avantage propre aux surfaces

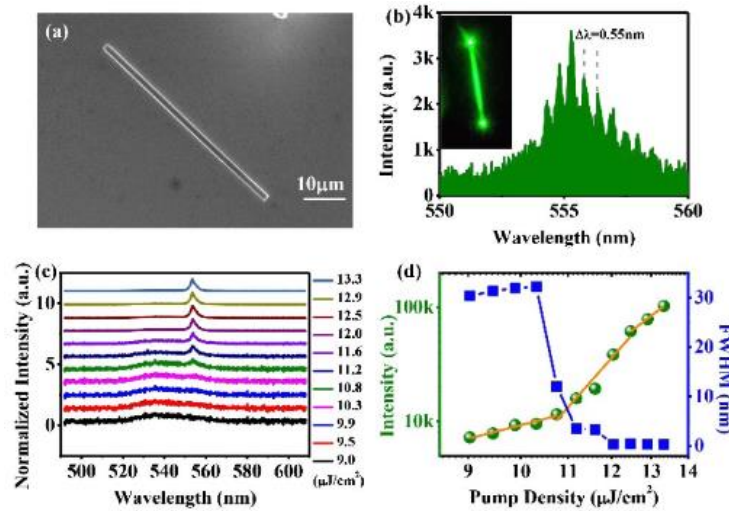


Figure 48 (a) Image au microscope électronique à balayage d'un nanofil de MAPB sur substrat de verre; (b) Spectre témoignant de l'effet laser multimode au-dessus de la puissance de seuil et image de la photoluminescence correspondante; (c) Spectres émis en fonction de la puissance de pompe; (d) Largeur à mi-hauteur de l'émission laser et intensité intégrée en fonction de la puissance de pompe. Issu de [52].

- Enfin, et en vertu des arguments apportés dans le chapitre précédent, les cristaux photoniques peuvent être employés pour générer des résonances à des niveaux d'énergies et vecteurs d'ondes dépendant des paramètres de maille employés. La Figure 49 (c), présente à ce titre des spectres émis par un laser à base de pérovskite MAPI et cristaux photoniques pour différentes périodes [53].

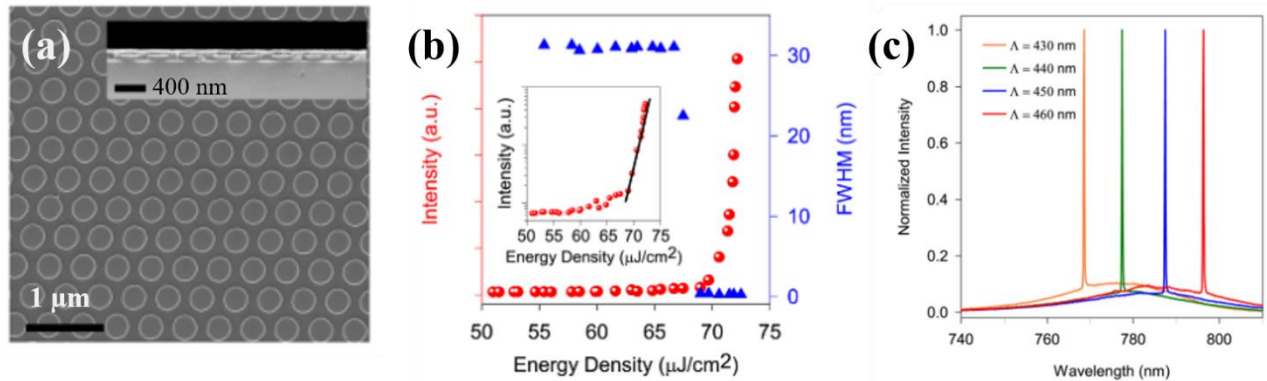


Figure 49 (a) Images MEB du cristal photonique triangulaire de MAPI vu du dessus et en plan de coupe (encart); (b) Evolution de l'intensité émise intégrée et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance de pompe; (c) Spectres émis en fonction de la période du cristal pour différente période du cristal photonique. Issu de [53]

Du fait de sa compatibilité avec la fabrication par nano-impression ainsi que la liberté laissée à travers les paramètres de mailles afin de piloter la position (λ, k) de l'émission laser, les cristaux photoniques constituent de parfaits candidats afin d'obtenir l'effet laser associé à des propriétés originales, notamment topologiques. Par ailleurs, le caractère plan et le contrôle de la morphologie à travers le processus d'impression rend ces designs également compatibles avec l'empilement PeLED comme nous le verrons au Chapitre V.

IV.2. Design des microlasers à base de cristaux photoniques

L'originalité des cristaux photoniques dans le paysage des géométries employées pour constituer les cavités résonantes nécessaires à l'obtention de l'effet laser, provient du grand nombre de paramètres servant à les décrire et ainsi à contrôler l'émission.

On pourra notamment, à travers les paramètres de mailles, obtenir l'effet laser obliquement et non en incidence normale tel qu'il est commun de la retrouver dans la littérature. A ce titre, la Figure 50 présente des diagrammes de dispersion schématiques témoignant d'un anti-croisement en Γ (a,d) et d'anti-croisements obliques (b,e). On peut déduire de ces dispersions que l'effet laser se produirait pour un maximum ou un minimum, respectivement des modes bas et haut, correspondant à un état pour lequel $v_g = 0$, et où l'interaction lumière matière est la plus forte.

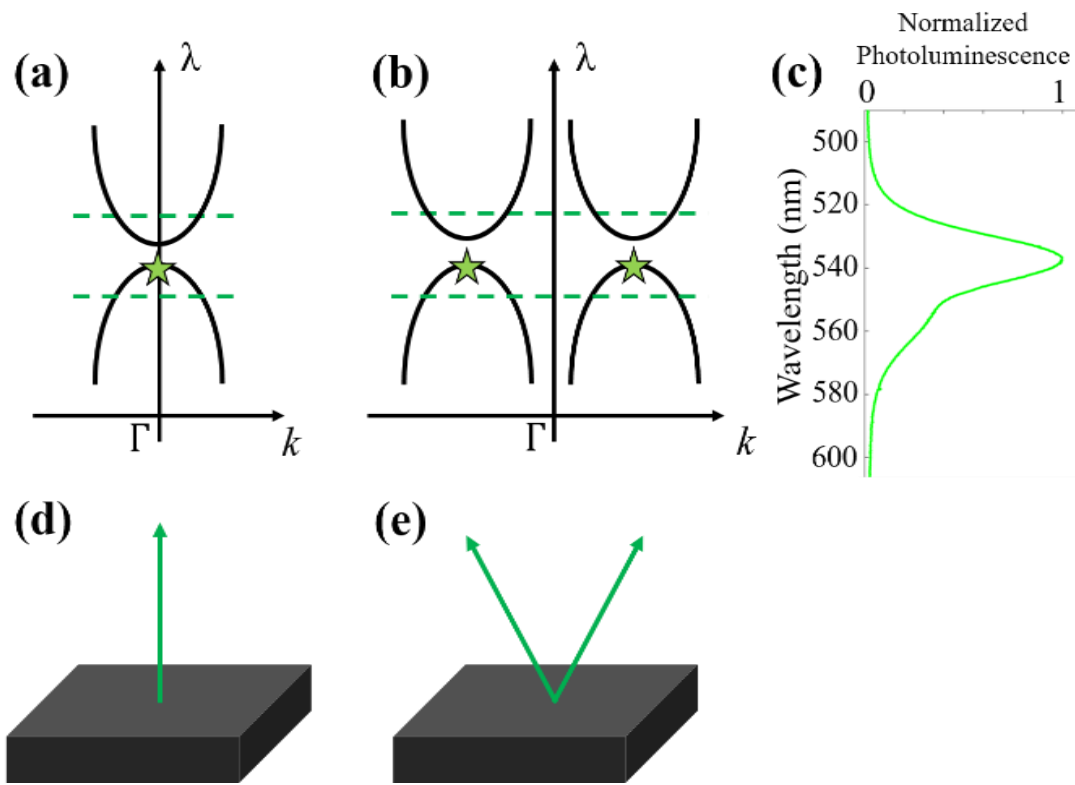


Figure 50 Schéma décrivant le lien entre diagramme de dispersion et émission de la source dans l'espace réel pour une émission en Γ (a,d) et oblique (b,e) ; (c) Spectre de la photoluminescence mesurée de MAPB.

C'est précisément cet archétype que nous avons réalisé pratiquement et dont les résultats sont présentés en IV.4.a et IV.4.b.

IV.3. Section expérimentale

IV.3.a. Description de l'échantillon

Les structures de ce chapitre ont en commun le procédé de fabrication (dépôt et structuration), décrit au Chapitre II. Il s'agit de couches de pérovskite d'épaisseur $h=270\text{nm}$, structurées, sur un substrat constitué de 2 microns de SiO_2 sur Si, voir Figure 52. Une image au microscope du moule en silicium utilisé est présentée sur la Figure 51. Les carrés de couleurs de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ sont des matrices de piliers. Chaque colonne correspond à une période du cristal photonique et chaque ligne à une dose (courant de la lithographie électronique) dont dépend la définition des piliers ainsi que leur diamètre. Les piliers ont une hauteur de 100 nm.

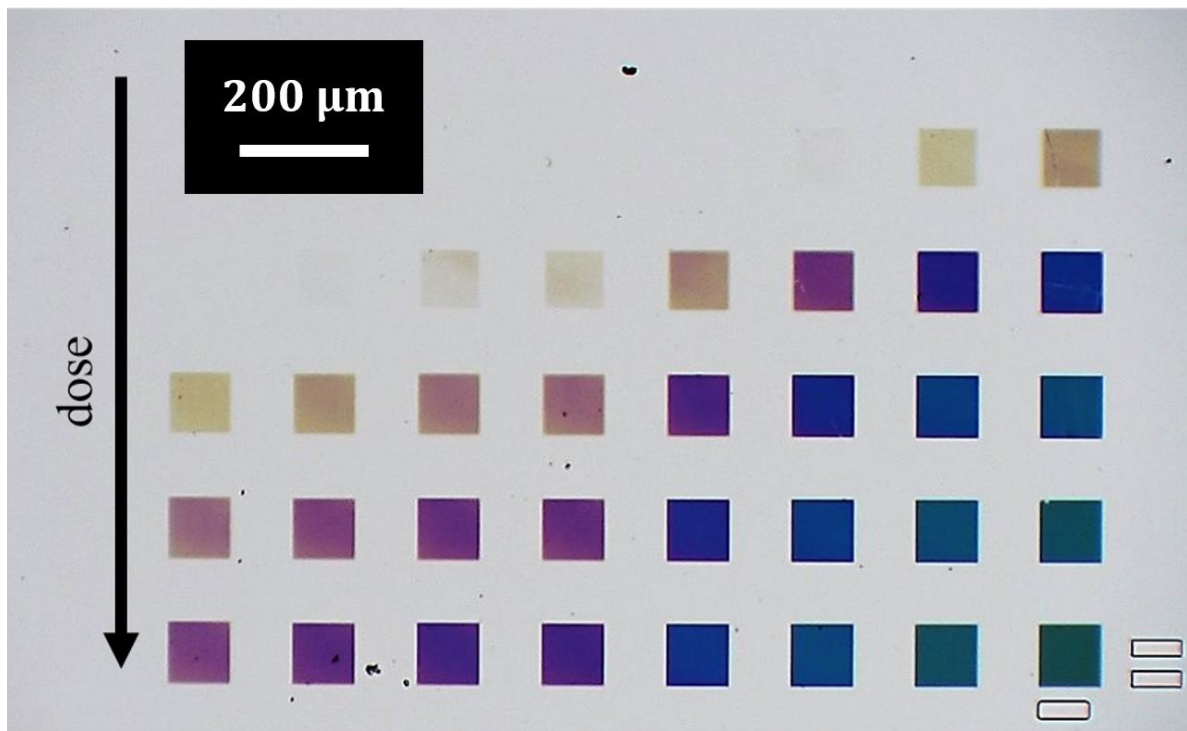


Figure 51 Image au microscope optique du moule en Silicium. Les zones carrées de $100\mu\text{m}$ par $100\mu\text{m}$ correspondent aux zones structurées.

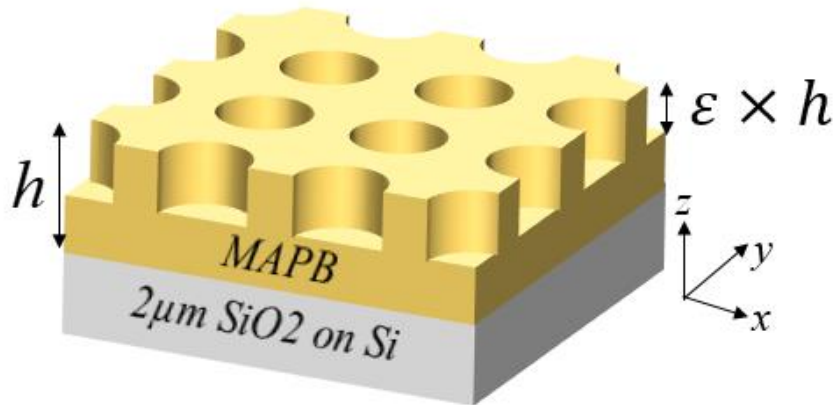


Figure 52 Schéma de la structure obtenue à base de pérovskite MAPB nano-structurée. $h=270\text{nm}$ et $\epsilon = 0,37$.

Les zones présentant des motifs mesurent $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, cette taille a été choisie par confort et par soucis de performance. En effet, plus celles-ci sont étendues, plus un grand nombre de périodes pourra être sollicité lors du pompage, à condition de bénéficier d'une zone éclairée suffisamment large elle aussi. Nous verrons plus loin (voir les Figure 55 (a,c)) que nous avons pu obtenir un bon accord entre la taille des zones structurées et celle de la zone excitée par la pompe lors de nos caractérisations.

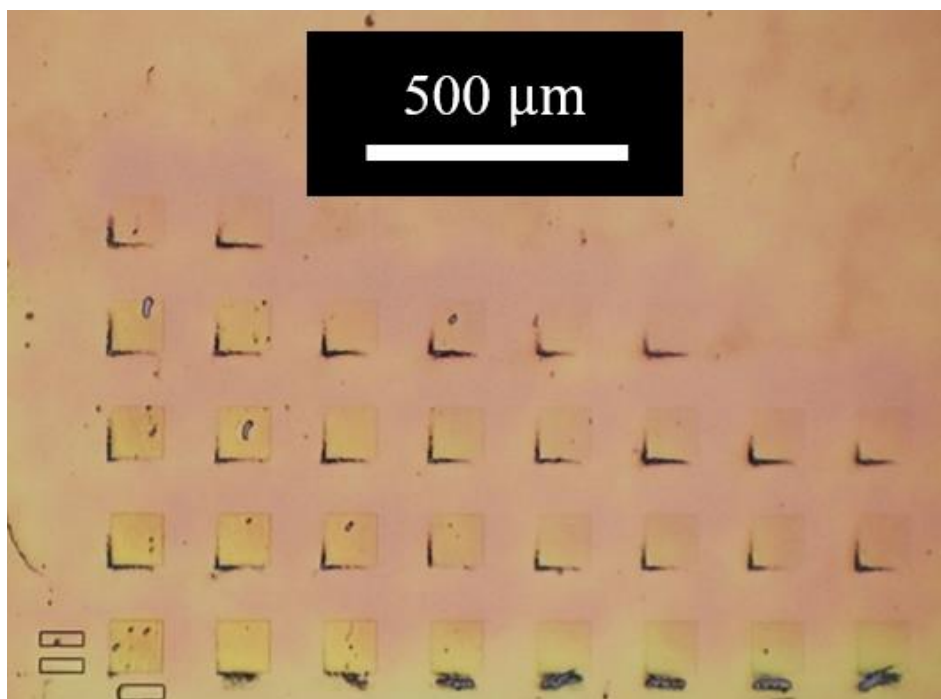


Figure 53 Couche de MAPB nano-imprimée. Les zones carrées de $100\mu\text{m}$ par $100\mu\text{m}$ correspondent aux zones structurées (id est : cristaux photoniques).

IV.3.b Méthode de caractérisation sous pompage optique

Pour caractériser optiquement les lasers à pompage optique, nous avons utilisé un banc d'imagerie de la dispersion dans l'espace de Fourier résolu en longueur d'onde tel que décrit et schématisé au Chapitre III.

Il consiste en un montage comportant un microscope confocal permettant de focaliser le faisceau d'une lumière blanche, halogène par exemple, (si l'on s'intéresse à la réflectivité de la structure) ou d'une source laser, dont la longueur d'onde d'émission se trouve dans la bande d'absorption du matériau (~ 400 nm), et de collecter le signal émis. Une lentille de Fourier est ensuite placée sur le trajet du faisceau afin de travailler dans l'espace (k_x, k_y) . Le signal ainsi transformé rencontre enfin une fente sélectionnant ainsi une seule direction (ex : k_x ou k_y), puis un réseau de diffraction et un capteur afin d'imager le signal dans l'espace (θ, λ) . Cependant, lors du pompage à l'aide d'une source laser l'on peut s'exposer à des problèmes d'échauffement de la couche de MAPB pouvant mener à la fusion de celle-ci et même la destruction des motifs. Pour tenter de palier à cela, on veillera à choisir les paramètres temporels (durée des pulses et fréquences) de la pompe laser en conséquence :

- La durée des pulses doit être suffisamment faible devant le temps de désexcitation des électrons, temps de recombinaisons des paires électrons-trous. En effet, si $\tau_{pulse} > \tau_{désexc}$ la partie excédante de l'énergie apportée au système ne sera pas absorbée par des paires électrons-trous et sera convertie en chaleur.

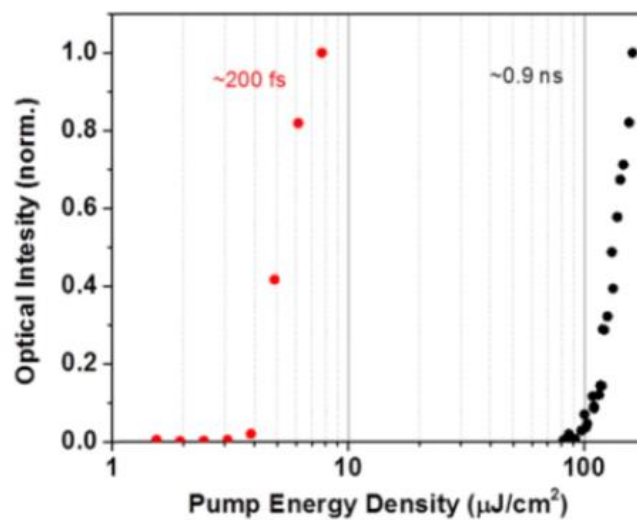


Figure 54 Montée en puissance réalisée avec deux durées de pulses différentes. Issu de [28].

- La fréquence du laser s'il est pulsé doit être suffisamment faible afin de ne pas observer de phénomènes de surchauffe et de brûler ainsi le matériau avant d'obtenir l'effet laser. L'idée ici est que le temps entre deux impulsions soit supérieur au temps de relaxation thermique du matériau.

Afin de statuer sur l'observation de l'effet laser il est courant d'effectuer une montée en puissance. Le principe est d'exposer la structure photonique que l'on cherche à caractériser à des quantités d'énergie croissantes. Quantifier l'énergie apportée au système à chaque stade de cette montée est capital si l'on veut estimer la puissance de seuil d'un laser. Si l'on utilise un laser pulsé en tant que pompe, il est d'usage d'exprimer cette quantité en $\mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$, et de la calculer comme suit à partir de la puissance moyenne mesurée (Average power), la taille du spot d'excitation (Spot size) et la fréquence du laser (f):

$$E_s = \frac{\text{Average power}}{f * \text{Spot size}}$$

22

Pour estimer la taille du spot d'excitation, on peut prendre une image de celle-ci dans l'espace réel, tracer son profil en intensité et choisir la largeur à mi-hauteur comme diamètre de la zone de pompe (voir Figure 55 (a,b)). La Figure 55 (c) présente une vue au microscope d'une structure éclairée par la pompe et indique que la taille de la pompe est en bonne adéquation avec celle de la structure. En effet, elle permet la sollicitation d'un maximum de motifs ainsi qu'une large répartition de l'énergie de pompe, évitant ainsi un échauffement pouvant entraîner une destruction locale de la couche structurée.

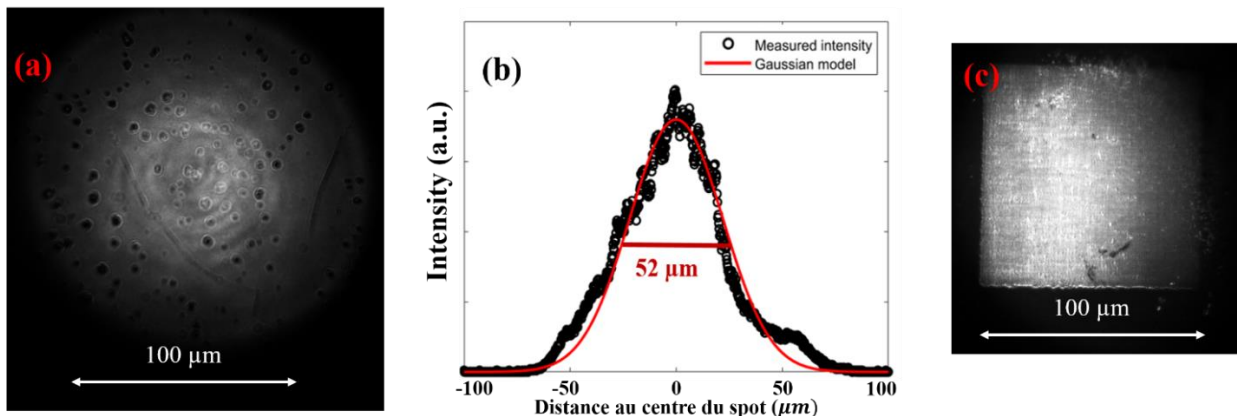


Figure 55 (a) Image microscope vue du dessus du spot de la pompe laser (450 nm) à la surface de l'échantillon; (b) Profil en intensité du spot ; (c) a) Image microscope vue du dessus d'une structure sous pompage autour de la puissance de seuil d'émission laser.

Enfin les propriétés du laser pulsé utilisé lors des caractérisations présentées dans la section suivante sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 Détail des propriétés du laser utilisé lors des caractérisations

Longueur d'onde	450 nm
Fréquence	100 Hz
Durée d'un pulse	5 ns
Taille du spot	52 μm

IV.4. Résultats de caractérisation de laser sous pompage optique

L'objet de cette section est de présenter les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus avec des structures photoniques à base de pérovskite MAPB que nous avons fabriquées et caractérisées. Il s'agit ainsi d'une présentation non exhaustive des géométries explorées lors de cette thèse, visant à exploiter quelques concepts photoniques et comportements originaux rencontrés. D'avantages de résultats présentant d'autres propriétés sont renseignés en Annexe.IV.2.

IV.4.a. BIC obliques et vortex de polarisation associé

Les vortex de polarisation sont des faisceaux présentant une répartition non-uniforme de la polarisation, celle-ci tournant autour d'une singularité et exhibant un profil d'intensité en forme de « donut » [54][55][56], selon le terme consacré dans la littérature. Ces dernières années, des sources photoniques basées sur ce principe ont largement émergées dans la littérature scientifique et font l'objet d'une attention particulière dans le cadre d'applications telles que l'optique quantique [57][58], la manipulation et le piégeage de photons [59], le stockage de données [60] ainsi que les télécommunications en espace libre par voie optique [61][62]. Cependant, la génération de tels faisceaux par transformation d'un faisceau Gaussien implique généralement des dispositifs lourds usant d'éléments optiques [63][64] ou de circuits fibrés faisant intervenir des lasers et intégrant des moyens externes pour moduler leur phase et leur polarisation [65]. La solution démontrée dans cette section permet d'envisager de par sa miniaturisation l'intégration d'un générateur de vortex de polarisation sur puce et présente des propriétés prometteuses en termes de robustesse, d'efficacité et d'accordabilité.

