



HAL
open science

Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l'obtention d'un laser à polaritons

François-Régis Médard

► **To cite this version:**

François-Régis Médard. Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l'obtention d'un laser à polaritons. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2010. Français. NNT : 2010CLF22088 . tel-00557136v2

HAL Id: tel-00557136

<https://theses.hal.science/tel-00557136v2>

Submitted on 9 Nov 2011

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.

Numéro d'ordre : DU 2088

EDSPIC : 507

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND II

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technologique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(Spécialité : Matériaux et Composants pour l'Électronique)

par

François MÉDARD

**Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO
en régime de couplage fort pour l'obtention d'un laser à polaritons**

Soutenue publiquement le 13 décembre 2010, devant la commission d'examen :

Joël LEYMARIE	Président
Emmanuelle DELEPORTE	Rapporteur
Bernard GIL	Rapporteur
Rüdiger SCHMIDT-GRUND	Examineur
Jesús ZÚÑIGA-PÉREZ	Examineur
Pierre DISSEIX	Directeur de thèse
Gérard GRANET	Directeur de thèse
Delphine LAGARDE	Invitée

Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Électronique et d'Automatique
(LASMEA)

*" All that is gold does not glitter,
Not all those who wander are lost ;
The old that is strong does not wither,
Deep roots are not reached by the frost. "*

J.R.R. Tolkien - The Lord of the Rings

Remerciements

Il est toujours très délicat au bout de trois années de thèse pleines de rencontres, de collaborations et de discussions de remercier l'ensemble des acteurs qui ont très largement contribué à la qualité de ce manuscrit et la pertinence des résultats présentés. J'espère bien évidemment ne pas commettre d'oublis mais, l'erreur étant humaine, si tel était le cas, je demande la plus grande indulgence à mon égard !

Je souhaite en tout premier lieu remercier mon directeur de thèse, Pierre Disseix, avec lequel j'ai pu passer près de quatre années à la fois constructives et agréables. Merci à toi pour les multiples discussions que nous avons pu avoir dans des domaines aussi différents que la relaxation des polaritons ou la finale de l'Open d'Australie. Tu m'as permis d'avoir une très grande liberté tout en me faisant comprendre mes erreurs et en m'apprenant à devenir un véritable scientifique. Je remercie aussi Joël Leymarie qui a lui aussi largement contribué à me faire avancer durant ces années. Même si nous avons parfois été en désaccord, nos discussions ont toujours débouché sur des avancés. Merci de m'avoir apporté la réflexion et le recul indispensable au travail de recherche, merci aussi d'avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance et d'en avoir assuré un parfait déroulement.

Bien évidemment, j'adresse tous mes remerciements à Emmanuelle Deleporte et Bernard Gil qui ont immédiatement acceptés de rapporter mon travail de thèse malgré le faible délai imparti. Merci à vous pour la qualité des rapports et des questions. J'espère avoir l'occasion de poursuivre nos collaborations. Je remercie par la même occasion Gérard Granet, co-encadrant qui a su être disponible et curieux le moment venu. Je profite ici pour remercier tout particulièrement Rüdiger Schmidt-Grund qui a bien voulu faire parti de mon jury malgré la barrière de la langue mais aussi pour les discussions que nous avons pu avoir. Vielen Dank !

Toutes les campagnes de mesures réalisées durant cette thèse n'aurait bien sûr pas été possibles sans la présence des ingénieurs de recherche dont le rôle va bien au-delà de l'aspect expérimental. Par ordre chronologique, merci à Aimé Vasson qui m'a transmis les qualités indispensables à un bon expérimentateur : son immense connaissance de la spectroscopie optique m'est toujours d'une aide précieuse. Je remercie tout particulièrement Delphine Lagarde pour ses idées toujours bienvenues, pour son dévouement et aussi pour les longues discussions que nous avons eu. J'espère que tu fais toujours profiter tes collègues de tes larges compétences dans ton nouveau travail et que tu continueras longtemps à le faire. Enfin, je ne peux pas oublier mon premier colocataire de bureau, François Réveret qui est de retour dans l'équipe, j'espère de façon définitive. Un énorme merci pour ta gentillesse, ton enthousiasme mais aussi pour m'avoir transmis toutes les petites ficelles du métier. Le laser à polaritons est maintenant entre de bonnes mains !

Je remercie aussi Georges Rakotonanahary, collègue de bureau pendant ma dernière année, je te souhaite de finir rapidement ta thèse et surtout de la soutenir brillamment. Bonne chance aussi à Laurent Orosz avec qui je n'ai malheureusement pas pu travailler autant que je l'aurais souhaité. Je sais que tu prendras efficacement le relais pour obtenir le meilleur des cavités ZnO. Un grand merci à mon voisin de pallier, Pierre Bigenwald, pour sa gentillesse, ses bons conseils et bien sûr ses délicieuses pâtisseries. Merci aussi à Martine Mihailovic, toujours disponible pour la discussion et les conseils judicieux.

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit ont pu être obtenus grâce à une collaboration permanente avec les équipes de croissance. Je remercie tout d'abord Jesús Zúñiga-Pérez qui aura été un guide pour moi tout au long de ma thèse. Merci de m'avoir accueilli à Valbonne, merci pour toutes les discussions, merci pour ton humour et merci de m'avoir fait apprécier l'épitaxie. Promis, je ne te redemanderai jamais de déposer 2 nanomètres de ZnO supplémentaires sur une cavité ! Mais j'espère quand même pouvoir travailler encore avec toi. J'ajoute des remerciements pour toutes les personnes que j'ai pu cotoyer au CRHEA, tout particulièrement Mathieu Leroux qui m'a appris ce qu'était la belle spectroscopie, Fabrice Semond pour sa disponibilité et la qualité de son travail, Éric Frayssinet, Jean-Christophe Moreno et Sylvain Sergent pour leur travail sur les miroirs de Bragg. Je n'oublie pas non plus Jean-Yves Duboz pour ses conseils et son aide dans la recherche d'un postdoc.

Je tiens bien évidemment à adresser mes remerciements à tous les autres membres du projet ZOOM. En premier lieu Sophie Bouchoule qui s'est énormément investie dans la réalisation des miroirs diélectriques. Merci pour tous ces magnifiques échantillons d'autant plus que cela n'a pas toujours été sans difficultés. Je remercie aussi Thierry Guillet,

Stéphane Faure et Christelle Brimont pour la collaboration fructueuse qui a permis d'obtenir l'essentiel des résultats marquants sur le couplage fort dans les cavités ZnO depuis 2007.

Je ne peux passer sous silence mes trois années de monitorat à l'IUT Mesure Physique qui m'ont fait découvrir les joies et les difficultés de l'enseignement. Je tiens tout particulièrement à remercier Damien Vacher, William Bussière et Hubert Coitout qui ont su faciliter mon apprentissage.

Quelques mots encore pour remercier les personnes que j'ai pu côtoyer lors de mon passage au LASMEA. Notamment l'équipe de spectroscopie électronique qui m'a très bien accueilli lors de mes premiers stages et m'a donné goût à la physique des semi-conducteurs (Luc Bideux, Christine Robert-Goumet et Guillaume Monier) ainsi que les thésards, anciens ou actuels (Samir, Ouassila, Kadour, Goran, Robert, Hugo, Ana ...)

Finalement, quelques remerciements plus personnels pour mes confrères physiciens ès pipologie avec qui j'ai passé de très bonnes soirées depuis maintenant plus de 5 ans : Éric, Loïc, Luc, Aurélien, Fred et Céline. J'espère encore pouvoir profiter des soirées apéro-restau au Puy de la Lune et aux Frères Berthom ! Bonne chance, aux derniers pour soutenir, aux autres pour répandre la bonne parole pipologique dans le monde. Et Fred, n'oublie pas ta promesse ! Cette fois je termine véritablement avec une série de remerciements pour tous ceux avec qui j'ai profité de la vie étudiante clermontoise durant 8 années : en premier le chef Boulet organisateur et danseur de folie, Chris, Yves, Vincent, Antoine, Pedro, Pierre (je fais des mini-sabres laser maintenant), Vanessa ; les exilés parisiens Denis, Guillaume et Marine ; les meilleurs spécialistes du droit, de la banque et du notariat : Carole, Jacinthe, Barbara et Julien ainsi que Céline qui est toujours disponible quand j'ai besoin d'embêter quelqu'un ! Un grand merci à tous !!

Table des matières

Introduction	1
1 Notions fondamentales sur l'oxyde de zinc et le polariton de cavité	5
1.1 Intérêts et applications de l'oxyde de zinc	8
1.1.1 Les semi-conducteurs pour l'émission de lumière	8
1.1.2 L'oxyde de zinc à l'état naturel	9
1.1.3 ZnO, un semi-conducteur prometteur	10
1.1.4 Un court historique de la recherche sur ZnO	11
1.2 Propriétés physiques de ZnO	13
1.2.1 Structure cristallographique	13
1.2.2 Structure de bandes	16
1.2.3 Influence de la contrainte	19
1.2.4 Masses effectives	19
1.3 Excitation élémentaire dans un semi-conducteur	20
1.3.1 Modèle hydrogénoïde de l'exciton	21
1.3.2 L'exciton-polariton	23
1.3.2.1 Modèle de l'oscillateur harmonique	23
1.3.2.2 Le concept de polariton	26
1.3.2.3 Influence de la dispersion spatiale	27
1.4 Confinement de la lumière dans les microcavités planaires	27
1.4.1 Cavités Fabry-Pérot	27
1.4.2 Miroirs métalliques	29
1.4.3 Miroirs de Bragg	30
1.4.4 Modes photoniques	34
1.5 Couplage fort lumière-matière et polariton de cavité	37
1.5.1 Approche semi-quantique	38
1.5.2 Un bref historique	41
1.6 Condensation des polaritons	42
1.6.1 La condensation de Bose-Einstein	42

1.6.2	Relaxation des polaritons de cavité	44
1.6.3	Le laser à polariton	46
2	Techniques expérimentales pour la spectroscopie optique	49
2.1	Aperçu des techniques expérimentales	52
2.2	Ellipsométrie spectroscopique	53
2.2.1	Dispositif expérimental	53
2.2.2	Détermination de l'indice optique	54
2.3	Réflectivité	55
2.3.1	Analyse d'un spectre de réflectivité	55
2.3.2	Dispositif expérimental pour la réflectivité en angle	56
2.3.3	Techniques de cryogénie	57
2.4	Modélisation de la réflectivité	59
2.4.1	Propagation de la lumière dans un milieu matériel	59
2.4.2	Coefficients de Fresnel	61
2.4.3	Formalisme des matrices de transfert	63
2.5	Photoluminescence	65
2.5.1	Transitions optiques dans les semi-conducteurs	66
2.5.2	Dispositifs expérimentaux pour la photoluminescence	68
2.5.2.1	Photoluminescence résolue en angle	68
2.5.2.2	Photoluminescence résolue spatialement	69
2.5.3	Sources d'excitation laser	70
2.5.3.1	Laser continu Nd:YVO ₄ quadruplé en fréquence	70
2.5.3.2	Laser pulsé femtoseconde Ti:saphir	71
2.5.3.3	Laser continu Helium-Cadmium	72
3	Conception et réalisation de microcavités planaires à base de ZnO	73
3.1	Obtention de couches de ZnO par épitaxie	76
3.1.1	Épitaxie par jets moléculaires	76
3.1.2	Dépôt par ablation laser	77
3.1.3	Substrats pour l'épitaxie de ZnO	78
3.1.4	Épitaxie de ZnO par EJM sur des nitrures	79
3.2	Détermination des propriétés optiques de ZnO	83
3.2.1	Indice optique de ZnO	83
3.2.1.1	Méthodologie utilisée	83
3.2.1.2	Détermination de l'indice optique de ZnO	87
3.2.1.3	Influence du substrat sur l'indice	89
3.2.1.4	Anisotropie dans ZnO	89
3.2.2	Propriétés excitoniques de ZnO	90

3.2.2.1	Couche mince de ZnO homo-épitaxiée	91
3.2.2.2	Couche mince d'oxyde de zinc sur nitrures	96
3.3	L'oxyde de zinc, candidat pour le couplage fort	99
3.3.1	Prédictions théoriques	99
3.3.2	Couplage fort dans ZnO, un état de l'art	104
3.3.2.1	Cavités planaires monolithiques	105
	Nakayama et al., Université d'Osaka (Japon) :	105
	Schmidt-Grund et al., Université de Leipzig (Allemagne) :	106
3.3.2.2	Cavités planaires hybrides	108
	Shimada et al., Université de Virginie (Etats-Unis)	108
	Chen et al., Université de Hsinchu (Taïwan)	109
3.3.2.3	Résonateurs hexagonaux 1D	110
	Schmidt-Grund et al., Université de Leipzig (Allemagne)	111
	Trichet et al., CNRS Grenoble (France)	112
3.4	Conception des microcavités hybrides sur silicium	113
3.4.1	Contexte des travaux de recherche	113
3.4.2	Structure des microcavités	114
3.4.3	Réalisation des miroirs de Bragg nitrure	117
3.4.4	Miroirs métalliques	120
3.4.5	Miroirs de Bragg diélectriques	120
3.4.6	Détail des microcavités décrites dans le manuscrit	122
3.5	Conception des microcavités entièrement hybrides	123
4	Etude de microcavités planaires ZnO en régime de couplage fort	129
4.1	Couplage fort à basse température	132
4.1.1	Microcavité Z537 : faible épaisseur et miroir métallique	132
4.1.2	Influence de l'épaisseur sur la branche haute	135
4.1.2.1	Prédictions théoriques	135
4.1.2.2	Résultats expérimentaux	136
4.1.3	Microcavité Z507 : couche épaisse avec miroir métallique	137
4.1.3.1	Observation de la branche haute	137
4.1.3.2	Régime de couplage fort	138
4.2	Régime de couplage fort à température ambiante	140
4.2.1	Observation en réflectivité et photoluminescence (microcavité Z536)	141
4.2.2	Influence de l'absorption excitonique	146
4.2.3	Relaxation des polaritons de cavité	148
4.3	Optimisation des microcavités pour l'obtention d'un laser à polaritons	150
4.3.1	Etude préliminaire : demi-cavité Z739	151

4.3.2	Dynamique des polaritons (cavité complète Z739)	155
4.3.2.1	Observation du couplage fort à température ambiante . . .	155
4.3.2.2	Etude sous forte injection optique	157
4.3.2.3	Etude à basse température	158
4.3.2.4	Inhomogénéité des miroirs	159
4.4	Amélioration à court terme des microcavités planaires sur silicium	161

Conclusion		165
-------------------	--	------------

Introduction

Le marché des composants optoélectroniques pour les longueurs d'onde allant du bleu au proche ultra-violet est en constante expansion depuis plus d'une décennie. En effet, la réduction de l'impact énergétique de l'éclairage avec l'utilisation de diodes électroluminescentes (DEL) blanches et le stockage de quantités toujours plus importantes d'informations grâce aux diodes lasers (DL) de faible longueur d'onde sont deux préoccupations actuelles majeures du secteur industriel et, en amont, de la recherche scientifique. Dans ce contexte, l'utilisation de l'oxyde de zinc en tant que matériau actif présente un nombre important d'avantages. ZnO est un semi-conducteur de la famille des II-VI dont l'énergie de bande interdite correspond à une émission de lumière autour de 370 nm, stable à température ambiante. Bien que l'étude de ZnO ait connu un pic important dans les années 1960 [1,2], un regain d'intérêt est surtout apparu au début de cette décennie par la volonté de trouver une alternative à la filière III-N. En effet, l'utilisation des nitrures est limitée par la pénurie de certains précurseurs (gallium, indium notamment [3]) et la protection des technologies clefs par des brevets détenus seulement par quelques compagnies. L'oxyde de zinc est donc devenu un centre majeur d'attention mais la réalisation de composants optoélectroniques est à l'heure actuelle ralentie par la difficulté d'obtenir un dopage de type p reproductible. Des avancées récentes dans ce domaine laissent néanmoins entrevoir un certain optimisme avec la réalisation par des méthodes industrialisables de DEL, fonctionnant avec une tension de seuil faible au regard notamment de résultats plus discutables où la faible mobilité des trous est compensée par l'application d'une très forte différence de potentiel [4].

L'oxyde de zinc apparaît aussi comme un candidat prometteur pour la réalisation d'un nouveau type de laser à très faible seuil basé sur l'émission des polaritons de cavité. Le confinement des photons dans des structures possédant un facteur de qualité élevé est actuellement utilisé dans les structures de type laser à cavités verticales (VCSEL) pour augmenter le rendement laser par effet Purcell. Cependant, lorsque la durée de vie des photons est suffisamment élevée pour compenser les pertes du système, un régime de couplage fort entre la lumière et la matière domine. L'interaction des excitons avec les modes

photoniques donne ainsi naissance au polariton. Suivant la statistique de Bose-Einstein, un nombre élevé de polaritons de cavité peuvent co-exister dans un même état quantique et être à l'origine d'une émission cohérente, qualifiée de *laser à polaritons* [5]. Les propriétés intrinsèques de ZnO telles que le fort couplage à la lumière des excitons (grandes forces d'oscillateur) et la persistance des excitons à température ambiante (énergie de liaison élevée) répondent aux critères requis pour obtenir une émission polaritonique stimulée. Les discussions théoriques [6, 7], montrent que l'oxyde de zinc est actuellement l'un des candidats les mieux adaptés à la réalisation d'un *laser à polaritons*.

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans un contexte fortement dynamique et renforcé par une collaboration entre laboratoires (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie, Groupe d'Etude des Semi-conducteurs et Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatisme) lancée dans le cadre du projet ZOOM (*Zinc Oxide Optical Microcavities*) et financée par l'Agence Nationale de la Recherche. L'objectif de ce projet, et dans la même mesure de cette thèse, est de déterminer le potentiel de l'oxyde de zinc pour l'obtention d'un *laser à polaritons*. Au sein de la collaboration, il a d'abord été nécessaire de mener un travail en amont, afin de concevoir régulièrement de nouvelles structures en adéquation avec les objectifs fixés tout en assurant un échange constant avec les équipes de croissance afin d'optimiser la qualité des microcavités. Dans un second temps, il a été possible de contribuer à l'étude par spectroscopie optique des propriétés des microcavités en régime de couplage fort et à la compréhension de la dynamique de relaxation du polariton. L'environnement favorable au sein de la collaboration est à l'origine de plusieurs publications et d'un premier bilan très prometteur sur l'utilisation de ZnO pour obtenir une émission stimulée des polaritons.

Le premier chapitre de ce manuscrit donne au lecteur les éléments nécessaires à l'étude du polariton, issu de l'interaction entre les excitons et le mode de cavité. Après une évocation du contexte historique et économique entourant les travaux de recherche sur l'oxyde de zinc, nous présentons les propriétés structurales et électroniques du cristal. La description de l'excitation élémentaire dans un semi-conducteur est utilisée comme point de départ pour l'étude des propriétés excitoniques de ZnO. Le confinement des photons dans les résonateurs Fabry-Pérot permet ensuite d'introduire le couplage lumière-matière. Finalement, après avoir discuté de l'observation des polaritons, nous nous intéressons à leur caractère bosonique dont découle l'obtention d'un condensat et la réalisation du laser à polaritons.

Le second chapitre est axé sur les techniques expérimentales employées pour la détermination par spectroscopie des propriétés optiques de couches minces et d'hétéro-structures. Nous décrivons à la fois les méthodes permettant de caractériser la fonction diélectrique

du matériau (réflectivité et ellipsométrie) et celles basées sur l'émission des transitions intrinsèques ou extrinsèques excitées optiquement (photoluminescence). Une part importante du chapitre est consacrée à la modélisation de la réponse optique d'une structure multi-couches à l'aide d'un formalisme matriciel.

Le troisième chapitre est consacré à la conception et la réalisation des microcavités planaires à base de ZnO dédiées à l'étude du couplage fort. Dans un premier temps, nous décrivons la croissance par épitaxie des couches d'oxyde de zinc en insistant plus particulièrement sur l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et les différentes optimisations effectuées par les équipes de croissance. Nous présentons ensuite la caractérisation par spectroscopie optique de couches minces de ZnO réalisée afin de déterminer l'indice optique et les propriétés excitoniques qui seront utilisées lors de l'étude des microcavités. A partir de différents résultats théoriques étudiant la thermodynamique et la cinétique des polaritons, nous détaillons les idées principales qui ont conduit à choisir l'oxyde de zinc comme matériau actif dans les cavités. Nous rappelons à cette occasion les premières observations du couplage fort dans différents résonateurs à base de ZnO telles que publiées dans la littérature. Enfin nous expliquons en détail la méthodologie suivie pour la conception et la réalisation des cavités planaires sur silicium.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude par spectroscopie optique des propriétés des polaritons dans les cavités à base d'oxyde de zinc. Nous présentons tout d'abord l'observation du régime de couplage fort à basse température conduisant à la mesure d'énergies de Rabi élevées malgré l'utilisation de structures où le confinement des photons est limité. Nous insistons aussi sur l'influence de l'épaisseur de la cavité sur la visibilité de la branche haute du polariton, nécessaire à une caractérisation complète de la dispersion. Le couplage fort est aussi observé à température ambiante et la dynamique des polaritons est étudiée afin de déterminer des conditions favorables à leur relaxation. Dans une dernière partie, nous présentons une série d'améliorations menées pour favoriser l'émission des polaritons depuis la branche basse avec un vecteur d'onde nul. La cavité résultant de ce travail d'optimisation présente une énergie de Rabi record (120 meV) et un facteur de qualité localement élevé ($Q \approx 500$). Malgré cela, la réalisation d'un *laser à polaritons* n'est pas complètement démontrée mais plusieurs pistes sont données pour une observation à court terme de l'émission cohérente de polaritons.

Chapitre 1

Notions fondamentales sur l'oxyde de zinc et le polariton de cavité

Sommaire

1.1	Intérêts et applications de l'oxyde de zinc	8
1.1.1	Les semi-conducteurs pour l'émission de lumière	8
1.1.2	L'oxyde de zinc à l'état naturel	9
1.1.3	ZnO, un semi-conducteur prometteur	10
1.1.4	Un court historique de la recherche sur ZnO	11
1.2	Propriétés physiques de ZnO	13
1.2.1	Structure cristallographique	13
1.2.2	Structure de bandes	16
1.2.3	Influence de la contrainte	19
1.2.4	Masses effectives	19
1.3	Excitation élémentaire dans un semi-conducteur	20
1.3.1	Modèle hydrogénoïde de l'exciton	21
1.3.2	L'exciton-polariton	23
1.4	Confinement de la lumière dans les microcavités planaires	27
1.4.1	Cavités Fabry-Pérot	27
1.4.2	Miroirs métalliques	29
1.4.3	Miroirs de Bragg	30
1.4.4	Modes photoniques	34
1.5	Couplage fort lumière-matière et polariton de cavité	37
1.5.1	Approche semi-quantique	38
1.5.2	Un bref historique	41
1.6	Condensation des polaritons	42
1.6.1	La condensation de Bose-Einstein	42
1.6.2	Relaxation des polaritons de cavité	44
1.6.3	Le laser à polariton	46

Le premier chapitre de ce manuscrit permet d'introduire les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude de l'oxyde de zinc ainsi qu'à la compréhension du couplage fort lumière-matière et de la condensation des polaritons de cavité.

Le développement de composants pour l'optoélectronique émettant dans le domaine des basses longueurs d'onde (bleu et proche UV) a amené un regain d'intérêt pour l'oxyde de zinc. Ce semi-conducteur de la famille des II-VI présente une émission excitonique autour de 375 nm, stable à température ambiante grâce à une énergie de liaison élevée (60 meV). De plus, le fort couplage des excitons avec la lumière permet de proposer ce matériau comme un très bon candidat pour la réalisation d'un laser à faible seuil basé sur l'émission stimulée des polaritons de cavité.

Dans un premier temps, nous présentons une brève introduction sur l'oxyde de zinc, aussi bien à l'état naturel que comme semi-conducteur synthétique. Nous nous intéressons ensuite aux propriétés structurales de ZnO, utilisant les symétries du cristal pour introduire sa structure de bandes. Une troisième section est consacrée à la description de l'excitation élémentaire dans un semi-conducteur (exciton) et à son couplage avec le champ électromagnétique pour former une quasi-particule mixte lumière-matière (polariton).

La seconde partie de ce chapitre décrit le confinement de la lumière dans des structures bidimensionnelles. Nous expliquons en quoi les résonateurs Fabry-Pérot vont jouer un rôle important dans l'observation du couplage fort entre un photon et un exciton. Nous profitons du dernier paragraphe pour décrire la condensation de Bose-Einstein et son application aux polaritons de cavité dans l'optique de réaliser un laser sans inversion de population basé sur l'émission stimulée d'un condensat de polaritons.

1.1 Intérêts et applications de l'oxyde de zinc

1.1.1 Les semi-conducteurs pour l'émission de lumière

Depuis la réalisation, en 1948, d'un premier transistor basé sur une double jonction p-n et avec le développement de l'électronique dans les années 1970, l'intérêt scientifique et industriel pour les semi-conducteurs a connu une croissance exponentielle. D'abord largement dominé par l'industrie du silicium (circuits intégrés puis microprocesseurs), le marché des semi-conducteurs laisse une place de plus en plus importante à l'optoélectronique. Ainsi, les semi-conducteurs possédant une transition directe entre les bandes de conduction et de valence (*gap direct*) émettent de la lumière (figure 1.1) et sont donc utilisés pour un grand nombre d'applications telles que le transfert de l'information, le stockage de données ou encore l'éclairage. L'arséniure de gallium (GaAs) et ses composés ont permis dans un premier temps la réalisation de diodes électroluminescentes (DEL) et de diodes laser (DL) couvrant une partie du spectre visible (jaune-orange-rouge) et l'infra-rouge. La volonté d'augmenter notamment la capacité de stockage des disques a poussé la recherche et l'industrie à utiliser des semi-conducteurs à large bande interdite dont l'émission est décalée vers les basses longueurs d'onde.