Cette première structure consiste en un réseau rectangulaire de trous imprimé dans une couche de pérovskite MAPB (voir Figure 56 (a,c)). Les paramètres géométriques décrivant la structure sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 Paramètres géométriques de la structure étudiée en IV.4.a

Épaisseur de la couche	270 nm
Période dans la direction x	306 nm
Période dans la direction y	340 nm
Diamètre des trous	100 nm
Profondeur des trous	80 nm

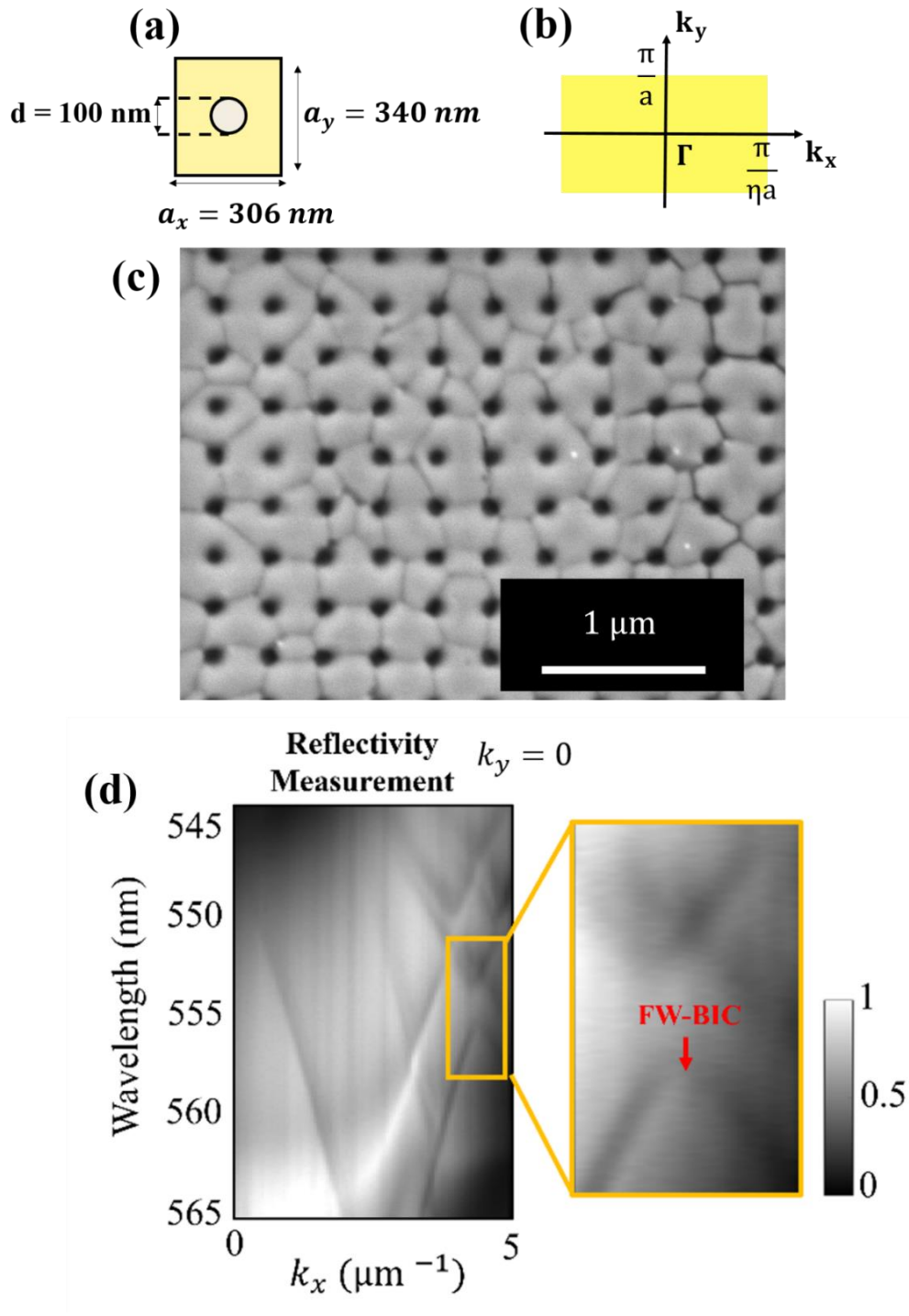


Figure 56 (a) Schéma d'une cellule unitaire présentant un facteur d'asymétrie entre l'axe x et l'axe y ; (b) Zone de Brillouin pour un cristal présentant un facteur d'asymétrie entre l'axe x et l'axe y ; (c) Image MEB vue du dessus du cristal photonique de MAPB ; (d) Mesure de la dispersion de la réflectivité dans la direction k_x en polarisation E_y , l'encart présente un zoom dans la zone où se produisent les couplages et l'apparition du BIC étudié.

L'étude porte sur l'émission laser liée à un BIC oblique résultant du couplage entre 3 modes rapides. La Figure 56 (c) présente le résultat d'une mesure de la réflectivité résolue angulairement et spectralement dans la direction k_x en polarisation E_y . Bien que l'on observe un décalage spectral dû à des différences entre le modèle et la réalité s'agissant de la description géométrique du motif et de la description optique du matériau, la simulation demeure dans un intervalle de tolérance suffisant pour pouvoir identifier les modes se couplant. Les Figure 57 (a,b) présentent des zooms dans les dispersions dans la direction k_x (avec $k_y = 0$) en polarisation E_y (a) et dans la direction k_y (avec $k_x = k_{BIC}$) en polarisation E_x (b). On y voit trois modes dont un présentant un BIC à l'endroit de l'anti-croisement.

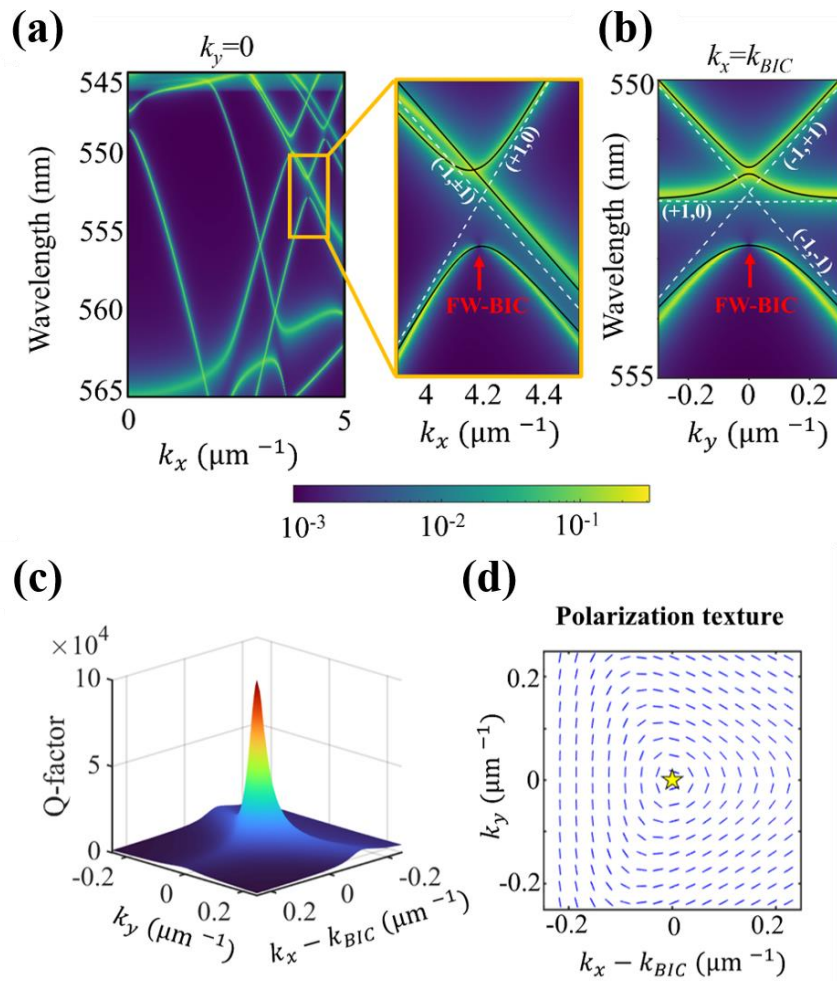


Figure 57 (a) Diagramme de dispersion dans la direction k_x dans toutes les polarisations – l'encart présente le même zoom autour de la zone d'intérêt que dans la Figure 56 (d) ; (b) Zoom autour de la zone d'intérêt dans le diagramme de dispersion de la simulation de l'absorption dans la direction k_y ; (c) Cartographie du facteur de qualité du mode présentant le BIC dans le plan (k_x, k_y) ; (d) Simulation de la texture de la polarisation autour du BIC.

Le facteur de qualité est donc maximum sur le mode de plus basse énergie (de plus haute longueur d'onde) pour $k = k_{BIC}$ et il est possible d'observer son évolution dans le voisinage de celui-ci dans le plan (k_x, k_y) sur la nappe présentée sur la Figure 57 (c). On peut en déduire que si émission laser il y a, celle-ci se fera dans le voisinage du BIC et non en son centre, là où l'extraction est rendue impossible à cause d'un facteur de qualité trop important. De cette condition sur la possibilité de l'extraction résulte la forme en donut caractéristique de l'émission assistée par BIC.

Un autre aspect particulier de l'objet photonique étudié est la texture de la polarisation autour du BIC. Le résultat de la simulation portant sur l'angle de la polarisation est présenté dans la Figure 57 (d). On peut ainsi s'attendre à la voir tourner autour de la singularité.

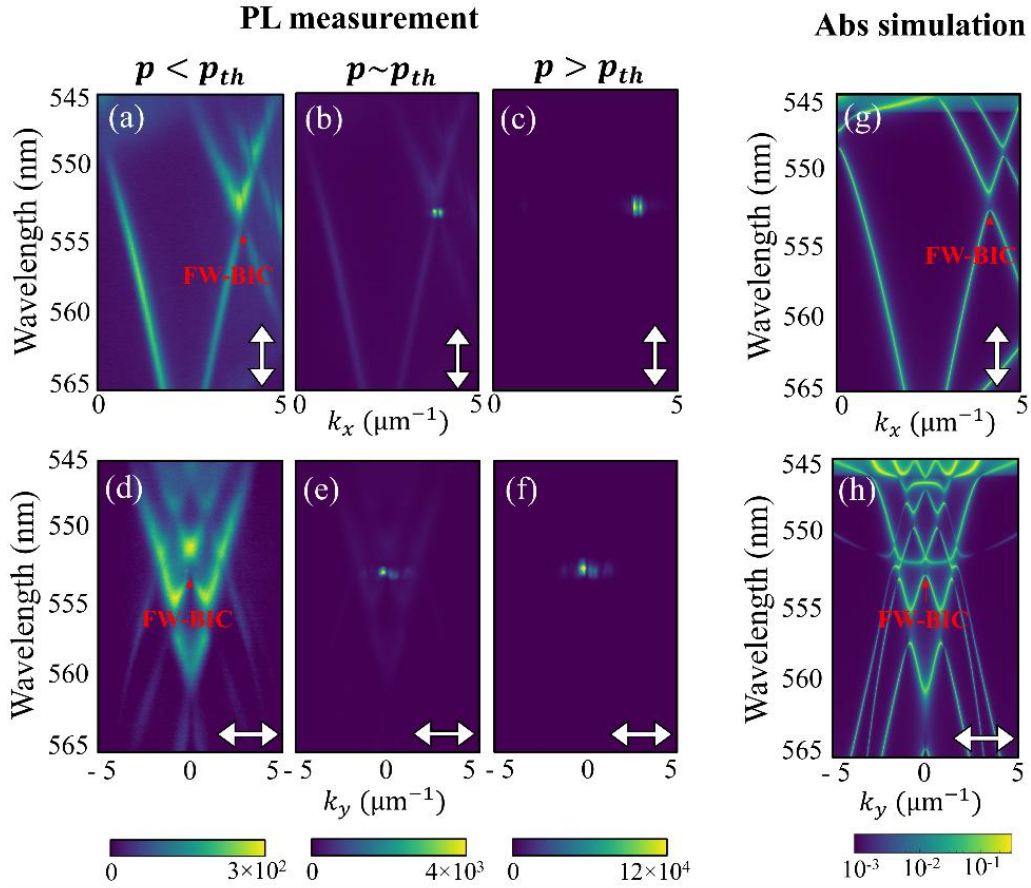


Figure 58 (a,b,c) Diagrammes de dispersion issus de mesures de photoluminescence dans la direction x pour $k_y=0$ en dessous du seuil (a), au seuil (b) et au-dessus du seuil (c); (d,e,f) Mesures de la dispersion sous pompage laser dans la direction y pour $k_x = k_{BIC}$ en dessous du seuil (d), au seuil (e) et au-dessus du seuil (f) ; (g) Simulation de l'absorption dans la direction x pour $k_y=0$; (h) Simulation de l'absorption dans la direction y pour $k_x = k_{BIC}$.

Les mesures de dispersion au-dessus du seuil d'émission laser, visibles en Figure 58 (c,f), permettent d'observer ce motif respectivement selon les direction x et y. L'effet laser se localise spectralement à $\lambda = 552\text{nm}$ avec une largeur à mi-hauteur de 0.5nm , et dans un intervalle angulaire de 2° autour de $\theta_{\text{BIC}} = 21^\circ$, soit un intervalle $\Delta k_x = 0.37\mu\text{m}^{-1}$ autour de $(k_{x\text{BIC}}, k_{y\text{BIC}}) = (4.8\mu\text{m}^{-1}, 0)$.

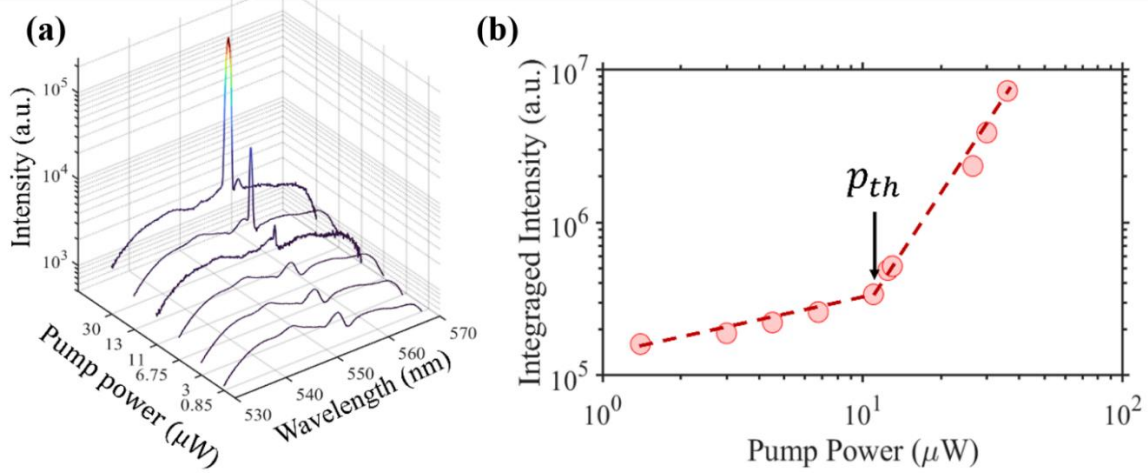


Figure 59 (a) Spectres émis par la structure intégrés en angle pour des puissances de pompe croissantes; (b) Intensité émise intégrée en angle et en longueur d'onde en fonction de la puissance de pompe.

On peut conclure sur l'effet laser en traçant des spectres pour des énergies de pompe croissantes (Figure 59 (a)). Ce tracé en échelle logarithmique nous permet de vérifier l'amplification exponentielle à $\lambda = 552\text{nm}$ ainsi que la décroissance de la largeur à mi-hauteur de la résonance principale. De plus, la Figure 59 (b) présente l'évolution de la puissance émise intégrée angulairement et spectralement (autour de la résonance principale). Cette courbe présente bien deux régimes et permet d'identifier un seuil d'émission laser autour de $p_{th} = 10\mu\text{W}$. Cette puissance de seuil ne rivalise pas avec les meilleurs résultats actuels dans le domaine des lasers à base de pérovskite, cependant ce défaut de performance peut s'expliquer par la durée des pulses de la source employée pour le pompage. En effet, comme évoqué dans la section IV.3.b, une source pulsée utilisée en tant que pompe doit présenter des durées de pulses de l'ordre de la centaine de femto-secondes afin que l'intégralité de l'énergie apporté au système soit convertie pour exciter les charges et non en chaleur. Néanmoins, obtenir l'effet laser avec une source pulsée présentant de longues impulsions est un signe encourageant dans le but de réaliser des lasers à pompage optique dans le régime continu.

Nous l'avons vu, l'émission laser prend la forme d'un *donut* autour du BIC, et utiliser une fente et un analyseur lors de la mesure de dispersion, comme celles dans la direction k_x et polarisation E_y (Figure 58 (b,c)), ou dans la direction k_y en polarisation E_x (Figure 58 (e,f)), ne rend pas compte de l'objet dans sa globalité. Afin d'étudier la polarisation et de confirmer l'hypothèse émise avec la simulation de la Figure 57 (d) s'agissant de sa texture autour du BIC, nous avons réalisé des mesures en champ lointain de l'émission laser au-dessus du seuil. Les Figure 60 (a,b) présentent à ce titre le champ lointain pour différentes positions de l'analyseur. La Figure 60 (b) permet notamment de constater la rotation de deux lobes autour du BIC avec la direction de l'analyseur. On peut à partir de ces acquisitions réalisées pour des polarisations particulières remonter à l'angle de la polarisation par le calcul des paramètres de Stokes [66]:

$$S_1 = \frac{H - V}{H + V} \quad 23$$

$$S_2 = \frac{A - D}{A + D} \quad 24$$

$$\phi = \frac{1}{2} \text{atan} \left(\frac{S_1}{S_2} \right) \quad 25$$

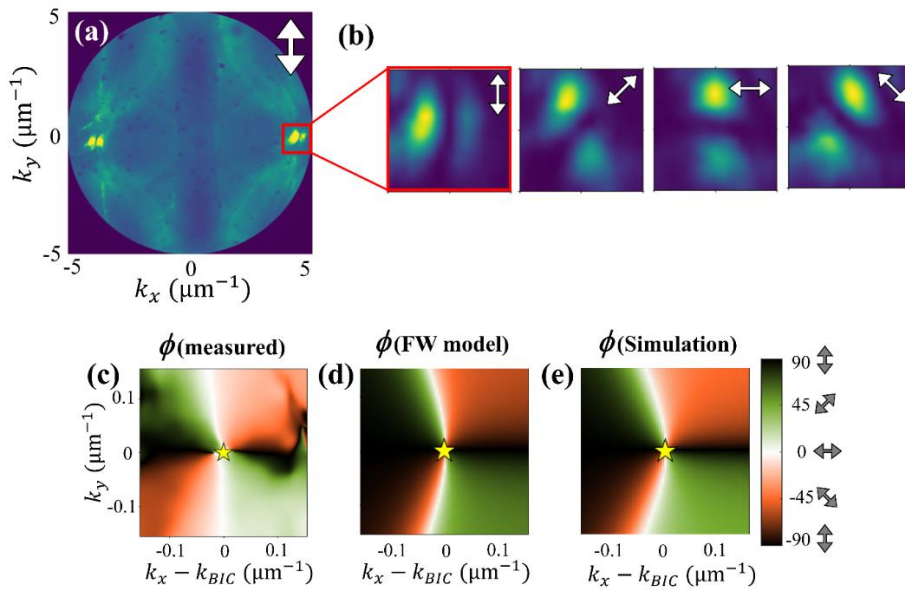


Figure 60 (a) Champ lointain au-dessus du seuil (polarisation verticale) ; (b) Zoom dans le champ lointain (encart blanc dans (a) pour les polarisations Horizontale, Diagonale, Verticale

et Anti-diagonale ; (c,d,e) Texture de l'angle de la polarisation autour du BIC dans le plan (k_x, k_y) à partir des mesures (c), basée sur le modèle de Friederich-Wintgen appliqué à l'hybridation de la polarisation (d) et à partir des simulations RCWA (e).

La Figure 60 (c) représente l'angle de polarisation ϕ mesuré en chaque point du plan (k_x, k_y) dans un intervalle autour du BIC et témoigne de la même texture que celle prédite par les figures Figure 57 (d) et Figure 60 (d,e).

Comme dans le cas de la structure étudiée au Chapitre 3, en fonction du rapport d'asymétrie $\frac{a_x}{a_y}$ on observe une variation linéaire de l'angle du BIC et donc de l'émission laser. Cette dépendance, dont la Figure 61 rend compte, offre la possibilité de choisir l'angle d'émission à travers les paramètres de maille du cristal photonique au moment de sa fabrication. Par ailleurs, les pérovskites pouvant être déposées sur des substrats flexibles, on peut imaginer de manière prospective un pilotage en temps réel en l'associant à un dispositif piézo-électrique.

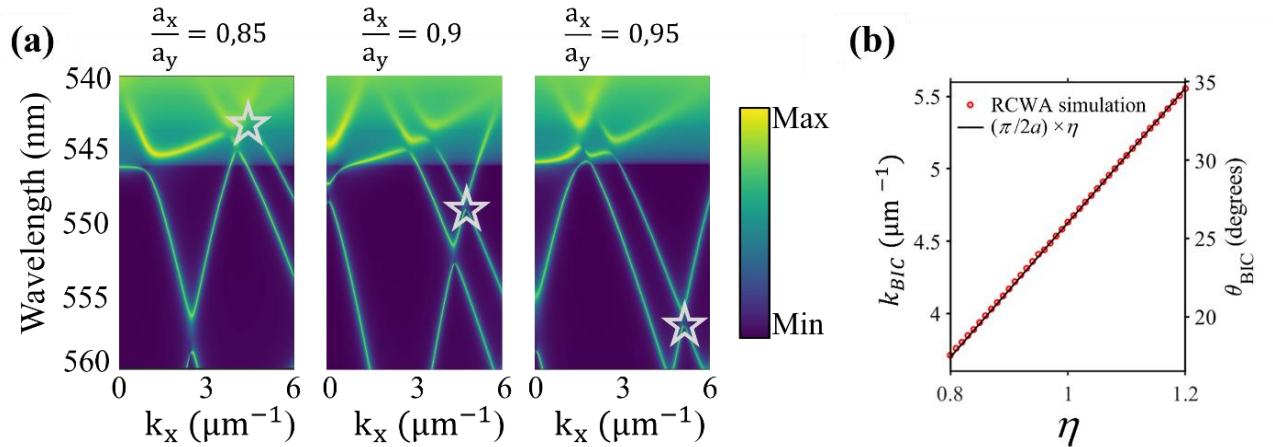


Figure 61 (a) Simulations RCWA de la dispersion dans la direction k_x en polarisation E_y pour différents rapports d'asymétrie. (b) Evolution de l'angle/vecteur d'onde du BIC en fonction d rapport d'asymétrie.

IV.4.b. Modes ancrés étendus et ultra-plat

Ici la stratégie a consisté à placer dans la direction k_x un mode lent ($\sim 550\text{nm}$) entre deux modes rapides s'anti-croisant comme en témoigne la Figure 62 (d). Ce mode, lent dans la direction k_x , est rapide dans la direction k_y , Figure 62 (e). S'il présente un BIC protégé par symétrie, et donc un facteur de qualité théoriquement infini en Γ , c'est-à-dire pour $(k_x, k_y) = (0,0)$, ce mode se couple également aux deux modes rapides s'entrecroisant, donnant naissance à d'autres BIC, obliques cette fois. Ainsi, en vertu de sa vitesse de groupe faible sur un large intervalle angulaire et de la présence de BICs de part et d'autre de cet intervalle, on s'attend à ce que ce mode puisse être exploité pour obtenir l'effet laser.

Il s'agit là encore d'un cristal photonique rectangulaire (voir Figure 62 (a)) dont les paramètres géométriques de la structure sont détaillés dans le Tableau 4. Comme évoqué au Chapitre II, cette structure présente un caractère à la fois désordonné et périodique. Nous voyons cependant que cela n'empêche pas l'émergence de résonances photoniques (voir Figure 62 (d,e)).

Tableau 4 Paramètres géométriques de la structure étudiée en IV.4.b

Épaisseur de la couche	270 nm
Période dans la direction x	378 nm
Période dans la direction y	310 nm
Diamètre des trous	75 nm
Profondeur des trous	80 nm

La Figure 63 présente des mesures de la dispersion pour différentes énergies de pompe. La Figure 63 (a) rend parfaitement compte du caractère ancré du mode lent dans l'intervalle $k_x \in [-4; 4]$. Du fait de son haut facteur de qualité, le mode ne se couple pas avec le continuum radiatif. Cependant, c'est du fait de ce haut facteur de qualité associé à une vitesse de groupe faible que l'interaction lumière-matière se voit fortement amplifiée proche du gain maximum du matériau (550 nm), favorisant ainsi l'apparition de l'effet laser. Les Figure 63 (b,c) témoignent, elles, de la localisation de l'effet laser précisément au voisinage du BIC résultant du couplage oblique entre les modes rapides et le mode lent mentionné plus haut.

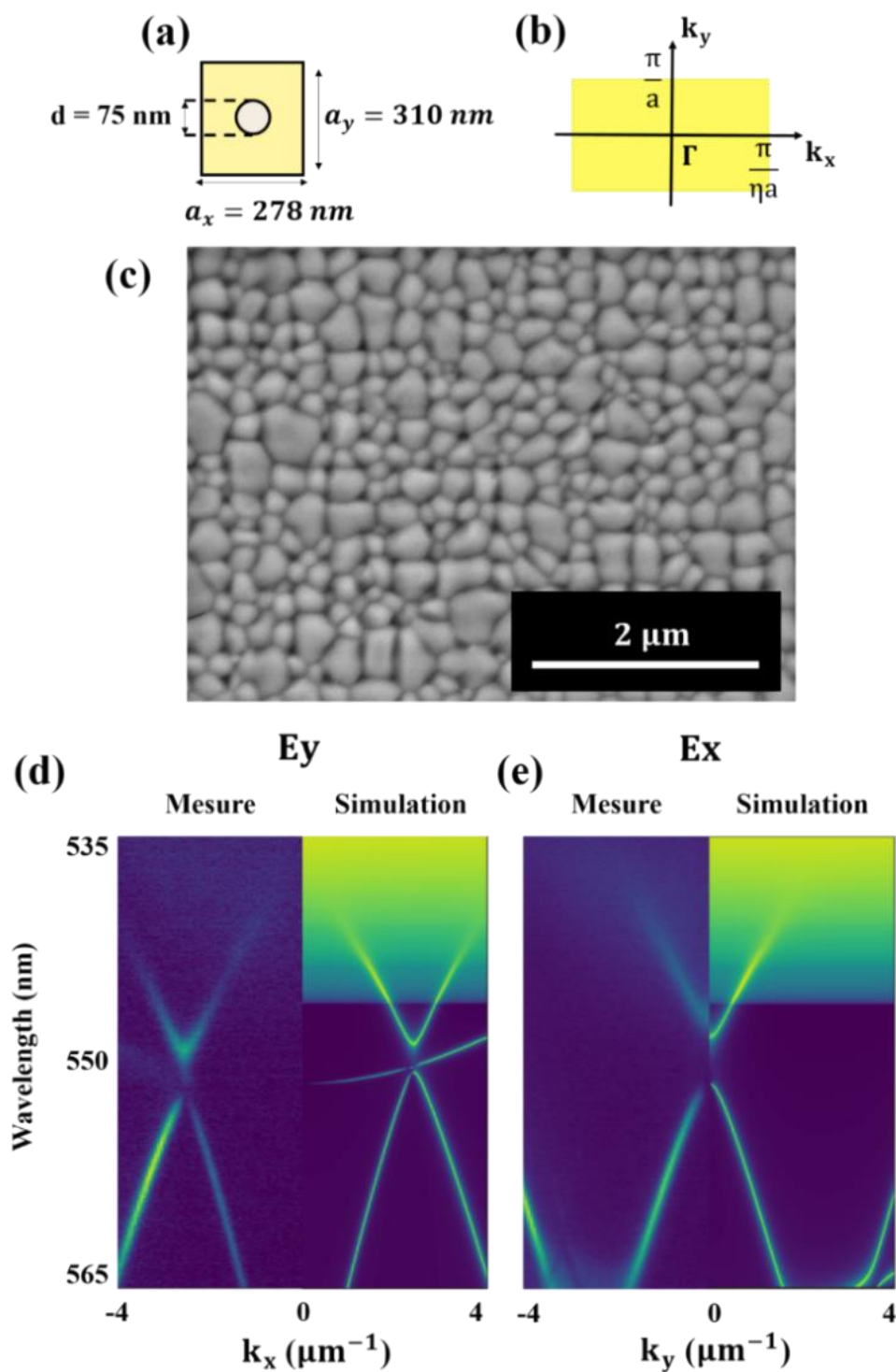


Figure 62 (a) Schéma d'une cellule unitaire présentant un facteur d'asymétrie entre l'axe x et l'axe y; (b) Zone de Brillouin pour un cristal présentant un facteur d'asymétrie entre l'axe x et l'axe y; (c) Image MEB vue du dessus du cristal photonique de MAPB; (d) Mesure de l'émission sous pompage laser et simulation de l'absorption dans la direction x (polarisation Ey); (e) Mesure de l'émission sous pompage laser et simulation de l'absorption dans la direction y (polarisation Ex).

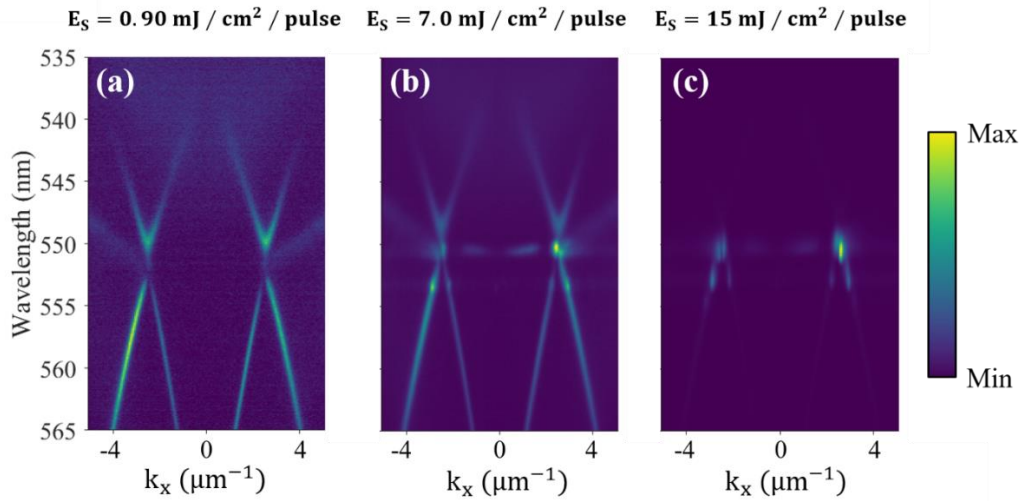


Figure 63 Dispersion dans la direction x (Polarisation E_y) en-dessous du seuil (a), autour du seuil (b), et au-dessus du seuil d'émission laser (c).

Pour statuer sur l'obtention de l'effet laser, on se donne, comme dans le cas de la structure précédemment décrite, de vérifier le dépassement du seuil. La Figure 64 présente l'intensité intégrée en angle et en longueur d'onde en fonction de l'énergie de la pompe (a) et les spectres correspondant à chacun des points de la courbe à l'angle correspondant à l'émission (13,6°) (b). La Figure 64 (a) ne bénéficie pas d'une discrétisation suffisamment fine si bien qu'elle n'autorise pas une estimation rigoureuse de la puissance du seuil. On peut cependant bien statuer quant au passage d'un régime à un autre. Par ailleurs, en observant l'évolution des spectres en fonction de l'énergie de pompe on constate qu'ils sont constitués au départ de deux pics (spectres 1 à 6) correspondant aux modes rapides (haut et bas), puis qu'apparaît ensuite (spectres 7 à 9) un mode central qui portera enfin l'effet laser et qui correspond au mode lent.

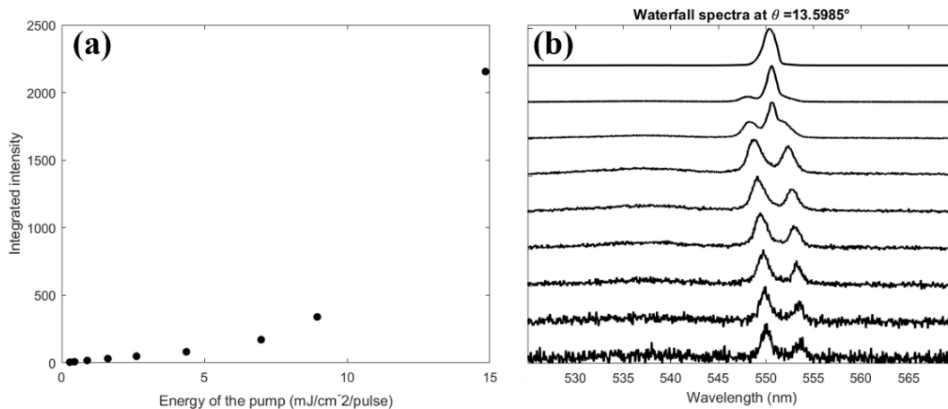


Figure 64 (a) Intensité intégrée en angle et en longueur d'onde en fonction de l'énergie de la pompe; (b) Spectres à l'angle d'émission laser pour différentes énergie de pompe (chaque ligne correspond à un point sur la figure (a)).

L'intérêt d'opérer un couplage entre des modes (ici lent et rapide) en dehors de la direction normale est de pouvoir piloter l'angle d'émission laser en fonction de la géométrie que l'on se donne. La Figure 65 présente des diagrammes de dispersion simulés pour différents facteurs d'asymétrie entre les périodes a_x et a_y . On peut constater une variation de l'angle et de l'énergie où a lieu le couplage et de ce fait l'émission laser.

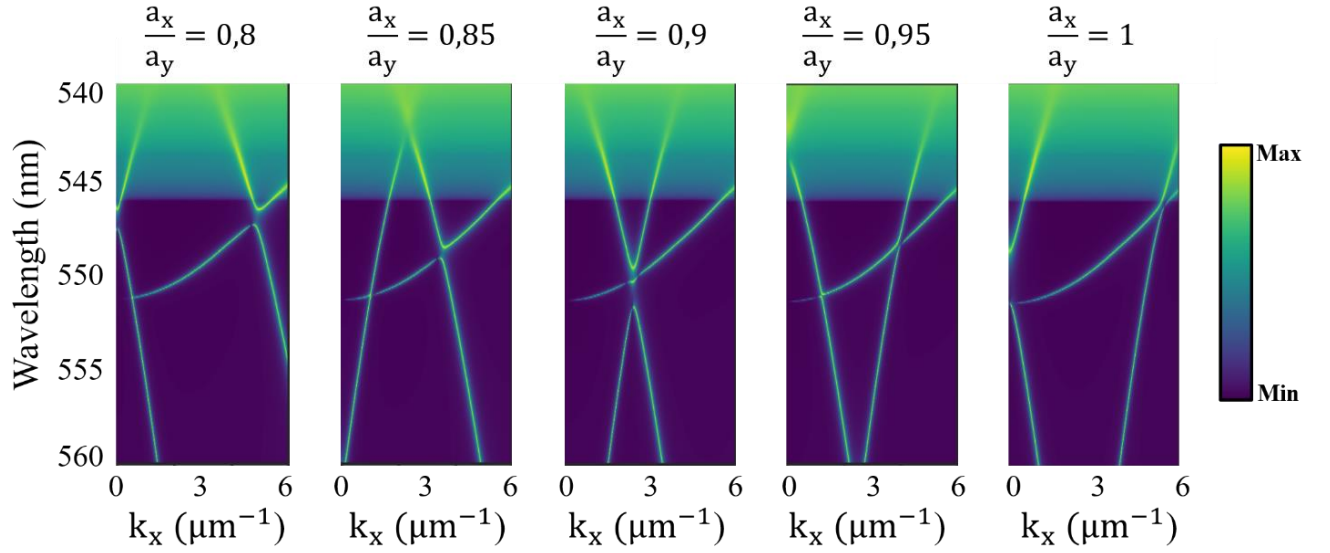


Figure 65 Diagrammes de dispersion simulés de l'absorption dans la direction k_x en polarisation E_y pour différents rapports d'asymétrie: 0.8, 0.85, 0.9, 0.95 et 1.

IV.4.c. Émission laser multimodes régies par la morphologie de la couche

Parmi les structures étudiées, certaines présentaient un effet laser multimodes. Dans de telles structures, l'émission n'est pas localisée exactement à une longueur d'onde donnée même au-dessus du seuil laser. Parmi ces structures, celle présentée dans cette section est encore un fois un réseau rectangulaire avec les paramètres géométriques listés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 Paramètres géométriques de la structure étudiée en IV.4.c

Épaisseur de la couche	210 nm
Période dans la direction x	297 nm
Période dans la direction y	330 nm
Diamètre des trous	110 nm
Profondeur des trous	80 nm

On peut voir sur les dispersions présentées sur la Figure 66, c'est-à-dire des dispersions obtenues au-dessus du seuil laser à différents moments, que les longueurs d'ondes d'émission diffèrent d'une acquisition à une autre. Les spectres liés à ces dispersions sont tracés sur la Figure 66 (a). On peut déduire des spectres tracés en Figure 66 (c), que si la résonance de plus haute énergie, de plus faible longueur d'onde, est systématiquement présente, il n'en va pas de même pour les autres. Ainsi, les résonances n'étant pas présentes lors de chaque acquisition pourrait être d'origine aléatoire. Afin de mieux déterminer la nature de ces résonances, on se propose d'évaluer leur taille caractéristique. On peut à partir de la largeur angulaire des différentes émissions déduire cette taille en utilisant la relation qui lie l'espace réel à l'espace réciproque :

$$\Delta x. \Delta k = 1$$

26

Or, on peut mesurer d'après la Figure 66 (b) les largeurs angulaires d'émission des modes (id est : largeur à mi-hauteur de deux modes caractéristiques) :

$$\Delta \theta_1 = 11,4^\circ \text{ \& \; } \Delta \theta_2 = 15,5^\circ$$

$$\Delta k_1 = 2,27 \mu m^{-1} \text{ \& \; } \Delta k_2 = 3,08 \mu m^{-1}$$

On calcule alors que la taille caractéristique des objets donnant naissance à ces objets est de l'ordre de :

$$\Delta x_1 = 440 \text{ nm} \ \& \ \Delta x_2 = 325 \text{ nm}$$

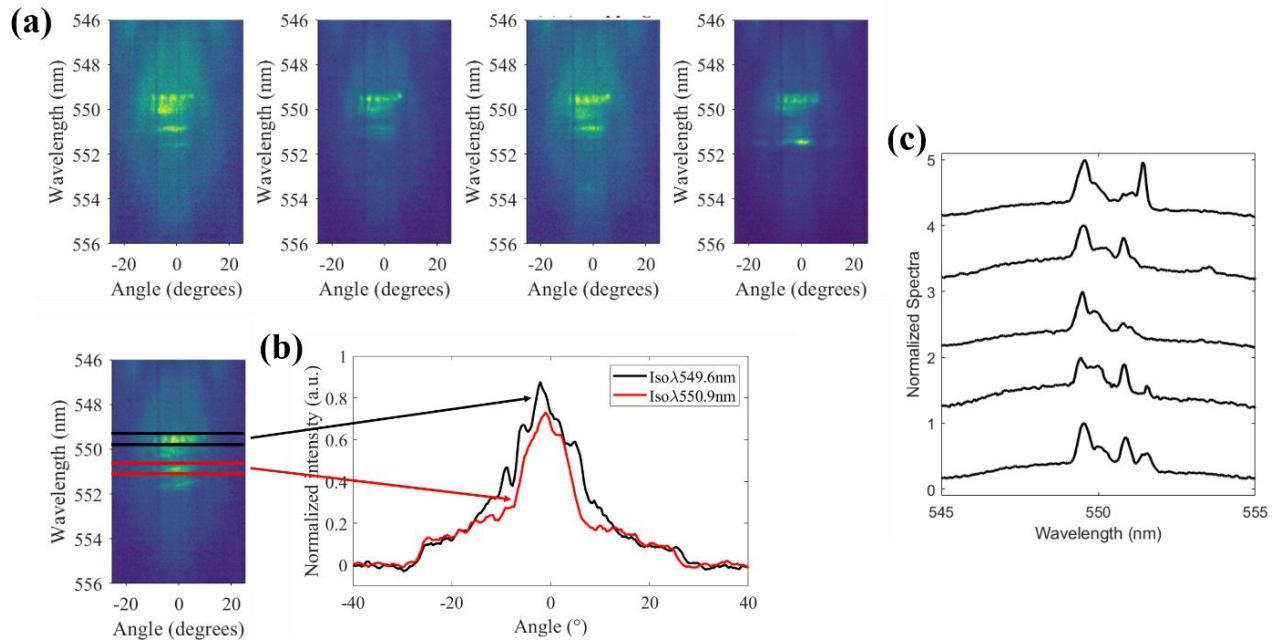


Figure 66 (a) Diagrammes de dispersion acquis à des dates différentes au-dessus du seuil d'émission laser ; (b) Coupes iso-fréquence tracées à partir de l'une des acquisitions ; (c) Spectres correspondant aux acquisitions et représentant les variations de l'émission en longueur d'onde.

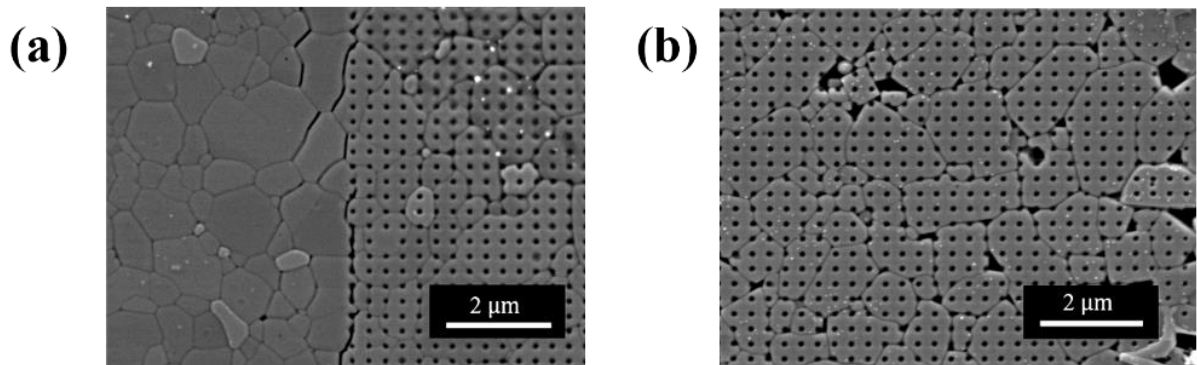


Figure 67 (a,b) Images MEB vue de dessus des échantillons présentant à la fois la périodisation et la granularité propre à la pérovskite.

Cette évaluation semble indiquer que ce sont les plus petits grains que l'on peut observer sur les Figure 67 (a,b) qui donne lieu à des parcours de cet ordre de grandeur. En particulier on peut repérer 18 grains de cette dimension sur la Figure 67 (b) représentant une zone de $60 \mu\text{m}^2$. Ainsi on peut évaluer que sur la zone qui correspond au pompage laser (Figure 55) on trouverait

un peu plus de 600 grains de cette taille, offrant un support aux photons et donnant naissance aux résonnances entrant en compétition.

On peut cependant émettre quelques critiques quant aux conditions de caractérisation. En effet, bien que l'on observe une émission laser avec un volet aléatoire, nous n'avons pas réuni les conditions permettant d'en apprécier le plein potentiel. On notera notamment :

- Des temps d'acquisitions de 0.5 s par le spectromètre quand les impulsions laser de la pompe sont espacées de 0.01 s produisent une intégration tel qu'il n'est plus possible de discriminer les parcours liés à une forme de résonnance plutôt qu'à une autre. En effet, à chaque impulsion a lieu une compétition entre les modes en vue de rayonner, mais l'accord des deux temps évoqués plus haut implique que 50 impulsions ont lieu à chaque mesure. Certains modes sont donc certainement plus intégrés de fois que d'autres, ce qui pourrait expliquer les différences d'intensité des différents pics que l'on observe sur la Figure 66 (c).
- Un spot d'excitation et de collecte du signal trop large. En effet, en couvrant la quasi-totalité des zones structurées, on intègre le signal sur autant de surface émettrice qu'elle en contient. Ainsi si l'on couvre optiquement l'intégralité d'une surface présentant une morphologie propice au *random lasing*, on collectera à chaque acquisition le signal émis par plus de parcours.

Enfin on peut émettre l'hypothèse que le cristal photonique et les résonnances de Bloch associées jouent un rôle dans la localisation de la lumière dans les défauts. En effet, bien que des grains de pérovskites de tailles similaires soient observables à l'intérieur et à l'extérieur de la zone imprimée (Figure 67 (a)), nous avons observé le comportement multimodes aléatoire uniquement dans la zone structurée. Pour servir de comparaison, des mesures de l'ASE ont été effectuées sur la zone non structurée et sont représentées sur la Figure 32 du Chapitre II. On peut supposer que la structuration a pour effet la localisation de la lumière dans des modes lents, « voyant » ainsi d'avantage les défauts de la couche. L'émission multimodes aléatoire procéderait ainsi à la fois de la périodicité du motif imprimé et du caractère désordonné de la couche.

IV.4.d. Emission en fonction du temps

L'évolution de l'intensité de l'émission pour une puissance de pompe au-dessus de l'effet laser est enfin un comportement que nous avons étudié sur l'une de nos structures. Pour mener à bien cette caractérisation, il s'agit de réaliser un pompage optique continu et de faire des acquisitions à intervalles réguliers sur une plage temporelle suffisante. La Figure 68 présente l'intensité intégrée en angle et en longueur d'onde pour une puissance de pompe voisine du seuil et en resserrant l'intervalle spectral autour de l'émission pour l'intégration. On remarque une augmentation de $t=0$ à $t=60$ min puis une diminution jusqu'à $t=150$ min pour atteindre une valeur de 75% du maximum. Ce comportement peut être expliqué par les effets de photo *quenching/enhancement* dus aux migrations d'ions dans la couche active dont les effets sont schématisés en Figure 69. Il s'agit de correction dans un premier temps, puis dans un second, de création de défauts dans la couche de pérovskite. Ces effets font l'objet d'étude dans [67] et sont dus à la qualité de la couche, des propriétés de la pompe, de la température et de l'environnement (air dans le cas présent). Un moyen d'améliorer la stabilité de l'émission dans le temps serait d'encapsuler la couche de pérovskite MAPB avec une couche de polymère (par exemple du PMMA). Pour rappel, les structures de pérovskites étudiées ici sont directement en contact avec l'air et se dégradent de ce fait plus rapidement. Par ailleurs, notons que cette mesure a été effectuée 4 mois après la fabrication de la structure.

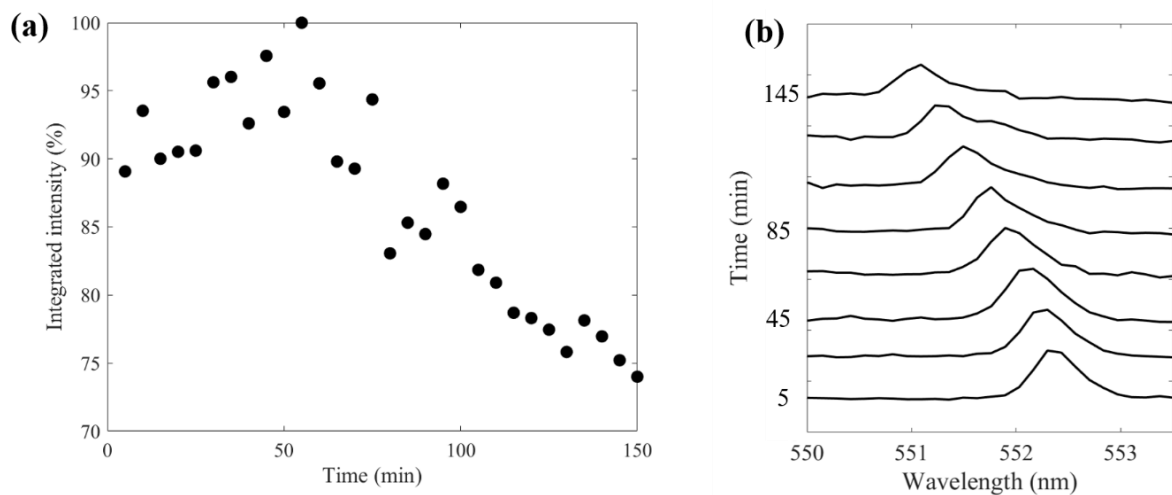


Figure 68 (a) Intensité intégrée en angle et en longueur d'onde en fonction du temps. (b) Spectres intégrés en angle pour des durées croissantes après le début de l'expérience.

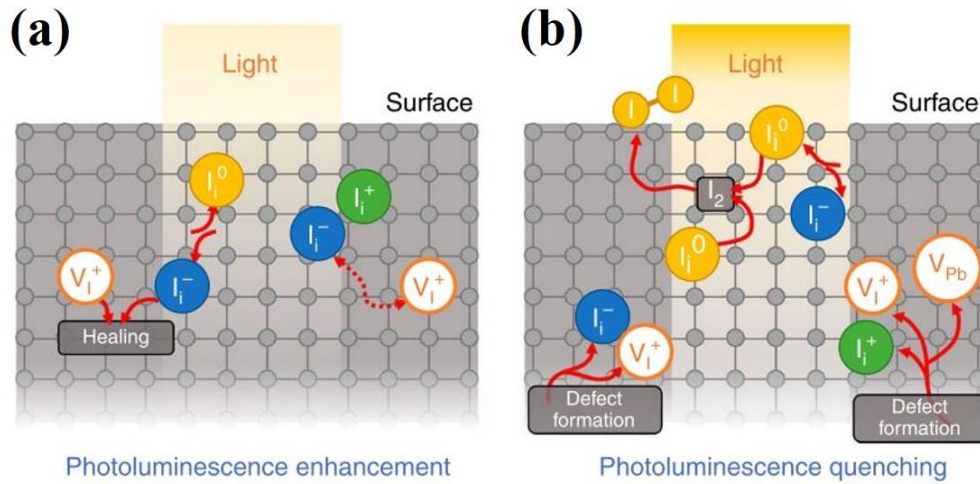


Figure 69 Schéma des processus de *photo-enhancement* (a) et *photo-quenching* (b). Issu de [67]

En plus de l'évolution de l'intensité, nous avons également pu constater une dérive de la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission comme le montre la Figure 68 (b) qui présente les spectres émis en fonction du temps. Elle témoigne du fait que la dérive au bout de 150 minutes est d'environ 1 nm mais aussi que la largeur à mi-hauteur augmente. Cette variation spectrale de l'émission pourrait être causée par une modification de la structure par le pompage laser. On peut imaginer une modification de la période, de l'épaisseur de la couche par ablation ou encore une modification de l'indice optique par échauffement.

IV.5. Commentaires sur l'effet laser obtenu sous pompage optique

On a démontré dans ce chapitre la réalisation pratique de lasers à pompage optique à base de cristaux photoniques et de pérovskite MAPB. Cet effet laser s'est vu accompagné et supporté par des états propices, les BICs, eux même induits par couplage entre les modes résonants des cristaux photoniques introduits dans les couches de pérovskites. On notera ainsi la dépendance des propriétés de l'émission laser en fonction de la géométrie adoptée lors de la réalisation de ces cristaux et ainsi la possibilité d'adresser ces paramètres. On pourra retenir en particulier l'usage de la gravure partielle du cristal photonique autorisant d'avantages de couplages notamment obliques, en vertu des enseignements du Chapitre III, ainsi que l'asymétrie dans le plan ($a_x \neq a_y$) produisant de nombreux croisements entre les modes pouvant être le lieu de tels couplages.

L'injection électrique est pour l'heure à l'horizon des lasers à base de pérovskite mais la démonstration de la capacité à manipuler la dispersion dans le plan du milieu à gain afin d'observer des résonances de très hauts facteurs de qualité peut constituer un argument encourageant dans cette voix. Par ailleurs, comme relevé en introduction de ce chapitre. Les cristaux photoniques, notamment réalisés par nano-impression sont compatibles avec une intégration dans un empilement LED.