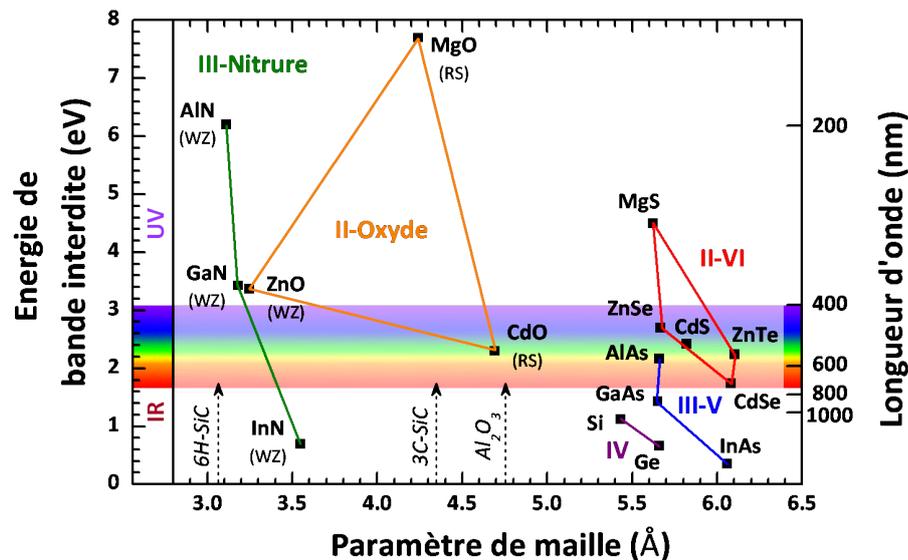


FIGURE 1.1 – *Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteurs à gaps direct et indirect (Si, Ge ...); le spectre de la lumière visible permet de replacer les différentes longueurs d'onde*

Pour obtenir des DEL émettant entre 400 nm et 450 nm (bleu-violet), de nombreux matériaux ont été testés à partir des années 1980, notamment le carbure de silicium (SiC) et les II-VI à base de zinc (ZnTe, ZnSe, ZnS). Cependant la qualité des résultats est demeurée limitée et ce n'est qu'au début des années 1990 que l'obtention de nitrure de gallium dopé p (p-GaN) a permis l'essor de la filière [8, 9]. A partir de 1993, la société japonaise Nichia commercialise les premières DEL bleues puis des DL quelques années plus tard. Aujourd'hui GaN représente une part importante de l'industrie optoélectronique pour diverses utilisations, essentiellement les DL bleues pour le stockage de données haute densité (disques Blu-ray) et les DEL blanches pour l'éclairage qui tendent à remplacer les sources classiques de lumière. Mais plusieurs problèmes subsistent et limitent potentiellement l'utilisation de GaN, à savoir le manque de substrats utilisables pour l'épitaxie et la qualité limitée des couches obtenues (taux de dislocations important). D'autre part, le gallium est un sous-produit de l'industrie de l'aluminium : son coût de production est élevé et les réserves exploitables à la surface de la Terre sont faibles.

1.1.2 L'oxyde de zinc à l'état naturel

Parmi les matériaux à large bande interdite pouvant émettre de la lumière dans le visible (bleu-violet) et le proche ultraviolet, nous nous intéressons donc plus particulièrement à l'oxyde de zinc (ZnO). Il faut noter que ZnO existe à l'état naturel sous la forme d'un minéral rouge-orangé nommé zincite. Cependant la zincite est extrêmement rare et son exploitation ne saurait être rentable. Une seule localité (Franklin Mine, New Jersey, USA) a permis la découverte de cristaux hexagonaux (figure 1.2a). La couleur rouge du minéral naturel est due à la présence d'impuretés (Fe^{2+} , Mn^{2+}) formant des niveaux profonds dans le semi-conducteur. L'observation en spectroscopie optique de la photoluminescence d'un mono-cristal naturel de ZnO permet de retrouver l'émission provenant des transitions excitoniques du semi-conducteur.

L'oxyde de zinc est aussi un sous-produit abondant de la métallurgie du zinc. Généralement issu de l'oxydation du principal minerai de zinc, la sphalérite (blende de zinc, ZnS) ou de la récupération des déchets industriels, il se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe. De grandes quantités sont utilisées dans l'industrie, pour moitié comme activant pour la vulcanisation du caoutchouc. Un autre usage courant concerne les peintures en tant que pigment (couleur blanche lumineuse) ou fongicide. On peut aussi noter différents usages dans les plastiques (résistance aux UV), l'agriculture (engrais, alimentation du bétail) et même les cosmétiques (dentifrice, crèmes pour la peau).

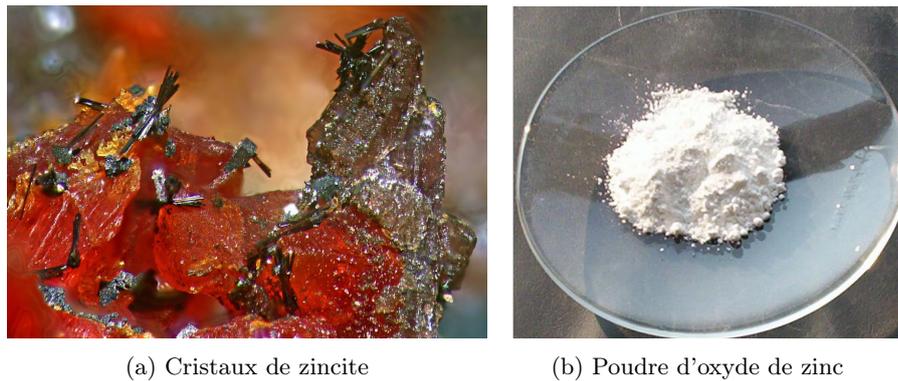


FIGURE 1.2 – *Oxyde de zinc sous deux formes naturelles : (a) zincite, forme cristalline et (b) oxyde de zinc, poudre amorphe*

1.1.3 ZnO, un semi-conducteur prometteur

L'oxyde de zinc est un matériau du groupe des semi-conducteurs II-VI caractérisé par une large énergie de bande interdite (3.37 eV à température ambiante). L'élément de la colonne II du tableau périodique de Mendeleïev est le zinc, qui pourra être partiellement remplacé par le magnésium ou le cadmium pour former les ternaires $Zn_xMg_{1-x}O$ et $Zn_xCd_{1-x}O$ et ainsi varier l'énergie de bande interdite (ingénierie de bandes). Outre la possibilité d'émettre dans le proche UV (375 nm), ZnO attire l'intérêt de la communauté scientifique car il possède des excitons très robustes dont l'émission persiste au delà de la température ambiante (énergie de liaison de 60 meV).

Une des applications possibles de l'oxyde de zinc concerne bien évidemment l'optoélectronique : ZnO est un matériau intéressant pour remplacer ou compléter la filière nitrure (DEL et DL bleues). Il présente en effet plusieurs avantages par rapport au GaN dont la possibilité d'obtenir des substrats de bonne qualité pour l'homo-épitaxie, le moindre coût de production des précurseurs (zinc métal et dioxygène par exemple) et une grande résistance à la température et aux contraintes mécaniques. Cependant, un obstacle majeur s'oppose à la réalisation de structures basées sur des jonctions p-n : la difficulté actuelle de réaliser un dopage de type p. Malgré des avancées encourageantes (co-dopage, rôle des défauts ...), aucun résultat reproductible présentant une forte concentration de porteurs (trous) n'a pu être obtenu. De façon plus novatrice, l'oxyde de zinc semble être un candidat idéal pour la réalisation d'une nouvelle forme de laser basé sur l'émission des polaritons de cavité et présentant un faible seuil de fonctionnement. L'étude du couplage fort dans ZnO étant un des objectifs majeurs de cette thèse, ce point sera présenté plus en détail dans les deux derniers chapitres de ce manuscrit.

L'oxyde de zinc est aussi adapté à d'autres applications. On peut tout d'abord citer ses propriétés ferromagnétiques qui seraient conservées jusqu'à température ambiante contrairement à la plupart des autres semi-conducteurs. L'addition d'ions magnétiques (Mn, Fe, Co en faible quantité) permet d'envisager ZnO comme un matériau de base pour la spintronique [10]. Un autre intérêt majeur réside dans l'utilisation de ZnO en tant que conducteur transparent pour la réalisation de cellules solaires ou de transistors. L'oxyde de zinc faiblement dopé avec de l'aluminium (AZO pour *Aluminium Zinc Oxide*) présente une très faible résistivité et une forte concentration en porteurs tout en gardant sa transparence à la lumière visible [11]. Enfin, les nano-structures d'oxyde de zinc attirent aujourd'hui l'intérêt de par leur diversité et leur facilité de réalisation. L'utilisation de nano-fils ou de nano-colonnes permet d'obtenir à la fois un confinement photonique mais aussi une augmentation importante de la surface active.

1.1.4 Un court historique de la recherche sur ZnO

Bien que les premières publications sur les propriétés de ZnO remontent à près de 75 ans (détermination des paramètres de maille [12]), l'étude systématique du semi-conducteur a été rendue possible à partir du tout début des années 1960 grâce à l'obtention d'"aiguilles" mono-cristallines par croissance en phase vapeur (figure 1.3a). Un important travail de spectroscopie optique a été mené par *DG. Thomas* en mesurant la réflectivité et l'absorption de ZnO [1]. La qualité des cristaux et la précision des mesures permettent d'observer à basse température les structures correspondant aux excitons A et B (figure 1.3b). L'auteur positionne précisément l'exciton de plus basse énergie (3.377 eV) et détermine une énergie de liaison excitonique de 59 meV. Depuis, les propriétés excitoniques de ZnO ont été largement étudiées mais les valeurs obtenues par *Thomas* font encore référence 50 ans plus tard. En parallèle, *JJ. Hopfield* réalise une description théorique des différents niveaux excitoniques pour un semi-conducteur de symétrie hexagonale : il propose une structure possédant 3 bandes de valence distinctes [2] dont l'ordre est toujours discuté. Ces résultats théoriques sont largement applicables à ZnO et correspondent alors aux déterminations expérimentales de *DG. Thomas*.

Cet engouement pour ZnO ne va pas être démenti au cours des années suivantes avec un nombre important de publications aussi bien sur la détermination des propriétés physiques que la réalisation de structures électroniques. C'est au cours de cette période qu'est réellement lancé le débat sur l'ordre des bandes de valence grâce à de nombreuses études optiques [13–15]. La publication de *WY. Liang et AD. Yoffe* est parmi les plus notables puisqu'elle décrit pour la première fois de façon détaillée le spectre d'absorption de l'oxyde de zinc et les différentes transitions excitoniques. La figure 1.4 présente les spectres d'ab-

sorption issus de la référence [15] : selon la polarisation, les premiers niveaux ($n = 1$ à 3) des excitons sont observés (A et B en polarisation $E \perp c$, C pour $E \parallel c$). A plus haute énergie, les auteurs remarquent la présence de pics attribués à des complexes exciton-phonon (EPC) notés L_{1-3} . En électronique, différents types de jonctions p-n sont réalisées conduisant à l'obtention d'une première DEL [16,17] cependant le semi-conducteur dopé p est soit Cu_2O , soit ZnTe . Et c'est le problème apparemment insoluble du dopage type p de ZnO qui va mettre en sommeil l'étude de ce semi-conducteur pendant environ 20 ans.

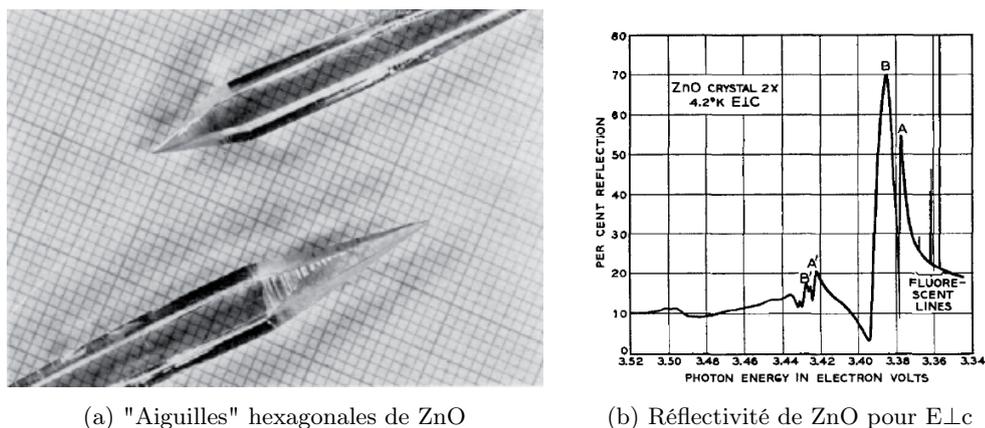


FIGURE 1.3 – (a) cristaux d'oxyde de zinc obtenus par croissance en phase vapeur [18]; (b) réflectivité à basse température mesurée sur un monocristal pour $E \perp c$ [1], le spectre est dominé par les excitons A et B (la transition C n'est pas autorisée dans cette polarisation)

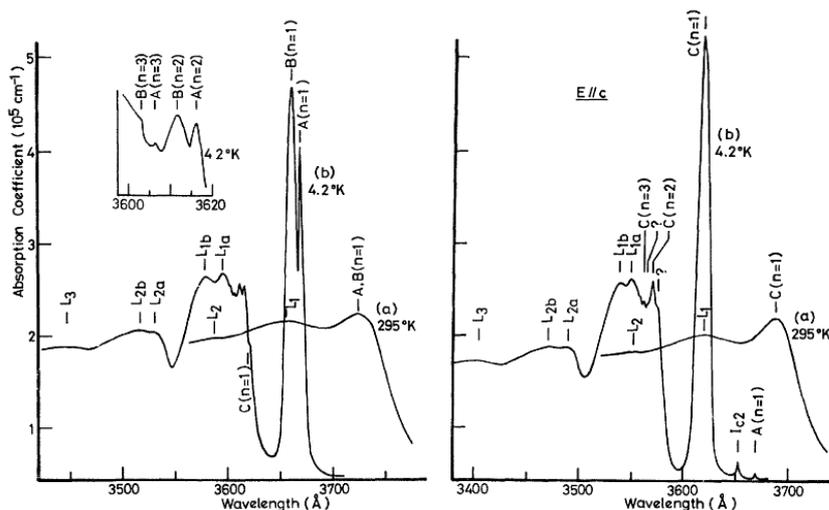


FIGURE 1.4 – Spectres d'absorption de ZnO à basse température pour les polarisations $E \perp c$ (à gauche) et $E \parallel c$ (à droite) [15], l'absorption la plus importante provient des transitions excitoniques dont la nature est différente selon la polarisation

Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour ZnO est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009). En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur ZnO que sur GaN. Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiées de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention aisée de nanostructures plus ou moins organisées de ZnO. Cependant, malgré une annonce quasi-quotidienne de résultats, le dopage type p reste toujours un mystère et donc un facteur limitant dans le développement d'une filière utilisant l'oxyde de zinc.

1.2 Propriétés physiques de ZnO

1.2.1 Structure cristallographique

La structure de base de l'oxyde de zinc, comme de la plupart des semi-conducteurs de la famille des II-VI est constituée d'un tétraèdre avec au centre un anion (O^{2-}) entouré de quatre cations (Zn^{2+}). Cette coordination est typique d'une hybridation sp^3 et démontre la nature covalente des liaisons. Cependant le côté ionique des liaisons dans ZnO n'est pas négligeable et tend à renforcer la largeur de bande interdite. Dans les conditions normales de température et de pression, la phase stable adopte une forme de type *würtzite* (réseau hexagonal). La structure de type *blende de zinc* (réseau cubique) est possible lorsque que la croissance est réalisée sur un substrat lui-même de symétrie cubique. Si le cristal est soumis à une forte compression (> 10 GPa), la structure est de type *halite*.

Comme le montre la figure 1.5, les deux structures sont fortement semblables et ne diffèrent qu'au niveau du troisième tétraèdre formant l'empilement selon l'axe [0001] ou [111]. Alors que pour la maille *würtzite* les plans se répètent selon le motif ABABA ..., pour la maille *blende de zinc* il y a une rotation de 60° au niveau de la liaison entre oxygène et zinc (plan B) pour donner un empilement de type ABCABCA ... Les résultats présentés par la suite ne concerneront que la structure *würtzite* mais la forte ressemblance entre les deux mailles cristallines explique les similitudes entre structures de bandes pour les cas hexagonal et cubique. Le tableau 1.1 résume les valeurs des paramètres de maille de la structure *würtzite* mesurés par diffraction de rayons X. En moyenne, la distance entre les atomes de même nature dans le plan de base vaut 3.249 Å alors que selon l'axe c, la valeur est de 5.206 Å.

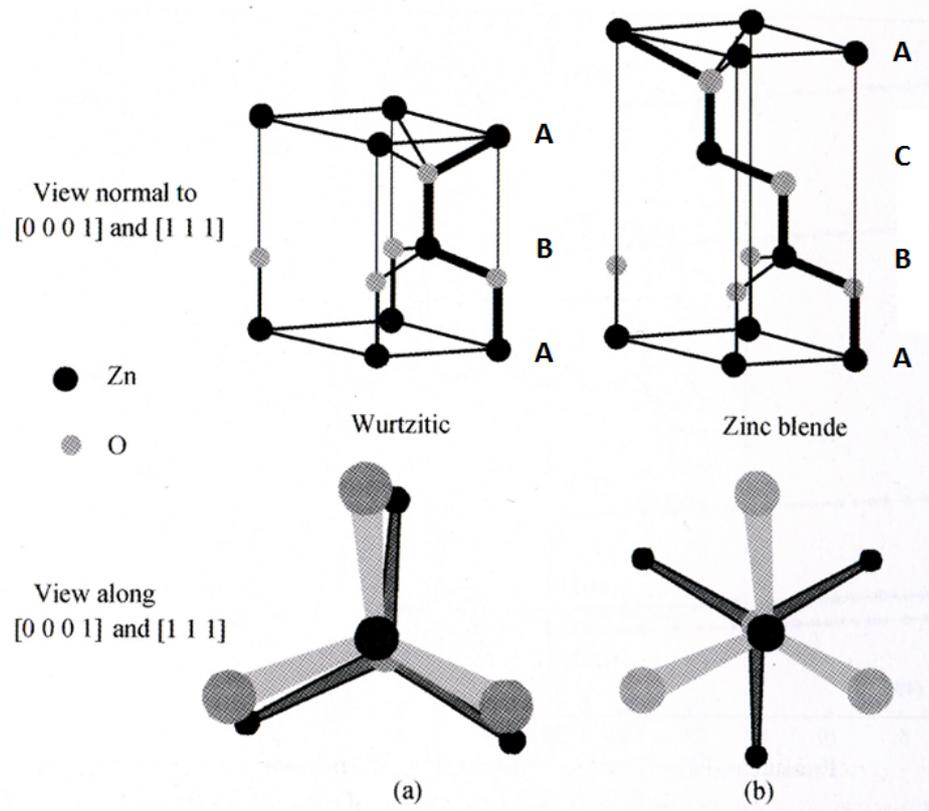


FIGURE 1.5 – Vue éclatée de la structure cristallographique de ZnO pour (a) une maille de type würtzite et (b) de type blende de zinc; le haut de la figure montre une vue de profil alors que le bas présente une vue depuis le dessus de l'empilement [19]

a (Å)	c (Å)	référence
3.2496	5.2042	[20]
3.2501	5.2071	[21]
3.2498	5.2066	[22]
3.2475	5.2075	[23]

TABLE 1.1 – Paramètres de maille de ZnO pour la structure würtzite

Dans la structure *würtzite*, différents plans cristallins peuvent être utilisés pour la croissance par épitaxie. Dans la très grande majorité des cas, la croissance est effectuée selon l'axe c soit dans le plan (0001) . Cependant, il est de plus en plus commun d'utiliser les plans a $(11\bar{2}0)$ et m $(1\bar{1}00)$ qui sont parallèles à l'axe c et forment un angle de 90° entre eux (figure 1.6). Les propriétés de ces deux derniers plans diffèrent de celles du plan c (transitions optiques, indice ...) et permettent la réalisation d'hétérostructures non-polaires.

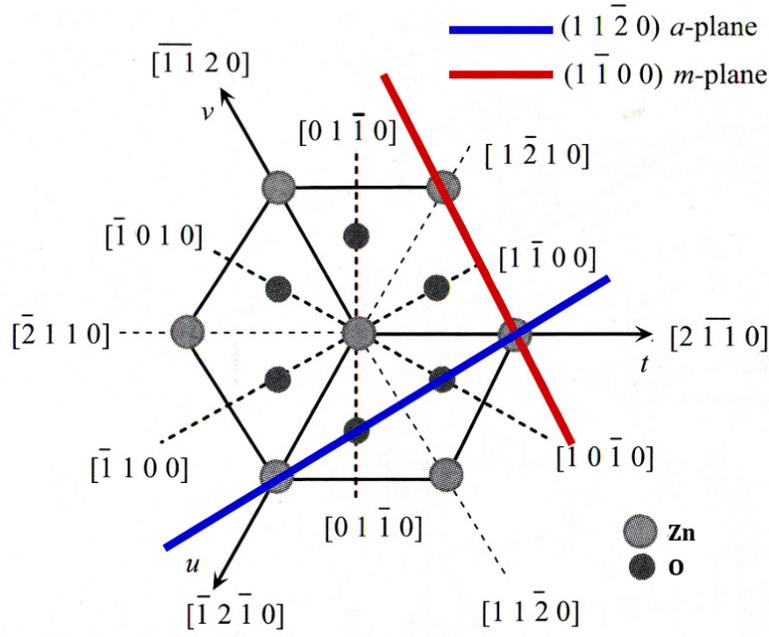


FIGURE 1.6 – Projection de la structure de type wurtzite sur le plan c (0001); les plans couramment utilisés sont indiqués en couleurs [19]

Les paramètres de maille du cristal définissent les vecteurs de base \vec{u}_a et \vec{u}_c selon les deux directions principales d'une structure de symétrie *wurtzite*. Une translation d'un vecteur \vec{r} (1.1) permet de retrouver un atome identique dans le réseau direct.

$$\vec{r} = m\vec{u}_a + n\vec{u}_a + p\vec{u}_c \quad m, n, p \in \mathbb{Z} \quad (\text{indices de Miller}) \quad (1.1)$$

Pour la description de la structure de bandes d'un semi-conducteur, il est intéressant d'introduire le réseau réciproque dont les vecteurs de base sont définis par l'équation (1.2). En effet, le théorème de Bloch énonce l'invariance des fonctions d'onde $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ par translation d'un vecteur élémentaire \vec{G} du réseau réciproque et la périodicité des relations de dispersion. Ceci signifie qu'il ne sera pas nécessaire de considérer l'ensemble du cristal mais simplement la maille élémentaire du réseau réciproque. Généralement, l'espace réciproque est séparé en zones de Brillouin équivalentes, selon les directions privilégiées par la symétrie du cristal. La figure 1.7 présente la première zone de Brillouin pour une structure hexagonale de type *wurtzite*. Le centre de la zone de Brillouin $\vec{k} = (0, 0, 0)$ est noté Γ , les directions de haute symétrie sont symbolisées par des lettres grecques (Σ parallèle au plan de base et Δ perpendiculaire). Les points de haute symétrie sont notés avec des lettres latines.

$$\vec{e}_a = \frac{2\pi}{V} \vec{u}_a \times \vec{u}_c \quad \text{avec} \quad V = \vec{u}_a \cdot (\vec{u}_a \times \vec{u}_c) \quad (1.2)$$

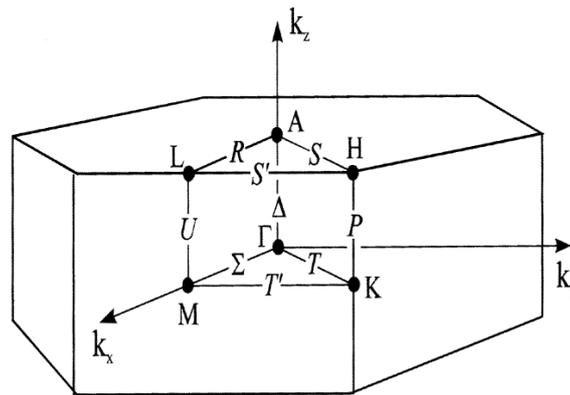


FIGURE 1.7 – Première zone de Brillouin pour une structure de type *würtzite* ; les directions et les points de haute symétrie sont aussi indiqués

1.2.2 Structure de bandes

Le groupe de symétrie de l'oxyde de zinc en phase *würtzite* est C_{6v} dans la notation de Schönflies. Ce qui signifie que les opérations de symétrie possibles sont soit des rotations de $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$ ou $\pm 180^\circ$ autour de l'axe c , soit des symétries par rapport à trois plans parallèles à ce même axe. Ce groupe possède six représentations irréductibles non-équivalentes (Γ_1 à Γ_6) dont le détail est disponible dans la littérature [24]. En considérant en plus le spin des électrons, il est alors nécessaire d'introduire trois représentations supplémentaires dites doubles (Γ_7 à Γ_9) qui permettront de décrire les différentes bandes du semi-conducteur.

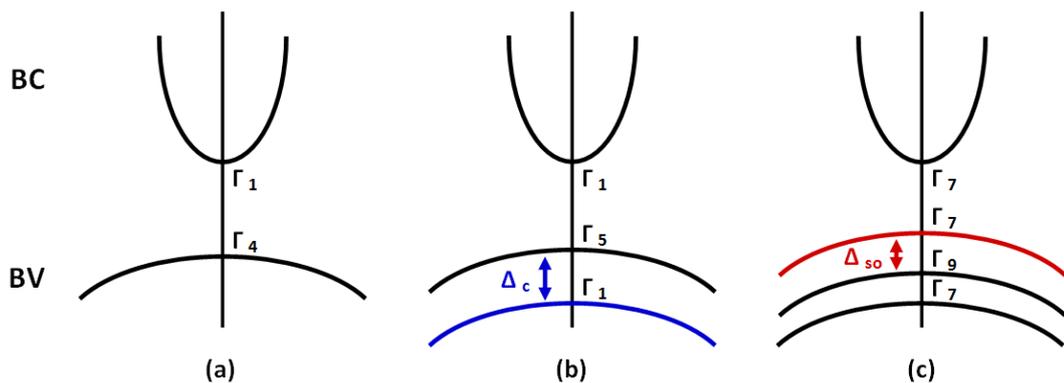


FIGURE 1.8 – Structure de bande idéale pour ZnO au centre Γ de la zone de Brillouin : (a) modèle cubique, (b) avec le champ cristallin Δ_c et (c) avec le couplage spin-orbite Δ_{so}

Une représentation schématique de la structure de bande de l'oxyde de zinc pour la structure *würtzite* est donnée à la figure 1.8. La bande de conduction de plus basse énergie provient des orbitales vides de type $4s$ des cations Zn^{2+} . Les bandes de valences supé-

rieures sont quand à elles majoritairement formées des orbitales 2p des anions O^{2-} qui sont remplies par les électrons de valence du cristal. Les interactions avec le champ cristallin (structure hexagonale) et le couplage spin-orbite séparent la bande de valence en trois bandes appelées A, B et C. Leur symétrie, bien que discutée (voir à la fin du paragraphe) semble généralement admise comme étant A- Γ_7 , B- Γ_9 et C- Γ_7 . Il s'agit d'un ordre inversé par rapport à d'autres semi-conducteurs de symétrie *würtzite* tel que GaN.