V - PeLEDs à base de MAPB et de cristaux photoniques pour le transport de l'information

Nous avons démontré dans les chapitres III et IV la possibilité de contrôler la dispersion de l'émission d'une source par le biais des paramètres de maille du cristal photonique structurant le milieu à gain. On a conclu, compte tenu des propriétés des couches, en particulier pressées, que la pérovskite fabriquée suivant les procédés présentés dans le chapitre II était compatible avec son utilisation en tant que matériau actif dans un empilement LED (Figure 70).

On peut résumer le principe et l'architecture LED comme suit : Il s'agit d'amener des charges opposées (électrons et trous) à se recombiner pour émettre des photons à la longueur d'onde du gap du semi-conducteur employé en introduisant une différence de potentiel de part et d'autre de notre milieu à gain.

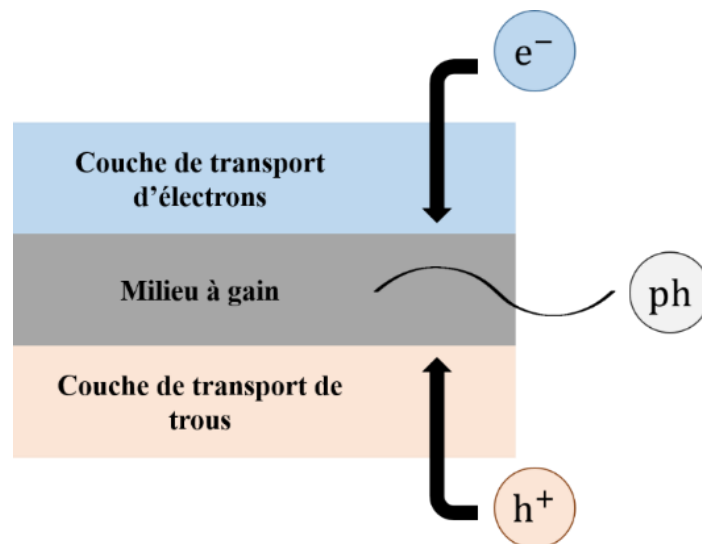


Figure 70 Schéma de principe de l'injection électrique dans une LED.

Ce chapitre vise à présenter dans un premier temps un panorama des PeLEDs, les matériaux employés dans les empilements ainsi que quelques stratégies utilisées pour augmenter leur efficacité (V.1). Puis l'on justifiera l'empilement adopté (V.2) dans le cadre de cette thèse, la méthode de simulation optique utilisée (V.3) ainsi que le rapport qu'entretient l'émission en champ lointain, fonction du motif du cristal photonique, avec les performances en communication optique (V.4). Enfin on détaillera le procédé de fabrication des LEDs élaboré à l'INL ainsi que les limites rencontrées (V.5).

V.1. Empilements et stratégies d'augmentation de l'extraction communément rencontrés dans la littérature

Les empilements à base de pérovskites tels que décrits en introduction ont d'abord fait l'objet d'études dans le contexte d'applications dans le domaine du solaire et bénéficient ainsi d'une certaine maturité. Dans cette section, nous discuterons brièvement des différents empilements possibles dans le cas de dispositifs émetteurs de lumière, et des différentes stratégies d'ingénierie photonique employées pour optimiser l'extraction.

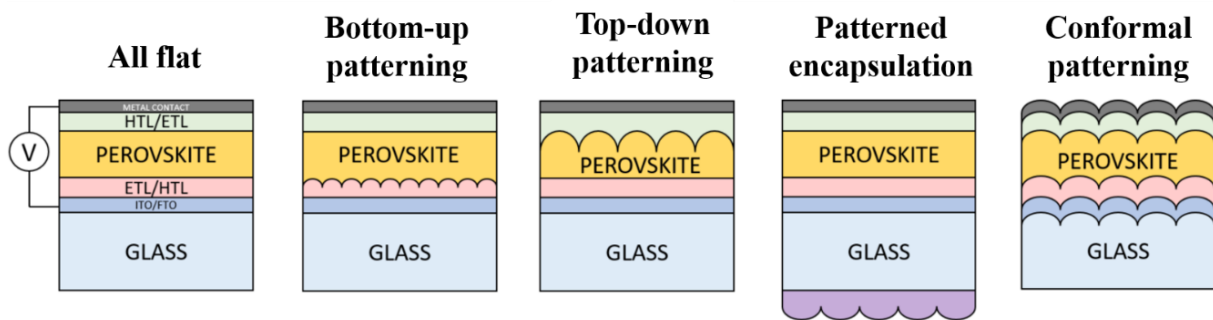


Figure 71 Schémas des différents types d'empilement LED en fonction de la localisation des motifs utiles à l'extraction et de la stratégie employée pour les former.

S'agissant de l'augmentation de l'extraction par le biais de l'introduction de motifs dans un empilement LED on peut distinguer quatre stratégies, schématisées sur la Figure 71 :

- La structuration de la couche du milieu émetteur par infiltration sur une couche ou un substrat structuré : *Bottom-up patterning*.
- La structuration directe de la couche du milieu à gain : *Top-down patterning*.
- L'encapsulation de l'empilement total par une couche d'un matériau transparent structurée, et permettant de réaliser un contraste d'indice suffisant pour confiner le champ : *Patterned encapsulation*.
- La structuration de toutes les couches constituant l'empilement par dépôts conformes successifs sur un substrat structuré.

A notre connaissance, il n'existe pas encore dans la littérature de LED à base de pérovskite implémentant un cristal photonique directement dans le milieu à gain comme l'on s'est proposé de le faire dans le cadre de ce projet. Il existe néanmoins un exemple d'empilement où la pérovskite a été perturbée de manière à augmenter l'extraction mais sans supporter de modes résonants correctement définis (voir Figure 72) [68].

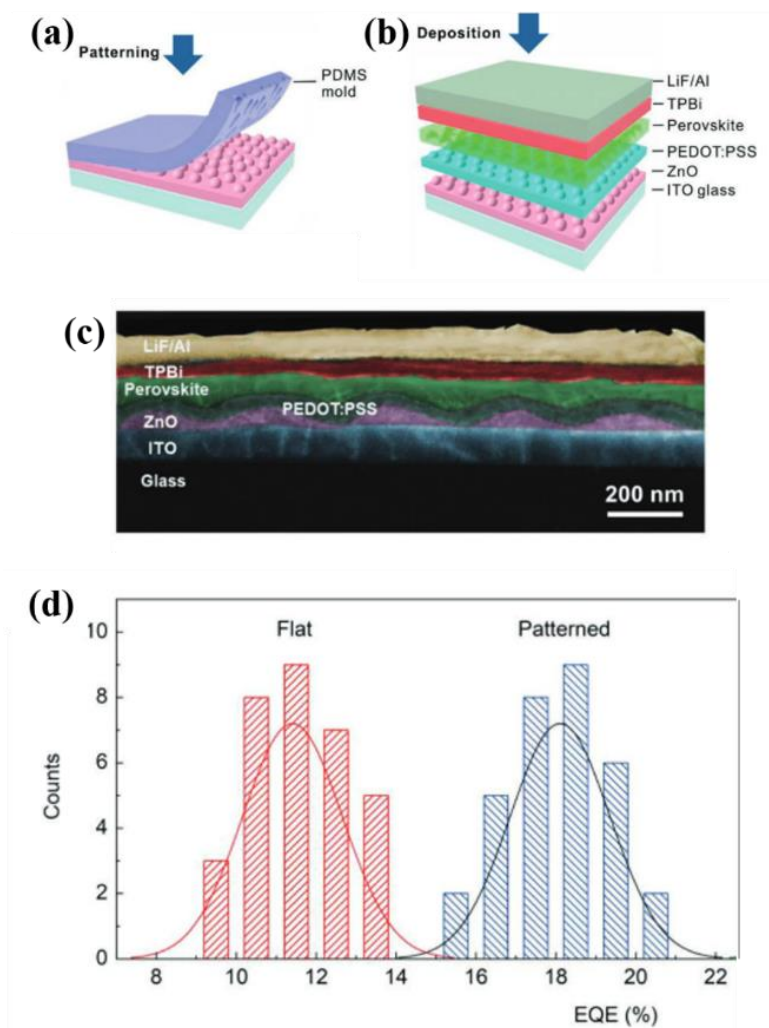


Figure 72 (a) Schéma du procédé texturation à l'aide d'un moule souple en PDMS; (b) Schéma de l'empilement LED; (c) Image MEB vu de coupe de l'empilement ; (d) Histogramme des efficacités quantiques externes obtenues sur un ensemble d'échantillons sans texturation (en rouge) et avec texturation (en bleu) sous injection électrique. Issu de [68].

Une autre équipe a proposé de former des nano-fils de pérovskites par capillarité [69]. Cette structuration permet une augmentation de l'extraction ainsi qu'une meilleure résistance à la déformation qu'une couche mince (Voir Figure 73). Enfin, on peut donner un dernier exemple suivant le principe d'encapsulation dans une structure présentant un motif (patterned encapsulation) [70], avec des périodes encore une fois très supérieures à celles que nous visons avec des cristaux photoniques présentant des résonances d'ordres fondamentaux aux longueurs d'onde de travail (~ 550 nm). Ces différentes approches ne font cependant pas l'objet d'une étude approfondie s'agissant de l'émission en dehors de la direction normale. Les applications que nous visons nécessitent une maîtrise du diagramme de rayonnement que les cristaux photoniques sont en mesure d'adresser.

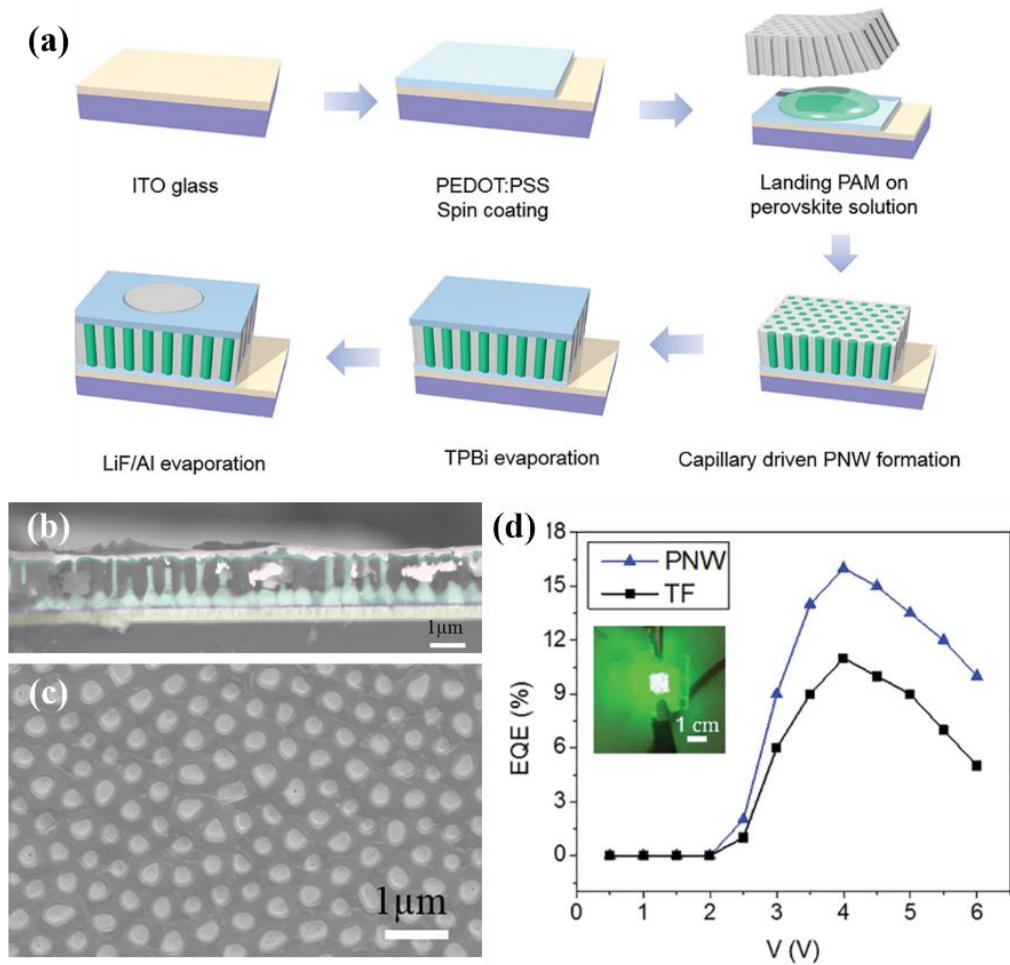


Figure 73 (a) Schéma de fabrication des nano-fils de pérovskite par capillarité; (b,c) Images MEB vu de coupe (b) et vue du dessus de l'échantillon après formation des nano-fils verticaux ; (d) Comparaison entre l'EQE d'une LED plate (carrés noirs) et d'une LED à base de nano-fils (triangles bleus) en fonction de la tension appliquée. Issu de [69].

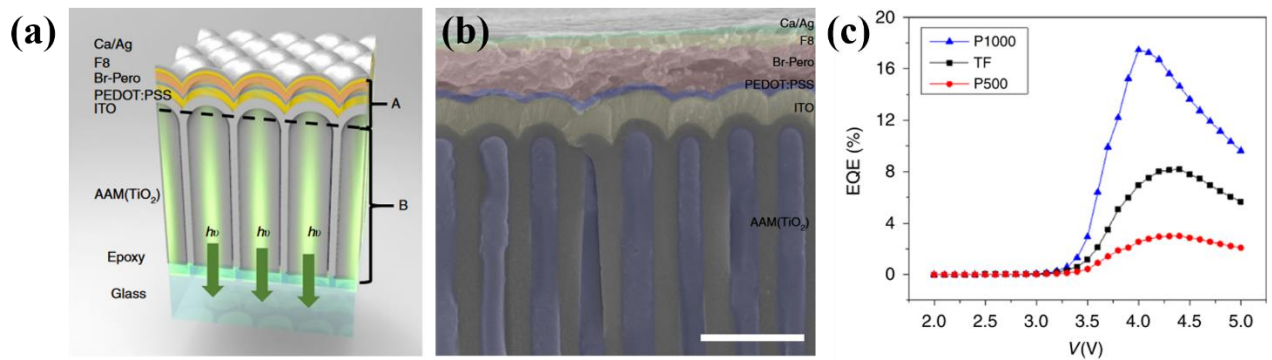


Figure 74 (a) Schéma de la structure; (b) Image MEB de coupe de l'empilement; (c) EQE en fonction de la tension appliquée pour une LED sans encapsulation structurée (TF) et pour deux périodes de motifs (1000 nm et 500 nm). Issu de [70].

V.2. Empilement choisi

Pour structurer la pérovskite par nano-impression thermique (NIL) (voir Chapitre II et IV), il est nécessaire que la couche de pérovskite soit déposée sur un substrat offrant une résistance mécanique suffisante, de manière à supporter des pressions de plusieurs centaines de bars. Ainsi, nous avons dû évacuer rapidement l'option de déposer la pérovskite sur une résine polymère conductrice (en l'occurrence du PEDOT:PSS couramment utilisé en tant qu'HTL : Hole Transporting Layer) qui se serait révélée trop molle. De plus, nous avons dû faire en sorte que les niveaux d'énergies du milieu à gain, MAPB, et ceux des couches de transport de charges (ETL et HTL) permettent l'injection de charges (voir Figure 75(b)). Par ailleurs, il est nécessaire de veiller à ce que la couche recouvrant la pérovskite MAPB (HTL dans notre cas) soit compatible du point de vue de la chimie. En effet, les dépôts de ces deux couches étant réalisés successivement par enduction centrifuge et donc en solution, le solvant de la solution précurseur de l'HTL ne peut pas être le même que celui de la solution de MAPB (DMF) si l'on veut éviter sa dissolution.

La structure adoptée est présentée sur la Figure 75 (a) et correspond à une structure dite inversée - ou indirecte. Ce type d'empilement rappelle par ailleurs ce que l'on retrouve dans les technologies cellules solaires à base de pérovskites. L'or y sert de contact électrique pour réaliser l'injection des charges. Les couches de TiO_2 et de Spiro-OMeTAD servent respectivement de couches de transport d'électrons et de trous. Enfin, la pérovskite MAPB tient le rôle de milieu à gain.

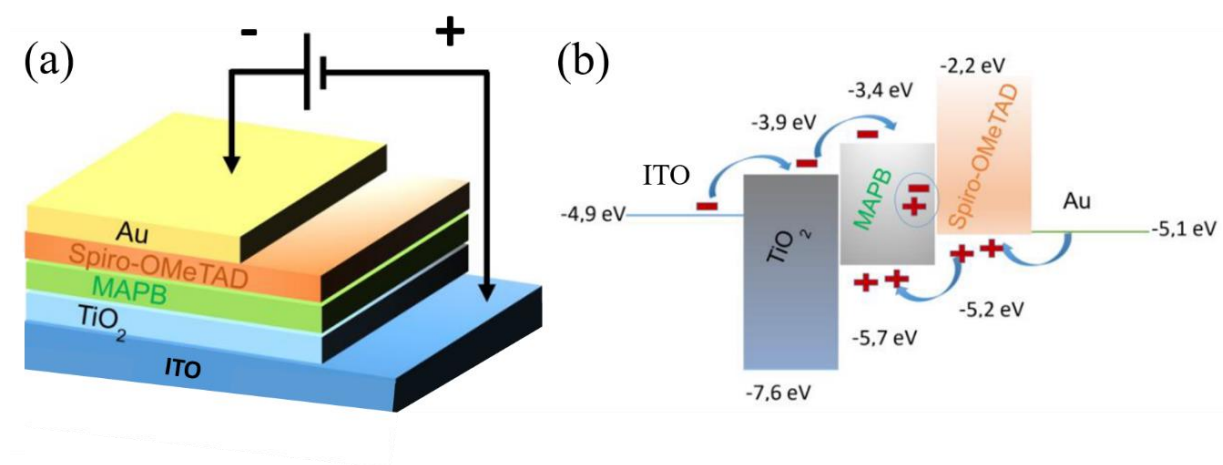


Figure 75 Schéma de l'empilement adopté (a), et niveaux d'énergies correspondants (b).

V. 3. Simulation optique

Dans cette section, nous nous intéresserons à l'impact de la structuration sur l'extraction de la lumière en usant des mêmes outils de situations que ceux employés dans les Chapitres III et IV.

On peut définir l'efficacité d'une LED comme suit :

$$EQE = IQE \times f_{Couplage} \quad 27$$

$$EQE = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \times A \times f_{Equilibre} \times f_{Couplage} \quad 28$$

Avec: $\begin{cases} k_r \text{ et } k_{nr} \text{ les taux de recombinaison radiative et non - radiative} \\ f_{Equilibre} \text{ le facteur décrivant le degrés d'équilibre dans l'injection des charges } (\leq 1) \\ A \text{ la probabilité de former une paire électron - trou pour chaque paire injectée} \\ f_{Couplage} \text{ le couplage optique avec le continuum radiatif (facteur d'extraction)} \end{cases}$

Ainsi, si k_r , k_{nr} , A et $F_{Equilibre}$ rendent compte du comportement des paires électrons-trous susceptibles d'émettre des photons par le biais des recombinaisons radiatives, le terme $f_{Couplage}$, lui, témoigne de la tendance qu'ont les photons émis à se coupler avec le continuum radiatif, être extrait de l'empilement, et donc constituer l'émission de la source considérée. Ce paramètre dépendra naturellement de la longueur d'onde ainsi que des angles d'élévation et d'azimut : $f_{Couplage}(\lambda, \theta, \phi)$. Cette dépendance autorise ainsi le contrôle de la forme du rayonnement, indispensable à l'élaboration d'une LED que l'on destine à des applications VLC.

L'optimisation optique de l'efficacité des LEDs présentée dans ce chapitre porte ainsi exclusivement sur le facteur : $f_{Couplage}$, dans la lignée de ce qui a été démontré aux Chapitres III et IV.

V.3.a. Méthode fondée sur le principe de réciprocité

La méthode de simulation décrite ici repose sur le principe d'équivalence entre l'absorption et l'émission de photons [71][72], représentée sur la Figure 76. Evaluer le nombre de photons émis dans la couche de pérovskite revient à évaluer le nombre de photons absorbés lorsque celle-ci reçoit une onde plane. On calcule donc l'absorption en fonction des angles d'azimut et d'élévation et de la longueur d'onde ($Abs(\theta, \phi, \lambda)$) en utilisant comme dans les

Chapitres III et IV l’outil de simulation S4 basé sur la méthode RCWA. Il s’agit de décrire optiquement l’empilement schématisé sur la Figure 77, et de réaliser un bilan algébrique des flux entrant et sortant de la couche de MAPB (id est : à l’intérieur de la couche délimitée sur la figure) afin d’obtenir l’absorption. On obtient ainsi l’équation 29 décrivant l’absorption on dans la couche.

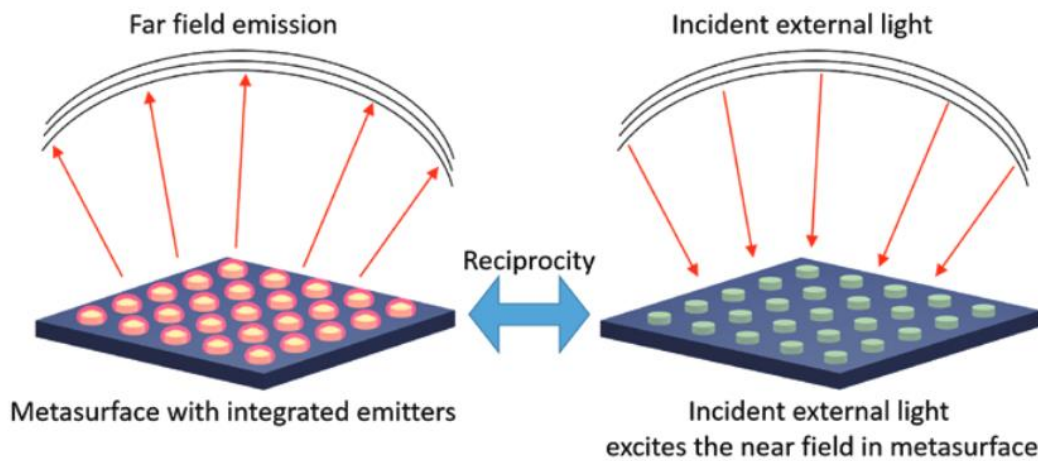


Figure 76 Schéma du principe de réciprocité entre l’émission en champ lointain par des émetteurs dans la couche et l’absorption par la couche d’une onde incidente [71].

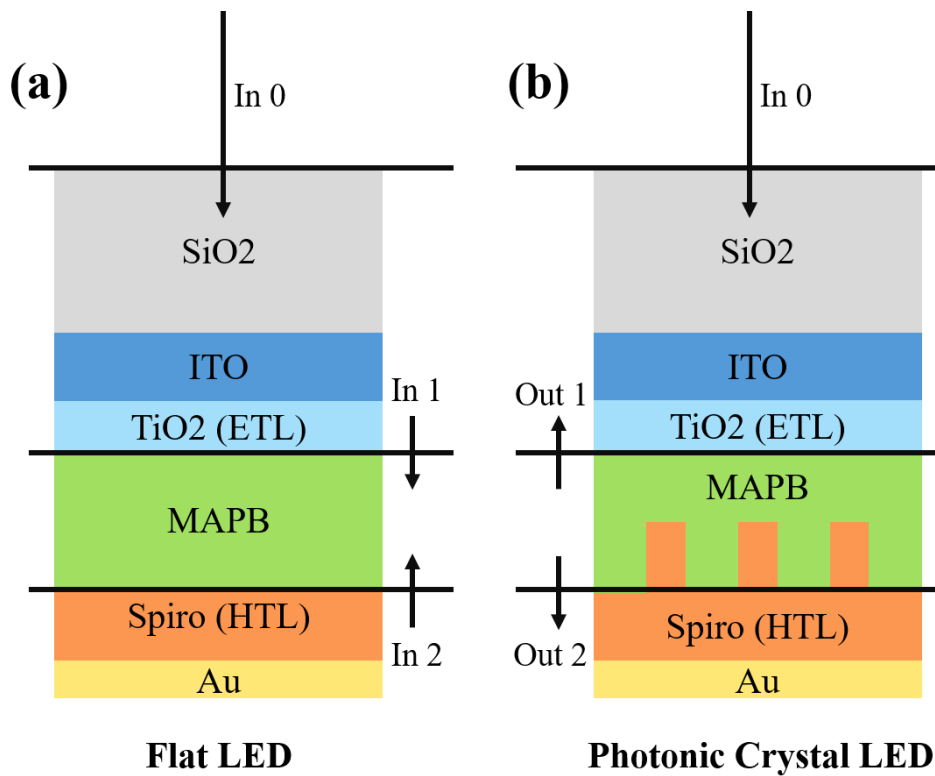


Figure 77 Schéma d’empilements avec une couche de MAPB plate (a) et structurée (b) simulées optiquement avec la méthode RCWA.

$$\text{Abs}(\theta, \phi, \lambda) = \frac{\text{In}_1(\theta, \phi, \lambda) + \text{In}_2(\theta, \phi, \lambda) - \text{Out}_1(\theta, \phi, \lambda) - \text{Out}_2(\theta, \phi, \lambda)}{\text{In}_0(\theta, \phi, \lambda)}$$

29

On calcule enfin le flux émis en vertu des principes évoqués plus haut :

$$F(\theta, \phi) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \text{Abs}(\theta, \phi, \lambda) \text{PL}(\lambda) d\lambda$$

30

{ Abs : L'absorption simulée à l'aide de la méthode RCWA aux interfaces entre la pérovskite et son environnement
 PL : Le spectre de la photoluminescence de la pérovskite mesurée expérimentalement
 θ : l'angle de l'azimut
 ϕ : l'élévation

Pour justifier les bornes spectrales d'intégration ($\lambda_{\min}$; $\lambda_{\max}$) adoptées dans la suite on se propose de simuler la dispersion de l'absorption dans une couche non structurée et dans une couche structurée.

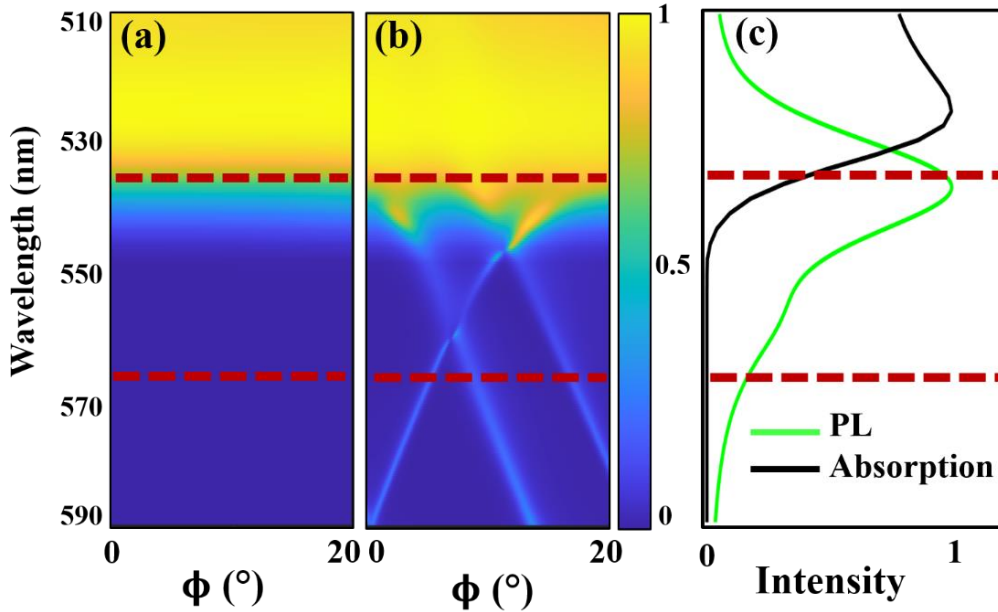


Figure 78 Simulations de l'absorption dans une couche plate de MAPB (a), et dans un réseau 1D de MAPB (b). Spectres de photoluminescence et d'absorption de MAPB (c).

Les Figure 78 (a) et (b) présentent les diagrammes de dispersion de l'absorption dans la couche de MAPB plate (a) et structurée dans la direction ΓX (id est: $\theta = 0$) avec un motif

périodique 1D. On remarque que la LED structurée présente des modes résonants pour des longueurs d'onde supérieures à 535 nm, longueur d'onde correspondant au bord de la bande d'absorption de MAPB. Suivant le principe de réciprocité évoqué plus haut, cette augmentation de l'absorption traduit une augmentation de l'extraction des photons lors d'un fonctionnement de l'empilement en émission. Ces résultats de simulation sont par ailleurs en adéquation avec des résultats expérimentaux obtenus sous pompage optique comme ceux présentés sur la Figure 79.

Les Figure 79 (c) et (d) présentent des mesures de la dispersion en dehors (c) et dans la zone structurée (d) d'un même échantillon en régime d'émission, sous le seuil laser. Il en résulte que l'émission s'en trouve exaltée dans le cas où la pérovskite a été structurée, à la fois en intensité mais aussi spectralement – id est : des photons sont émis à des longueurs d'ondes plus élevées que dans le cas d'une couche de pérovskite plate.

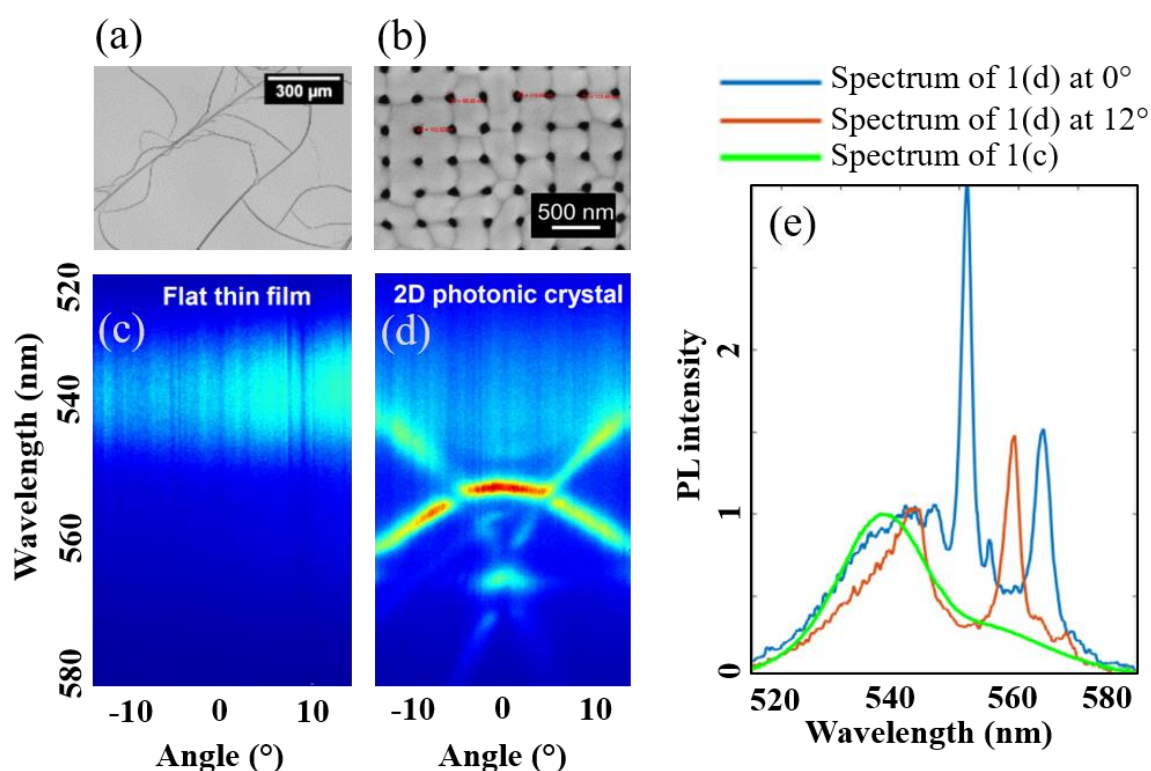


Figure 79 (a,b) Images au microscope électronique à balayage d'une couche de MAPB plate (a) et structurée (b) ; (c,d) Diagrammes de dispersion expérimentaux (issus de mesures de photoluminescence) d'une couche mince de MAPB plate (c) et d'une couche de MAPB structurée (d) sous pompage optique sous seuil d'émission laser ; (e) Spectres issus de (c,d).

Comme nous l'avons vu avec les mesures de photoluminescence résolues en angle sous seuil laser au chapitre IV et en comparant les Figure 78 et Figure 79, simuler l'absorption dans

la couche de MAPB en utilisant l'indice du matériau tel qu'il a été mesuré tend à surestimer l'émission pour les longueurs d'onde inférieures à 535 nm. Si cette surestimation n'est pas un problème pour l'optimisation de laser, pour lesquels on ne s'intéresse à la forme des modes que dans l'intervalle étroit correspondant au maximum de gain du matériau, dans le cas des LEDs, pour lesquelles on intègre le signal sur un intervalle spectral plus large, cela mènerait à des prédictions trompeuses. Une approximation permet néanmoins d'y remédier. Il s'agit de réaliser les simulations sur un intervalle spectral compris entre 535 nm (barrière d'absorption) et 565 nm, choisi arbitrairement à partir des mesures réalisées sous pompage optique et présentées au Chapitre IV. Cet intervalle spectral est délimité par des traits pointillés rouge sur la Figure 78.

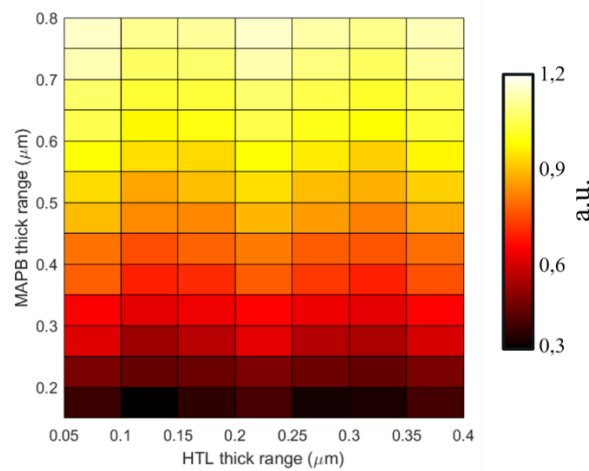


Figure 80 Absorption simulée dans la couche de MAPB en fonction de son épaisseur et de l'épaisseur de la couche de HTL

On peut dans un premier temps appliquer cette méthode à un cas simple : celui d'un empilement LED classique (id est : couche de MAPB non structurée). Le but de cette simulation étant d'observer l'évolution de la quantité d'énergie absorbée en fonction de l'épaisseur des couches de MAPB et HTL (en l'occurrence du Spiro-OMETAD) ; c'est-à-dire, les deux épaisseurs amenées à changer du fait des procédés de fabrication. Le résultat de cette campagne de simulation est présenté Figure 80. On remarque une nette dépendance et même une relation de quasi-proportionnalité entre l'épaisseur de la couche de MAPB et l'absorption. Néanmoins, une couche épaisse entraînerait une diminution de la probabilité de recombinaison des charges électriques de signes opposés. Par ailleurs, les modes fondamentaux dans la gamme de longueur d'ondes de travail (autour de 550 nm) ayant été observés dans les diagrammes de dispersions pour des épaisseurs voisines de 270 nm en pompage optique (voir Chapitre IV), nous avons visé cette épaisseur pour la couche de pérovskite de nos empilements LED.

V.3.b. Impact de la structuration sur le diagramme de rayonnement

Nous détaillons dans cette section les résultats obtenus avec la méthode de simulation explicitée en V.3.a. Il s'agit de comparer des structures présentant un motif (cristal photonique) dans la couche de pérovskite avec une structure sans motif (voir Figure 81). Les paramètres géométriques de ces structures sont précisés en Annexe.

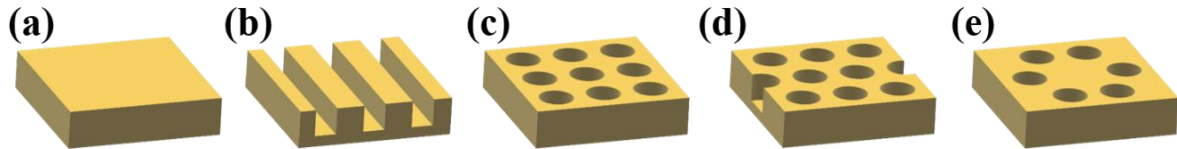


Figure 81 Schéma de la couche de MAPB en fonction du motif réalisé: (a) Plat; (b) Cristal photonique 1D; (c) Cristal photonique 2D maille carrée; (d) maille triangulaire; (e) maille en nid d'abeille.

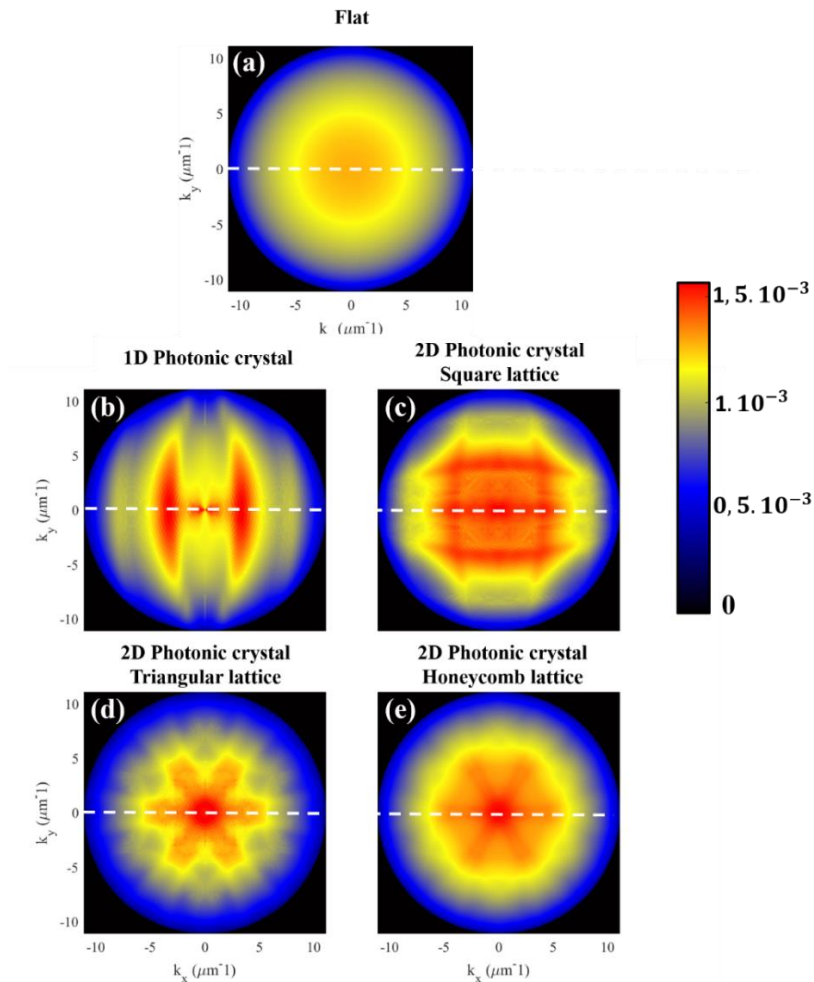


Figure 82 Cartographies du champ-lointain dans l'espace (k_x, k_y) pour différentes géométries : (a) Plat ; (b) Réseau 1D ; (c) Réseau 2D à maille carrée ; (d) à maille triangulaire ; (e) à maille en nid d'abeille.

La Figure 82 présente à ce titre les cartographies des champs-lointains correspondant à des LEDs plate (a) et structurées avec différentes géométries (b,c,d,e). On remarque que les symétries présentes dans l'espace réel, (x,y) , dans le plan du cristal photonique, se retrouvent dans l'espace réciproque, (k_x, k_y) . Ainsi, plus la couche de pérovskite présente de symétries, plus le champ lointain tend à être homogène. Le cas idéal du point de vue des symétries étant celui de la couche plate, sans structure. Cependant la présence de motif périodique permet d'augmenter l'extraction. Ainsi si l'on parvient à obtenir un rayonnement suffisamment uniforme, en particulier avec une structure triangulaire ou en nid d'abeille, on gagne en intensité sans sacrifier l'isotropie de l'émission.

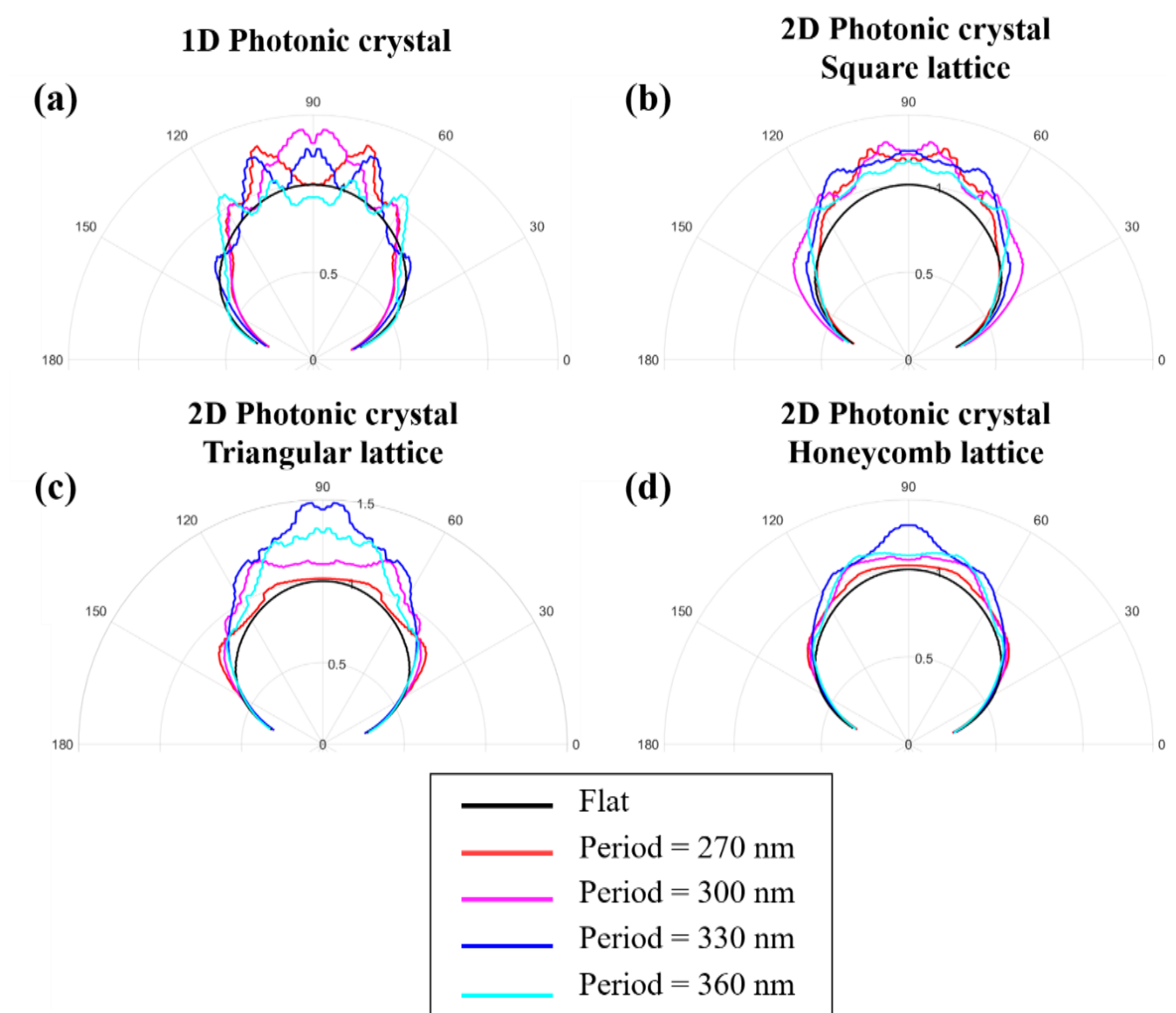


Figure 83 Diagrammes de rayonnement pour un angle d'azimut donné ($\theta = 0$) et différentes géométries : (a) Réseau 1D ; (b) Maille carrée ; (c) Maille triangulaire ; (d) Maille en nid d'abeille.

La Figure 83 présente les diagrammes de rayonnements, c'est-à-dire $F(\phi)_{\theta \text{ constant}}$ pour des LEDs structurées (courbes colorées) et plate (courbe noire). Ces coupes correspondent aux tirets blancs tracés sur la Figure 82. Nous comparons ici l'émission de structures avec des couches d'égales épaisseurs. Cependant, étant donné le résultat présenté en Figure 80, on s'attendrait à avoir une émission plus importante dans le cas de la LED plate en ne prenant en compte que le volume de pérovskite, la structuration réduisant le volume de pérovskite utile. Or, les courbes colorées sont systématiquement strictement au-dessus de la courbe noire indiquant ainsi que l'émission est plus importante avec la structuration.

On peut ainsi conclure qu'à épaisseur de pérovskite égale, la structuration de la couche permet une augmentation de l'efficacité d'extraction des photons ainsi que la modification de la forme du rayonnement suivant les symétries du cristal photonique.

V.4. Impact de la géométrie du motif sur les performances de communication optique

Cette section vise à présenter les diagrammes d'émission obtenus pour différentes géométries de cristaux photoniques implémentées dans la couche de MAPB et le lien que ces motifs entretiennent avec les performances de télécommunication. Les résultats et la méthode proviennent d'un article rédigé en collaboration avec XLIM [73]. Il s'agira en particulier d'étudier le transfert des symétries de l'espace réel dans l'espace réciproque au niveau de l'émission, puis l'impact de la forme du rayonnement sur les performances en termes de communication.

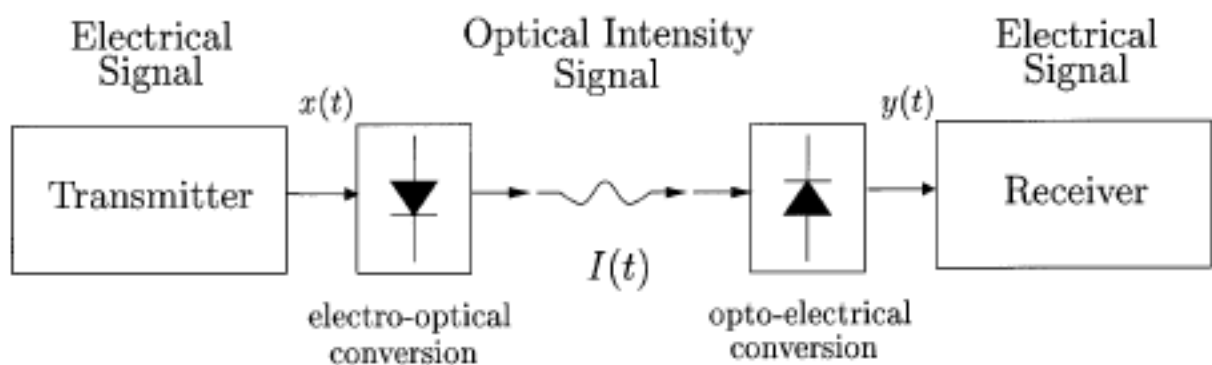


Figure 84 Schéma de communication entre un Source (Transmitter) et un Capteur (Receiver).

En télécommunication on étudie les sources selon les caractéristiques suivantes :

- La bande passante (Hz)
- La gamme spectrale (nm)
- L'intensité énergétique (W/sr), elle-même exprimée comme le produit du flux énergétique et du diagramme de rayonnement : $I_L(\theta, \varphi) = P_t \cdot G_{Tx}(\theta, \varphi)$

L'étude présentée se concentre exclusivement sur la forme de l'émission (le terme $G_{Tx}(\theta, \varphi)$), fonction de l'élévation et l'azimuth.

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en suivant la méthode explicitée plus haut. Les champs lointains dans l'espace de Fourier et les diagrammes de rayonnement dans l'espace réel en fonction de la géométrie sont présentés Figure 85.

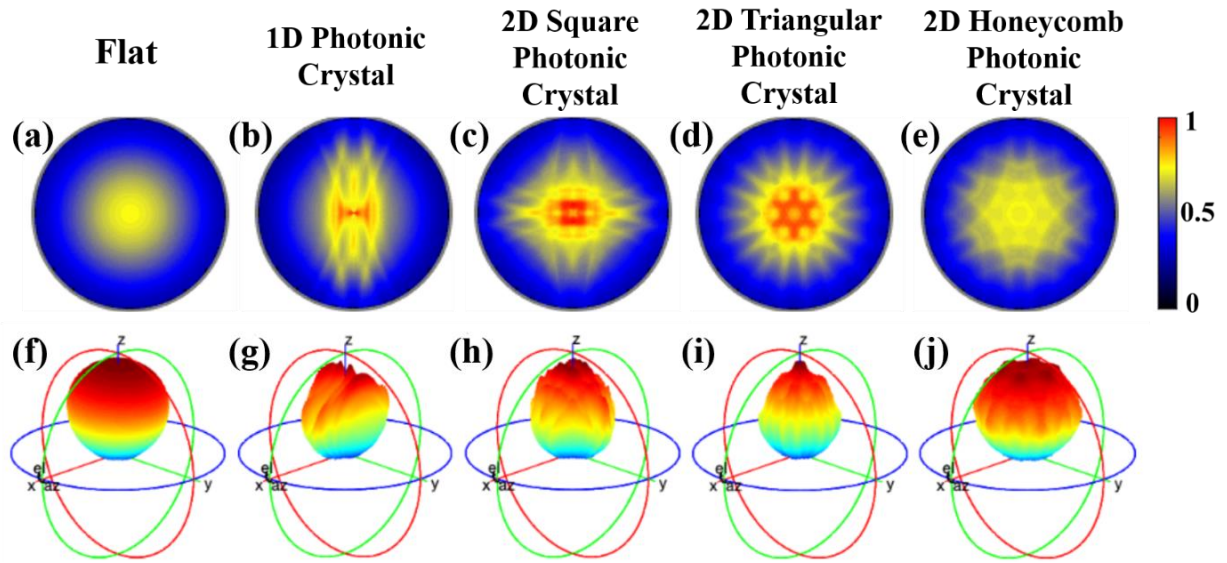


Figure 85 Cartographie du champ-lointain dans le plan de Fourier et diagramme de rayonnement dans l'espace réel correspondant à une couche plate (a,f) ; à un réseau 1D (b,g) ; à un cristal photonique 2D à maille carrée (c,h) ; à maille triangulaire (d,i) ; à maille en nid d'abeille (e,j).