Une bonne approximation de la structure de bande au centre de la zone de Brillouin (point Γ) peut être obtenue avec un modèle quasi-cubique [2]. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la structure *würtzite* ne diffère que faiblement de la maille cubique. L'introduction d'une déformation selon l'axe c du cristal n'intervient qu'en perturbation sur les orbitales p_z et introduit un terme linéaire Δ_c (champ cristallin) dans le Hamiltonien de la bande de valence. Il faut noter tout d'abord que la perturbation est suffisamment faible pour ne pas introduire un mélange entre les différentes orbitales p de la bande de valence en première approximation et de plus ne modifie pas les orbitales s de la bande de conduction. La possibilité pour chaque électron de la bande de valence d'avoir deux valeurs de spin introduit une nouvelle levée de dégénérescence et la séparation des bandes avec l'apparition d'un terme Δ_{so} . La particularité de l'oxyde de zinc provient du signe négatif de ce couplage spin-orbite qui est à l'origine de l'ordre des bandes de valence, inverse par rapport aux autres semi-conducteurs de structure *würtzite*. Cela peut aussi être vu en terme d'interaction entre les niveaux 3d des cations Zn^{2+} et 2p des anions O^{2-} provoquant un déplacement en énergie d'une des bandes de valence. L'écart d'énergie entre les trois bandes est données par l'équation (1.3) si la bande supérieure est le niveau de référence ($E_A=0$). La structure de bande complète correspondant à la forme *würtzite* de l'oxyde de zinc est présentée figure 1.9.

$$E_{B,C} = \frac{\Delta_c + \Delta_{so}}{2} \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta_c + \Delta_{so}}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \Delta_c \times \Delta_{so} \right]} \quad (1.3)$$

D'un point de vue optique, les spectres mesurés aussi bien en réflectivité qu'en photoluminescence sont dominés par les transitions excitoniques. La connaissance des symétries des bandes de valence et de conduction permet de déterminer les transitions autorisées dans ZnO. Il est dans un premier temps nécessaire de connaître la représentation des différents excitons qui est le produit des représentations de l'électron (bande de conduction), du trou (bande de valence) et de la fonction enveloppe (symétrie Γ_1 pour l'état de plus basse énergie $n=1$), ce qui donne les représentations suivantes :

$$\begin{aligned} A, C &\rightarrow \Gamma_7 \otimes \Gamma_7 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5 \\ B &\rightarrow \Gamma_7 \otimes \Gamma_9 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_5 \oplus \Gamma_6 \end{aligned} \quad (1.4)$$

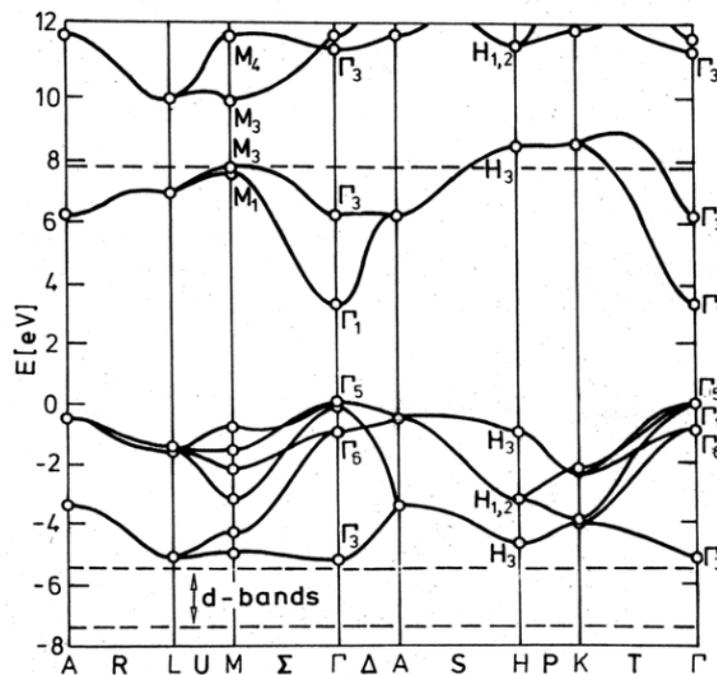


FIGURE 1.9 – Structure de bande mesurée pour l'oxyde de zinc en symétrie würtzite [25]

De façon générale, seules les transitions de symétrie Γ_5 sont autorisées lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe c du cristal ($E \perp c$) alors que dans la configuration $E \parallel c$ ce sont celles de symétrie Γ_1 . Cependant les éléments de la matrice optique reliés aux transitions sont beaucoup plus complexes à calculer et les forces d'oscillateur doivent en fait prendre en compte le faible mélange des orbitales p . Il apparaît expérimentalement que les excitons A et B sont fortement visibles en polarisation TE ($E \perp c$) alors que l'exciton C est surtout visible en polarisation TM ($E \parallel c$). Il faut aussi noter que la proximité des bandes A et B va induire une interaction entre les deux excitons.

Finalement, il est intéressant de revenir rapidement sur le débat qui a divisé les spécialistes de l'oxyde de zinc pendant de nombreuses années, à savoir l'ordre des bandes de valence. Si les premiers travaux de spectroscopie optique semblaient attribuer une symétrie Γ_7 à la bande supérieure [1, 15], ils ont été rapidement remis en question notamment par les recherches de *DC. Reynolds* [13, 26, 27]. Il semble cependant que la controverse soit en passe d'être réglée par une publication récente et très complète qui attribue une symétrie Γ_7 à la bande A [28]. Brièvement, l'étude des transitions excitoniques liées aux donneurs sous champ magnétique permet de séparer clairement les différentes symétries. Cette étude n'est pas forcément transposable avec les excitons libres puisqu'ils sont couplés au cône de lumière pour former des polaritons.

1.2.3 Influence de la contrainte

L'utilisation de substrats présentant un désaccord de maille avec ZnO lors de la croissance va introduire une déformation de la couche épitaxiée à la fois dans le plan de croissance (ϵ_{xx}) et perpendiculairement au plan (ϵ_{zz}). La déformation est définie comme l'écart relatif entre les paramètres de maille du substrat et de ZnO. La loi de Hooke établit une relation de proportionnalité entre la déformation ϵ et la contrainte σ au travers d'un tenseur d'élasticité C . Dans le cadre d'un matériau de symétrie *würtzite*, le nombre de coefficients d'élasticité indépendants se réduit à 6 [19].

Dans l'hypothèse où la surface ne subit aucune contrainte, il est possible de relier la contrainte biaxiale σ_{xx} dans le plan des couches à la déformation ϵ_{xx} en utilisant la relation (1.5) où les C_{ij} sont les coefficients d'élasticité expérimentaux (obtenus par mesure de la vitesse de propagation du son [29] ou utilisation de la diffusion Brillouin [30]).

$$\sigma_{xx} = \left(C_{11} + C_{22} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \epsilon_{xx} \quad (1.5)$$

La contrainte va avoir une influence sur la structure de bandes du semi-conducteur et donc modifier l'énergie des transitions excitoniques [31]. Cependant, dans le cas de ZnO, l'exciton A semble peu sensible à la contrainte puisque son énergie est mesurée généralement autour de 3.376 eV. Le résultat est un peu différent pour les excitons B et C mais leurs positions ne sont pas toujours évidentes à définir sur les spectres expérimentaux (typiquement B : 3.381 eV et C : 3.425 eV). Des calculs théoriques utilisant les potentiels de déformation montrent que les transitions sont beaucoup moins affectées dans ZnO [32] que pour GaN [33] où la position des excitons est un bon indicateur de l'état de contrainte. Il faut de plus ajouter que dans le cas de la croissance de ZnO sur nitrures qui est utilisée pour la plupart des échantillons présentés dans la suite de ce manuscrit, la relaxation des couches est très rapide (quelques dizaines de nm) et la partie contrainte (proche du substrat) n'intervient que de façon très limitée lors de la mesure des paramètres optiques.

1.2.4 Masses effectives

L'électron dans la bande de conduction est une particule de masse m_0 et de charge $-e$ dans un potentiel cristallin $V(\vec{r})$ formé par l'action des autres particules du cristal. En introduisant une masse effective m_e , l'électron est considéré comme une quasi-particule soumise uniquement aux forces extérieures. Les interactions avec les ions et les autres électrons du cristal sont prises en compte au travers de la masse effective. Grâce à ce concept, un électron en mouvement dans un semi-conducteur est assimilé à une particule de masse m_e dans le vide soumise à une force électrique externe (1.6).

$$\vec{F}_e = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (1.6)$$

Le théorème de l'énergie cinétique nous permet d'exprimer l'énergie $E(\vec{k})$ en fonction du travail de la force électrique \vec{F}_e (1.7), \vec{v}_g est la vitesse de groupe.

$$dE(\vec{k}) = \vec{F}_e \cdot \vec{v}_g dt = \vec{F}_e \cdot \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \right) dt = \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} d\vec{k} \quad (1.7)$$

Finalement, en comparant avec la loi de Newton, nous obtenons deux expressions équivalentes de la force \vec{F}_e (1.8).

$$\vec{F}_e = m_e \vec{a} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (1.8)$$

Nous pouvons ensuite calculer l'accélération \vec{a} comme la dérivée par rapport au temps de la vitesse de groupe \vec{v}_g (1.9).

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \vec{F}_e \quad (1.9)$$

Ce qui par analogie avec la formule (1.8) permet d'obtenir l'expression de la masse effective de l'électron (1.10) qui est proportionnelle à l'inverse de la dérivée seconde de l'énergie dans l'espace des \vec{k} (courbure de la dispersion).

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_i} \quad \text{avec } i, j = x, y, z \quad (1.10)$$

Bien souvent dans le cadre des transitions optiques nous considérons principalement les alentours du point Γ où la dispersion $E(\vec{k})$ est supposée parabolique, ce qui conduit à une masse effective m_e constante. De façon identique, il est possible de définir des masses effectives m_h pour les trous, correspondant à chacune des trois bandes de valence et généralement plus élevées que pour l'électron. La conduction dans un semi-conducteur est donc essentiellement effectuée par les électrons de la bande de conduction dont l'accélération est plus importante pour une même différence de potentiel. Les masses effectives des quasi-particules au centre de la zone de Brillouin dans ZnO pour la symétrie würtzite sont résumées dans la référence [19].

1.3 Excitation élémentaire dans un semi-conducteur

L'état fondamental d'un semi-conducteur ($E = 0$ et $\vec{k} = \vec{0}$) est défini lorsque la bande de valence est entièrement occupée et la bande de conduction vide. Si un photon est

absorbé, son énergie est transférée pour former simultanément un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Les deux quasi-particules sont annihilées lors du processus de recombinaison. Une interaction de type coulombien est possible entre le trou et l'électron formant une quasi-particule composite : l'exciton (figure 1.10).

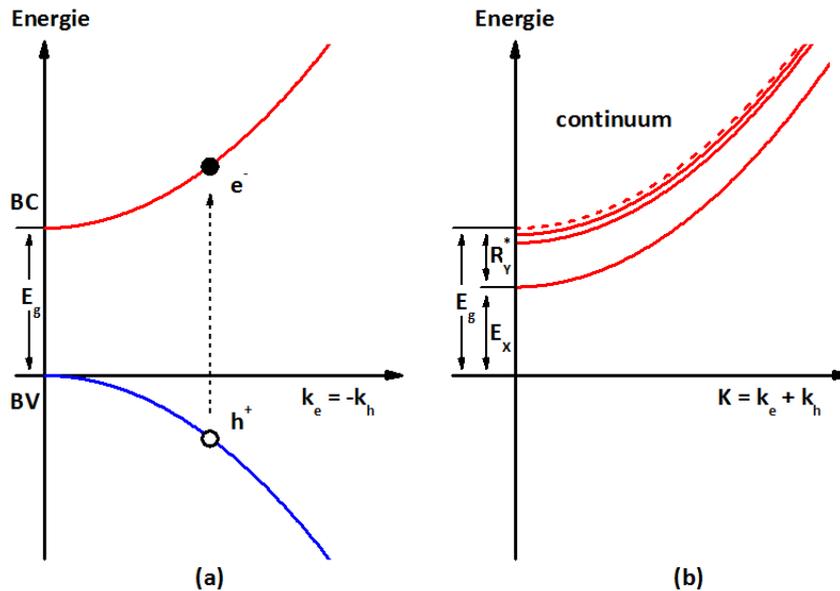


FIGURE 1.10 – Paire électron-trou (a) dans un schéma de bandes de valence et conduction et (b) dans une représentation de l'exciton

Généralement, deux types d'excitons sont distingués selon la distance séparant l'électron du trou. Lorsque cette distance est grande, l'interaction coulombienne est partiellement écrantée par le champ électrique global créé par les électrons en mouvement (au travers de la constante diélectrique ϵ). Les orbites de l'électron et du trou autour de leur centre de masses commun sont plus larges que la maille élémentaire du cristal et l'exciton n'est donc pas localisé. On parle ici d'excitons de Wannier [34] observés dans la plupart des semi-conducteurs comme ZnO. Il est cependant possible, notamment dans les semi-conducteurs organiques, que l'exciton soit localisé à l'intérieur de la maille cristalline avec une attraction très forte entre l'électron et le trou (excitons de Frenkel [35]).

1.3.1 Modèle hydrogénoïde de l'exciton

Nous considérons un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence proches du centre Γ de la zone de Brillouin où leurs dispersions sont considérées comme paraboliques. Les énergies $E_e(\vec{k}_e)$ de l'électron et $E_h(\vec{k}_h)$ du trou sont données par (1.11) avec E_g l'énergie de bande interdite du semi-conducteur.

$$E_e(\vec{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} \quad (1.11a)$$

$$E_h(\vec{k}_h) = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h} \quad (1.11b)$$

La fonction d'onde de l'exciton peut être décomposée en un produit de deux fonctions de Wannier [36] correspondant au trou et à l'exciton localisés par rapport à leur centre de masse et d'une fonction enveloppe. La fonction enveloppe de l'exciton $\phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ est la solution de l'équation de Schrödinger (1.12).

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right) \nabla_{\vec{r}_e}^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m_h}\right) \nabla_{\vec{r}_h}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E \phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (1.12)$$

Comme dans tous les problèmes à deux corps, il est possible de dissocier le déplacement du centre de masse de coordonnée \vec{R} , du mouvement relatif de vecteur \vec{r} de l'électron par rapport au trou. Les deux nouvelles coordonnées sont obtenues par changement de repère tel que décrit par les équations (1.13).

$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h} \quad \text{et} \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad (1.13)$$

Nous obtenons alors deux équations de Schrödinger séparées (1.14) décrivant respectivement le mouvement du centre de masse de l'exciton et le mouvement relatif des particules. La masse totale de l'exciton est notée M alors que la masse réduite correspond à μ .

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \right) \psi(\vec{R}) = E_R \psi(\vec{R}) \quad (1.14a)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}|} \right) \phi(\vec{r}) = E_r \phi(\vec{r}) \quad (1.14b)$$

L'énergie totale de l'exciton E_x est simplement à la somme des énergies E_R et E_r (1.15). Pour la première équation, il s'agit du mouvement d'une particule libre de masse M avec un vecteur d'onde $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$. La seconde équation, correspondant au mouvement relatif de l'électron et du trou est semblable à l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et peut être résolue de façon similaire, donnant lieu à des transitions excitoniques discrètes dont l'énergie dépend du nombre quantique principal n .

$$E_x(n, \vec{K}) = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} \quad (1.15)$$

Le Rydberg Ry^* de l'exciton vaut 60 meV dans ZnO [1] et le rayon de Bohr, correspondant à la distance moyenne entre l'électron et le trou est d'environ 1.8 nm [37]. Une représentation des niveaux d'énergie de l'exciton dans le repère du centre de masse est donnée par la figure 1.10.

1.3.2 L'exciton-polariton

1.3.2.1 Modèle de l'oscillateur harmonique

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont déterminées par le couplage du champ électromagnétique avec différents types d'oscillateurs (dans notre cas, il s'agira essentiellement des excitons). Le traitement d'un ensemble d'oscillateurs en terme de mécanique classique permet d'obtenir des résultats très satisfaisants pour la caractérisation de la fonction diélectrique. Nous nous contenterons donc d'utiliser ici le modèle de Drüde-Lorentz tout en introduisant quelques corrections rendues nécessaires par la mécanique quantique.

Considérant un ensemble d'oscillateurs avec un vecteur déplacement \vec{u} , couplés à un champ électromagnétique polarisé selon la même direction, l'équation du mouvement est régie par (1.16) où m est la masse, e la charge, γ le terme d'amortissement et β la constante de rappel.

$$m \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + \gamma m \frac{d\vec{u}}{dt} + \beta \vec{u} = -e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.16)$$

La solution générale de cette équation différentielle linéaire du second ordre est la somme de la solution de l'équation sans second membre et d'une solution particulière. Le résultat (1.17) est composé d'une partie transitoire qui ne sera pas considérée dans le cas de l'optique linéaire (échelle de temps très supérieure à γ^{-1}) et d'un terme résonant tel que défini par (1.18) avec $\omega_0 = (\beta/m)^{1/2}$ la pulsation propre de l'oscillateur.

$$\vec{u}(t) = \vec{u}_0 \exp\left(-i\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}t\right) \exp\left(-t\frac{\gamma}{2}\right) + \vec{u}_p e^{-i\omega t} \quad (1.17)$$

$$\vec{u}_p = \frac{-e \vec{E}_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.18)$$

Chaque oscillateur possède donc un moment dipolaire \vec{p} défini comme le produit de la charge et du déplacement (1.19).

$$\vec{p} = -e \vec{u}_p = \frac{e^2}{m} \frac{\vec{E}_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.19)$$

En considérant maintenant un ensemble tridimensionnel de N oscillateurs, nous obtenons un résultat similaire où le vecteur polarisation \vec{P} est exprimé en fonction de \vec{E} . A partir de l'expression de l'induction électrique \vec{D} et de la définition de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ (1.20), il est possible d'en donner l'expression (1.21).

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E} = \epsilon_0 \left[1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right] \vec{E} \quad (1.20)$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.21)$$

Dans l'équation (1.21), le terme $Ne^2/\epsilon_0 m$ correspond à la force du couplage entre le champ électromagnétique et les oscillateurs dans un modèle classique. Pour les transitions excitoniques dans les semi-conducteurs, ce paramètre est le carré de l'élément de matrice optique. Dans une approche quantique, celui-ci est donné par l'équation (1.22) en supposant une transition autorisée entre respectivement un état initial i et un état final j , H étant le Hamiltonien du dipôle considéré.

$$|H_{ij}|^2 = |\langle j | H | i \rangle|^2 \quad (1.22)$$

La fonction diélectrique s'écrit sous la forme (1.23) pour l'ensemble des transitions excitoniques possibles dans le semi-conducteur. Le terme f est appelé force d'oscillateur et permet de quantifier le couplage d'une transition avec le champ électromagnétique.

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad \text{avec} \quad f_j = \frac{2N\omega_0}{\epsilon_0 \hbar} |H_{ij}|^2 \quad (1.23)$$

Si nous considérons maintenant une seule transition, il est possible d'introduire une constante diélectrique hors-résonances ϵ_b qui prend en compte les transitions éloignées. La fonction diélectrique se résume à l'expression (1.24), où les parties réelle et imaginaire sont mises en valeur.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \frac{f(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} + i \frac{\gamma\omega f}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (1.24)$$

Lorsque l'élargissement γ tend vers zéro et pour des fréquences proches de la résonance ω_0 , l'équation (1.24) peut se simplifier pour aboutir à (1.25).

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \frac{f}{2\omega_0} \frac{1}{\omega_0 - \omega} \quad (1.25)$$

Pour une fréquence égale à la valeur propre $\omega_0 = \omega_T$, correspondant à une propagation transverse des ondes électromagnétiques, la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ tend vers l'infini. Cependant, dans un milieu matériel, il est possible de définir une fréquence ω_L pour laquelle

le champ électrique \vec{E} de l'onde est parallèle à la direction de propagation \vec{k} . Ce mode longitudinal existe seulement lorsque la fonction diélectrique s'annule.

Dans le cadre de l'approximation (1.25), il est alors possible de relier la force d'oscillateur f et l'éclatement longitudinal-transverse ω_{LT} entre les fréquences ω_L et ω_T par la relation (1.26).

$$f = 2\omega_T\epsilon_b\omega_{LT} \quad (1.26)$$

Cependant, pour les excitons A et B de l'oxyde de zinc qui ne sont séparés que d'environ 5 meV, l'approximation 1.25 n'est plus possible. La figure 1.11 montre que pour chaque exciton considéré séparément, le *splitting* Δ_{LT} vaut environ 6 meV (les forces d'oscillateur de A et B sont supposées identiques). Lorsque les deux transitions sont utilisées dans le calcul de la fonction diélectrique, l'écart entre les fréquences longitudinale et transverse diminue pour l'exciton de basse énergie ($\Delta_{LT,A} \approx 2$ meV) alors qu'il augmente pour celui de plus haute énergie ($\Delta_{LT,B} \approx 10$ meV). Seule la somme des deux reste constante [24].

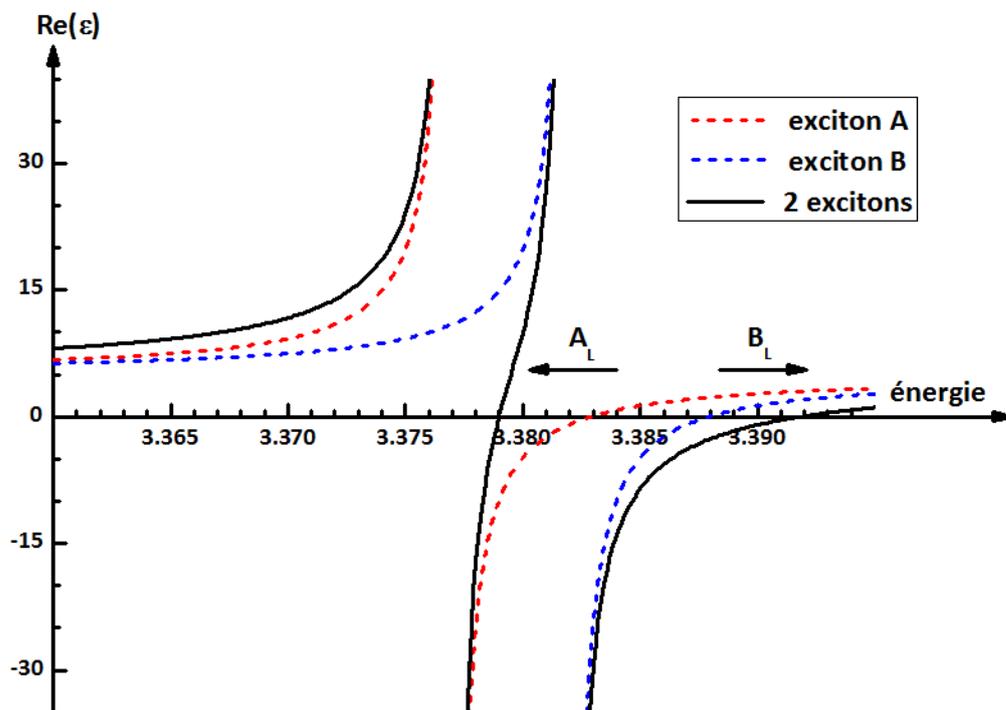


FIGURE 1.11 – La proximité des excitons A et B agit sur la forme de la constante diélectrique : lorsque chaque exciton est considéré séparément (traits rouge et bleu), l'écart Δ_{LT} ne dépend que de la force d'oscillateur, cependant si les deux excitons sont pris en compte (trait noir), A_L est déplacé vers les basses énergies alors que B_L subit l'effet inverse

1.3.2.2 Le concept de polariton

L'interaction entre la lumière et la matière peut être abordée de deux façons. Il est tout d'abord possible de suivre un traitement perturbatif où les descriptions du champ électromagnétique et de l'excitation de la matière sont considérées séparément. Dans ce modèle de couplage faible, un photon d'énergie supérieure au *gap* est absorbé par le semi-conducteur pour former une paire électron-trou en interaction coulombienne (exciton) qui va se dissocier en réémettant un photon de même énergie. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, tout état excité dans un semi-conducteur est relié à un vecteur polarisation \vec{P} qui va agir sur le champ électromagnétique \vec{E} au travers de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Cela signifie que dans un régime de couplage fort, la propagation de la lumière dans le cristal se fait au travers d'un état mixte entre une onde électromagnétique (lumière) et une onde de polarisation (matière) appelé polariton [38].

Le vecteur d'onde de la lumière dans un milieu matériel \vec{k} est relié au vecteur d'onde dans le vide \vec{k}_0 par l'intermédiaire de l'indice optique $N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$. De plus, \vec{k}_0 est proportionnel à la fréquence ω et il est donc possible d'écrire la relation de dispersion (1.27).

$$\epsilon(\omega) = \frac{\vec{k}^2}{\vec{k}_0^2} = \vec{k}^2 \frac{c^2}{\omega^2} \quad (1.27)$$

Nous avons vu précédemment que la fonction diélectrique est égale à (1.24) pour une résonance excitonique. La dispersion de l'exciton-polariton est donc obtenue sous la forme (1.28).

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \epsilon_b + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.28)$$

Les solutions de cette équation permettent d'obtenir une courbe de dispersion formée de deux branches distinctes. La branche basse du polariton (*LPB*) est linéaire pour les faibles vecteurs d'onde (pente en $\sqrt{\hbar c \epsilon_b}$) puis se courbe avant $\omega_0 = \omega_T$ sans jamais franchir la fréquence correspond au mode transverse excitonique. De façon similaire, une branche polaritonique haute (*UPB*) débute pour la fréquence ω_L du mode longitudinal puis reprend une dispersion photonique lorsque le vecteur d'onde augmente. La propagation de la lumière n'est pas possible entre ω_T et ω_L ce qui correspond à un maximum du coefficient de réflexion. En émission, la population est maximale au niveau de la rupture de pente de la branche basse (*bottleneck*) où les polaritons s'accumulent pour une fréquence proche de ω_T . La variation de la transmission en ω_L est aussi à l'origine d'une faible émission correspondant au polariton haut [36].

1.3.2.3 Influence de la dispersion spatiale

En utilisant le modèle de Drüde-Lorentz pour décrire l'exciton, nous avons jusqu'ici supposé que chaque oscillateur est indépendant et possède la même fréquence propre ω_0 . De façon plus réaliste, il est nécessaire d'introduire un faible couplage entre chacun des oscillateurs qui va entraîner une variation de la fréquence d'oscillation en fonction de la distance, i.e. du vecteur d'onde \vec{k} . L'utilisation d'une dispersion spatiale $\omega_0(\vec{k})$ parabolique (1.29) correspond à la description de l'exciton donnée par (1.14).

$$\omega_0^2(\vec{k}) = (\omega_0 + A\vec{k}^2)^2 \approx \omega_0^2 + 2\omega_0 A\vec{k}^2 \quad (1.29)$$

Il est alors possible de définir la fonction diélectrique $\epsilon(\omega, \vec{k})$ (1.30) de façon à déterminer la dispersion du polariton de la même manière qu'au paragraphe précédent. La dispersion spatiale de la fréquence propre ω_0 va entraîner une courbure vers les hautes fréquences de la branche basse du polariton. Cependant, cette courbure n'est sensible que pour des vecteurs d'onde élevés pour lesquelles les excitons ne sont pas couplés avec le cône de lumière et ne peuvent donc être observés. Une bonne approximation pour la spectroscopie optique est de considérer la fréquence de résonance ω_0 comme constante.

$$\epsilon(\omega, \vec{k}) = \epsilon_b + \frac{f}{\omega_0^2 + 2\omega_0 A\vec{k}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.30)$$

1.4 Confinement de la lumière dans les microcavités planaires

Nous avons jusqu'ici considéré la lumière comme une onde électromagnétique libre de se propager dans un milieu diélectrique. Cependant, cette onde lumineuse peut être confinée à l'intérieur d'une structure bidimensionnelle avec une énergie quantifiée.