Les diagrammes de rayonnement présentés Figure 85 servent de données d'entrée au simulateur développé par les équipes du laboratoire XLIM, REPSOL, servant à prédire les performances d'une diode émettrice dans un environnement donné. La nature de l'environnement joue un rôle important, en effet la réponse dépendra de la géométrie de la pièce, de l'albédo de surfaces (Lambertiennes dans cette étude) et de la position des récepteurs de signal. L'environnement choisi dans le cadre de cette étude est la scène de Barry-A proposée dans [74] , Figure 86, et couramment utilisé pour caractériser ce type de technologie. Elle consiste en une pièce carrée de 5m x 5m et de 3m de hauteur, vide, et dont toutes les surfaces sont considérées parfaitement Lambertiennes. La source est placée au centre du plafond, et 625 récepteurs d'1 cm² avec des acceptances angulaires de 60° sont disposés uniformément au sol (espacés de 20 cm les uns des autres).

On évalue la réponse impulsionnelle avec une méthode de tracé de rayons suivant le modèle de Monte-Carlo (MCRT : Monte-Carlo Ray Tracing) en considérant 10 millions de rayons émis par l'émetteur dans $(\theta, \phi) = ([0, 90^\circ], [0, 360^\circ])$ et un maximum de 3 réflexions successives sur les parois de la scène. Comme évoqué précédemment, l'étude que nous avons menée avec nos collègues de XLIM ne se concentrant que sur la forme de l'émission, les puissances intégrées en angle sont normalisées ($P_t = 1$).

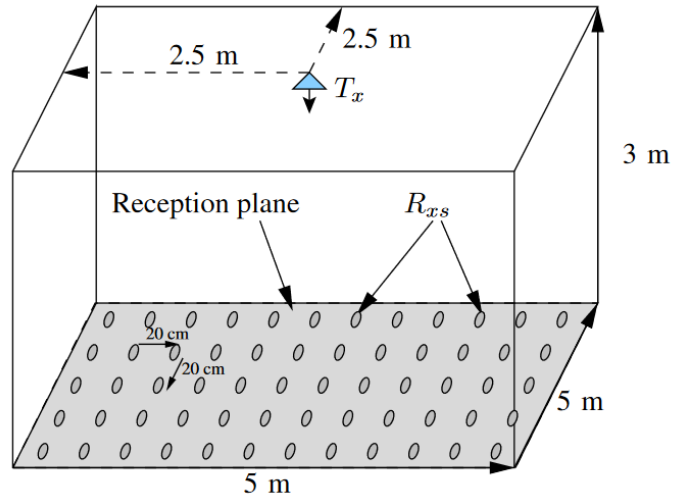


Figure 86 Environnement des simulations de performances de communication: Scène de Barry A [74].

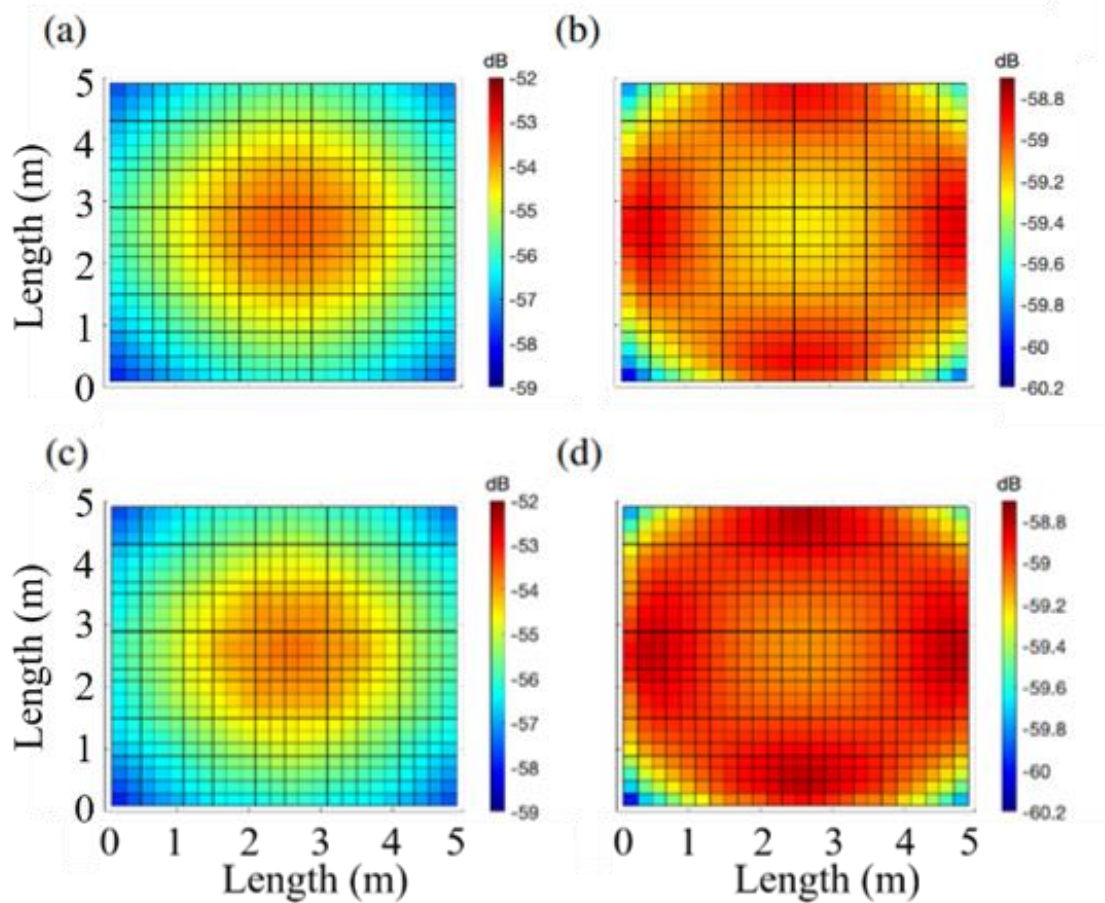


Figure 87 Cartographies du gain en courant continu au sol de la scène de Bary A. (a,b) En utilisant une source avec une couche de MAPB plate et en considérant seulement les contributions directes (a) et les contributions plusieurs fois réfléchies (b). (c,d) En utilisant une source avec une couche de MAPB présentant un motif en nid d'abeille et en considérant seulement les contributions directes (c) et les contributions plusieurs fois réfléchies (d).

La Figure 87 présente les cartographies du gain reçu par les capteurs R_x au sol de la scène - plus le gain est élevé en valeur absolue, plus le signal reçu est atténué. Sur les cartographies (a) et (c), on considère seulement les contributions en ligne directe alors que sur les cartographies (b) et (d), on tient comptes des contributions liées à plusieurs réflexions sur les murs de la pièce. Les cartographies (a) et (b) sont celles obtenues pour une LED plate et pour les cartographies (c) et (d) on considère l'intégration d'un motif en nid d'abeille. On observe un comportement relativement similaire entre les deux LEDs, n'indiquant pas de différence significative de performance. Néanmoins l'émission de la LED présentant un motif en nid d'abeille présente un meilleur gain – id est : une plus faible atténuation, en particulier dans le cas des contributions plusieurs fois réfléchies, et ce sur une plus grande gamme spatiale.

La suite de notre étude [73] statue quant à l'amélioration permise par la structuration avec le motif en nid d'abeille en tant que structure optimale dans cet environnement (Scène de Barry A) sans introduire de délai outre mesure dans la transmission de la donnée. Enfin, à la suite de cette étude nous pouvons conclure qu'à chaque environnement, et à chaque application devrait correspondre une forme de l'émission idéale que la structuration périodique de la couche émettrice peut être en mesure de sculpter.

V.5. Fabrication de la LED en structure inverse

Comme évoqué plus haut, la structure inverse que nous avons sélectionnée est originellement caractéristique des empilements utilisés dans les technologies de cellules solaires à base de pérovskite. Par ailleurs le développement de ce type de technologie a fait l'objet d'une étude à l'INL à travers le travail de thèse de Florian BERRY [32]. Cette section décrivant étape par étape la fabrication des LEDs à base de MAPB (voir Figure 88) s'appuie largement sur le travail de ce doctorant.

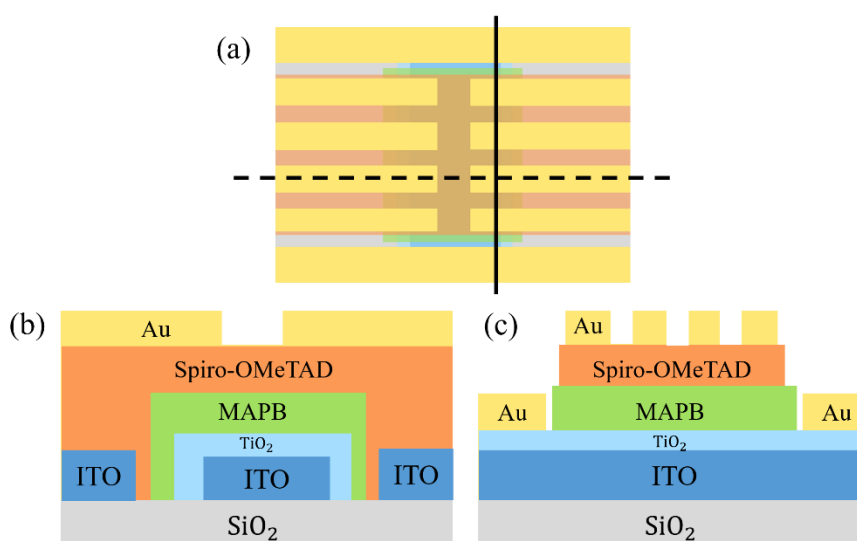


Figure 88 (a) Schéma de la LED complète vue du dessus. Schémas de coupe selon l'axe en trait tirets (b) et l'axe en trait pleins (c) de la LED.

V.5.a. Dépôt de la couche de TiO₂

On réalise le dépôt de TiO₂ en utilisant le procédé ALD (Atomic Layer Déposition) assisté par plasma. Le plasma est produit à partir des pulses de Tetrakis(diméthylamino)titanium (IV), 99 % TDMAT (99.99 %-Ti) PURATREM et d'oxygène, à 300 W et 250°C. Une épaisseur d'environ 20 nm de TiO₂ est obtenue au bout de 4h. Ces dépôts furent réalisés par Céline CHEVALIER sur la plateforme Nanolyon.

V.5.b Dépôt de la couche de MAPB

Le dépôt de la couche se fait comme décrit dans le Chapitre II. On procède d'abord à la préparation de la solution de pérovskite MAPB, au nettoyage du substrat et on réalise la couche par enduction centrifuge suivi d'un recuit. On réalise ensuite une étape d'impression afin de

réduire les défauts, d'améliorer la compacité de la couche et de structurer la couche si l'on utilise un moule structuré.

V.5.c Retrait local de la couche de MAPB

Le retrait de la pérovskite MAPB, en-dehors de la zone allouée se fait simplement à l'aide d'une pointe imbibée d'eau. On ne laisse la MAPB qu'au centre du substrat, de manière à ce qu'elle ne soit pas en contact avec l'ITO mais qu'elle encapsule le TiO_2 dans la direction horizontale (voir Figure 88 (b)).

V.5.d Dépôt du Spiro-OMETAD

Le dépôt de la couche de Spiro est réalisé par enduction centrifuge. La préparation de la solution précurseur préalablement au dépôt suit le procédé suivant :

- Dissolution de 100 mg de poudre de Spiro-OMeTAD dans 1mL de Chlorobenzène
- Agitation à 80°C durant 15 minutes
- Dissolution de 520 mg de LiTFSi dans 1 ml d'Acétonitrile
- Dilution de 36 μL de Phosphate de Tributyle et de 19 μL de la solution de LiTFSi dans la solution de Spiro
- Agitation à température ambiante durant 3 jours

Le dépôt par enduction centrifuge a ensuite lieu à une vitesse de 2000 rpm durant 30 secondes.

V.5.e Retrait local du Spiro-OMETAD

Le solvant de la solution de Spiro-OMETAD étant le Chlorobenzène, on utilise ce même solvant pour effectuer le retrait de la résine avec une pointe absorbante. Cette fois l'enjeu est de faire en sorte que le Spiro ne soit pas en contact avec le TiO_2 afin d'éviter les courts-circuits. La limite du Spiro se trouve entre la limite de la pérovskite et le contact d'Or à venir (voir Figure 88 (c)).

V.5.f Dépôt d'or

On procède à ce dépôt par évaporation sous vide (10^{-7} mbar) en utilisant un masque pour délimiter les contacts. Le dépôt se fait à une vitesse d'environ 3 Å/s pour atteindre une épaisseur finale de 200 nm.

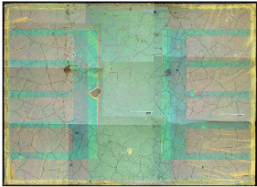
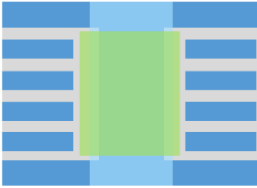
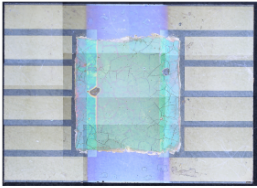
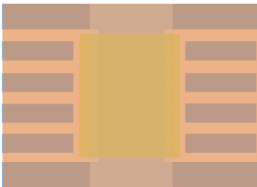
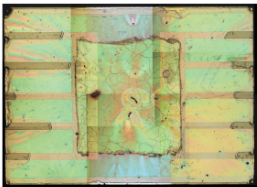
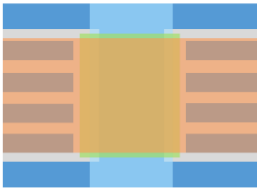
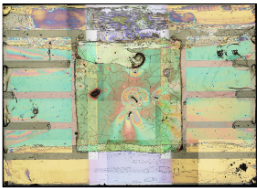
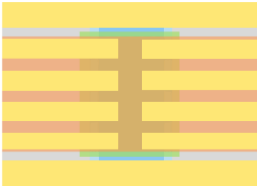
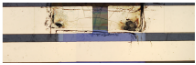
Etapes de fabrication	Schémas de l'échantillon	Images Microscopes
Substrat commercial Ossila		
Dépôt ALD du TiO_2		
Dépôt de la couche de MAPB par enduction centrifuge Pressage de la couche de MAPB		
Retrait d'une partie de la couche de MAPB		
Dépôt de la couche de Spiro-OMeTAD par enduction centrifuge		
Retrait d'une partie de la couche de Spiro-OMeTAD		
Dépôt d'or par évaporation		

Figure 89 Procédé de fabrication complet des LEDs à base de pérovskite MAPB sur substrat commercial Ossila

V.5.g Défauts limitants des structures fabriquées

Lors de la mise sous tension des LEDs fabriquées, nous avons observé des étincelles au niveau des contacts d'or et aucune électroluminescence. Après les tests d'injection électrique, les contacts se sont retrouvés lourdement endommagés, comme en témoigne la Figure 90, avec la présence de nombreux défauts de l'ordre de la dizaine de microns.

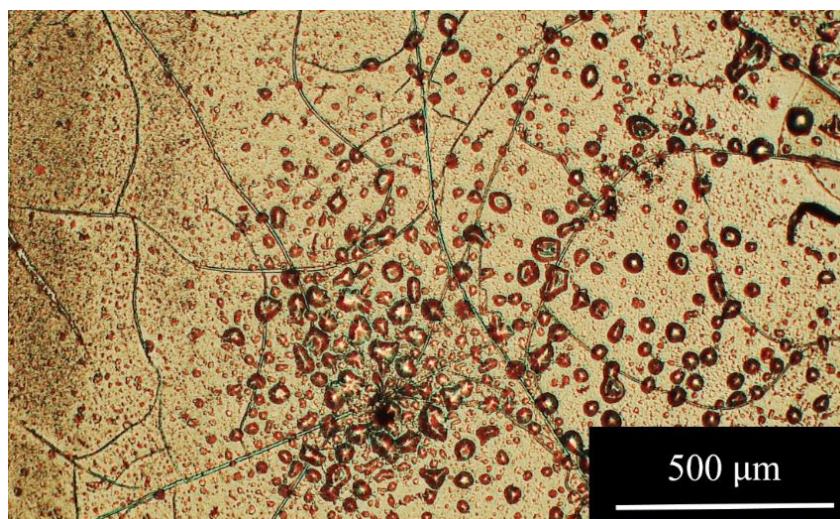


Figure 90 Image microscope d'un contact d'or après un test d'injection électronique.

Des défauts morphologiques ayant entraîné des courts-circuits lors de la mise sous tension en sont certainement la cause. La Figure 91 présente des vues MEB du dessus de couche MAPB exhibant des défauts morphologiques de nature à causer le type de dysfonctionnement rencontré.

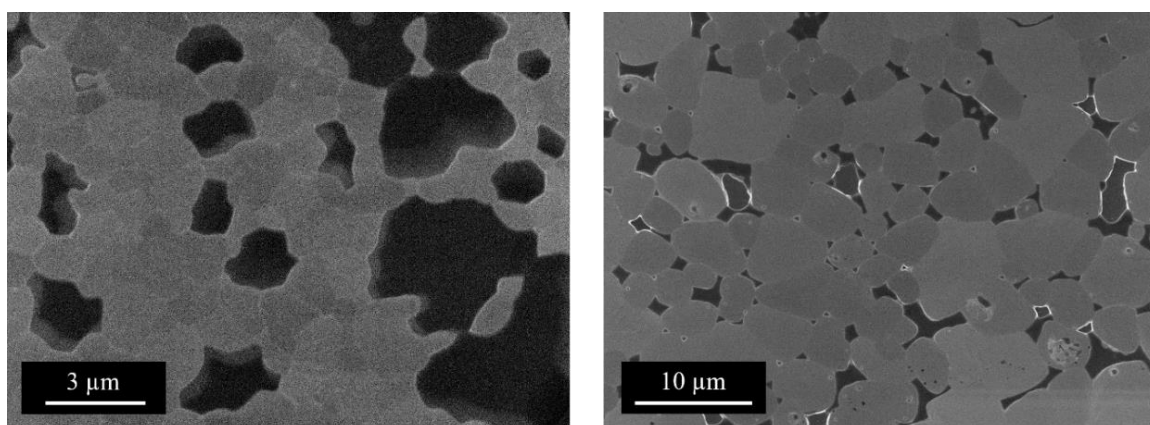


Figure 91 Vues au microscope électronique à balayage du dessus de couches de MAPB pressées présentant des défauts.

V.5.h Perspectives d'amélioration de la couche de pérovskite

Etant donné les résultats obtenus au cours du projet EMIPERO par les différents acteurs (INL, XLIM) s'agissant de la structure inverse présentée dans ce chapitre, il a été décidé par les membres du consortium que des changements seraient opérés sur la couche de pérovskite. Sont décrites dans cette section deux options visant à améliorer la morphologie ainsi que le taux de recombinaison dans la pérovskite.

V.5.h.i. Recours aux pérovskites Quasi-2D

Les pérovskites quasi-2D sont formées par la réaction entre des solutions précurseurs de pérovskites 2D et 3D, ce qui autorise la formation plus localisée d'excitons et réduit la probabilité de dissociation des paires d'électrons-trous au voisinage des lieux de recombinaison. De récents articles ont démontré qu'il existait des moyens d'améliorer la qualité de la morphologie ainsi que le gain de la couche émettrice. A ce titre, la Figure 92 présentent des spectres de photoluminescence de $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ pour différentes valeurs de n [75]. Ce graphique témoigne du passage par un optimum pour $n=3$, correspondant à la suppression de recombinaisons non radiatives. L'EQE des PeLEDs vertes à bases de pérovskites à Quasi-2D a atteint 22.5% dans de récentes études [76][77][78][79].

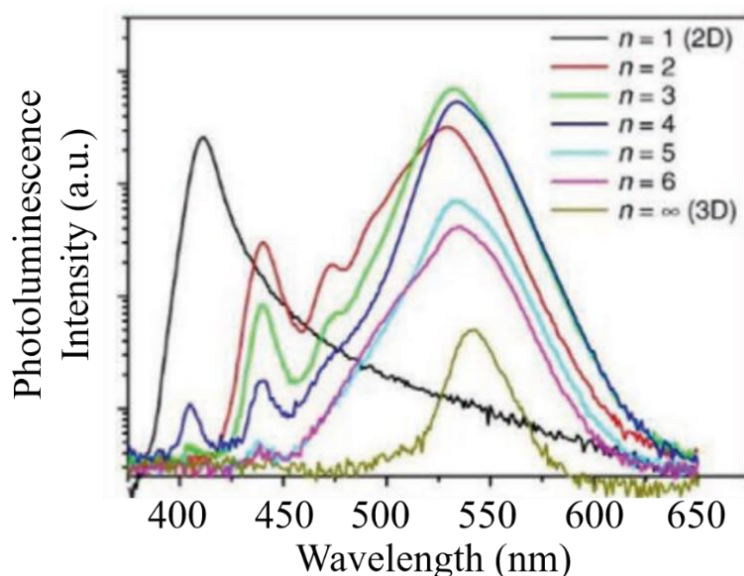


Figure 92 Spectre de la photoluminescence de couche de $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ pour différentes valeurs de n . Issu de [80].

Par ailleurs, les pérovskites Quasi-2D ont permis une amélioration s'agissant de la stabilité face à l'humidité des cellules solaires[81] et des LEDs [82].

V.5.h.ii. Intégration de la pérovskite dans des hétérostructures avec des polymères

Il a récemment été démontré qu'une couche hétérogène comprenant de la pérovskite et un polymère en tant que milieu à gain pouvait améliorer les performances des PeLEDs, en particulier en réduisant significativement les recombinaisons non-radiatives aux interfaces et en prévenant la chute de photoluminescence due à la présence de défauts dans la structure [83]. L'ajout de polymères dans la couche émettrice semble ainsi améliorer sa morphologie, du fait de la plus petite taille des grains obtenus de cette façon, et une densité de défauts réduite [84][85]. Par ailleurs, l'indice de réfraction de ces couches hybrides est plus faible (de l'ordre de 1.9) que celui des couches de pérovskites pures, diminuant le confinement dans le guide et augmentant le couplage optique.

V.6. Conclusion sur l'intégration des cristaux photoniques de MAPB dans un empilement LED

Les études théoriques présentées dans ce chapitre se focalisent sur les propriétés optiques de l'empilement LED envisagé, c'est-à-dire l'efficacité d'extraction ou facteur de couplage ainsi que les performances de télécommunications liées à la forme du diagramme de rayonnement. Néanmoins, entrent dans les propriétés des LEDs l'efficacité de conversion des charges électriques en photons (IQE) déterminant la puissance d'émission et la fréquence de modulation du signal permise. Il s'agira ainsi par la suite de se pencher sur ces questions en tentant de quantifier l'influence de la structuration sur l'injection des charges et leurs recombinaisons. Le recours aux cristaux photoniques afin d'améliorer l'extraction des PeLEDs a été démontré comme pouvant être employé afin de sculpter de diagramme de rayonnement et ainsi améliorer les performances en communication. Enfin il nous reste à limiter l'impact des défauts observés dans la couche de MABP afin d'atteindre l'émission lumineuse sous injection électrique.

Chapitre VI - Conclusion générale et perspectives

Nous avons déposé des couches minces de pérovskites MAPB et les avons structurées par le procédé de nano-impression. Ce procédé a permis de réduire les défauts morphologiques et d'introduire une perturbation périodique (cristal photonique). Des mesures portant sur les propriétés optiques utiles à l'élaboration de dispositifs photoniques ont également été réalisées sur les couches fabriquées.

Après une introduction au formalisme de Friedrich-Wintgen et à la théorie des modes couplés, nous avons appliqué ce principe au couplage entre des modes de parités verticales opposées par brisure de symétrie verticale dans un cristal photonique passif – sans absorption ni émission. Nous avons enfin observé un Bound-state In the Continuum (BIC) au voisinage du couplage et démontré sa robustesse et à la possibilité de contrôler ses caractéristiques au travers des paramètres de mailles.

Nous avons ensuite, en appliquant les principes évoqués dans les deux premiers chapitres, réalisé des structures photoniques à base de pérovskite MAPB et de cristaux photoniques permettant d'observer l'effet laser sous pompage optique. Nous avons pu à cette occasion observer des propriétés associées au BICs, comme les vortex de polarisation, au voisinage desquels de localise l'effet laser.

Nous avons enfin simulé un empilement complet usant de la pérovskite MAPB en tant que milieu à gain comme couche émettrice d'une LED et quantifié l'influence de la géométrie sur l'efficacité d'extraction, la forme du rayonnement puis les performances en télécommunication. Nous avons vu le déroulé de la fabrication de l'empilement correspondant à une structure inverse/indirecte pour finalement se confronter aux limites morphologiques du matériau et évoquer quelques pistes d'amélioration portant sur la couche de pérovskite.

VI.1. Ingénierie chimique des surfaces

Nous avons vu au Chapitre IV que la morphologie des couches de pérovskites peut entraîner des résonances dans le plan menant à un effet laser aléatoire. Contrairement aux applications LED et laser dont on aurait contrôlé l'émission par le biais des paramètres de maille du cristal photonique implémenté, les applications de laser aléatoires demandent d'introduire un désordre à la surface des couches. La nature hyper-uniforme de la couverture pouvant induire des propriétés photoniques exploitables [86][87] dans le contexte du contrôle de l'émission nous pensons qu'il serait judicieux de se pencher sur les morphologies des couches de pérovskites non pressées. Si le caractère désordonné rencontré au Chapitre IV était hérité de la formation de grains de mono-cristaux de MAPB, on observe dans cette section des motifs de plus grande échelle. On a en effet remarqué lors du dépôt de couche de MAPB présentant des ratios molaires particulièrement déséquilibrés entre MABr et PbBr₂ la formation de structures d'allure hyper-uniforme comme celle présentées à la Figure 93. Ces formes prédites par la théorie de Cahn-Hilliard [88] témoignent d'une étape de séparation de phase figée lors de la cristallisation.

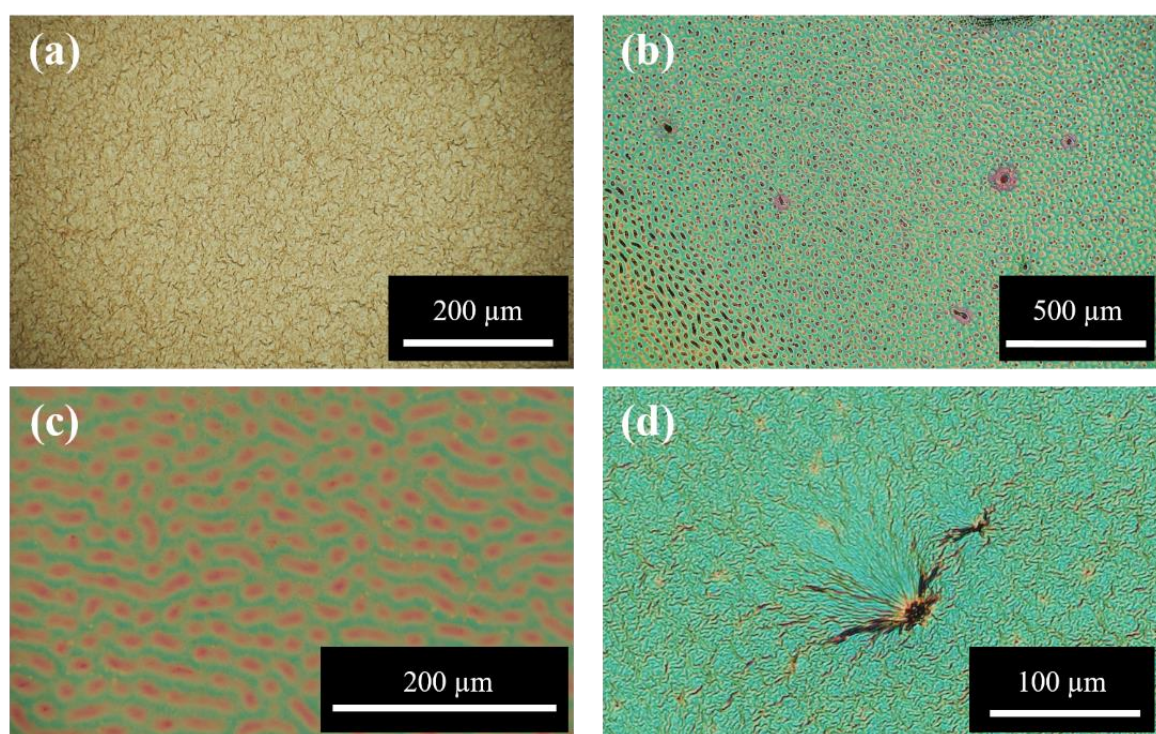


Figure 93 Vues microscope du dessous de couches de MAPB pour différents ratio molaires de (MABr:PbBr₂):DMF et nature de substrat. (a) (1.5:1):1 sur SiO₂; (b) (1.5:1):1 sur Si; (c) (1.2:1):1 sur Si; (d) (1.5:1):1 sur Si.

VI.2. LEDs Blanches à base de pérovskites

Pour réaliser une LED permettant de transmettre de l'information (LiFi) dans un dispositif d'éclairage on devra veiller à terme à ce que le spectre global de la source soit celle d'une lumière blanche. La CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) a établi un standard de spectre correspondant à une lumière blanche idéale du point de vue du rendu des couleurs. Ce spectre, tracé en Figure 94, est celui d'une lumière naturelle en plein jour, il s'agit d'un blanc froid (6500 K) qui offre un excellent IRC (Indice de Rendu des Couleurs). Or, on l'a vu au Chapitre I, les technologies des LEDs commerciales se base actuellement sur une conversion de la lumière bleu par des phosphores (Figure 95 (a)) provoquant ainsi un déséquilibre dans le spectre émis. Les pérovskites, avec leur longueur d'onde d'émission contrôlable par la stoechiométrie des halogènes qui entrent dans leur composition, constituent une solution pertinente afin d'envisager des sources blanches optimales.

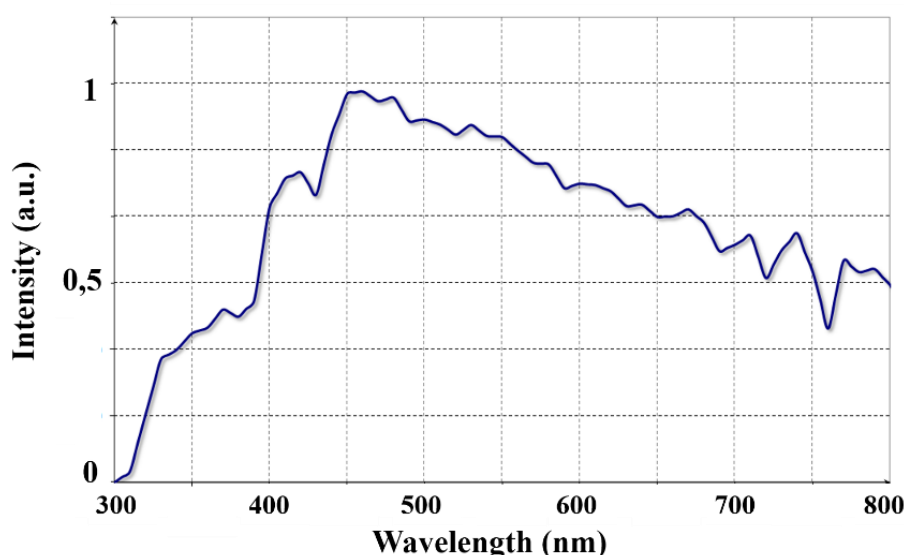


Figure 94 Spectre de la source D65. Issu des références de la CIE.

Il s'agira alors de faire cohabiter différentes pérovskites, notamment du point de vue des solvants utilisés, avec des énergies de gap balayant le spectre du visible et dans les bonnes proportions, afin que le spectre soit bien blanc et ne soit pas dominé par une couleur plutôt qu'une autre, au sein d'un même empilement LED. Il existe plusieurs stratégies permettant l'association de différentes pérovskites en vue de la réalisation de PeLEDs blanches [89]. La Figure 95 présente les 3 principales manières de procéder, la première (Figure 95 (a)) correspond à celle classiquement utilisée aujourd'hui avec des phosphores placés au-dessus d'un émetteur bleu-UV ; la seconde (Figure 95 (b)) se rapproche de ce qui se fait pour les écrans ou les

capteurs avec des pixels juxtaposés horizontalement et dédiés aux différentes gammes de longueur d'onde composant le blanc et est notamment employé dans [90] et [91] ; la troisième, elle, ressemble aux types d'empilements que l'on retrouve déjà dans les cellules solaires tandem à base de pérovskite [92].

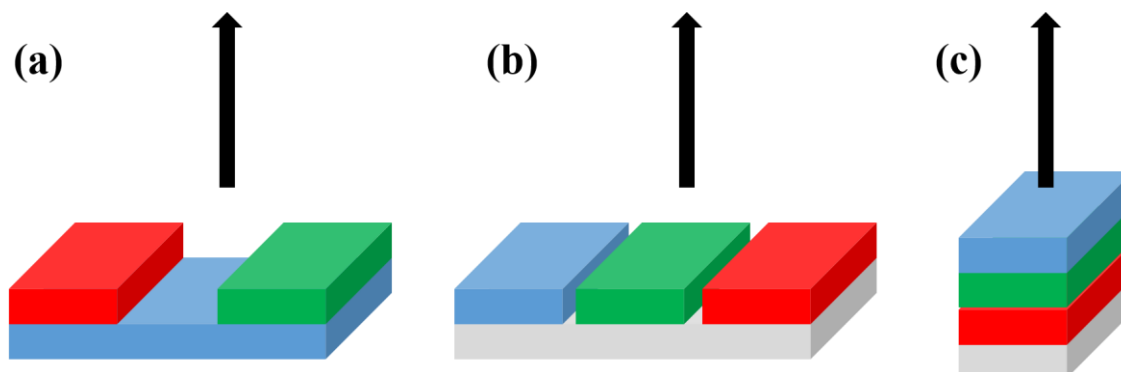


Figure 95 Stratégies envisageable pour réaliser une LED blanche: (a) Conversion de longueur d'onde plus basse (bleue); (b) Juxtaposition horizontale de pérovskites dont les énergies de gap balayent le spectre du visible ; (c) Empilement vertical de pérovskites dont les énergies de gap balayent le spectre du visible.

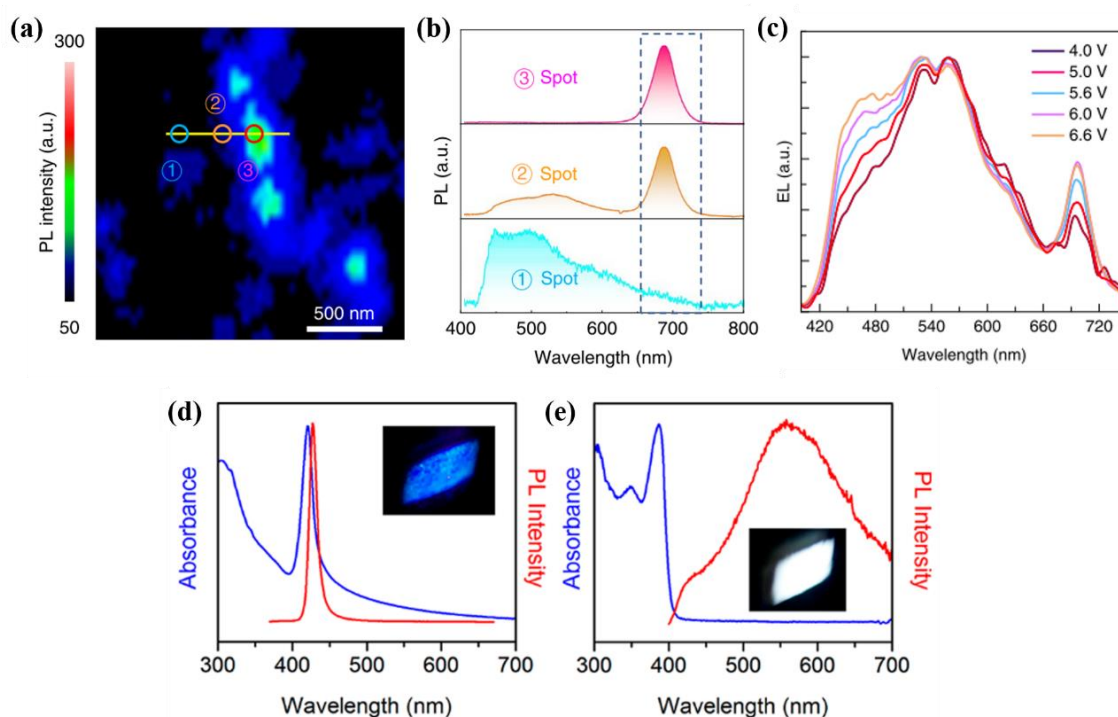


Figure 96 (a) Image au microscope optique en fluorescence de la surface présentant la localisation des défauts; (b) Spectres de photoluminescence obtenus sur différents lieux de (a) ; (c) Spectre d'électroluminescence de la LED pour différents voltages. Issu de [80]. (d,e) Spectres d'absorption et de photoluminescence de pérovskites (N-MPDA)PbBr₄ (bleue) (d) et (N-MEDA)PbBr₄ (blanche) (e). Issu de [93].

Bien que représentant une solution envisageable, les dépôts successifs de pérovskites constituent un challenge technologique et un déploiement industriel à terme très lourd. L'idéal serait de pouvoir bénéficier d'une pérovskite blanche native tel que présenté dans des articles récents [80] [93]. L'introduction de défauts (Figure 96 (a)) dans le cristal de pérovskite y autorise l'émission de photons à des énergies plus faible que l'énergie de gap. Les auteurs de ces articles proposent des moyens de choisir la répartition statistique de l'émission, c'est-à-dire, de la forme du spectre par la nature des défauts introduits menant à un rayonnement blanc (Figure 96 (c,e)).

Dans le contexte des travaux de thèse exposés dans ce manuscrit, on pourrait imaginer d'utiliser la nano-impression pour définir des pixels à la surface d'une telle pérovskite blanche. On produirait ainsi une matrice de résonateurs – chaque zone visant à émettre une gamme de longueur d'onde choisie par le biais de paramètres géométriques. On observerait des modes rayonnants dans différentes gammes de longueur d'onde selon le lieu de la surface. Ainsi un seul moule servirait à fonctionnaliser une couche de pérovskite issue d'un unique dépôt en vue d'applications telles que l'éclairage, les écrans ou l'imagerie multi-spectrale.

Références

- [1] A. Ren *et al.*, “Emerging light-emitting diodes for next-generation data communications,” *Nat. Electron.*, vol. 4, no. 8, pp. 559–572, 2021.
- [2] J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, and N. G. Park, “High-Efficiency Perovskite Solar Cells,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 15, pp. 7867–7918, 2020.
- [3] C. Zuo, H. J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, and L. Ding, “Advances in perovskite solar cells,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 1–16, 2016.
- [4] Z. Wei and J. Xing, “The Rise of Perovskite Light-Emitting Diodes,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 3035–3042, 2019.
- [5] Q. Zhang *et al.*, “Light Out-Coupling Management in Perovskite LEDs—What Can We Learn from the Past?,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 38, pp. 1–22, 2020.
- [6] D. Yang *et al.*, “Toward Stable and Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 2109495, pp. 1–24, 2021.
- [7] Zhang, Q., Su, R., Du, W. N., Liu, X. F., Zhao, L. Y., Ha, S. T., Xiong, Q. H., *Small Methods* 2017, 1, 1700163. <https://doi.org/10.1002/smt.201700163>
- [8] K. Wang, S. Wang, S. Xiao, and Q. Song, “Recent Advances in Perovskite Micro- and Nanolasers,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 18, pp. 1–27, 2018.
- [9] Q. Wei *et al.*, “Recent Progress in Metal Halide Perovskite Micro- and Nanolasers,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, no. 17, pp. 1–33, 2019.
- [10] W. Tian, H. Zhou, and L. Li, “Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Photodetectors,” *Small*, vol. 13, no. 41, 2017.
- [11] Y. H. Kim, H. Cho, and T. W. Lee, “Metal halide perovskite light emitters,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 42, pp. 11694–11702, 2016.
- [12] Richard R. Lunt, Noel C. Giebink, Anna A. Belak, Jay B. Benziger, and Stephen R. Forrest, "Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching", *Journal of Applied Physics* 105, 053711 (2009) <https://doi.org/10.1063/1.3079797>
- [13] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, “Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties,” *Nat. Publ. Gr.*, pp. 1–16, 2016.
- [14] Y. Fu, H. Zhu, J. Chen, M. P. Hautzinger, X. Y. Zhu, and S. Jin, “Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 169–188, 2019.
- [15] G. Xing *et al.*, “Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 476–480, 2014.
- [16] D. Yang *et al.*, “Germanium-lead perovskite light-emitting diodes,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 6–12, 2021.
- [17] J. Cao and F. Yan, " Recent progress in tin-based perovskite solar cells", *Energy Environ. Sci.*, 2021,14, 1286-1325

- [18] W. Ke, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis, “‘Unleaded’ Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 47, 2019.
- [19] H. Yao, F. Zhou, Z. Li, Z. Ci, L. Ding, and Z. Jin, “Strategies for Improving the Stability of Tin-Based Perovskite (ASnX₃) Solar Cells,” *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 10, 2020.
- [20] N. Pourdavoud *et al.*, “Photonic Nanostructures Patterned by Thermal Nanoimprint Directly into Organo-Metal Halide Perovskites,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 12, pp. 1–6, 2017.
- [21] Galli, M.; Gerace, D.; Politi, A.; Liscidini, M.; Patrini, M.; Andreani, L. C.; Canino, A.; Miritello, M.; Savio, R. Lo; Irrera, A.; Priolo, F., "Direct evidence of light confinement and emission enhancement in active silicon-on-insulator slot waveguides". *Applied Physics Letters*, 89(24), 241114–.2006 doi:10.1063/1.2404936
- [22] Ochiai, T.; Sakoda, K., "Dispersion relation and optical transmittance of a hexagonal photonic crystal slab". *Physical Review B*, 63(12), 125107–.2001. doi:10.1103/PhysRevB.63.125107
- [23] A. David, H. Benisty, and C. Weisbuch, “Optimization of light-diffracting photonic-crystals for high extraction efficiency LEDs,” *IEEE/OSA J. Disp. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 133–148, 2007.
- [24] Y. R. Do, Y. C. Kim, Y. W. Song, and Y. H. Lee, “Enhanced light extraction efficiency from organic light emitting diodes by insertion of a two-dimensional photonic crystal structure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 7629–7636, 2004.
- [25] S. I. Azzam and A. V. Kildishev, “Photonic Bound States in the Continuum: From Basics to Applications,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 16–24, 2021.
- [26] S. Brittman, K. Chen, and E. C. Garnett, “Halide Perovskite 3D Photonic Crystals for Distributed Feedback Lasers,” *ACS Photonics* 2017, 4, 10, 2522–2528.
- [27] H. Cha, S. Bae, M. Lee, and H. Jeon, “Two-dimensional photonic crystal bandedge laser with hybrid perovskite thin film for optical gain,” *Applied Physics Letters* vol. 181104, 2016.
- [28] G. L. Whitworth *et al.*, “Nanoimprinted distributed feedback lasers of solution processed hybrid perovskites,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 21, p. 23677, 2016.
- [29] J. Moon *et al.*, “Continuous Wave Green Lasing at Room Temperature in Two-Dimensional Photonic Crystal Perovskite Laser,” *2019 Conf. Lasers Electro-Optics, CLEO 2019 - Proc.*, vol. 1, no. c, pp. 3–4, 2019.
- [30] H. Cho *et al.*, “Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes,” *Science (80-.)*, vol. 350, no. 6265, pp. 1222–1225, 2015.
- [31] Thèse de doctorat de Justine Baronnier, "Encapsulation de nanocristaux II-IV dans une matrice semiconductrice de pérovskite hybride d'halogénure de plomb en vue de la création d'un dispositif de contrôle du clignotement", sous la direction de Florian Kulzer, Julien Houel et de Benoît Mahler, dans le cadre de École doctorale de Physique et Astrophysique de Lyon , en partenariat avec Université Claude Bernard (Lyon) et de Institut Lumière Matière, 2019.

- [32] Thèse de doctorat de Florian Berry, " Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques", sous la direction de Christian Seassal et de Erwan Fourmond, dans le cadre de École doctorale Électronique, électrotechnique, automatique (Lyon) , en partenariat avec École Centrale de Lyon et de Institut des Nanotechnologies de Lyon, 2020
- [33] M. L. De Giorgi and M. Anni, "Amplified spontaneous emission and lasing in lead halide perovskites: State of the art and perspectives," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 21, 2019.
- [34] H. Friedrich and D. Wintgen, "Interfering resonances and bound states in the continuum," *Phys. Rev. A*, vol. 32, no. 6, pp. 3231–3242, 1985.
- [35] J. Lee *et al.*, "Observation and differentiation of unique high-Q optical resonances near zero wave vector in macroscopic photonic crystal slabs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 6, pp. 1–5, 2012.
- [36] B. Gazdy, "On the bound states in the continuum," *Phys. Lett. A*, vol. 61, no. 2, pp. 89–90, 1977.
- [37] T.-P. Vo, A. Rahmani, A. Belarouci, C. Seassal, D. Nedeljkovic, and S. Callard, "Near-field and far-field analysis of an azimuthally polarized slow Bloch mode microlaser," *Opt. Express*, vol. 18, no. 26, p. 26879, 2010.
- [38] S. Iwahashi, Y. Kurosaka, K. Sakai, K. Kitamura, N. Takayama, and S. Noda, "Sophisticated Vector Beams Produced by Photonic-Crystal Lasers," in *Conference on Lasers and Electro-Optics 2010*, OSA Technical Digest (CD) (Optica Publishing Group, 2010), paper CTuO1.
- [39] C. W. Hsu *et al.*, "Observation of trapped light within the radiation continuum," *Nature*, vol. 499, no. 7457, pp. 188–191, 2013.
- [40] Y. Yang, C. Peng, Y. Liang, Z. Li, and S. Noda, "Analytical perspective for bound states in the continuum in photonic crystal slabs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 3, pp. 1–5, 2014.
- [41] C. Blanchard, J. P. Hugonin, and C. Sauvan, "Fano resonances in photonic crystal slabs near optical bound states in the continuum," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 15, pp. 1–9, 2016.
- [42] L. Ni, Z. Wang, C. Peng, and Z. Li, "Tunable optical bound states in the continuum beyond in-plane symmetry protection," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 24, pp. 1–10, 2016.
- [43] A. Kodigala, T. Lepetit, Q. Gu, B. Bahari, Y. Fainman, and B. Kanté, "Lasing action from photonic bound states in continuum," *Nature*, vol. 541, no. 7636, pp. 196–199, 2017.
- [44] Ha, Son Tung; Fu, Yuan Hsing; Emani, Naresh Kumar; Pan, Zhenying; Bakker, Reuben M.; Paniagua-Domínguez, Ramón; Kuznetsov, Arseniy I.. "Directional lasing in resonant semiconductor nanoantenna arrays.", *Nature Nanotechnology* 13, 1042-1047 (2018). doi:10.1038/s41565-018-0245-5
- [45] R. Contractor, B. Bahari, F. Vallini, T. Lepetit, R. Tellez-Limon, J. H. Park, A. Kodigala, Y. Fainman, and B. Kanté, "Integrable and steerable vortex lasers using bound states in the continuum," in *Frontiers in Optics + Laser Science APS/DLS*, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2019), paper JTu3A.113.
- [46] E. N. Bulgakov and D. N. Maksimov, "Avoided crossings and bound states in the

- continuum in low-contrast dielectric gratings,” *Phys. Rev. A*, vol. 98, no. 5, 2018.
- [47] S. I. Azzam, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, and A. V. Kildishev, “Formation of Bound States in the Continuum in Hybrid Plasmonic-Photonic Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, no. 25, p. 253901, 2018.
 - [48] M. V. Rybin *et al.*, “High- Q Supercavity Modes in Subwavelength Dielectric Resonators,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, no. 24, pp. 1–5, 2017.
 - [49] A. A. Bogdanov *et al.*, “Bound states in the continuum and Fano resonances in the strong mode coupling regime,” *Adv. Photonics*, vol. 1, no. 01, p. 1, 2019.
 - [50] S. Chen and A. Nurmikko, “Stable Green Perovskite Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers on Rigid and Flexible Substrates,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 10, pp. 2486–2494, 2017.
 - [51] Q. Liao, K. Hu, H. Zhang, X. Wang, J. Yao, and H. Fu, “Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 22, pp. 3405–3410, 2015.
 - [52] K. Wang, Z. Gu, S. Liu, J. Li, S. Xiao, and Q. Song, “Formation of single-mode laser in transverse plane of perovskite microwire via micromanipulation,” *Opt. Lett.*, vol. 41, no. 3, p. 555, 2016.
 - [53] S. Chen *et al.*, “A Photonic Crystal Laser from Solution Based Organo-Lead Iodide Perovskite Thin Films,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 3959–3967, 2016.
 - [54] F. Gori, “Polarization basis for vortex beams,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 18, no. 7, p. 1612, 2001.
 - [55] Qiwen Zhan, "Cylindrical vector beams: from mathematical concepts to applications," *Adv. Opt. Photon.* 1, 1-57 (2009)
 - [56] C. Rosales-Guzmán, B. Ndagano, and A. Forbes, “A review of complex vector light fields and their applications,” *J. Opt. (United Kingdom)*, vol. 20, no. 12, 2018.
 - [57] K. H. Kagalwala, G. Di Giuseppe, A. F. Abouraddy, and B. E. A. Saleh, “Bell’s measure in classical optical coherence,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 1, pp. 72–78, 2013.
 - [58] S. M. Hashemi Rafsanjani, M. Mirhosseini, O. S. Magaña-Loaiza, and R. W. Boyd, “State transfer based on classical nonseparability,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 92, no. 2, pp. 1–6, 2015.
 - [59] Y. Kozawa and S. Sato, “Optical trapping of micrometer-sized dielectric particles by cylindrical vector beams,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 10, p. 10828, 2010.
 - [60] V. Parigi, V. D’Ambrosio, C. Arnold, L. Marrucci, F. Sciarrino, and J. Laurat, “Storage and retrieval of vector beams of light in a multiple-degree-of-freedom quantum memory,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–7, 2015.
 - [61] B. Ndagano, R. Brünig, M. McLaren, M. Duparré, and A. Forbes, “Fiber propagation of vector modes,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 13, p. 17330, 2015.
 - [62] B. Ndagano, I. Nape, M. A. Cox, C. Rosales-Guzman, and A. Forbes, “Creation and Detection of Vector Vortex Modes for Classical and Quantum Communication,” *J. Light. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 292–301, 2018.