1.4.1 Cavités Fabry-Pérot

Un résonateur de type Fabry-Pérot est constitué de deux miroirs séparés par un milieu (cavité) d'indice n_c et d'épaisseur l_c . Les réflexions multiples à l'intérieur du système sont à l'origine d'interférences constructives et permettent un confinement des photons, d'autant plus important que le coefficient de réflexion R des miroirs est élevé. Nous supposons dans un premier temps que les deux miroirs sont identiques et que le milieu extérieur est l'air. Comme le montre la figure 1.12, l'amplitude de l'onde totale après focalisation est la somme des amplitudes des ondes transmises qui s'expriment sous la forme (1.31) où T est le coefficient de transmission du résonateur.

$$\psi_1 = \psi_0 \times T \quad \psi_2 = \psi_0 \times RTe^{i\phi} \quad \psi_3 = \psi_0 \times R^2Te^{2i\phi} \quad \text{etc...} \quad (1.31)$$

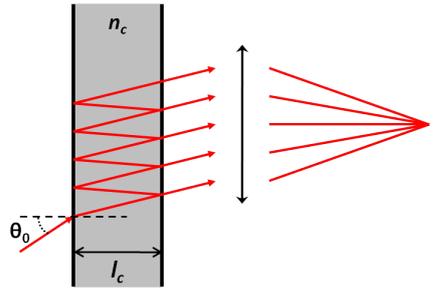


FIGURE 1.12 – Transmission de la lumière à travers un résonateur Fabry-Pérot ; les multiples rayons transmis produisent des interférences constructives

Le déphasage ϕ entre deux ondes est donné en fonction du chemin optique δ par l'équation (1.32), λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide. Le rayon transmis forme un angle θ_c après la première interface.

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda_0} = \frac{2\pi \times 2n_c d_c \cos\theta_c}{\lambda_0} \quad (1.32)$$

La somme des amplitudes correspond à une suite géométrique de raison $Re^{i\phi}$. L'intensité lumineuse transmise (et donc mesurée) correspond au carré de l'amplitude et s'écrit selon (1.33) où $I_0 = |\psi_0|^2$ est l'intensité de l'onde incidente.

$$I = I_0 \frac{T^2}{|1 - Re^{i\phi}|^2} \quad (1.33)$$

Après développement et simplification, le coefficient de transmission total \hat{T} d'un résonateur Fabry-Pérot prend la forme (1.34). Ce résultat est appelé fonction d'Airy et présente des maxima de transmission (pics) d'autant plus fins que le coefficient de réflexion des miroirs est grand. La transmission est possible lorsque les ondes interfèrent de façon constructive, c'est-à-dire si le déphasage ϕ est un multiple entier de 2π .

$$\hat{T} = \frac{T_m}{1 + M \sin^2(\phi/2)} \quad (1.34)$$

$$\text{avec} \quad T_m = \left(\frac{T}{1-R} \right)^2 \quad \text{et} \quad M = \frac{4R}{(1-R)^2}$$

La figure 1.13 présente l'évolution du coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde pour un milieu non absorbant. La condition d'interférence et l'équation (1.32) permettent d'obtenir la longueur d'onde λ_0 des maxima de transmission en incidence normale (1.35). Le facteur de qualité Q est le rapport entre l'énergie U stockée dans la cavité et les pertes dU/dT par unité de temps. Il caractérise le confinement des photons dans la cavité et est directement relié au temps de vie des photons τ_{ph} (1.36) [39].

$$m \lambda_0 = 2 n_c l_c \quad m \in \mathbb{N} \quad (1.35)$$

$$Q = \frac{U}{dU/dt} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \quad \text{et} \quad \tau_{ph} = \frac{Q}{\omega_0} \quad (1.36)$$

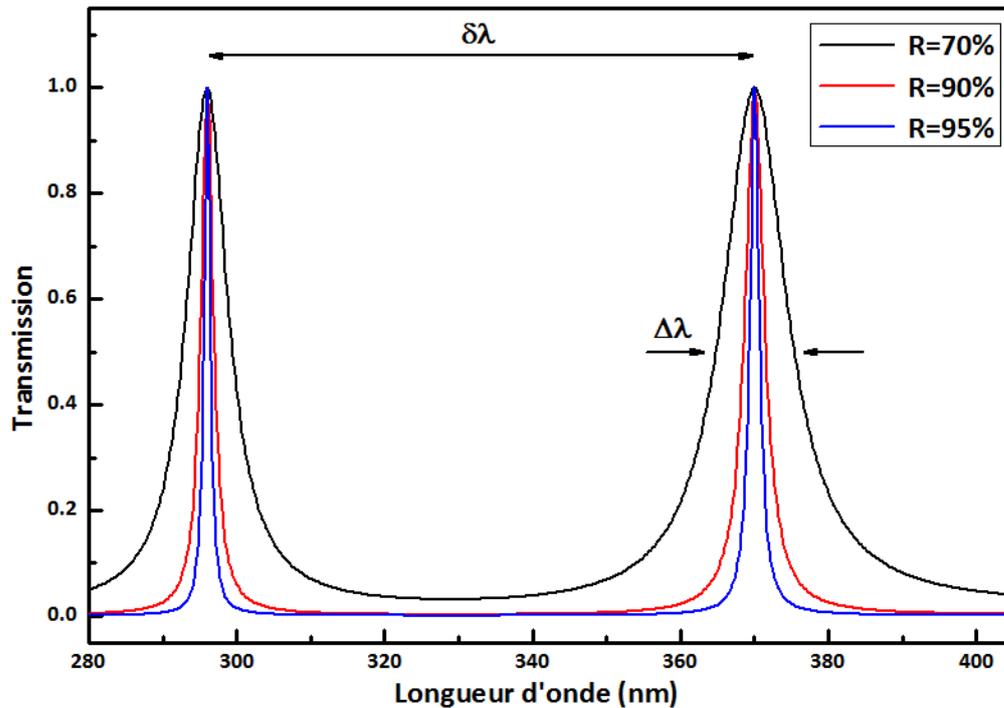


FIGURE 1.13 – Coefficient de transmission d'un résonateur Fabry-Pérot en fonction de la longueur d'onde et pour différentes valeurs de réflectivité des miroirs

Lorsque le facteur de qualité est élevé (miroirs très réfléchissants), la probabilité de sortie d'un photon est plus faible. Un confinement important de la lumière dans la cavité nécessite donc un facteur de qualité grand.

1.4.2 Miroirs métalliques

Une méthode simple pour obtenir un miroir est d'utiliser une faible épaisseur de métal. La partie imaginaire de l'indice optique du matériau est élevée et va contribuer à réfléchir une partie de la lumière. La réflectivité des miroirs métalliques ne dépend que faiblement de la longueur d'onde. Elle est d'autant plus grande que l'épaisseur de la couche métallique est importante. Cependant, les métaux sont caractérisés par une forte absorption et le dépôt d'une couche épaisse ne permet plus à la lumière d'atteindre la cavité. Dans le cas de l'aluminium, les couches utilisées ont une épaisseur de l'ordre de 10 nm, suffisamment réfléchissante mais peu absorbante.

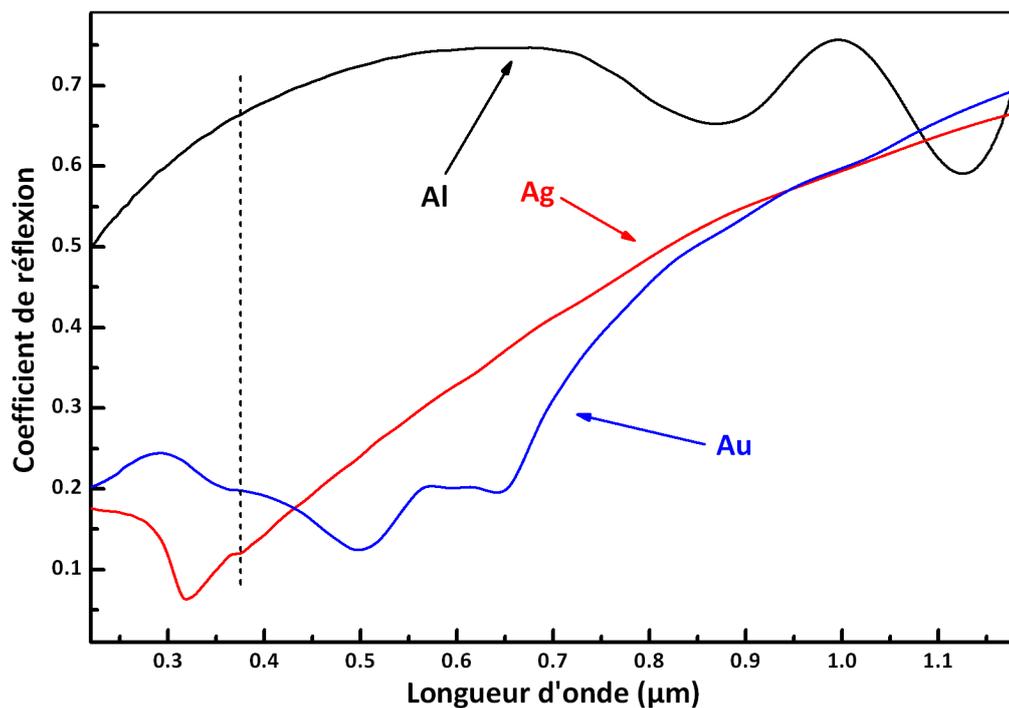


FIGURE 1.14 – Coefficient de réflexion en intensité de trois miroirs métalliques constitués d'une épaisseur de 10 nm d'aluminium, d'argent ou d'or ; l'aluminium est bien adapté aux longueurs d'onde visées (trait pointillé)

Le choix du métal va déterminer les paramètres de réflexion. L'aluminium permet d'obtenir une réflectivité supérieure à 70% dans le visible et le proche UV. Il a aussi l'avantage d'être économique. L'argent a un coefficient de réflexion qui diminue très rapidement pour des longueurs d'onde proches du bleu et de l'UV. Enfin l'or est une excellente solution pour l'IR (réflectivité supérieure à 99%) mais devient peu réfléchissant en-dessous de 550 nm, conduisant à sa couleur typique dorée. La réflectivité en fonction de la longueur d'onde est donnée pour ces trois métaux sur la figure 1.14 en utilisant une épaisseur de 10 nm.

Finalement, malgré une réflectivité limitée, les miroirs métalliques (notamment à base d'aluminium pour l'UV) possèdent des caractéristiques intéressantes : ils sont faciles à déposer et la longueur de pénétration du champ électrique tend vers zéro. Ils seront utilisés pour des cavités de faible facteur de qualité ($Q < 100$).

1.4.3 Miroirs de Bragg

L'utilisation d'une alternance périodique de couches transparentes d'indices n_1 et n_2 , d'épaisseurs l_1 et l_2 conduit à des interférences constructives en réflexion et à l'obtention d'un miroir fortement réfléchissant pour certaines longueurs d'onde. On parle ici de miroirs

de Bragg ou *Distributed Bragg Reflectors* (DBR). Une représentation des premières couches d'un miroir de Bragg est donnée par la figure 1.15.

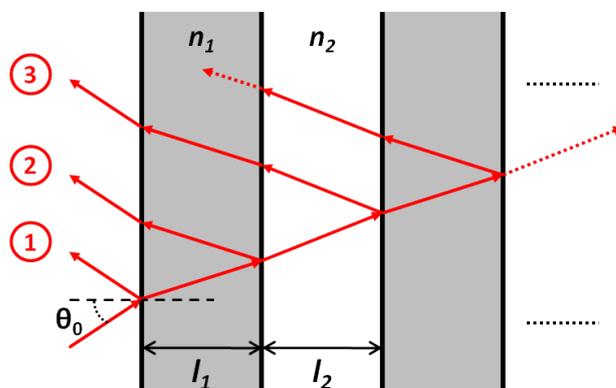


FIGURE 1.15 – Schéma des rayons lumineux réfléchis par un miroir de Bragg; seules les premières couches de la structure sont représentées dans le cas où $n_1 > n_2$

A chaque interface, une partie de la lumière est réfléchié : les rayons résultants vont alors interférer à la surface du miroir de Bragg. Pour chaque rayon, il est possible d'exprimer le déphasage ϕ qui, associé à la condition nécessaire pour obtenir des interférences constructives $\phi = 2m\pi$ donne l'équation (1.37) pour les rayons 2 et 3 par rapport à 1.

$$\phi_{12} = \frac{2\pi}{\lambda_0} (2n_1l_1\cos\theta_1) + \pi = 2m\pi \quad m \in \mathbb{N} \quad (1.37a)$$

$$\phi_{13} = \frac{2\pi}{\lambda_0} (2n_1l_1\cos\theta_1 + 2n_2l_2\cos\theta_2) = 2m\pi \quad m \in \mathbb{N} \quad (1.37b)$$

L'introduction d'un déphasage supplémentaire de π est la conséquence de la réflexion à l'interface entre un milieu de faible indice et un de fort indice. Nous avons choisi ici la configuration où $n_1 > n_2$. Les angles θ_1 et θ_2 sont les angles formés par les rayons transmis dans chaque couche. En considérant maintenant un rayon en incidence normale, il est facile de déterminer les conditions (1.38) nécessaires pour obtenir des interférences constructives soit un maximum de lumière réfléchié pour une longueur d'onde centrale λ_0 .

$$l_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad \text{et} \quad l_2 = \frac{\lambda_0}{4n_2} \quad (1.38)$$

Les miroirs de Bragg sont donc composés de couches dont l'épaisseur optique correspond à un quart de la longueur d'onde dans le matériau. Les conditions imposées aux ondes électromagnétiques sont à l'origine de la formation de bandes interdites pour la lumière comme dans le cas d'un semi-conducteur. Comme le montre la figure 1.16, les longueurs

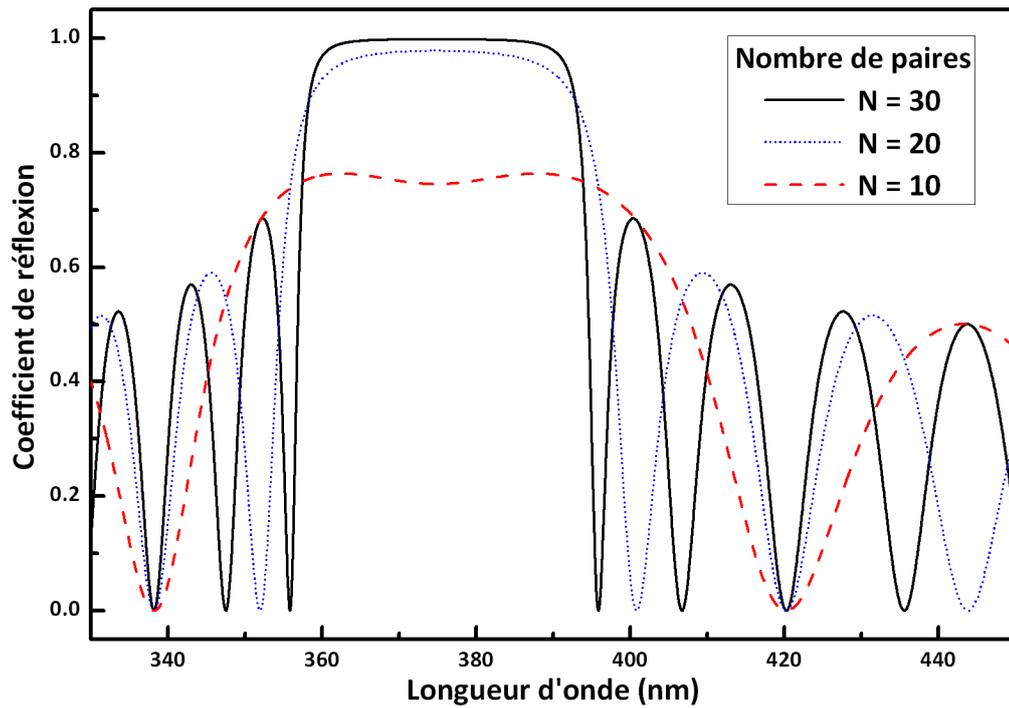


FIGURE 1.16 – Coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg en fonction de la longueur d'onde; la valeur maximum de réflectivité dépend du nombre de paires utilisées

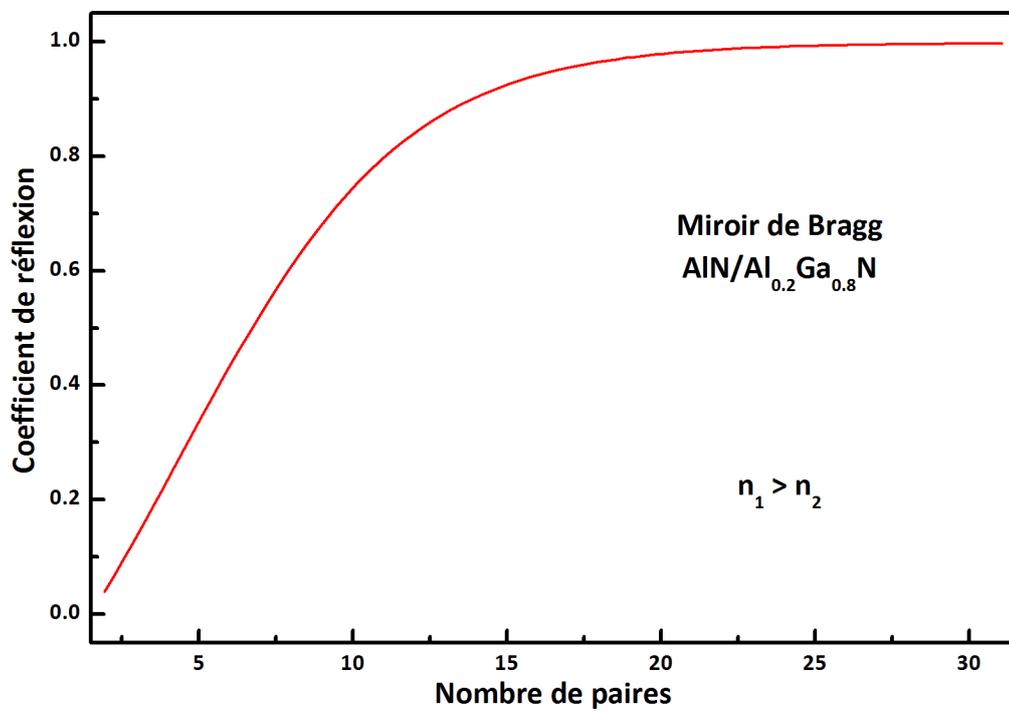


FIGURE 1.17 – Coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg en fonction du nombre de paires d'AlGaN (indice n_1) et d'AlN (n_2)

d'onde pour lesquelles la lumière ne peut se propager sont centrées autour de λ_0 , créant un filtre de lumière avec une largeur proportionnelle au contraste d'indice Δn qui tend vers la valeur (1.39) [39]. Nous avons choisi pour cette figure un miroir de Bragg nitrure tel qu'utilisé dans les microcavités : les matériaux sont AlN d'indice $n_2 = 2.15$ et AlGaIn avec une composition à 20% d'aluminium ($n_1 = 2.45$).

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0}{8} \frac{\Delta n}{n_1 + n_2} \quad (1.39)$$

Nous pouvons aussi constater que la réflectivité maximum du miroir est proportionnelle au nombre N de paires. En reprenant les paramètres d'un miroir de Bragg nitrure, la figure 1.17 montre que le coefficient de réflexion tend vers l'unité. Cependant cette évolution n'est pas linéaire et chaque augmentation nécessite d'ajouter un nombre de paires plus important. Le paramètre clef est en fait le contraste d'indice entre les deux matériaux utilisés (1.40) [40]. Il s'agit d'une condition importante pour leur choix.

$$R_{max} = 1 - 4 \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N} \quad \text{si} \quad n_1 < n_2$$

$$R_{max} = 1 - 4 \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{2N} \quad \text{si} \quad n_1 > n_2 \quad (1.40)$$

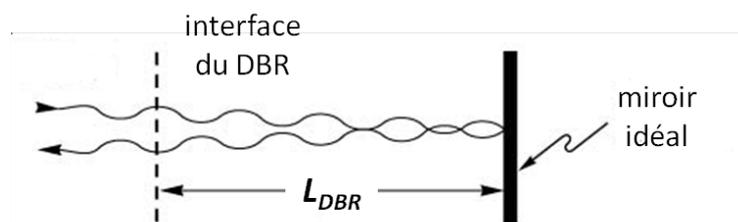


FIGURE 1.18 – La longueur de pénétration dans un miroir de Bragg est définie comme la distance à laquelle il faut placer un miroir de phase fixe pour obtenir le même déphasage

Le champ électrique dans une microcavité est confiné dans la partie centrale. En utilisant des miroirs de Bragg, une partie du champ pénètre dans les paires du miroir et augmente la longueur effective de la cavité d'une valeur L_{DBR} . Cette longueur de pénétration est définie en incidence normale comme étant deux fois la distance à laquelle doit être placé un miroir de phase fixe pour obtenir un déphasage équivalent sur le coefficient de réflexion (voir figure 1.18) [41]. Elle peut être exprimée de façon analytique (1.41) dans le cas où le nombre de paires est grand et que la condition sur les épaisseurs (1.38) est respectée [40].

$$\begin{aligned}
L_{DBR} &= \frac{\lambda_0}{2} \frac{n_1 n_2}{n_c^2 (n_2 - n_1)} & \text{si } n_1 < n_2 \\
L_{DBR} &= \frac{\lambda_0}{2} \frac{1}{n_1 - n_2} & \text{si } n_1 > n_2
\end{aligned} \tag{1.41}$$

Le résultat est valable en incidence normale avec n_c l'indice du milieu constituant la cavité. Comme pour la réflectivité maximum du miroir, un fort contraste d'indice permettra de diminuer la longueur de pénétration dans les miroirs de Bragg.

Il faut noter que la phase ϕ du coefficient de réflexion pour une longueur d'onde λ_0 dépend de l'ordre des matériaux utilisés. Si $n_1 < n_2$, la phase est nulle alors que le cas inverse ($n_1 > n_2$) introduit un déphasage d'un facteur π . Ceci s'avère très important dans le choix de l'épaisseur de la cavité : si les deux miroirs utilisés ne sont pas identiques (pour l'ordre des indices), il sera alors nécessaire d'introduire une couche de phase d'épaisseur $\lambda_0/4$ afin d'obtenir la condition de résonance (1.35).

Finalement, l'intérêt principal des miroirs de Bragg est leur sélectivité importante en longueur d'onde. A l'extérieur de la zone où le confinement des photons est nécessaire, la structure reste transparente. Il est aussi possible d'obtenir des coefficients de réflexion très élevés avec cependant comme inconvénient l'utilisation d'un nombre important de couches. Le choix des matériaux est un point crucial car le contraste d'indice entre les couches agit directement sur de nombreux paramètres comme la largeur de la bande interdite photonique, la longueur de pénétration et la réflectivité maximum du miroir.

1.4.4 Modes photoniques

Nous avons vu qu'il est possible d'obtenir dans un résonateur Fabry-Pérot des interférences constructives donnant naissance à un mode de résonance de la cavité pour une longueur d'onde définie par la condition (1.35). Ce mode photonique sera étudié plus en détail dans le cas d'une microcavité à miroirs de Bragg.

Nous supposons de façon simple que la cavité n'est pas absorbante (indices optiques réels) et constituée d'une épaisseur l_c de ZnO d'indice $n_c = 2.3$. Cette épaisseur est choisie pour correspondre à une période entière de la longueur d'onde centrale $\lambda_0 = 375$ nm soit approximativement $l_c = 160$ nm. Les miroirs de Bragg du résonateur sont composés par 20 paires de nitrures tels que $n_1 > n_2$ (la première couche en contact avec ZnO est constituée d'AlGaIn, le matériau d'indice haut).

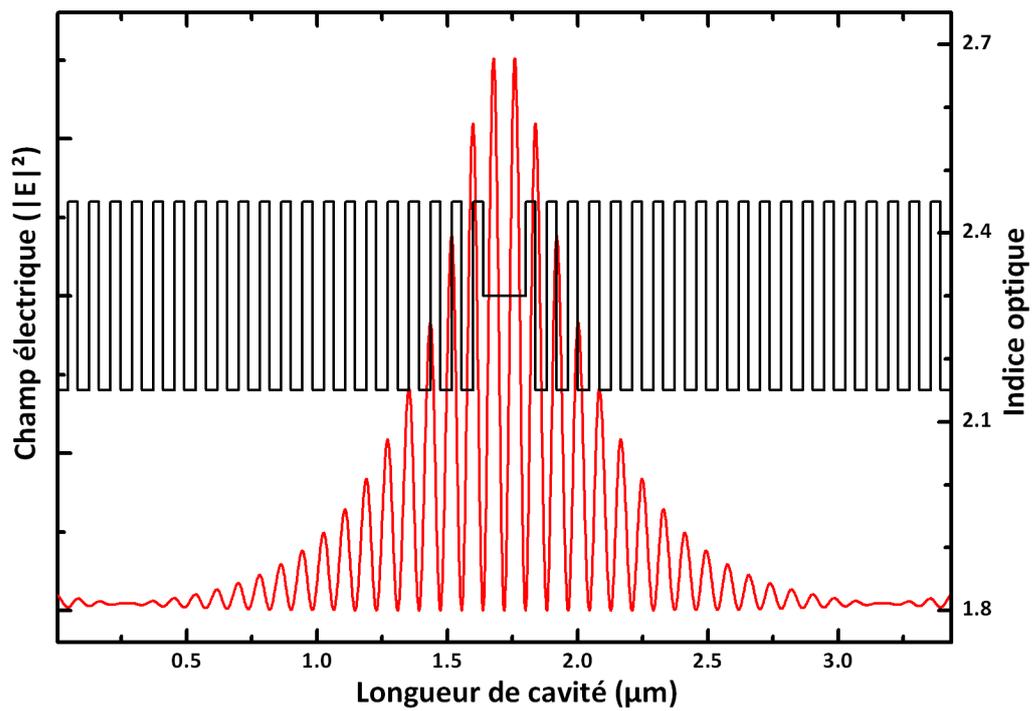


FIGURE 1.19 – Répartition du champ électrique en fonction de la distance pour la longueur d'onde λ_0 du mode de cavité; le champ est confiné à l'intérieur de la microcavité

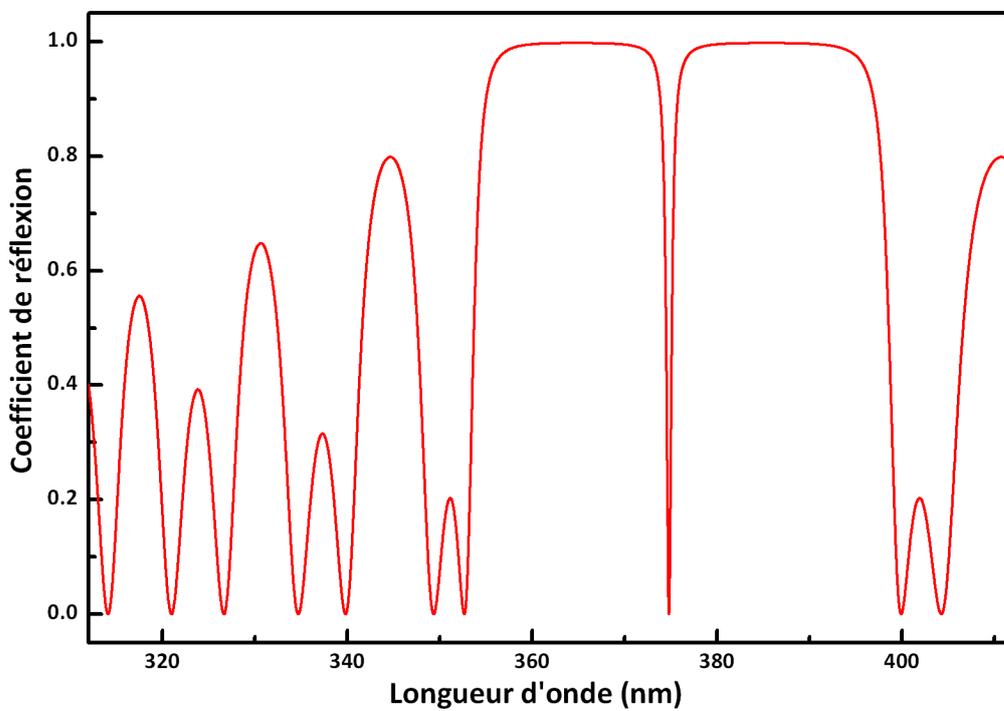


FIGURE 1.20 – Réflectivité de la microcavité étudiée en fonction de la longueur d'onde; le mode optique est marqué par un creux de réflectivité

La répartition du champ électrique dans la cavité présentée sur la figure 1.19 montre que les miroirs assurent un confinement dans la cavité où se trouve le maximum de l'intensité. Cependant, la décroissance du champ n'est pas immédiate dans les miroirs et nous devons utiliser la longueur L_{DBR} telle que définie par (1.41). Dans cet exemple, la longueur de pénétration correspond environ à 9 paires du miroir de Bragg. La longueur effective totale L_{eff} de la cavité remplace l'épaisseur physique de la couche (1.42).

$$L_{eff} = l_c + \frac{1}{2} (L_{DBR} + L_{DBR}) \quad (1.42)$$

La réflectivité de la structure considérée est donnée par la figure 1.20. Nous observons la bande interdite photonique (*stop band*) de réflectivité maximum et le mode photonique assurant la transmission de la lumière. Nous avons jusqu'ici supposé que la longueur d'onde centrale des miroirs de Bragg λ_{DBR} est similaire à la longueur d'onde de résonance λ_0 de la cavité Fabry-Pérot. Cependant, ce résultat est très difficile à obtenir car il nécessite une précision extrême sur les indices et les épaisseurs lors de la réalisation de la structure. Dans le cas général, le décalage est non-nul et la longueur d'onde du mode photonique λ_{ph} est une combinaison donnée par (1.43).

$$\lambda_{ph} = \frac{l_c \lambda_0 + L_{DBR} \lambda_{DBR}}{L_{eff}} \quad (1.43)$$

Les microcavités sont à l'origine d'un confinement des photons selon une direction perpendiculaire aux couches. Leurs vecteurs d'onde \vec{k} se décomposent en deux parties : k_{\parallel} et k_{\perp} dont la valeur est quantifiée. Le module de \vec{k} est donné par la relation (1.44).

$$k = \sqrt{k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2} = \sqrt{k_{\parallel}^2 + \left(\frac{2\pi n_c}{\lambda_0}\right)^2} \quad (1.44)$$

Nous obtenons ainsi la relation de dispersion (1.45) du mode photonique en supposant que l'énergie E_0 du photon lorsque le vecteur d'onde dans le plan est nul vaut $\hbar c/n_c \times k_{\perp}$.

$$E(k) = \frac{\hbar c}{n_c} k = E_0 \sqrt{1 + \frac{k_{\parallel}^2}{k_{\perp}^2}} = E_0 \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 c^2}{E_0^2 n_c^2} k_{\parallel}^2} \quad (1.45)$$

Dans le plan de la cavité, la projection du vecteur d'onde est $k_{\parallel} = k \sin\theta_c = k \sin\theta/n_c$ en utilisant la relation de Snell-Descartes pour obtenir l'angle interne θ_c de la cavité. La composante parallèle du vecteur d'onde (1.46) est utilisée dans (1.45) pour donner la relation de dispersion (1.47) du mode photonique en fonction de l'angle d'incidence.

$$k_{\parallel} = \frac{k \sin\theta}{n_c} = \frac{E(k) \sin\theta}{\hbar c} \quad (1.46)$$

$$E(\theta) = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin\theta}{n_c}\right)^2}} \quad (1.47)$$

Deux moyens sont donc disponibles pour ajuster l'énergie du mode photonique : l'épaisseur de la couche et l'angle d'incidence de la lumière. L'illustration de la figure 1.21 montre que les conséquences ne sont pas les mêmes selon l'option choisie. Lorsque l'angle varie (partie gauche), la structure entière est déplacée et la coïncidence en longueur d'onde entre le centre de la bande photonique interdite et la résonance de la cavité peut être maintenue. Ce n'est plus le cas si uniquement l'épaisseur de la cavité change (partie droite). Les mesures de spectroscopie optique en angle sont donc très adaptées pour déterminer la dispersion du mode de cavité alors que la variation d'épaisseur (gradient) sera réservée à la recherche d'un accord entre mode optique et résonances excitoniques.

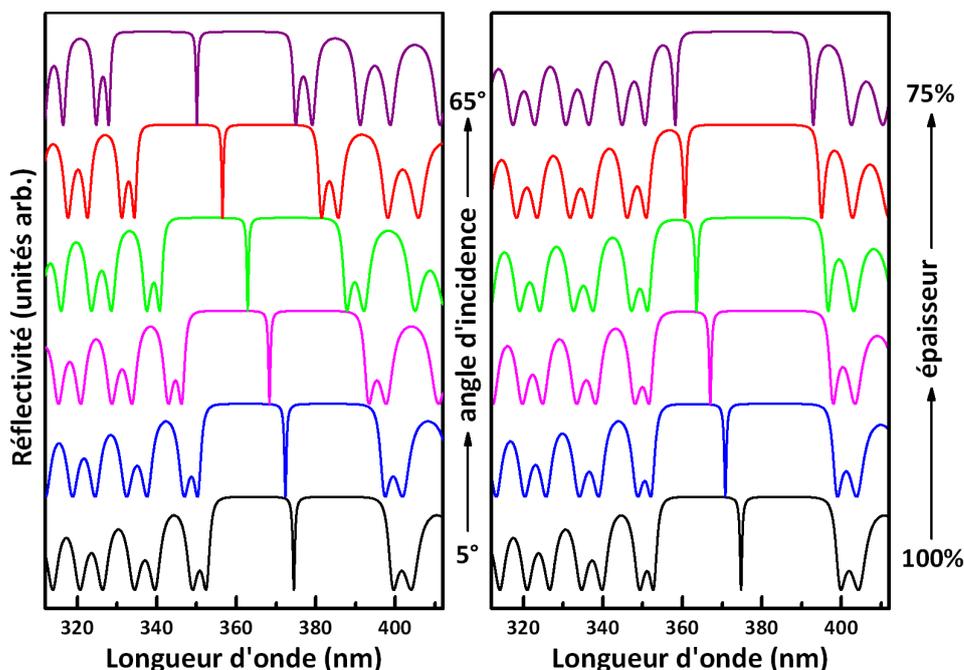


FIGURE 1.21 – Réflectivité d'une microcavité en fonction de l'angle d'incidence de la lumière (à gauche) et de l'épaisseur de la couche de ZnO (à droite); seule la première configuration permet de maintenir le mode optique à l'intérieur de la stop band

1.5 Couplage fort lumière-matière et polariton de cavité

Nous avons traité précédemment du couplage fort entre les transitions excitonique et le cône de lumière. La quasi-particule résultante (l'exciton-polariton) est indispensable à la description des spectres présentés dans le chapitre 3 mais l'ensemble de la courbe

de dispersion est difficile à étudier. Cependant, lorsque le photon est confiné dans une microcavité comme décrit dans le paragraphe précédent, il va être possible d'obtenir un polariton de cavité dont la dispersion peut être étudiée en spectroscopie résolue en angle. Cette quasi-particule possède des propriétés bosoniques uniques que nous décriront à la fin de ce chapitre.

1.5.1 Approche semi-quantique

D'un point de vue quantique, il est possible de décrire le polariton comme un état propre résultant de la superposition des fonctions d'onde du photon et de l'exciton. L'Hamiltonien du système (1.48) est alors constitué d'une matrice 2×2 dont les termes diagonaux sont l'énergie complexe $E_{ph} - j \gamma_{ph}$ du photon confiné dans la cavité et celle de l'exciton de la forme $E_x - j \gamma_x$.

$$H_{polariton} = \begin{bmatrix} E_{ph} - j \gamma_{ph} & V \\ V & E_x - j \gamma_x \end{bmatrix} \quad (1.48)$$

L'énergie propre du système s'obtient en calculant le déterminant séculaire du Hamiltonien qui se réduit à (1.49). Le terme de couplage relié à la force d'oscillateur f de l'exciton et aux paramètres de la cavité (l_c, n_c, L_{eff}) s'exprime sous la forme (1.50) [40].

$$(E_{ph} - j \gamma_{ph} - E)(E_x - j \gamma_x - E) = V^2 \quad (1.49)$$

$$V = \sqrt{\frac{f l_c}{n_c L_{eff}}} \quad (1.50)$$

Les solutions de l'équation (1.49) sont deux racines complexes (1.51).

$$E = \frac{1}{2} \left[(E_{ph} - j \gamma_{ph} + E_x - j \gamma_x) \pm \sqrt{(E_{ph} - j \gamma_{ph} - E_x + j \gamma_x)^2 + 4V^2} \right] \quad (1.51)$$

Lorsque le mode photonique et l'exciton sont résonants ($E_{ph} = E_x$), l'écart entre les énergies des deux polaritons correspond à l'énergie de Rabi du vide (1.52).

$$\Omega = 2\sqrt{V^2 - \Delta\gamma^2} \quad \text{avec} \quad \Delta\gamma = \frac{\gamma_{ph} - \gamma_x}{2} \quad (1.52)$$

Si $V > \Delta\gamma$, les deux solutions possèdent une partie réelle ce qui conduit à deux branches polaritoniques, caractéristiques du couplage fort qui se manifestent en réflectivité par deux résonances séparées de l'énergie de Rabi Ω .

Si $V < \Delta\gamma$, il n'y a qu'une seule solution réelle et l'on observe un croisement des modes photonique et excitonique. Ce régime est celui du couplage faible propre au fonctionnement des VCSEL (*Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*).

La figure 1.22 décrit de façon qualitative le régime de couplage fort qui est marqué par l'anti-croisement de deux branches séparées par l'énergie de Rabi du vide ou éclatement de Rabi Ω caractérisant l'intensité du couplage. La partie de la dispersion en dessous de l'énergie des excitons est appelée branche basse (en anglais *LPB* pour *Lower Polariton Branch*) en opposition à la branche haute (*UPB*). Pour les faibles valeurs du vecteur d'onde, la branche basse suit quasiment la dispersion du mode photonique, alors que la branche haute est presque entièrement exciton ; le phénomène s'inversant aux grands k_{\parallel} . La zone intermédiaire où les deux modes polaritoniques mélangent les propriétés du photon et de l'exciton est d'autant plus grande que l'énergie de Rabi Ω est élevée.

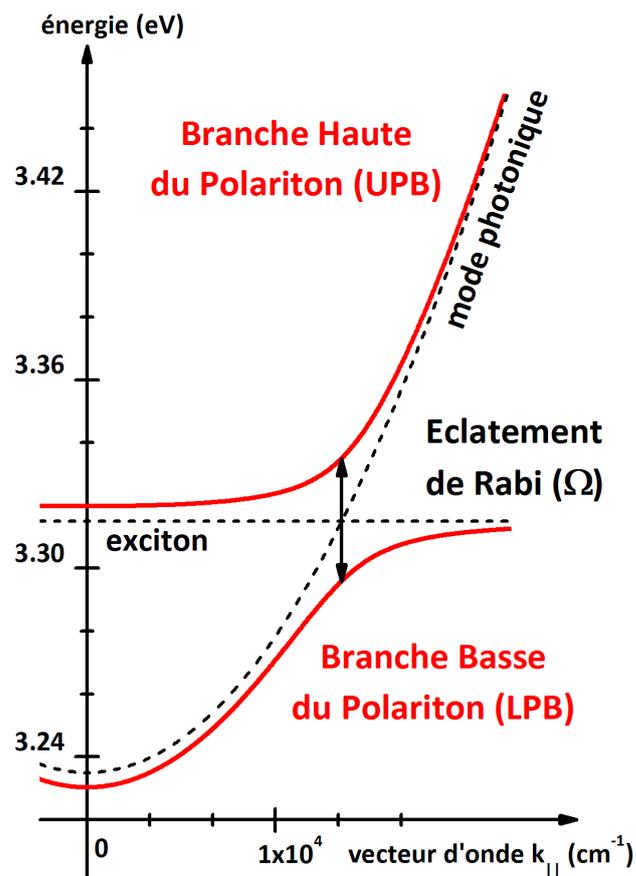


FIGURE 1.22 – Courbe de dispersion du polariton de cavité en fonction du vecteur d'onde dans le plan ; les deux branches (en rouge) sont séparées de l'énergie de Rabi ; les dispersions de l'exciton et du mode photonique sont représentées en traits pointillés

Les vecteurs propres du Hamiltonien (1.48) en fonction du vecteur d'onde k_{\parallel} donnent la part photonique ou excitonique de chaque branche de polariton. Ce poids va changer en fonction du désaccord δ (*detuning*) entre le mode photonique et les excitons. La figure 1.23 présente le calcul effectué pour différents désaccords entre l'énergie des excitons et le mode photonique avec un terme de couplage $V = 40 \text{ meV}$. La courbe de dispersion montre que la branche basse forme un puits de potentiel d'autant plus profond que le désaccord est grand. La pente de ce puits est moins prononcée lorsque l'énergie de Rabi est grande. Nous verrons par la suite que cela va influencer la relaxation des polaritons le long de cette branche basse. Le bas de la figure donne le calcul des parts photon (en rouge) et exciton (en bleu) pour la branche basse en fonction du vecteur d'onde. A la résonance ($\delta = 0$), le polariton est moitié photon, moitié exciton. Cependant, lorsque le désaccord devient plus négatif (à droite), la part photon est beaucoup plus importante.

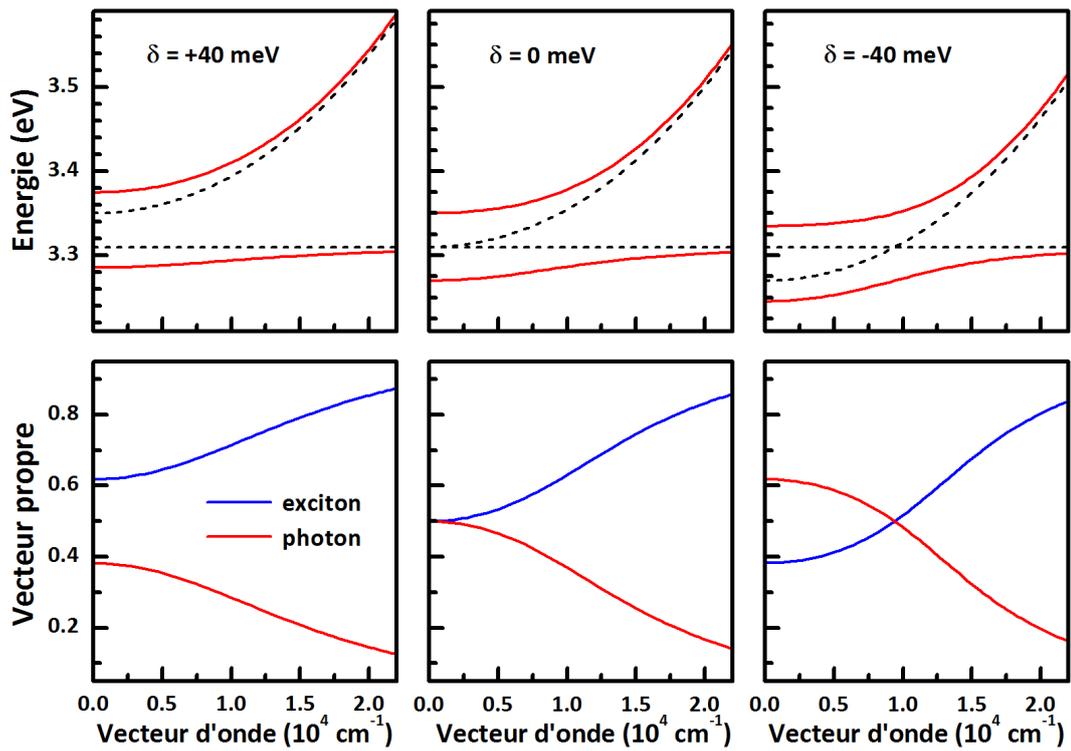


FIGURE 1.23 – Evolution de la courbe de dispersion du polariton de cavité en fonction du désaccord entre le mode photonique et la transition excitonique pour une énergie de Rabi $\Omega = 40 \text{ meV}$ (partie haute); évolution des vecteurs propres correspondants à la branche basse du polariton pour les parts photonique (bleu) et excitonique (rouge) (partie basse)

1.5.2 Un bref historique ...

La première observation du couplage fort dans une microcavité est étroitement liée à la recherche sur les VCSEL. En effet, le régime de couplage faible permet d'augmenter l'émission spontanée de lumière par effet Purcell. Au delà d'un certain seuil de confinement, le régime de couplage fort est atteint. Ce confinement des photons est rendu possible par la réalisation de miroirs de Bragg à base d'AlGaAs comprenant un grand nombre de paires. En 1992, *Weisbuch* réalise une cavité GaAs à puits quantiques et démontre le couplage fort [42]. Le spectre de réflectivité de la structure (figure 1.24) montre bien un anticroisement entre deux branches polaritoniques avec une énergie de Rabi d'environ 5 meV.

Contrairement aux atomes, les polaritons de cavité présentent une dispersion en fonction du vecteur d'onde. Par pompage optique (ou éventuellement électrique), il est possible de créer des polaritons à grand \vec{k} par l'intermédiaire de leur partie excitonique (création de paires électron-trou, thermalisation et enfin couplage avec les photons) puis d'observer leur dispersion en détectant l'émission de la partie photonique. Les spectres de photoluminescence sont ainsi un bon moyen d'observer la population des états polaritoniques comme le montre *Houdré* [43] qui observe le couplage fort en émission toujours sur une cavité GaAs comprenant des puits quantiques. Les cavités utilisant une couche massive de GaAs sont aussi adaptées à l'étude des polaritons [44].

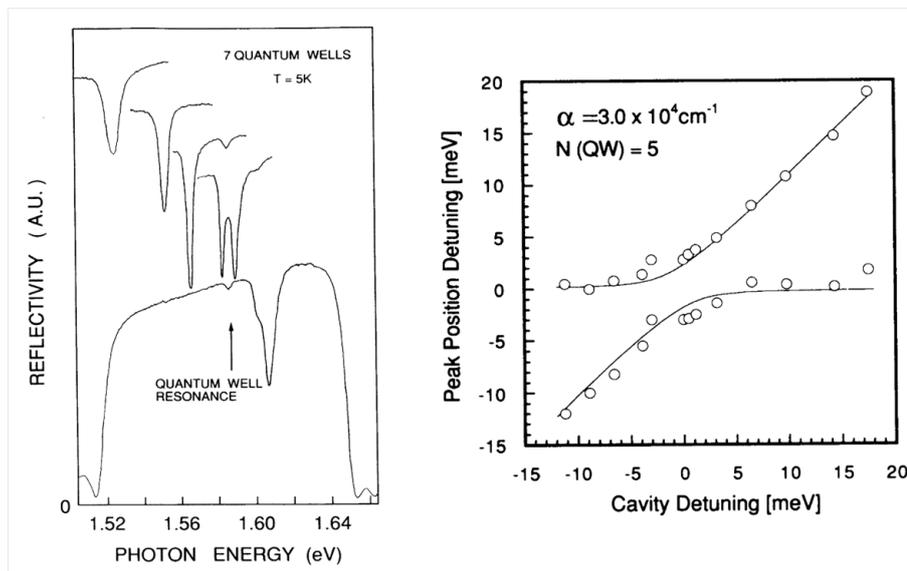


FIGURE 1.24 – Observation du couplage fort dans une cavité GaAs par *Weisbuch et al* [42] : les spectres de réflectivité en fonction de la position présentent deux creux lorsque le mode photonique et les excitons sont en résonance (à gauche) ; la courbe de dispersion souligne les deux branches polaritoniques séparées par une énergie de Rabi de 5 meV

D'autres types de semi-conducteurs ont aussi été utilisés permettant notamment d'augmenter l'énergie de Rabi. C'est le cas de CdTe [45] ($\Omega = 22 \text{ meV}$) ou encore GaN ($\Omega = 56 \text{ meV}$) dans lequel le couplage fort est observé jusqu'à température ambiante [46, 47]. De part ses propriétés excitoniques, ZnO est aussi un matériau très adapté pour la réalisation de microcavités en couplage fort comme nous le verrons dans le chapitre 3.

1.6 Condensation des polaritons

Comme nous l'avons vu précédemment, les polaritons de cavité sont des quasi-particules mixtes "composées" d'un exciton et d'un photon. Il s'agit donc de bosons dans la limite où la densité de particules est suffisamment faible. Cette limite est fixée par la transition de Mott (transition entre les excitons et le plasma d'électrons et de trous) propre à chaque semi-conducteur. Ce comportement bosonique laisse envisager une transition de phase vers un condensat de Bose-Einstein (*BEC*) en dessous de la température critique T_c et l'obtention d'un *laser à polariton* tel que proposé par *Immamoglu et Ram* [5].

1.6.1 La condensation de Bose-Einstein

Une propriété particulièrement intéressante des bosons est leur tendance à s'accumuler dans un même état d'énergie sans limite de nombre. En 1925, *Einstein* prédit pour un gaz de Bose idéal une transition de phase vers un état où toutes les particules se condensent dans le niveau quantique de plus basse énergie du système. Une description simple est obtenue en comparant la longueur d'onde thermique de de Broglie λ_T (1.53) qui représente l'extension spatiale d'une particule et la distance d entre particules. Lorsque la température est élevée ($\lambda_T < d$), le comportement des bosons peut être expliqué par la statistique classique de Maxwell-Boltzmann. Cependant, pour de très faibles températures, les deux distances caractéristiques du système de bosons sont comparables et les interactions entre particules imposent l'utilisation de la statistique de Bose-Einstein.

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_bT}} \quad (1.53)$$

Considérons un ensemble de N bosons sans interactions à la température T et dans un volume L^d où d est la dimension du système. La distribution en énergie des particules est donnée par la fonction de partition de Bose-Einstein (1.54) qui dépend du vecteur d'onde \vec{k} , de la température T et du potentiel chimique μ . La relation de dispersion des bosons $E(\vec{k})$ est par exemple celle des polaritons de cavité et k_b est la constante de Boltzmann. Le nombre total de particules dans le système est donné par (1.55) qui permet de déterminer le

potentiel chimique (condition de normalisation). Celui-ci correspond à l'énergie nécessaire pour ajouter une particule au système.

$$f_b(\vec{k}, T, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.54)$$

$$N(T, \mu) = \sum_{\vec{k}} f_b(\vec{k}, T, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_0 - \mu}{k_B T}\right) - 1} + \sum_{\vec{k}, k \neq 0} f_b(\vec{k}, T, \mu) \quad (1.55)$$

Dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$, $L^d \rightarrow \infty$ et $n = N/L^d$ constant), la densité d'états est obtenue en intégrant la distribution dans l'espace des \vec{k} pour obtenir (1.56).

$$n(T, \mu) = n_0 + \frac{1}{(2\pi)^d} \int_0^\infty f_b(\vec{k}, T, \mu) d\vec{k} \quad (1.56)$$

L'intégrale en partie droite de la formule (1.56) converge pour un système à 3 dimensions. La densité maximale de particules disponibles suivant la distribution de Bose-Einstein peut donc être obtenue analytiquement en résolvant (1.57).

$$n_c = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_0^\infty f_b(\vec{k}, T) d\vec{k} \quad (1.57)$$

Au delà de la densité critique n_c , *Einstein* propose que les bosons supplémentaires se condensent dans l'état de plus basse énergie dont la densité est donnée par (1.58). Il s'agit bien ici d'une transition de phase vers un état d'occupation macroscopique du niveau de plus basse énergie. Cette densité critique est liée à une température critique T_c telle que $n = n_c(T_c)$ qui est inversement proportionnelle à la masse du boson et dépend de la densité de particules dans le système (1.59).

$$n_0(T) = n(T) - n_c(T) \quad (1.58)$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \times \left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \quad \text{avec} \quad \zeta(3/2) \approx 2.612 \quad (1.59)$$

La première observation d'un phénomène proche de la condensation de Bose-Einstein est la superfluidité de l'hélium-4 à basse température. Cependant ce résultat reste imparfait puisque seulement 10% des atomes se trouvent dans la fraction condensée. Ce n'est seulement qu'en 1995 que *Wieman* et *Cornell*, futurs lauréats du prix Nobel de physique, obtiennent une condensation de plus de 90% des atomes de rubidium d'un système refroidis à 170 nK [48]. Cette température extrêmement faible est rendue nécessaire par la masse élevée des atomes.