- [63] Z. Bomzon, G. Biener, V. Kleiner, and E. Hasman, "Radially and azimuthally polarized beams generated by space-variant dielectric subwavelength gratings," *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 5, p. 285, 2002.
- [64] C. F. Phelan, J. F. Donegan, and J. G. Lunney, "Generation of a radially polarized light beam using internal conical diffraction," *Opt. Express*, vol. 19, no. 22, p. 21793, 2011.
- [65] R. Zheng, C. Gu, A. Wang, L. Xu, and H. Ming, "An all-fiber laser generating cylindrical vector beam," *Opt. Express*, vol. 18, no. 10, p. 10834, 2010.
- [66] H. G. Berry, G. Gabrielse, and A. E. Livingston, "Measurement of the Stokes parameters of light," *Appl. Opt.*, vol. 16, no. 12, pp. 3200–3205, 1977.
- [67] S. G. Motti *et al.*, "Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 8, pp. 532–539, 2019.
- [68] Shen, Y., Cheng, L.-P., Li, Y.-Q., Li, W., Chen, J.-D., Lee, S.-T., Tang, J.-X., "High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes with Synergetic Outcoupling Enhancement". *Adv. Mater.* 2019, 31, 1901517. <https://doi.org/10.1002/adma.201901517>
- [69] Q. Zhang *et al.*, "Three-Dimensional Perovskite Nanophotonic Wire Array-Based Light-Emitting Diodes with Significantly Improved Efficiency and Stability," *ACS Nano*, vol. 14, no. 2, pp. 1577–1585, 2020.
- [70] Q. Zhang *et al.*, "Efficient metal halide perovskite light-emitting diodes with significantly improved light extraction on nanophotonic substrates," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [71] Vaskin, Aleksandr, Kolkowski, Radoslaw, Koenderink, A. Femius and Staude, Isabelle. "Light-emitting metasurfaces" *Nanophotonics*, vol. 8, no. 7, 2019, pp. 1151-1198. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0110>
- [72] S. Zhang, E. R. Martins, A. G. Diyaf, J. I. B. Wilson, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Calculation of the emission power distribution of microstructured OLEDs using the reciprocity theorem," *Synth. Met.*, vol. 205, pp. 127–133, 2015.
- [73] Raphael Mermet-Lyauoz, Pierre Combeau, Emmanuel Drouard, Anne Julien-Vergonjanne, Christian Seassal, et al.. Multiscale Simulation for Visible Light Communication using Perovskite Metasurface. *2021 17th International Symposium on Wireless Communication Systems (ISWCS)*, Sep 2021, Berlin, Germany. pp.1-6
- [74] J. R. Barry, J. M. Kahn, W. J. Krause, E. A. Lee, and D. G. Messerschmitt, "Simulation of Multipath Impulse Response for Indoor Wireless Optical Channels," *IEEE J. Sel. Areas Commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 367–379, 1993.
- [75] X. Yang *et al.*, "Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 2–9, 2018.
- [76] Zhao, Baodan; Lian, Yaxiao; Cui, Linsong; Divitini, Giorgio; Kusch, Gunnar; Ruggeri, Edoardo; Auras, Florian; Li, Weiwei; Yang, Dexin; Zhu, Bonan; Oliver, Rachel A.; MacManus-Driscoll, Judith L.; Stranks, Samuel D.; Di, Dawei; Friend, Richard H. (2020). "Efficient light-emitting diodes from mixed-dimensional perovskites on a fluoride interface", *Nature Electronics*, <https://doi.org/10.1038/s41928-020-00487-4>

- [77] Chu, Z., Ye, Q., Zhao, Y., Ma, F., Yin, Z., Zhang, X., You, J., "Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 22% via Small-Molecule Passivation". *Adv. Mater.* 2021, 33, 2007169. <https://doi.org/10.1002/adma.202007169>
- [78] C. Sun *et al.*, "High-performance large-area quasi-2D perovskite light-emitting diodes," *Nat. Commun.*, no. 2021, pp. 1–11.
- [79] Guo, Z., Zhang, Y., Wang, B., Wang, L., Zhou, N., Qiu, Z., Li, N., Chen, Y., Zhu, C., Xie, H., Song, T., Song, L., Xue, H., Tao, S., Chen, Q., Xing, G., Xiao, L., Liu, Z., Zhou, H., "Promoting Energy Transfer via Manipulation of Crystallization Kinetics of Quasi-2D Perovskites for Efficient Green Light-Emitting Diodes". *Adv. Mater.* 2021, 33, 2102246. <https://doi.org/10.1002/adma.202102246>
- [80] J. Chen *et al.*, "Efficient and bright white light-emitting diodes based on single-layer heterophase halide perovskites," *Nat. Photonics*, vol. 15, no. 3, pp. 238–244, 2021.
- [81] Q. Jiang *et al.*, "Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 7, pp. 460–466, 2019.
- [82] L. N. Quan *et al.*, "Tailoring the Energy Landscape in Quasi-2D Halide Perovskites Enables Efficient Green-Light Emission," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 6, pp. 3701–3709, 2017.
- [83] B. Zhao *et al.*, "High-efficiency perovskite–polymer bulk heterostructure light-emitting diodes," *Nat. Photonics*, vol. 12, no. 12, pp. 783–789, 2018.
- [84] L. Song *et al.*, "Efficient Inorganic Perovskite Light-Emitting Diodes with Polyethylene Glycol Passivated Ultrathin CsPbBr₃ Films," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 17, pp. 4148–4154, 2017.
- [85] J. Li, S. G. R. Bade, X. Shan, and Z. Yu, "Single-Layer Light-Emitting Diodes Using Organometal Halide Perovskite/Poly(ethylene oxide) Composite Thin Films," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 35, pp. 5196–5202, 2015.
- [86] Florian Bigourdan, Romain Pierrat, and Rémi Carminati, "Enhanced absorption of waves in stealth hyperuniform disordered media," *Opt. Express* 27, 8666–8682 (2019)
- [87] Piechulla, P. M., Muehlenbein, L., Wehrspohn, R. B., Nanz, S., Abass, A., Rockstuhl, C., Sprafke, A., "Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder", *Advanced Optical Materials* 2018, 6, 1701272. <https://doi.org/10.1002/adom.201701272>
- [88] M. Gameiro, K. Mischaikow, and T. Wanner, "Evolution of pattern complexity in the Cahn-Hilliard theory of phase separation," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 3, pp. 693–704, 2005.
- [89] J. Chen *et al.*, "Perovskite White Light Emitting Diodes: Progress, Challenges, and Opportunities," *ACS Nano*, vol. 15, no. 11, pp. 17150–17174, 2021.
- [90] C. Zou, C. Chang, D. Sun, K. F. Böhringer, and L. Y. Lin, "Photolithographic patterning of perovskite thin films for multicolor display applications," *Nano Lett.*, vol. 20, no. 5, pp. 3710–3717, 2020.
- [91] M. Chen *et al.*, "Three-Dimensional Perovskite Nanopixels for Ultrahigh-Resolution Color Displays and Multilevel Anticounterfeiting," *Nano Lett.*, vol. 21, no. 12, pp. 5186–5194, 2021.

- [92] J. H. Heo and S. H. Im, “CH₃NH₃PbBr₃–CH₃NH₃PbI₃ Perovskite–Perovskite Tandem Solar Cells with Exceeding 2.2 V Open Circuit Voltage,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 25, pp. 5121–5125, 2016.
- [93] M. D. Smith and H. I. Karunadasa, “White-Light Emission from Layered Halide Perovskites,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 3, pp. 619–627, 2018.

Annexes

Annexe du Chapitre II

Annexe.II.1 Précautions à prendre avec la pérovskite

Il est important lors de la fabrication de la pérovskite de prendre des précautions pour garantir la qualité des cristaux mais aussi l'intégrité physique de l'opérateur.

D'une part, la pérovskite est sensible à l'humidité, c'est pourquoi toutes les étapes pendant lesquelles on intervient sur la solution précurseur, son dépôt et son recuit ont lieu dans une boîte à gants sous azote. Nous y mesurons la température de rosée témoignant de l'humidité ainsi que la concentration en O_2 sur laquelle on estime indexées les diverses pollutions liées à la chimie entreprise.

D'autre part, les produits entrant dans la fabrication de la pérovskite et dans les procédés annexes peuvent être dangereux pour la santé et il convient alors d'être très vigilant quant aux conditions de leur emploi. Ci-dessous la liste des solvants pour lesquels une attention toute particulière est requise. Les pictogrammes représentant la nature de leur danger y sont associés :

DMF, N,N-Diméthylformamide	  
CB, Chlorobenzène	  

Par ailleurs, d'autres produits entrent dans les procédés en tant qu'auxiliaires de fabrication et doivent être manipulés avec précautions sous une hotte aspirante avec le cas échéant les équipements de protection adéquats :

Acétone	 
Ethanol	
Isopropanol	 
n-Heptane	   
Acide fluorhydrique	 
Acétonitrile	 
Phosphate de tributyle	 

Annexe.II.2 Procédé de fabrication des moules en silicium pour la nano-impression

Les moules présentant des motifs sont fabriqués comme suit :

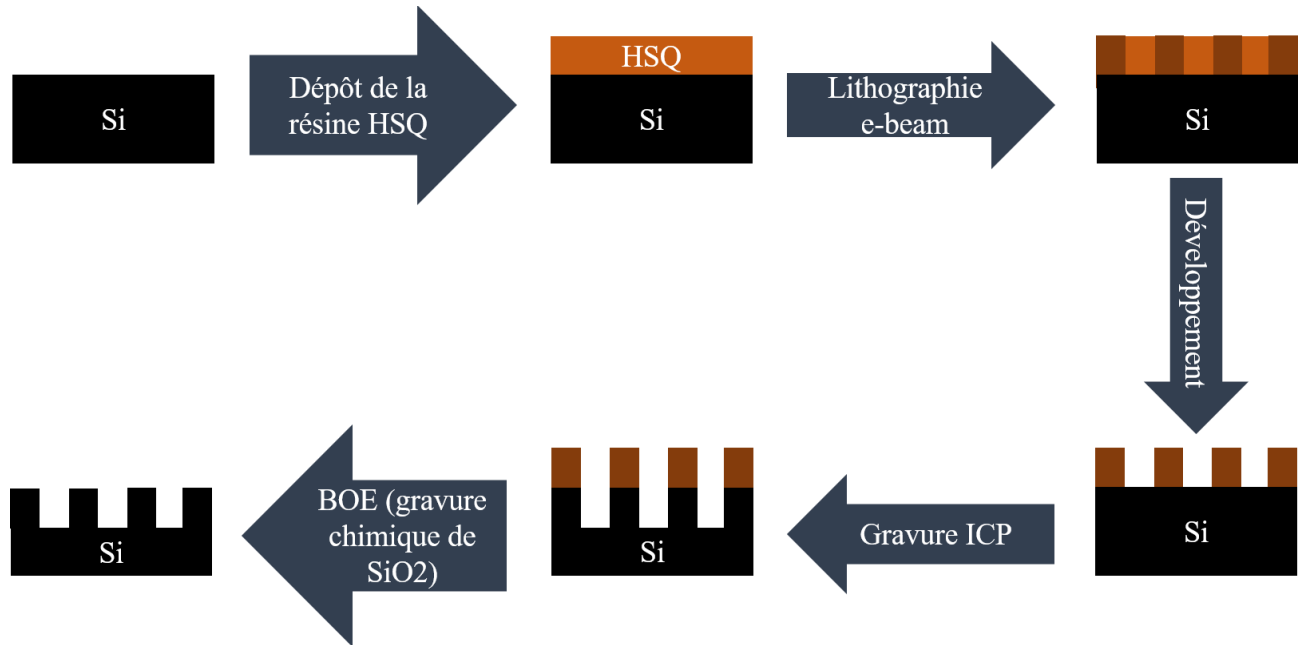


Figure 97 Schéma du procédé de fabrication des moules par lithographie e-beam

On utilise des substrats de Silicium sur lesquels on dépose 100 nm de résine HSQ par enduction centrifuge. Il s'agit d'une résine négative – des liaisons sont donc créées aux endroits où on aura balayé la surface avec le canon à électrons lors de la lithographie. La couche insolée est ensuite développée chimiquement, ce qui a pour effet de retirer la résine où aucune liaison n'est apparue lors de l'étape précédente. On dispose à ce stade du substrat initial de Silicium avec un masque de la résine HSQ, fidèle aux motifs désirés. On l'expose ensuite à un plasma de Cl_2 & O_2 afin de graver exclusivement le Silicium. Cette étape permet de transférer le motif du masque dans le substrat. La dernière étape consiste à retirer la résine de HSQ par gravure humide dans une solution de BOE – oxyde gravant tamponné.

Annexe.II.3 Paramètres du modèle de Tauc-Lorentz décrivant notre pérovskite MAPB obtenus par ellipsométrie :

Vous trouverez ci-dessous les paramètres permettant de calculer aussi précisément que nécessaire les indices optiques de pérovskites non pressée et pressée ayant été fabriqué à l'INL et utilisées dans le cadre de cette thèse. Le fonction à utiliser est celui du modèle de Tauc-Lorentz à trois oscillateurs.

MAPB non pressée :

E_g	2.269762
ϵ^∞	1.293433
A_1	130.4831
E_1	2.325082
C_1	0.1045569
A_2	-0.0420388
E_2	5.132208
C_2	72.27158
A_3	98.83042
E_3	3.920195
C_3	5.580344

MAPB pressée :

E_g	2.269152
ϵ^∞	1.363932
A_1	162.5269
E_1	2.317909
C_1	0.1000078
A_2	-44.21138
E_2	9.166044
C_2	180.1384
A_3	106.8377
E_3	3.83283
C_3	5.419333

Annexe du Chapitre IV

Annexe.IV.1 Observation de l'extraction en espace réel

Cette section vise à rendre de compte de manière qualitative à travers des images microscope de couche de pérovskites MAPB sous pompage optique de la tendance qu'a la lumière à être extraite lorsqu'elle rencontre une perturbation. La nature des perturbations rencontrées varie selon qu'il s'agit de défauts de la couche (voir Figure 98) tels que décrit au Chapitre II, ou bien de la périodicité introduite par nano impression (voir Figure 99 et Figure 100).

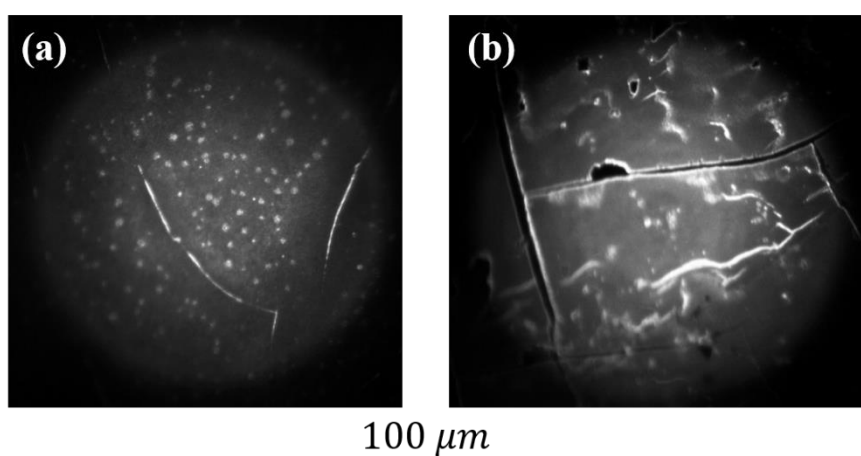


Figure 98 (a,b) Images au microscope optique en photoluminescence d'une couche de pérovskite MAPB présentant des défauts.

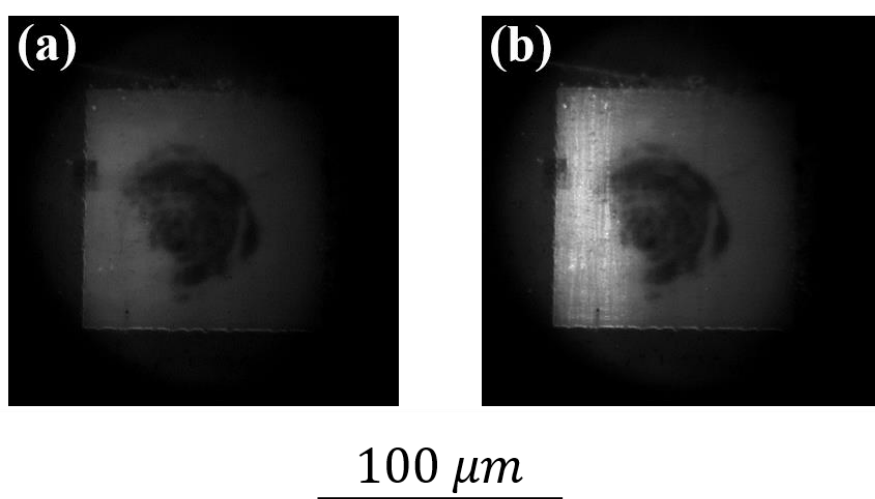


Figure 99 (a,b) Images au microscope optique en photoluminescence d'un cristal photonique imprimé dans une couche de pérovskite MAPB (a) sous le seuil d'émission laser, et (b) au dessus.

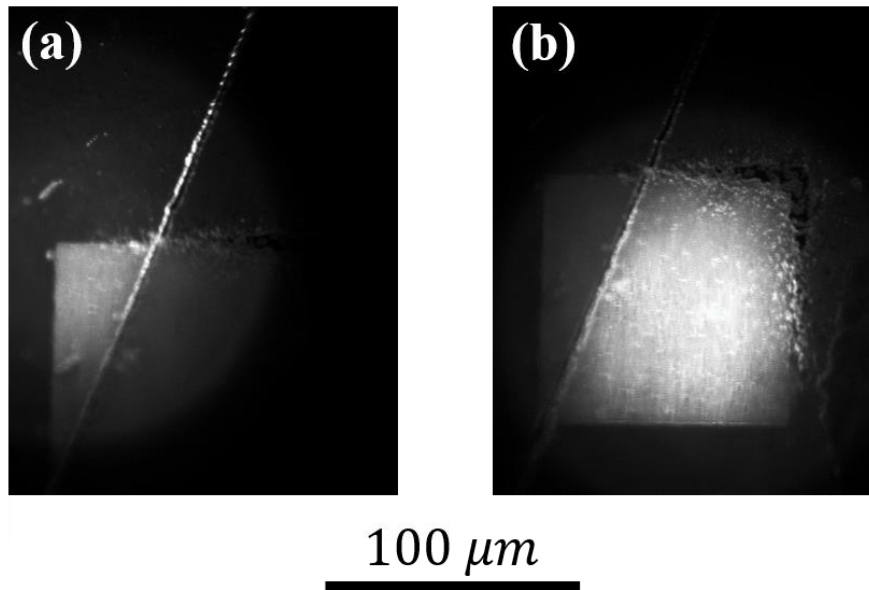


Figure 100 (a,b) Images au microscope optique en photoluminescence d'un cristal photonique imprimé dans une couche de pérovskite MAPB (a) en focalisant sur le coin supérieur gauche, et (b) le coin inférieur droit.

Rappelons que le diamètre de la pompe à la surface de l'échantillon est d'approximativement $50\mu m$. Cette dimension bien qu'importante nous autorise néanmoins à n'illuminer, si on le souhaite qu'une partie d'une zone imprimée ($100\mu m \times 100\mu m$), en plaçant le spot dans un coin d'une structure. C'est ce que nous avons fait lors de l'acquisition des images présentées en Figure 100 afin de mettre en évidence le phénomène d'extraction de la lumière guidée par une large craquelure en travers d'une zone imprimée.

Annexe du Chapitre V

A.V.I Détails géométriques sur les structures étudiés dans le chapitre

Sont détaillées dans cette section les paramètres géométriques des structures dont les cartographies du champ-lointain sont présentées en V.3.b. Le

A indique la période de la structure, r le rayon des trous imprimés dans la couche de pérovskite.

a (nm) r (nm)

Structures 1D:

270	135
300	150
330	165
360	180

Structures 2D maille carrée:

270	81
300	100
330	110
360	120

Structures 2D maille triangulaire:

270	78
300	86
330	95
360	104

Structures 2D maille hexagonale:

270	78
300	86
330	95
360	104

Pour toutes les géométries on a en plus :

$$\begin{aligned}h_{\text{HTL}} &= 150 \text{ nm} \\h_{\text{MAPB}} &= 270 \text{ nm} \\h_{\text{TiO}_2} &= 20 \text{ nm} \\h_{\text{ITO}} &= 200 \text{ nm}\end{aligned}$$

Et le facteur de gravure $\epsilon = 0.5$, correspondant à une profondeur de trous de 135 nm.

A.V.II Calcul du gain en communication:

On exprime la puissance reçue en tout point du plan correspondant au sol comme suit :

$$P_{R_x} = P_T \iint_{A_{T_x} A_{R_x}} G_{T_x}(\overrightarrow{xy}) V(x, y) \frac{|\overrightarrow{xy} \cdot \overrightarrow{n_r}|}{\|\overrightarrow{xy}\|^3} d\mu(x) d\mu(y)$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} G_{T_x}: \text{la description du diagramme de rayonnement normalisé de la source } T_x \\ P_{R_x}: \text{la puissance reçue par la source } R_x \\ P_t: \text{la puissance totale émise (ici égale à 1)} \\ A_{T_x}: \text{la surface de l'émetteur } T_x \\ A_{R_x}: \text{la surface du récepteur } R_x \\ x \text{ et } y: \text{des points appartenant respectivement à } A_{T_x} \text{ et } A_{R_x} \\ \overrightarrow{n_r}: \text{la normale au plan des récepteurs (ici le sol)} \\ d\mu_x \text{ et } d\mu_y: \text{des surfaces élémentaires autour de } x \text{ et } y \end{array} \right.$$

Et V la fonction de visibilité définie comme :

$$V(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{s'il existe un chemin direct entre } x \text{ et } y \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

En l'occurrence, dans le cas de la scène étudiée ici, V est toujours égale à 1 car aucun obstacle n'y est introduit.

L'estimateur de Monte-Carlo $\widehat{P}_{R_x}$ de P_{R_x} conventionnel pour N échantillons s'écrit:

$$\widehat{P}_{R_x} = \frac{P_T}{N} \sum_{i=1}^N \frac{G_{T_x}(\overrightarrow{x_i y_i}) V(x_i, y_i) \frac{|\overrightarrow{x_i y_i} \cdot \overrightarrow{n_r}|}{\|\overrightarrow{x_i y_i}\|^3}}{p_x(x_i) p_y(y_i)}$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} x_i \text{ et } y_i \text{ des points choisis aléatoirement au sein des surfaces } T_x \text{ et } R_x \\ p_x \text{ et } p_y \text{ les fonctions de densités de probabilités (probability density functions PDF)} \end{array} \right.$

Le caractère générique de la méthode d'intégration de Monte-Carlo implique que $\widehat{P}_{R_x}$ doit être invariant en fonction des PDF. Ainsi on adopte une distribution uniforme :

$$p_x(x_i) = \frac{1}{A_{T_x}}, \quad p_y(y_i) = \frac{1}{A_{R_x}}$$

On introduit à présent la réponse impulsionnelle du canal $h(t)$, intégrant à la fois la description géométrique du système (P_{R_x}) et l'étalement temporel de l'émission du signal par

le transmetteur. On définit enfin le gain en courant continu, ou facteur d'atténuation, H_0 comme l'intégrale temporelle de la réponse impulsionnelle:

$$H_0 = \int_0^{\infty} h(t)dt$$

Remerciements

En premier lieu je tiens à remercier mes encadrants Hai-Son NGUYEN et Emmanuel DROUARD ainsi que Christian SEASSAL mon directeur de thèse pour leur confiance, leur support et tout ce que le temps passé à travailleur à leur côté m’aura enseigné.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit n’auraient pas pu être réalisés sans le support apporté par la plateforme NanoLyon et les membres de l’INL m’ayant aidé tout du long: Céline CHEVALIER, Aziz BENAMROUCHE, Ali BELAROUCI, Lotfi BERGUIGA, David ALBERTINI, Solène BROTTTER, Brice DEVIF, Sébastien CUEFF, Pierre CREMILLIEU, Radoslaw MAZURCYK, Jean-Baptiste GOURE, Lotfi BOUSSETA

Je remercie les membres du projet ANR EMIPERO : Emmanuelle DELEPORTE, Gaelle ALLARD, Gabin GALNON, Huy-Do QUANG, Hugo LEVY-FALK, Bernard RATIER, Rémi ANTHONY et Johann BOUCLE.

Parmi les membres du consortium EMIPERO j’adresse une pensée toute particulière à Anne JULIEN-VERGONJEANE et Pierre COMBEAU avec lesquels nous avons mis en place une collaboration fertile qui a permis d’offrir une perspective enthousiasmante au travail que nous menions à l’INL.

Je remercie Clémentine SYMONDS et Joel BELLESSA de m’avoir permis de réaliser les caractérisations des lasers à pompages optiques dont les résultats sont présentés dans le Chapitre IV.

Je n’oublie évidemment pas Sylvie GONCALVES, Thérèse MARTIN et Yann DE ORDENANA pour la partie administrative.

Je tenais enfin à remercier chaleureusement les doctorants et post-doctorants Jimmy JOHN, Ha-My DANG NGUYEN, Eirini SARELLI, Alberto DELLA-TORRE, Milan SINOBAD, Tom WOOD, Paul BOUTEYRE, Rémi BRICHE, Jérémy LHUILLIER, Florian BERRY, Rémi ARMAND, Pierre DEMONGODIN, Michele CALVO avec qui j’ai pu échanger durant ces trois longues années sur les sujets de recherches que nous partageons et le reste.

Enfin je remercie de tout cœur mes proches Ilya, Jonathan, Joey, Sophie, Vincent, Corinne, Luc et Émilie.