Nous avons vu plus haut que la transition de phase vers la condensation de Bose-Einstein pour un système à deux dimensions ne peut avoir lieu car l'intégrale (1.57) diverge. Cependant, une autre transition de phase (transition de Berezinski, Kosterlitz et Thouless) entre un état classique et un état superfluide est possible pour des gaz de particules interagissant faiblement (cas des polaritons de cavité). Cette transition BKT est liée à l'apparition de vortex dont la formation est favorable énergétiquement en dessous d'une certaine température et qui vont s'agréger pour former un quasi-condensat superfluide qui coexiste avec la phase classique. Les propriétés de cet état sont très proches de celles d'un condensat de Bose-Einstein, notamment l'occupation macroscopique de l'état de plus basse énergie et la longueur de cohérence élevée. Par la suite, nous emploierons le terme de condensat même dans le cas d'un système 2D comme les polaritons de cavité.

1.6.2 Relaxation des polaritons de cavité

L'observation des polaritons de cavité en émission montre généralement un maximum d'intensité pour un vecteur d'onde non-nul (pour une faible excitation) [49]. La figure 1.25 présente le schéma de relaxation des polaritons dans la branche basse. Le pompage optique hors résonance crée un réservoir d'excitons disponibles pour former des polaritons à grand \vec{k} (lorsque leur composante exciton est majoritaire). Ils vont pouvoir relaxer par diffusion tant que la pente de la courbe de dispersion est faible. Cependant, lorsque \vec{k} diminue,

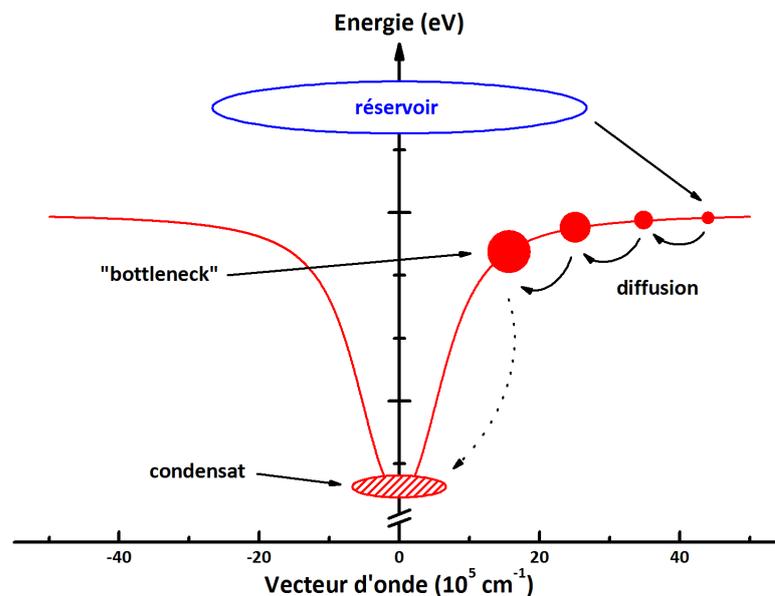


FIGURE 1.25 – Relaxation des polaritons dans la branche basse à partir d'un réservoir excitonique pompé optiquement; les mécanismes classiques de diffusion ne permettent pas de franchir le "goulot d'étranglement"

ils atteignent rapidement une zone où la quantité d'énergie nécessaire pour continuer la relaxation n'est pas disponible dans le système (absence de quasi-particules possédant à la fois une grande énergie et un faible vecteur d'onde dans le semi-conducteur). Les polaritons sont donc bloqués dans un "goulot d'étranglement" (*bottleneck*) dont provient l'émission puisque leur durée de vie est limitée.

Les mesures montrent que l'émission au niveau de ce seuil est fortement non-linéaire en fonction de la puissance injectée. Des expériences complémentaires de type pompe-sonde [50], où la pompe est injectée avec un vecteur d'onde et une énergie correspondant au *bottleneck* ("angle magique") présentent une forte amplification du signal émis en $\vec{k}=\vec{0}$. Ces deux mesures sont le signe d'une forte interaction entre polaritons qui va être à l'origine de leur relaxation jusqu'au bas de la courbe de dispersion. Ce phénomène de diffusion est de plus renforcé par une forte occupation de l'état final, une propriété caractéristique d'un système de bosons et ouvrant la voie à une émission stimulée.

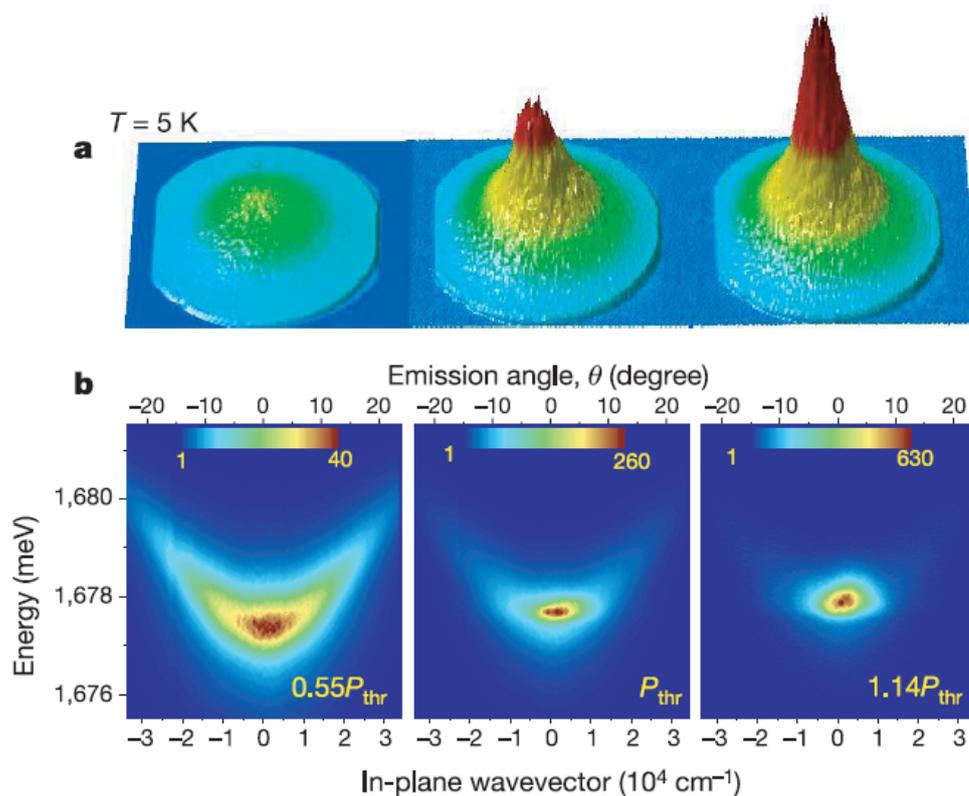


FIGURE 1.26 – Mise en évidence de la condensation de Bose-Einstein dans une cavité CdTe [51]; l'émission des polaritons est mesurée pour différentes puissances; la courbe de dispersion $E(\vec{k})$ montre l'apparition d'un pic intense en $\vec{k}=\vec{0}$ lorsque la puissance dépasse le seuil.

Ces résultats ont donc conduit à la première observation d'un condensat de Bose-Einstein dans les semi-conducteurs en 2006 [51]. La figure 1.26 montre la transition entre une phase où les polaritons occupent des niveaux d'énergie dans tout l'espace des \vec{k} et une phase condensée. Nous rappelons que l'émission de la lumière est une image directe de la dispersion des polaritons par l'intermédiaire de leur partie photonique (temps de vie fini du polariton). Les caractéristiques principales d'un condensat de Bose-Einstein sont ici démontrées : présence d'une densité seuil au delà de laquelle les polaritons occupent massivement l'état fondamental du système et grande longueur de cohérence du condensat. L'image du condensat dans le plan réel montre une séparation en plusieurs "îlots" séparés par une phase non-condensée. Ce résultat, lié au désordre présent dans l'échantillon, correspond à la description de Berezinski, Kosterlitz et Thouless d'une phase superfluide.

Des travaux récents ont permis d'étudier finement les propriétés de ces condensats aussi bien dans des cavités présentant un désordre important (CdTe) que dans des systèmes très homogènes (GaAs). Il a été ainsi possible d'observer la formation de vortex à l'intérieur du condensat [52] et la dynamique superfluide d'un condensat en mouvement [53].

1.6.3 Le laser à polariton

La relaxation des polaritons de cavité dans l'état de plus basse énergie permet d'envisager la réalisation de dispositifs optoélectroniques à faible seuil appelés laser à polariton [5]. En effet, la transition de phase vers le condensat voit apparaître une population macroscopique dans l'état de plus basse énergie émettant de la lumière de façon cohérente, monochromatique et unidirectionnelle. Le fonctionnement d'un tel laser est moins restrictif que la condensation de Bose-Einstein puisqu'il suffit que la relaxation des particules puisse se faire depuis le réservoir jusque dans l'état fondamental.

Contrairement à un laser classique, l'émission n'est pas basée sur une inversion de population. Nous avons vu que la présence de polaritons dans l'état de basse énergie stimule la relaxation en $\vec{k}=\vec{0}$ ce qui limite la densité de particules nécessaire au fonctionnement de ce dispositif et en diminue le seuil. La caractérisation de ce phénomène basé sur l'émission des polaritons est délicate car très similaire au fonctionnement d'un VCSEL (laser à photon en couplage faible). Une possibilité est la détection de deux seuils successifs en fonction de la densité de polaritons : le premier correspond au fonctionnement en laser à polariton alors que le second est caractéristique de la dissociation des excitons et donc d'un laser en régime de couplage faible. Cependant, cette observation n'est pas forcément possible, un autre indice peut être la courbe de dispersion de l'émission qui doit rester celle du polariton et non retrouver la dispersion d'un mode photonique non-couplé.

L'observation de l'émission laser des polaritons est envisageable jusqu'à température ambiante. Il faut pour cela avoir la possibilité de maintenir le couplage fort au delà des basses températures en utilisant des matériaux possédant une énergie de liaison des excitons élevée et une énergie de Rabi grande devant l'énergie thermique $k_b T$. Ces conditions sont réunis notamment dans GaN [54] et nous verrons par la suite que ZnO est un candidat très intéressant pour la réalisation d'un laser à polariton fonctionnant à température ambiante.

CONCLUSION Nous avons vu dans ce chapitre que les propriétés de l'oxyde de zinc en font un matériau très intéressant pour l'optoélectronique en général et le couplage fort lumière-matière en particulier. La description de la propagation de la lumière dans un semi-conducteur permet d'expliquer l'interaction entre les photons et les excitons. La quasi-particule résultante (polariton) est issue d'un couplage fort et présente à la fois les propriétés de la lumière et de la matière. Elle obéit notamment à la statistique de Bose-Einstein conduisant à l'occupation d'un même état quantique par un grand nombre de particules. Dans le cas des polaritons de cavité, ils vont pouvoir sous certaines conditions se condenser dans l'état de plus basse énergie et émettre de la lumière de façon cohérente. Ce phénomène est à la base du laser à polariton, un éventuel composant optoélectronique à très faible seuil fonctionnant jusqu'à température ambiante pour certains matériaux tels que l'oxyde de zinc.

Chapitre 2

Techniques expérimentales pour la spectroscopie optique

Sommaire

2.1	Aperçu des techniques expérimentales	52
2.2	Ellipsométrie spectroscopique	53
2.2.1	Dispositif expérimental	53
2.2.2	Détermination de l'indice optique	54
2.3	Réflectivité	55
2.3.1	Analyse d'un spectre de réflectivité	55
2.3.2	Dispositif expérimental pour la réflectivité en angle	56
2.3.3	Techniques de cryogénie	57
2.4	Modélisation de la réflectivité	59
2.4.1	Propagation de la lumière dans un milieu matériel	59
2.4.2	Coefficients de Fresnel	61
2.4.3	Formalisme des matrices de transfert	63
2.5	Photoluminescence	65
2.5.1	Transitions optiques dans les semi-conducteurs	66
2.5.2	Dispositifs expérimentaux pour la photoluminescence	68
2.5.3	Sources d'excitation laser	70

De nombreuses techniques de spectroscopie sont disponibles pour étudier les propriétés optiques des semi-conducteurs. Au cours de ce chapitre, nous présentons les principales méthodes que nous avons pu utiliser et leurs intérêts respectifs.

La première section de ce chapitre est dédiée à l'ellipsométrie spectroscopique, utilisée pour la détermination des indices de réfraction des matériaux. Nous expliquerons comment la fonction diélectrique est obtenue à partir des angles ellipsométriques au travers d'une minimisation de l'écart avec la modélisation.

Dans un second temps, nous évoquons plus particulièrement les mesures de réflectivité, notamment en fonction de l'angle d'incidence de la lumière, qui sont essentielles à l'observation du couplage fort et de sa dispersion. Après avoir décrit le dispositif expérimental, nous nous attardons sur la modélisation de la réponse optique d'un système multi-couches au travers du formalisme des matrices de transfert qui utilise les indices optiques des matériaux déterminés par ellipsométrie.

La dernière partie est consacrée à la photoluminescence, utilisée pour déterminer les propriétés caractéristiques d'un semi-conducteur. Les différentes transitions observables sont explicitées à partir de résultats expérimentaux. Nous présentons aussi les différentes sources d'excitation laser utilisées.

2.1 Aperçu des techniques expérimentales

Le laboratoire dispose de plusieurs dispositifs utilisés pour la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs. La figure 2.1 résume les réponses possibles d'une structure excitée optiquement : réflexion (réflectivité et ellipsométrie) ou transmission des photons (transmission) mais aussi émission de photons par désexcitation radiative du semi-conducteur (photoluminescence) ou de phonons provenant d'une désexcitation non-radiative (absorption optique détectée thermiquement).

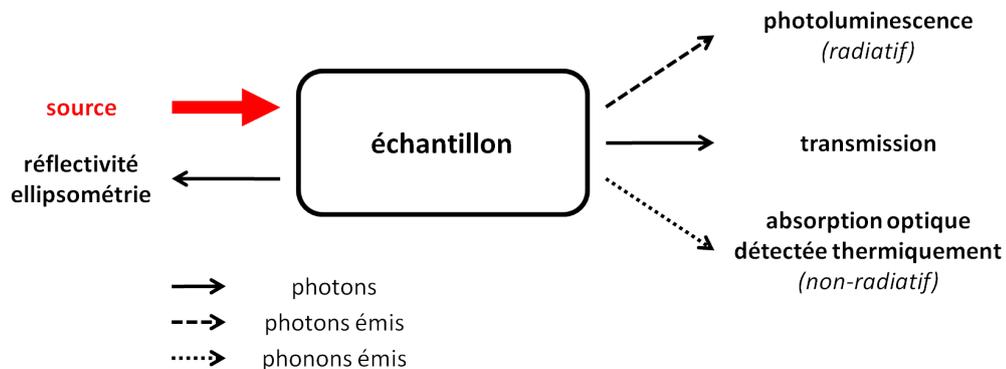


FIGURE 2.1 – Réponse d'un échantillon à une excitation optique : les différentes techniques de spectroscopie optique disponibles ainsi que la particule étudiée sont représentées

De par son coefficient d'absorption très élevé aux basses longueurs d'onde (pour une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite : $\alpha \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), l'oxyde de zinc convient mal aux mesures de transmission. Seules des couches de faible épaisseur (de l'ordre de la centaine de nanomètres) transmettent suffisamment de lumière pour la détection. Cette technique sera donc réservée aux matériaux transparents tels que les diélectriques. Le choix du substrat lors de la croissance empêche aussi l'utilisation de méthodes d'absorption optique détectée thermiquement car les phonons émis sont totalement absorbés par le silicium.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la dispersion du mode optique en fonction du vecteur d'onde peut être étudiée en faisant varier l'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon. Il est donc nécessaire de préciser que les techniques de spectroscopie employées pour les micro-cavités utilisent des dispositifs permettant des mesures en fonction de l'angle d'incidence (réflectivité) ou de détection (photoluminescence).

Enfin, l'étude des échantillon à basse température est nécessaire pour s'affranchir des vibrations du réseau (phonons) à l'origine d'un élargissement homogène important des transitions optiques. Chaque montage expérimental est associé à un cryostat afin d'abaisser la température jusqu'à 4.2 K (température de l'hélium liquide).

2.2 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière après réflexion en incidence oblique sur un échantillon. L'onde réfléchie possède une polarisation elliptique dont l'analyse permet de déterminer le rapport ρ entre les coefficients de réflexion r_{TE} et r_{TM} correspondant aux deux polarisation rectilignes. La variation de la polarisation dépend des propriétés optiques de l'échantillon dans le domaine sondé par la lumière. Cette technique permet de déterminer de façon indirecte l'épaisseur et l'indice optique des couches.

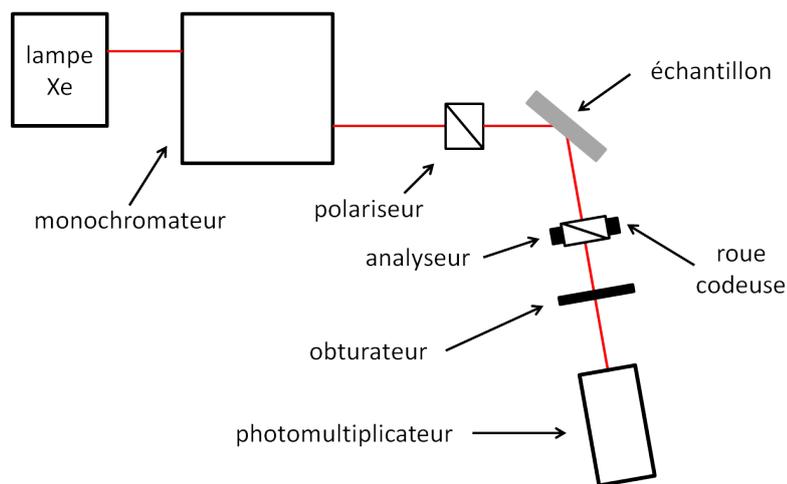


FIGURE 2.2 – Schéma du montage utilisé pour l'ellipsométrie

2.2.1 Dispositif expérimental

L'ellipsomètre utilisé est un modèle à analyseur tournant construit au laboratoire, dont la structure est représentée sur la figure 2.2. Son inconvénient majeur est une importante sensibilité à la lumière ambiante nécessitant une acquisition des données dans une pièce obscure. La source lumineuse monochromatique est obtenue au moyen d'une lampe à arc xénon de 75 W associée à un monochromateur Jobin-Yvon H10 VIS à double réseau pour couvrir les longueurs d'onde entre 200 et 800 nm.

Le faisceau de longueur d'onde sélectionnée traverse un polariseur à prismes de Glan en calcite qui lui confère une polarisation rectiligne avant d'être réfléchi sur l'échantillon. Celui-ci est maintenu par aspiration ce qui limite éventuellement sa taille mais permet de ne pas le dégrader. La lumière réfléchie traverse un polariseur tournant (analyseur) qui module le signal dont l'acquisition est assurée par un photomultiplicateur. Un obturateur placé sur le trajet du faisceau permet de soustraire le bruit de fond. L'acquisition se fait par l'intermédiaire d'une roue codeuse [55].

La résolution en longueur d'onde de l'ellipsomètre est de 0.4 nm. L'alignement à chaque changement d'angle d'incidence et la calibration avant l'enregistrement d'un spectre permettent de réduire l'erreur à 0.1% sur les paramètres $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$.

2.2.2 Détermination de l'indice optique

Les valeurs obtenues par ellipsométrie ne donnent pas directement les propriétés de l'échantillon (épaisseur et indice). Il s'agit donc d'une méthode indirecte : les paramètres mesurés, à savoir $\cos\Delta$ et $\tan\Psi$ (Δ et Ψ : angles ellipsométriques), sont reliés par des équations non-linéaires aux caractéristiques de l'échantillon. Le rapport des coefficients de réflexion pour les polarisation TE et TM s'exprime selon l'équation (2.1).

$$\rho = \frac{r_{TM}}{r_{TE}} = \tan\Psi e^{j\Delta} \quad (2.1)$$

Les équations ellipsométriques peuvent s'inverser dans certains cas particuliers. Pour une couche semi-infinie, soit avec une épaisseur importante devant la longueur de cohérence de la lumière, l'indice \tilde{n} du matériau est donné par la relation (2.2) [56]. L'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon est noté ϕ_0 .

$$\tilde{n} = \sin\phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2\phi_0} \quad (2.2)$$

Dans le cas d'un échantillon de structure plus complexe, la méthode de caractérisation consiste à comparer les grandeurs mesurées $\tan\Psi^{exp}$ et $\cos\Delta^{exp}$ à celles calculées à partir d'une modélisation de la réponse optique de l'échantillon ($\tan\Psi^{calc}$, $\cos\Delta^{calc}$). Nous cherchons les valeurs qui minimisent la fonction de mérite FM (2.3) dans laquelle N est le nombre de mesures, i repère la mesure courante, P est le nombre de paramètres à déterminer et les incertitudes expérimentales sont notées σ .

$$FM = \frac{1}{2N - P - 1} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\tan\Psi_i^{exp} - \tan\Psi_i^{calc}}{\sigma_{\tan\Psi,i}} \right)^2 + \left(\frac{\cos\Delta_i^{exp} - \cos\Delta_i^{calc}}{\sigma_{\cos\Delta,i}} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

La procédure de minimisation utilise l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La caractérisation par ellipsométrie étant une méthode indirecte, le choix du modèle structural de l'échantillon est crucial et le nombre de paramètres ajustables doit rester le plus faible possible. La méthode présentée permet de minimiser l'erreur et de déterminer les paramètres (indice \tilde{n} et/ou épaisseur) les plus pertinents pour la couche considérée.

2.3 Réflectivité

La spectroscopie de réflectivité est l'analyse de l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Cette technique permet de déterminer le coefficient de réflexion d'une couche mince ou d'une structure multi-couches. Le coefficient de réflexion d'un matériau dépend fortement des transitions intrinsèques au travers de la fonction diélectrique. La réflectivité sera donc une technique idéale pour caractériser les propriétés excitoniques de ZnO. Dans le cas d'une microcavité, nous avons vu que l'anti-croisement des minima de réflectivité est la signature du régime de couplage fort.

2.3.1 Analyse d'un spectre de réflectivité

Lors de l'observation d'une couche mince d'un matériau semi-conducteur par réflectivité, le spectre obtenu dépend de son indice optique et présente des variations selon le domaine de longueurs d'onde choisi. La figure 2.3 montre un spectre typique obtenu sur un échantillon de ZnO épitaxié sur saphir. Trois comportements différents sont observés.

- (i) Au delà de la longueur d'onde correspondant à la bande interdite de ZnO (375 nm environ), seule la partie réelle de l'indice est non-nulle. Le matériau est donc parfaitement transparent et la lumière est partiellement réfléchie à l'interface avec le substrat. Si l'épaisseur de la couche est plus faible que la longueur de cohérence de la lumière, on observe des interférences constructives sous la forme d'oscillations.
- (ii) Au niveau des transitions excitoniques, la réflectivité est surtout sensible aux excitons libres dont la densité d'états est grande. Dans un semi-conducteur fortement dopé, un signal relatif aux excitons liés peut également être détecté. La modification importante de l'indice optique par les résonances excitoniques induit une forte variation du coefficient de réflexion. La forme et l'amplitude du signal correspondant aux excitons dépendent fortement de l'élargissement et de l'intensité de la transition (force d'oscillateur) ainsi que des paramètres propres à la structure étudiée (épaisseur et nature des couches).

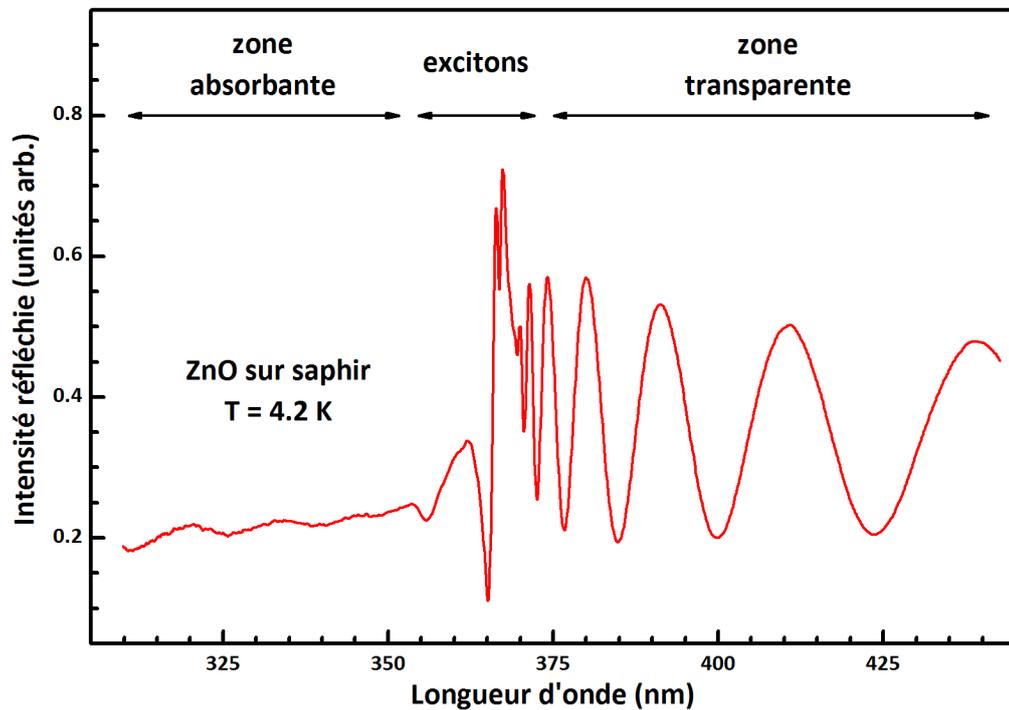


FIGURE 2.3 – Spectre de réflectivité d'un échantillon de ZnO à basse température

- (iii) Pour les basses longueurs d'onde (UV), ZnO est fortement absorbant et la lumière ne permet que de sonder une faible épaisseur. Le spectre de réflexion présente une valeur quasi-constante puisque les parties réelle (indice de réfraction) et imaginaire (coefficient d'extinction) de l'indice optique ne varient pas.

2.3.2 Dispositif expérimental pour la réflectivité en angle

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'utilisation d'expériences résolues en angle permet d'avoir accès à la courbe de dispersion du polariton de cavité. La figure 2.4 présente le dispositif expérimental utilisé au laboratoire.

La source lumineuse est une lampe halogène dépourvue de filtre UV de façon à couvrir les longueurs d'onde à partir de 300 nm. La lumière traverse une lentille pour former un faisceau parallèle puis un polariseur avant d'être redirigée sur l'échantillon par un miroir positionné à 45° par rapport au faisceau incident. L'ensemble lampe, lentille, polariseur et miroir est fixé sur un rail mobile d'axe de rotation identique à celui du cryostat. Dans cette configuration, la rotation du cryostat est possible alors que la détection est fixe. Pour changer l'angle d'incidence, le cryostat est tourné autour de l'axe vertical d'un angle α et le rail mobile de 2α de façon à positionner le signal réfléchi dans l'axe du spectromètre.

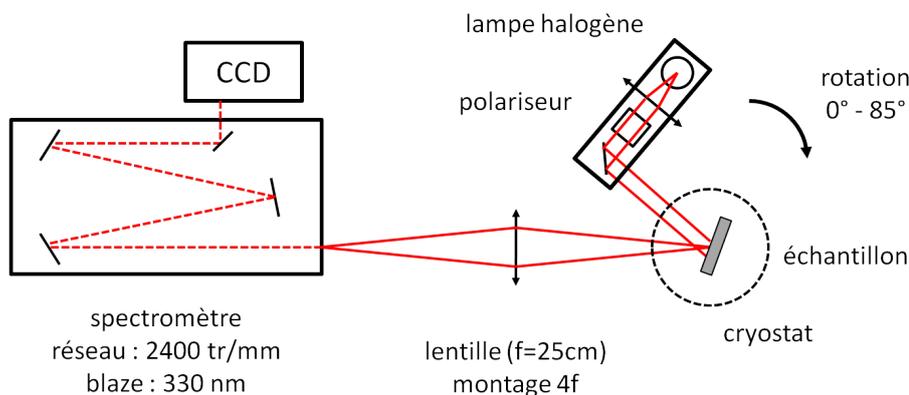


FIGURE 2.4 – Schéma du dispositif utilisé pour la réflectivité en angle permettant de faire varier l'angle d'incidence entre 0° et 85°

Le faisceau réfléchi est ensuite focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur qui assure la sélectivité du signal détecté. Le montage optique choisi correspond à une "configuration $4f$ " pour obtenir un grandissement de -1 : une image à l'identique de l'échantillon est obtenue au niveau de la détection. Le spectromètre Jobin-Yvon HR-640 (distance focale : 64 cm) possède un moteur pas à pas commandé par un ordinateur qui permet la rotation du réseau et ainsi le balayage en longueur d'onde. Il s'agit d'un réseau 2400 traits/mm, blasé à 400 nm avec une résolution supérieure à 0.02 nm pour une ouverture de fentes de $20 \mu\text{m}$.

Une caméra CCD est utilisée pour l'acquisition des spectres après séparation des longueurs d'onde par le spectromètre. Le capteur est constitué d'une matrice de 1024×128 pixels permettant d'enregistrer un intervalle spectral de 15 nm environ à chaque détection. Le refroidissement est assuré par effet Peltier (température de -70°C) afin de réduire le bruit de fond. L'efficacité quantique du détecteur (supérieur à 50% dans le proche UV) ainsi que sa rapidité sont essentielles à l'obtention d'un grand nombre de spectres tout en maintenant une bonne résolution.

2.3.3 Techniques de cryogénie

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la réalisation de mesures à basse température est essentielle pour la détermination précise des propriétés excitoniques. Le dispositif expérimental est en fait déployé autour d'un cryostat cylindrique permettant d'abaisser la température jusqu'à 4.2 K tout en gardant la possibilité d'effectuer des mesures en angle de 0° à 85° . Un schéma de ce cryostat à bain d'hélium est donné par la figure 2.5.

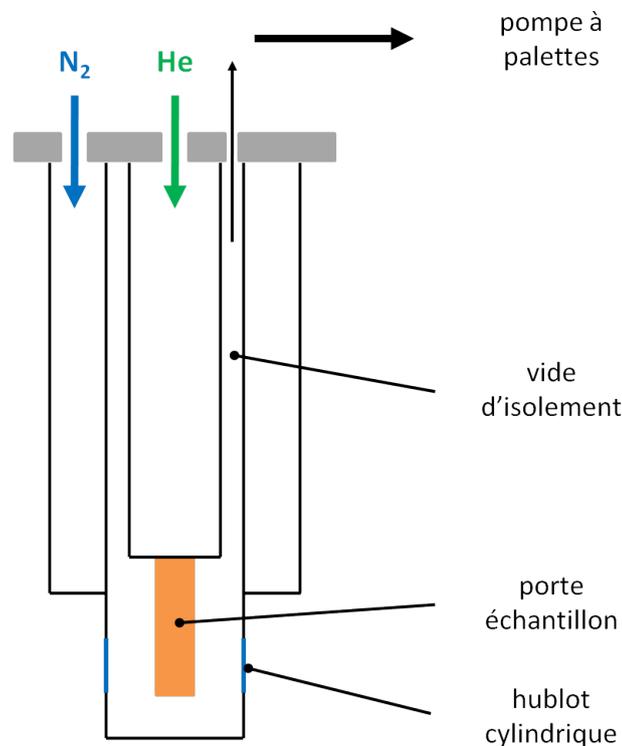


FIGURE 2.5 – Schéma d'un cryostat à bain d'hélium utilisé pour la réflectivité à basse température : trois enceintes successives permettent de maintenir la température de l'échantillon

L'avantage d'un tel cryostat est de pouvoir garder une température constante sur une longue durée. L'échantillon est fixé au moyen de laque d'argent sur un support en cuivre en contact par son autre extrémité avec une réserve d'hélium liquide (*doigt froid*). L'abaissement de la température est assuré par transfert de chaleur au travers de métaux très bon conducteurs thermiques. De façon à limiter la consommation d'hélium, la réserve est entourée d'une première enceinte dans laquelle est réalisé un vide secondaire et d'une seconde contenant de l'azote liquide. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe à deux étages (pompe primaire puis pompe turbomoléculaire) pour des valeurs de l'ordre de 10^{-4} Pa. De l'azote peut aussi être utilisé en remplacement de l'hélium pour des mesures à 77 K. Enfin, la réserve d'hélium est reliée à un système de pompage afin d'abaisser la pression de l'enceinte et ainsi permettre le transfert du liquide. En utilisant cette pompe, il est également possible d'abaisser la température en diminuant la pression au-dessus du bain d'hélium.

2.4 Modélisation de la réflectivité

2.4.1 Propagation de la lumière dans un milieu matériel

La propagation de la lumière, en tant qu'onde électromagnétique, est décrite par les équations de Maxwell. De façon générale et en utilisant le système international (SI) d'unités, les quatre équations reliant les champs électrique et magnétique peuvent être écrites sous la forme (2.4), complétées par les relations constitutives (2.5).

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= \rho & r\vec{\otimes}t \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 & r\vec{\otimes}t \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (2.5)$$

Les différents symboles utilisés dans les équations ont pour significations et unités :

- \vec{E} : champ électrique (V.m⁻¹)
- \vec{D} : induction électrique (C.m⁻²)
- \vec{H} : champ magnétique (A.m⁻¹)
- \vec{B} : induction magnétique (T)
- ρ : densité de charge (C.m⁻³)
- \vec{j} : densité de courant (A.m⁻²)
- \vec{P} : polarisation (C.m⁻²)
- \vec{M} : aimantation (A.m⁻²)
- ϵ_0 : permittivité du vide (8.854187 × 10⁻¹² F.m⁻¹)
- μ_0 : perméabilité du vide (4π × 10⁻⁷ H.m⁻¹)

Dans le cas particulier d'un semi-conducteur, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses qui permettront de simplifier les équations (2.4) et (2.5). Tout d'abord, il est raisonnable de supposer qu'il n'y a pas de charges libres, soit $\rho = 0$. De plus, nous considérons des semi-conducteurs non magnétiques ce qui signifie que le vecteur aimantation \vec{M} est nul. La seule exception pertinente pourrait être le cas de ZnO fortement dopé avec des ions ferromagnétiques (Mn, Fe, Co ...) qui ne sera pas traité ici. Enfin, la densité de courant \vec{j} est suffisamment faible pour être négligée tant que nous restons dans la limite d'un semi-conducteur non-dopé (faible densité de porteurs).

Grâce à ces simplifications et en introduisant les relations (2.5) dans (2.4), nous obtenons l'ensemble d'équations suivant

$$r\vec{\text{ot}}\vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad r\vec{\text{ot}}\vec{H} = -\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (2.6)$$

En appliquant l'opérateur rotationnel à l'équation de gauche dans (2.6) et en dérivant par rapport au temps celle de droite, nous pouvons égaliser les deux parties et obtenir

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Pour pouvoir poursuivre le calcul, il est nécessaire de faire une supposition simple, à savoir que la polarisation est liée au champ électrique par la relation linéaire (2.8). Ceci est valable tant que nous restons dans le domaine de l'optique linéaire, soit avec une intensité du champ électrique suffisamment faible. Nous définissons ainsi la fonction diélectrique ϵ et la susceptibilité χ d'un matériau.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \qquad \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (2.8)$$

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega, \vec{k})$ dépend de la fréquence ω et du vecteur d'onde \vec{k} . Nous supposons par la suite que nous travaillons dans un domaine où \vec{k} est proche de $\vec{0}$ et que la dispersion spatiale n'est donc pas prise en compte. Cette quantité est un nombre complexe qui peut être décomposée en deux parties imaginaire et réelle.

Avec la relation linéaire (2.8) et le résultat (2.7), nous obtenons l'équation de propagation de la lumière dans un semi-conducteur

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.9)$$

L'évolution du champ électrique dans le matériau est gouvernée par (2.9) dont les solutions sont de la forme (2.10) où \vec{E}_0 représente l'amplitude du champ

$$\vec{E} = \vec{E}_0 f(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.10)$$

La solution la plus simple est une onde plane monochromatique telle que définie par (2.11) et dont l'utilisation dans (2.9) permet d'obtenir une relation entre la fréquence ω et le vecteur d'onde \vec{k} (2.12) par l'intermédiaire de la fonction diélectrique.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right] \quad (2.11)$$

$$\frac{c^2 \vec{k}^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) \quad (2.12)$$

A partir de (2.4) et des hypothèses utilisées ici, nous obtenons la relation (2.13)

$$\operatorname{div} \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (2.13)$$

Dans le vide, soit lorsque $\epsilon(\omega)$ est égal à l'unité, une seule solution est possible si le champ électrique \vec{E} est perpendiculaire à la direction de propagation du vecteur d'onde \vec{k} . On parle ici d'onde transverse. Cependant dans le cas d'un matériau, une deuxième solution apparaît quand la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ s'annule pour une fréquence ω_L . Il s'agit d'une onde longitudinale puisque le champ peut alors être parallèle à la direction de propagation.

Nous introduisons une quantité complexe $\tilde{n}(\omega)$ appelée indice optique défini comme la racine carrée de la fonction diélectrique (2.14). La partie réelle $n(\omega)$ est l'indice de réfraction du matériau et la partie imaginaire $K(\omega)$ correspond à son coefficient d'extinction.

$$\epsilon(\omega)^2 = [\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)]^2 = n(\omega) + iK(\omega) \quad (2.14)$$

Il est pratique d'établir les équations permettant de relier la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ à l'indice optique $\tilde{n}(\omega)$ d'un matériau. Comme il s'agit de deux grandeurs complexes, les parties réelle et imaginaire peuvent être égalées pour obtenir les résultats (2.15).

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - K^2(\omega) \\ \epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)K(\omega) \end{cases}$$

$$\begin{cases} n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \right]} \\ K(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]} \end{cases} \quad (2.15)$$

2.4.2 Coefficients de Fresnel

Nous supposons qu'une onde électromagnétique traverse une interface entre les milieux 1 et 2. Nous pouvons définir deux coefficients r (coefficient de réflexion) et t (coefficient de transmission) caractérisant les parties réfléchies et transmises du champ électrique. Le calcul de ces coefficients nécessite la connaissance de conditions aux limites qui peuvent être déduites des équations de Maxwell (2.4). Les équations (2.16) et (2.17) montrent la continuité entre un milieu 1 et un milieu 2 des composantes tangentielles du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{H} dans l'hypothèse où la densité de courant \vec{j} est nulle.

$$\left(\vec{E}_1 - \vec{E}_2 \right) \times n_{12} = \vec{0} \quad (2.16)$$

$$(\vec{H}_1 - \vec{H}_2) \times \vec{n}_{12} = \vec{j} \quad (2.17)$$

A partir des conditions aux limites déterminées précédemment, nous pouvons déduire les coefficients de réflexion (r) et de transmission (t) d'un milieu d'indice n_1 vers un milieu d'indice n_2 . Il est cependant intéressant de considérer le problème de la polarisation du champ électromagnétique. Pour une onde incidente formant un angle θ_1 avec la normale, le champ électrique \vec{E} peut être soit orthogonal au plan d'onde (polarisation TE pour transverse électrique), soit normal au plan d'onde (polarisation TM pour transverse magnétique). Ces deux configurations sont décrites dans la figure 2.6.

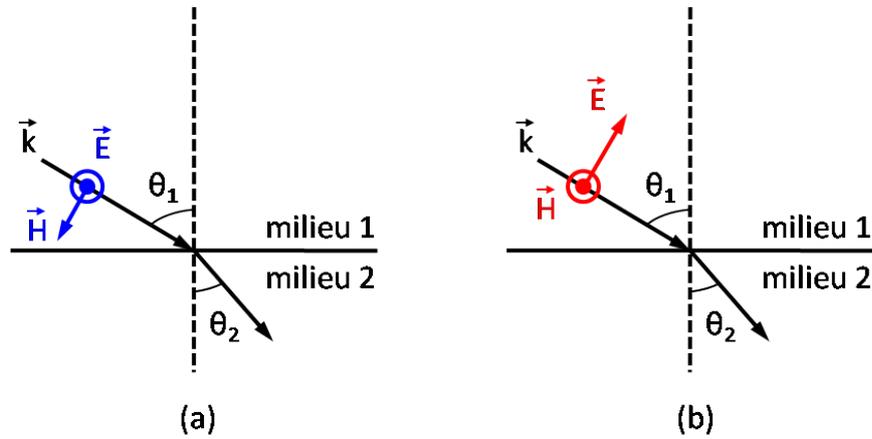


FIGURE 2.6 – Polarisation d'une onde électromagnétique à une interface entre deux milieux (a) polarisation transverse électrique, le champ électrique est normal au plan d'onde ; (b) polarisation transverse magnétique, le champ électrique est dans le plan d'onde

En utilisant les équations de Maxwell (2.4) et la forme du champ (2.11), nous obtenons immédiatement la relation (2.18) entre les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} .

$$\omega \mu_0 \vec{H} = \vec{k} \times \vec{E} \quad \text{soit} \quad H = \frac{n_i}{\mu_0 \omega} E \quad (2.18)$$

Avec la conservation des composantes tangentielle de \vec{E} et de \vec{H} , il est possible d'écrire les systèmes d'équations (2.19) où les indices i , t et r représentent respectivement le champ incident, réfléchi et transmis. Les indices de chacun des deux milieux sont notés n_1 et n_2 et les angles par rapport à la normale des ondes incidente et transmise respectivement θ_1 et θ_2 . Les deux premières équations correspondent à la polarisation TE et les suivantes à la polarisation TM.

$$\begin{aligned} E_i + E_r &= E_t & \Rightarrow & \quad 1 + r = t & (2.19a) \\ -H_i \cos\theta_1 + H_r \cos\theta_1 &= -H_t \cos\theta_2 & \Rightarrow & \quad n_1 \cos\theta_1 (1 - r) = n_2 \cos\theta_2 t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_i + H_r &= H_t &\Rightarrow & n_1 (1 + r) = n_2 t & (2.19b) \\
E_i \cos\theta_1 - E_r \cos\theta_1 &= E_t \cos\theta_2 &\Rightarrow & \cos\theta_1 (1 - r) = \cos\theta_2 t
\end{aligned}$$

En utilisant les systèmes d'équations (2.19), il est possible de déterminer les coefficients de réflexion et transmission (coefficients de Fresnel) pour les polarisations TE et TM respectivement (2.20).

$$r_{TE} = \frac{n_1 \cos\theta_1 - n_2 \cos\theta_2}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} \quad t_{TE} = \frac{2 n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} \quad (2.20a)$$

$$r_{TM} = \frac{n_1 \cos\theta_2 - n_2 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_1} \quad t_{TM} = \frac{2 n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_1} \quad (2.20b)$$

Il s'agit ici de coefficient en amplitude. Cependant expérimentalement, ce sont les coefficients R et T en intensité (2.21) qui sont mesurés.

$$R = r r^* = |r^2| \quad \text{et} \quad T = t t^* = \left(\frac{n_2}{n_1}\right) |t^2| \quad (2.21)$$

Enfin, l'angle θ_2 entre la direction de propagation de l'onde transmise et la normale est donné par la loi de Snell-Descartes (2.22) en fonction de l'angle d'incidence.

$$\sin \theta_2 = \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \quad (2.22)$$

2.4.3 Formalisme des matrices de transfert

La réflectivité d'une structure composée de i couches de matériaux d'indices optiques $\tilde{n}_i = n_i - jK_i$ peut être calculée en utilisant la méthode des matrices de transfert ou formalisme d'Azzam et Bashara [56]. La continuité des champs aux interfaces et la propagation linéaire de la lumière dans des milieux isotropes sont traduites par un ensemble de matrices 2×2 dont le produit détermine les coefficients de réflexion et transmission.

Nous considérons d'abord une structure simple composée de deux interfaces j et $j+1$ séparant respectivement les milieux $i-1$ et i ainsi que i et $i+1$ (figure 2.7). Nous supposons que le champ électrique se propage selon l'axe z , perpendiculaire aux interfaces et orienté de la gauche vers la droite.

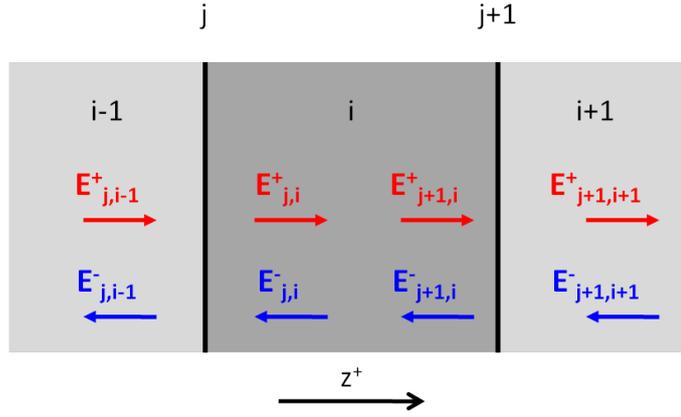


FIGURE 2.7 – *Formalisme des matrices de transfert : le champ se propage selon l'axe z orienté de la gauche vers la droite*

La matrice \mathbb{I} (2.23) relie l'amplitude du champ électrique dans les milieux $i-1$ et i (interface j). Le champ \vec{E} est séparé en deux composantes selon le sens de propagation : E^+ dans le sens positif et E^- dans le sens contraire.

$$\begin{bmatrix} E_{j,i-1}^+ \\ E_{j,i-1}^- \end{bmatrix} = \mathbb{I} \begin{bmatrix} E_{j,i}^+ \\ E_{j,i}^- \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

Il est alors possible d'écrire les amplitudes réfléchies et transmises pour obtenir le système d'équations (2.24). Les coefficients de la matrice interface \mathbb{I} sont obtenus en exprimant les composantes du champ dans le milieu $i-1$ en fonction du milieu i . Le résultat se simplifie en sachant que $r_{i,i-1} = -r_{i-1,i}$ et par conservation de l'énergie à l'interface j $t_{i,i-1} t_{i-1,i} + r_{i-1,i}^2 = 1$.

$$\begin{cases} E_{j,i}^+ = t_{i-1,i} E_{j,i-1}^+ + r_{i,i-1} E_{j,i}^- \\ E_{j,i-1}^- = r_{i-1,i} E_{j,i-1}^+ + t_{i,i-1} E_{j,i}^- \end{cases} \quad (2.24)$$

$$\begin{cases} E_{j,i-1}^+ = \frac{1}{t_{i-1,i}} [E_{j,i}^+ + r_{i-1,i} E_{j,i}^-] \\ E_{j,i-1}^- = \frac{1}{t_{i-1,i}} [r_{i-1,i} E_{j,i}^+ + E_{j,i}^-] \end{cases}$$

La matrice interface \mathbb{I} entre deux couches (2.25) s'écrit donc en fonction des coefficients de Fresnel r_j (réflexion) et t_j (transmission) à l'interface j dont l'expression en fonction de la polarisation et de l'angle est donnée dans le paragraphe précédent.

$$\mathbb{I} = \frac{1}{t_j} \begin{bmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

A l'intérieur d'une couche homogène d'indice optique \tilde{n}_i et d'épaisseur l_i , la propagation évanescente du champ est représentée par une matrice couche \mathbb{L} (2.26).

$$\begin{bmatrix} E_{j,i}^+ \\ E_{j,i}^- \end{bmatrix} = \mathbb{L} \begin{bmatrix} E_{j+1,i}^+ \\ E_{j+1,i}^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{+j\phi_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\phi_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{j+1,i}^+ \\ E_{j+1,i}^- \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

La matrice de couche \mathbb{L} s'exprime selon (2.27) où ϕ_i est le déphasage apparu au cours de la propagation dans la couche.

$$\mathbb{L} = \begin{bmatrix} e^{+j\phi_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\phi_i} \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad \phi_i = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_i l_i \cos\theta \quad (2.27)$$

Ainsi pour une série de couches, la matrice \mathbb{T} reliant l'amplitude du champ électrique dans l'air (milieu de départ) à l'amplitude dans le substrat (milieu de fin) est le produit des matrices couches et interfaces de toute la structure. En supposant qu'il n'y a pas d'onde de retour dans le substrat ($E_s^- = 0$), il est alors aisé de déterminer les coefficients de réflexion et de transmission de l'ensemble de la structure (2.28). Les indices a et s correspondent respectivement à l'air et au substrat.

$$r = \frac{E_a^-}{E_a^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_s^+}{E_a^+} = \frac{1}{S_{11}} \quad (2.28)$$

Le formalisme des matrices de transfert est adapté au calcul informatique puisqu'il est seulement basé sur un produit matriciel. L'implémentation numérique de ce calcul permet d'obtenir rapidement la réflectivité d'une structure multicouches à partir des indices optiques et des épaisseurs de chaque couche.

2.5 Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est l'analyse des photons émis par un échantillon soumis à une excitation lumineuse. Le semi-conducteur est excité par un laser dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite. L'absorption d'un photon crée une paire électron-trou possédant une quantité de mouvement importante. La désexcitation par des processus non-radiatifs permet la thermalisation de l'électron en bas de la bande de conduction et du trou en haut de la bande de valence. Enfin le photon émis par recombinaison radiative de l'électron et du trou est détecté (figure 2.8).

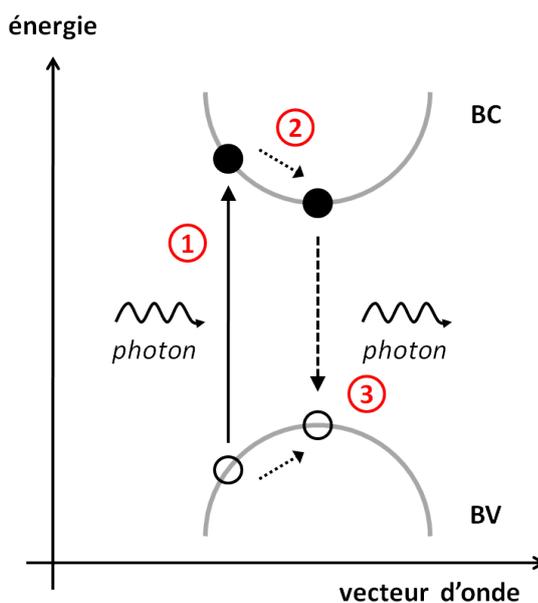


FIGURE 2.8 – Processus mis en jeu lors de la photoluminescence : (1) photoexcitation, (2) thermalisation et (3) recombinaison radiative

2.5.1 Transitions optiques dans les semi-conducteurs

L'analyse de la photoluminescence d'un matériau semi-conducteur nous renseigne à la fois sur ses propriétés intrinsèques (excitons) et extrinsèques (impuretés). En effet, le peuplement des différents niveaux est ici surtout sensible à l'énergie thermique : les excitons localisés sont ainsi favorisés à basse température, indépendamment de la densité d'états.

Après thermalisation de l'électron et du trou, les deux quasi-particules vont généralement former un exciton par interaction coulombienne. Celui-ci peut se désexciter de façon radiative en émettant un photon d'énergie E_X ou bien se localiser sur un défaut présent dans le matériau : on parle alors d'exciton lié dont l'énergie est abaissée de la valeur de l'énergie de liaison E_b . Les complexes ainsi formés peuvent correspondre à un complexe exciton-accepteur neutre (A^0X), exciton-donneur neutre (D^0X) ou exciton-donneur ionisé (D^+X). Un exciton n'est généralement pas lié à un accepteur ionisé car la combinaison accepteur neutre accompagné d'un électron libre est plus favorable énergétiquement. L'énergie de liaison de l'exciton E_b au complexe augmente selon l'inégalité (2.29).

$$E_b(D^+X) < E_b(D^0X) < E_b(A^0X) \quad (2.29)$$

La figure 2.9 présente un spectre de photoluminescence typique d'un semi-conducteur à basse température (ici ZnO). Les pics attribués aux donneurs neutres (D^0X) sont les plus intenses et de plus, comme il s'agit d'excitons localisés, leur élargissement est très faible.

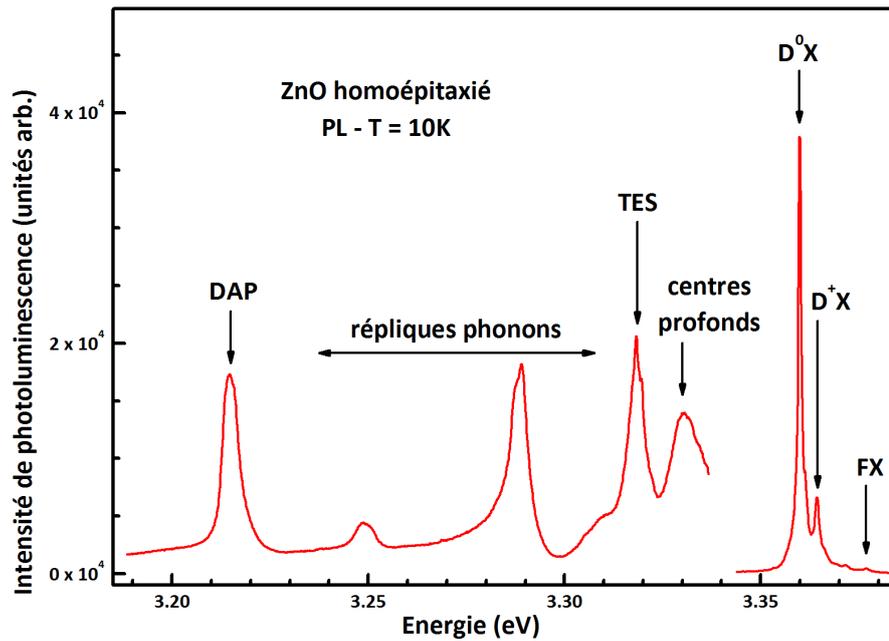


FIGURE 2.9 – Spectre de photoluminescence de ZnO à basse température : les différents types de transitions excitoniques sont indiqués

L'énergie de liaison de l'exciton à ces complexes varie en fonction de la nature chimique du défaut : il y a donc une séparation fine des raies. À plus haute énergie, on retrouve les transitions correspondant aux donneurs ionisés et aux excitons libres. Dans ZnO, les accepteurs sont peu présents et aucune raie n'est identifiée comme A^0X . Cependant, certains défauts situés au milieu de la bande interdite peuvent échanger des porteurs à la fois avec les bandes de valence et de conduction. Dans le cas de recombinaisons radiatives, il est possible d'observer une émission liée à ces défauts profonds.

Lorsque le couplage avec les phonons optiques est assez intense, le processus de recombinaison électron-trou peut faire intervenir une partie non-radiative (phonon) et une partie radiative, soit un photon d'énergie $E_X - E_{LO}$ où E_X correspond à l'énergie d'un exciton libre ou lié et E_{LO} à celle du phonon optique impliqué (72 meV dans ZnO).

Un autre processus d'émission laisse le défaut dans un état excité : l'électron d'un donneur D^0 est transféré de l'état fondamental vers un état excité. La différence d'énergie entre l'émission du donneur et sa réplique à deux électrons (TES pour *Two Electrons Satellites*) permet de déterminer l'énergie de liaison et la nature du défaut. En utilisant un modèle hydrogénoïde, l'énergie de la réplique est donnée par la formule (2.30).

$$E_{TES} = E_{D^0X} - E_{D^0} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad n : \text{nombre quantique principal} \quad (2.30)$$

Finalement, lorsque deux défauts sont suffisamment proches (c'est-à-dire que leurs fonctions d'onde se recouvrent), il peut y avoir une recombinaison directe d'un électron du donneur et d'un trou de l'accepteur. La présence d'un pic correspondant à ces paires donneur-accepteur (DAP signifiant *Donnor-Acceptor Pairs*) est la signature d'un dopage important pouvant introduire une grande densité volumique de défauts dans le semi-conducteur.

L'analyse fine des transitions observées en photoluminescence permet donc de déterminer de nombreuses propriétés du semi-conducteur : énergie des excitons, type et nature des défauts, énergie des phonons optiques, importance du dopage ...

2.5.2 Dispositifs expérimentaux pour la photoluminescence

2.5.2.1 Photoluminescence résolue en angle

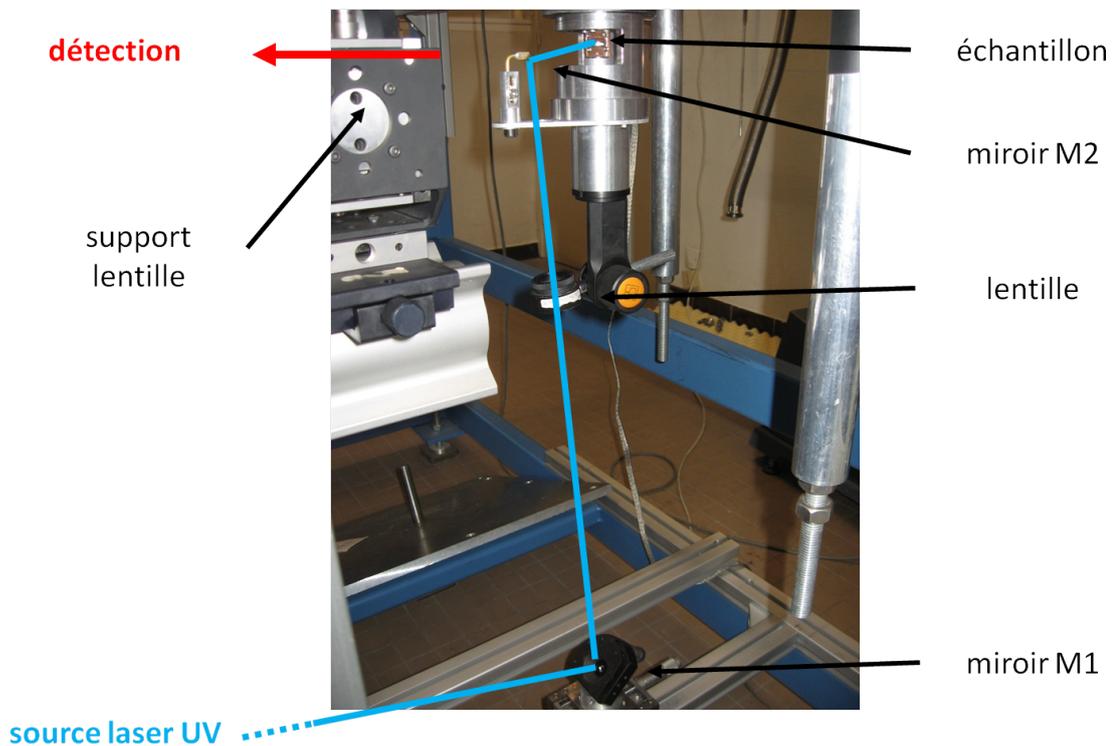


FIGURE 2.10 – Schéma du dispositif utilisé pour la photoluminescence en angle : la source d'excitation laser ainsi que la détection ne sont pas représentés

Le dispositif centré autour du cryostat à bain d'hélium qui est utilisé pour la réflectivité en angle peut être également adapté à la photoluminescence (figure 2.10). La source laser est réfléchi par le miroir M1 (situé sur l'axe de rotation du cryostat) au travers d'une lentille puis sur un miroir M2. L'ensemble lentille et miroir M2, solidaire du cryostat, permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon (diamètre du spot $\phi \approx 300 \mu\text{m}$) en maintenant

le même angle d'incidence quelque soit l'angle de détection sélectionné par la rotation du cryostat. Le signal de photoluminescence est souvent faible : il est nécessaire d'utiliser une lentille de focale courte proche de l'échantillon pour collecter la lumière émise. Le système de détection est semblable à celui décrit précédemment. Les différentes sources laser disponibles au laboratoire sont présentées dans la suite de cette partie.

2.5.2.2 Photoluminescence résolue spatialement

Pour l'étude d'échantillons fortement inhomogènes ou de structures de basse dimensionnalité, il est utile de diminuer la taille de la zone sondée. De plus, en focalisant fortement le faisceau laser, nous allons pouvoir augmenter la densité de puissance. L'utilisation d'un montage adapté (figure 2.11) permet une résolution spatiale de l'ordre du micron.

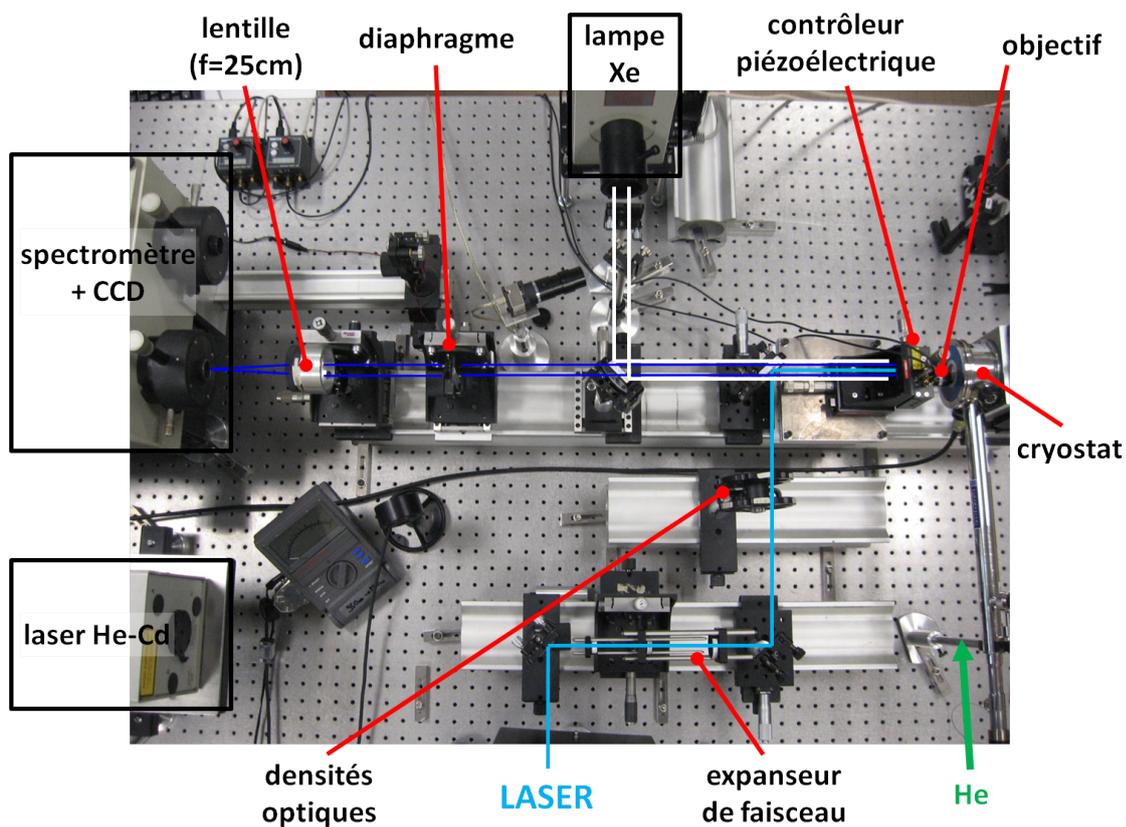


FIGURE 2.11 – Schéma du dispositif utilisé pour la micro-photoluminescence

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à travers un objectif de microscope de très courte distance focale afin de réduire le diamètre du spot sur l'échantillon jusqu'à $1 \mu\text{m}$. Ce même objectif permet de collecter les photons émis dans un cône situé entre -25° et $+25^\circ$: la résolution angulaire est assurée par un diaphragme placé sur le trajet des rayons

lumineux afin de sélectionner l'angle par translation. Le faisceau, après focalisation, est détecté par une caméra CCD couplée à un spectromètre HR-640. Un extenseur de faisceau peut être ajouté sur le trajet du laser pour augmenter la surface éclairée sur l'objectif et reformer un faisceau de rayons parallèles. Enfin une roue de densités optiques est utilisée pour abaisser la densité de puissance sur l'échantillon. Pour les observations à basse température, le refroidissement de l'échantillon est assuré par un cryostat à circulation d'hélium alimenté en continu.

Ce montage est aussi utilisé pour la réflectivité puisque une lampe à arc xénon peut éclairer l'échantillon au travers de l'objectif. En diminuant la focalisation (l'objectif est remplacé par une lentille), le dispositif devient très adapté aux mesures en fonction de la position : il est possible de déplacer le porte échantillon latéralement et verticalement en gardant une excitation et une détection en incidence normale. Le support de l'échantillon dans le cryostat possède une ouverture autorisant d'éventuelles mesures de transmission.

2.5.3 Sources d'excitation laser

Différentes sources laser sont disponibles dans le laboratoire pour la photoexcitation des échantillons. Le choix est fonction des paramètres souhaités (puissance, longueur d'onde, résolution temporelle ...). Bien que la plupart des résultats de photoluminescence présentés dans ce manuscrit aient été obtenus avec un laser continu Nd:YVO₄ quadruplé en fréquence, nous présenterons les autres sources utilisées occasionnellement.

2.5.3.1 Laser continu Nd:YVO₄ quadruplé en fréquence

L'élément de base de la chaîne laser du laboratoire est une source continue produisant une puissance maximum de 10 W dans le vert ($\lambda \approx 532 \text{ nm}$). Son fonctionnement est basé sur l'émission d'un cristal de vanadate d'yttrium dopé avec des ions néodymes (Nd:YVO₄) placé à l'intérieur d'une cavité résonante. Le cristal est pompé par des diodes lasers à semi-conducteurs de forte puissance dont la longueur d'onde d'émission est choisie pour correspondre au maximum d'absorption ($\lambda \approx 808 \text{ nm}$). L'inversion de population dans le milieu actif permet une émission laser dans l'IR ($\lambda \approx 1064 \text{ nm}$) avec un rendement de l'ordre de 25%. Le faisceau obtenu est ensuite doublé en fréquence à l'intérieur de la cavité en utilisant un matériau non-linéaire (LBO : borate de lithium) pour atteindre la longueur d'onde souhaitée. Dans la source laser utilisée (VERDI V10 de COHERENT), le cristal de LBO est refroidi par un circuit d'eau pour maintenir le taux de génération de seconde harmonique au plus haut.

Une partie de la puissance émise par le laser VERDI V10 (environ 10% soit 1 W) est utilisée dans un doubleur MBD-266 (COHERENT) afin d'obtenir une émission dans l'UV ($\lambda \approx 266 \text{ nm}$). Un cristal de borate de barium (BBO) est utilisé comme milieu non-linéaire pour doubler une nouvelle fois en fréquence le faisceau primaire. La puissance maximale mesurée en sortie du doubleur est de 200 mW et seulement la moitié est utilisable sur l'échantillon du fait de la chaîne optique nécessaire.

2.5.3.2 Laser pulsé femtoseconde Ti:saphir

Le laser VERDI V10 permet aussi d'alimenter un laser produisant des pulses dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à 150 fs et le taux de répétition de 76 MHz. Un cristal de saphir dopé avec des ions titane est utilisé comme milieu amplificateur dans une large bande de longueur d'ondes ($700 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$). La focalisation du faisceau dans le cristal par effet non-linéaire (lentille à effet Kerr) pour des fortes puissances crêtes permet la formation de pulses (blocage de mode). Afin de maintenir le fonctionnement en mode pulsé, il est nécessaire de garder le faisceau en phase à l'intérieur de la cavité. Pour compenser le déphasage positif des miroirs, un déphasage négatif est introduit par l'utilisation de deux prismes (figure 2.12). La mise en fonctionnement "pulsé" nécessite l'apport d'une impulsion initiale par le démarreur (élément oscillant).

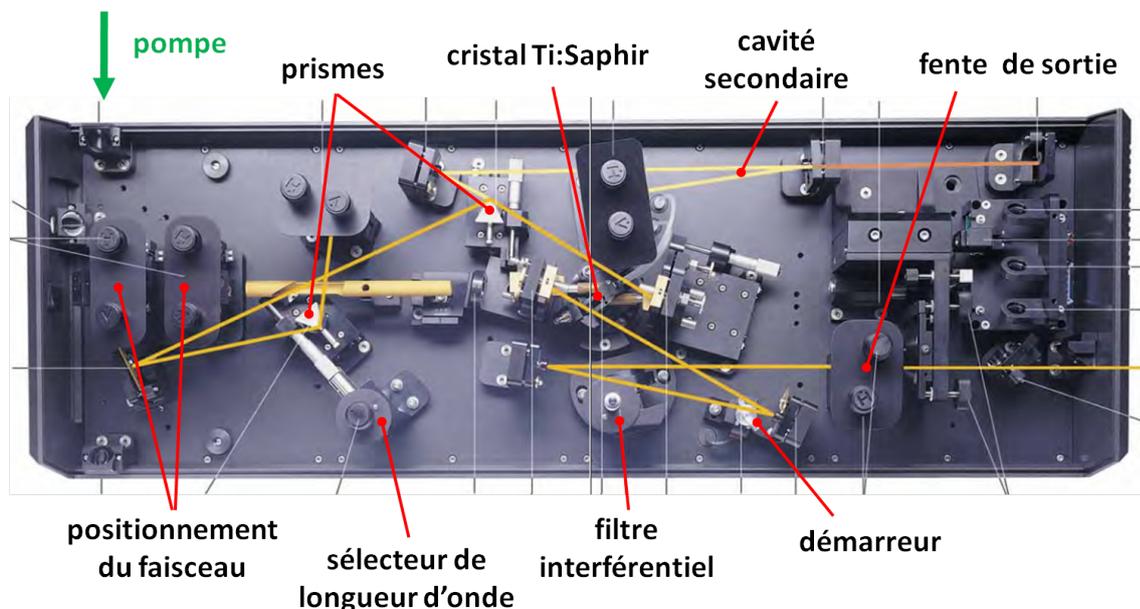


FIGURE 2.12 – Schéma du laser femtoseconde MIRA 900F : les éléments principaux sont indiqués ainsi que le trajet du faisceau

La société COHERENT propose un laser femtoseconde MIRA 900F avec une puissance de sortie maximale de 1.5 W. Le réglage du dispositif nécessite l'alignement des différents miroirs mais permet de travailler sur une grande plage de longueurs d'onde sans contraintes supplémentaires. Le faisceau peut ensuite être doublé ou triplé en fréquence dans un cristal non-linéaire pour atteindre le domaine de l'UV. Ce type de laser est utile à la fois pour sonder les phénomènes avec une courte échelle de temps (désexcitations radiatives) mais aussi pour obtenir de fortes puissance crêtes avec une longueur d'onde ajustable.

2.5.3.3 Laser continu Helium-Cadmium

Enfin une troisième source laser est disponible pour l'étude des transitions dans le proche UV. Il s'agit d'un laser à gaz hélium-cadmium nécessitant une forte tension de fonctionnement pour produire une puissance inférieure à 10 mW. La longueur d'onde d'émission est de 325 nm, adaptée pour l'étude des semi-conducteurs à large bande interdite. Etant donné la faible puissance de ce laser, nous avons préférentiellement utilisé le laser Nd:YVO₄ quadruplé émettant lui aussi dans l'UV.

CONCLUSION L'ensemble des techniques de spectroscopie disponibles autorise une étude complète des propriétés optiques d'un semi-conducteur. L'indice optique du matériau, dont la connaissance est indispensable à la conception de structures de type microcavités est déterminé par ellipsométrie sur une couche mince. La caractérisation des propriétés excitoniques est ensuite assurée par étude en réflectivité, associée à une modélisation afin d'obtenir les paramètres des transitions. Enfin, la photoluminescence complète cette étude avec notamment la détermination des propriétés liées aux défauts. Les différentes sources d'excitation laser permettent un large choix en fonction de la longueur d'onde et de la puissance nécessaire pour l'étude. Les propriétés des semi-conducteurs étant dépendantes de la température, chaque dispositif expérimental est associé à un cryostat pour atteindre la température de l'hélium liquide.

Chapitre 3

Conception et réalisation de microcavités planaires à base de ZnO

Sommaire

3.1	Obtention de couches de ZnO par épitaxie	76
3.1.1	Épitaxie par jets moléculaires	76
3.1.2	Dépôt par ablation laser	77
3.1.3	Substrats pour l'épitaxie de ZnO	78
3.1.4	Épitaxie de ZnO par EJM sur des nitrures	79
3.2	Détermination des propriétés optiques de ZnO	83
3.2.1	Indice optique de ZnO	83
3.2.2	Propriétés excitoniques de ZnO	90
3.3	L'oxyde de zinc, candidat pour le couplage fort	99
3.3.1	Prédictions théoriques	99
3.3.2	Couplage fort dans ZnO, un état de l'art	104
3.4	Conception des microcavités hybrides sur silicium	113
3.4.1	Contexte des travaux de recherche	113
3.4.2	Structure des microcavités	114
3.4.3	Réalisation des miroirs de Bragg nitrure	117
3.4.4	Miroirs métalliques	120
3.4.5	Miroirs de Bragg diélectriques	120
3.4.6	Détail des microcavités décrites dans le manuscrit	122
3.5	Conception des microcavités entièrement hybrides	123

Ce troisième chapitre est consacré à la conception et à l'optimisation de microcavités planaires à base d'oxyde de zinc pour l'obtention du couplage fort lumière-matière et l'étude des polaritons de cavité. Les propriétés propres à ZnO telles que la force d'oscillateur et l'énergie de liaison des excitons en font un candidat particulièrement intéressant pour l'observation du couplage fort. Grâce à l'épitaxie de couches planaires ou de nanostructures de formes variées, la réalisation d'hétéro-structures complexes permettant un fort confinement de la lumière, favorable à la formation des polaritons, est possible.

Nous présentons tout d'abord les techniques de croissance utilisées pour la réalisation d'hétéro-structures à base de ZnO et notamment l'épitaxie par jets moléculaires. Nous étudions ensuite les propriétés optiques de couches minces de ZnO épitaxiées dans des conditions semblables à celles optimisées pour les cavités afin de déterminer l'indice optique et les paramètres excitoniques qui seront utilisés dans l'étude des microcavités. Puis, en nous appuyant sur différents travaux théoriques, nous présentons les avantages de ZnO pour atteindre le régime de couplage fort lumière-matière et la condensation des polaritons de cavité. Nous faisons aussi état des conditions requises en terme de durée de vie des photons, énergie de Rabi et désaccord entre le mode de cavité et les excitons pour l'obtention d'un *laser à polaritons* fonctionnant à température ambiante. La fin de ce paragraphe est consacrée à l'état de l'art sur l'observation du couplage fort dans des structures à base de ZnO, aussi bien planaires que bidimensionnelles.

La suite du chapitre est consacrée à la réalisation des cavités hybrides sur silicium dont l'étude par spectroscopie optique fera l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit. Nous décrivons la phase de conception des structures au travers d'une simulation de leur réponse optique ainsi que le choix des matériaux utilisés pour les miroirs et finalement la réalisation des résonateurs. Dans un dernier paragraphe, nous évoquons les cavités entièrement hybrides dont l'objectif est d'améliorer le facteur de qualité. Les technologies utilisées ainsi que les premiers résultats sont présentés.

3.1 Obtention de couches de ZnO par épitaxie

La réalisation d'hétérostructures semi-conductrices telles que les microcavités nécessite le dépôt d'oxyde de zinc monocristallin. L'épitaxie, croissance orientée d'un cristal sur un substrat, permet l'obtention de couches d'une très grande régularité. De nombreuses techniques sont utilisées pour la croissance de ZnO (épitaxie en phase vapeur avec des précurseurs organométalliques ou hydrogénés, pulvérisation cathodique ...) mais deux méthodes sont préférentiellement choisies pour les microcavités : l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) permet l'obtention de couches de grande qualité mais le dépôt par ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*) reste une procédure plus aisée à mettre en oeuvre. Le substrat recevant le dépôt épitaxié va conditionner les propriétés de la couche : plusieurs choix sont possibles tels que le saphir (Al_2O_3), les nitrures ou encore l'homoépitaxie sur ZnO.

3.1.1 Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) est une technique permettant de contrôler le dépôt au niveau de la monocouche atomique lors de la réalisation d'hétérostructures mais aussi d'obtenir des couches d'épaisseur importante ($> 1 \mu\text{m}$). L'avantage principal de l'EJM est la possibilité de définir très précisément les paramètres de croissance et de suivre l'évolution *in-situ*. La composition des couches, leur dopage éventuel, leurs propriétés sont principalement gouvernés par les flux des différents constituants. La croissance peut être décomposée en trois étapes : une première phase d'*adsorption* correspond au dépôt des atomes sur la surface ; ces constituants vont pouvoir se déplacer jusqu'à atteindre un site de plus basse énergie où ils seront piégés (*diffusion*) et enfin être intégrés au cristal en formant une liaison avec le réseau (*incorporation*). Ces phénomènes sont cependant en compétition avec les mécanismes inverses, non-négligeables en EJM à cause de la pression très faible (croissance sous ultra-vide), à savoir *désorption* et *décomposition* qui vont tendre à empêcher le dépôt. Un équilibre, fonction des paramètres de croissance permet d'obtenir des vitesses typiquement de l'ordre de $0.3 \mu\text{m}.\text{h}^{-1}$.

Comme le montre la figure 3.1b, la chambre de croissance contient le substrat, maintenu par un porte-substrat qui assure le chauffage par rayonnement, placé face aux cellules contenant les espèces à déposer. Le cation Zn^{2+} est apporté sous forme de zinc métallique de très haute pureté qui est évaporé (le choix de la température permet de varier le flux de zinc). L'origine de l'anion O^{2-} est une source plasma radio-fréquence (RF) ali-

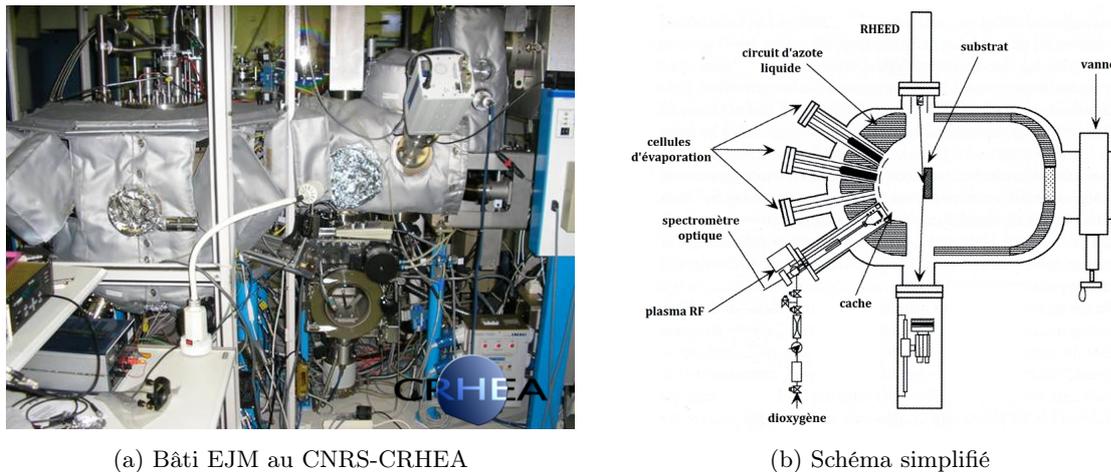


FIGURE 3.1 – Réacteur de croissance EJM : (a) bâti utilisé par le CNRS-CRHEA, la chambre de croissance se situe à gauche, la chambre d'introduction à droite ; (b) représentation schématique de la chambre de croissance (d'après [19])

mentée en dioxygène gazeux. Les différentes cellules peuvent être masquées pour changer les conditions de croissance ou introduire d'autres composés afin d'épitaxier des ternaires (Mg, Cd ...). La partie du réacteur dédiée à la croissance est séparée du reste du bâti de façon à maintenir un vide poussé à l'intérieur de l'enceinte. En utilisant des pompes ioniques, la pression est abaissée à des valeurs proches de 10^{-5} Torr ($\approx 10^{-3}$ Pa) durant la croissance. Ces conditions sont nécessaires pour empêcher d'éventuelles interactions entre les atomes avant leur dépôt sur le substrat ainsi que pour limiter la pollution par des espèces étrangères. L'évolution des couches peut être suivie par réflectivité *in-situ* (mesure de l'épaisseur) et par diffraction d'électrons de haute énergie réfléchis (RHEED pour *Reflection High Energy Electron Diffraction*, observation de la surface). En ce qui concerne les conditions de croissance, plusieurs paramètres peuvent être modifiés, principalement le flux d'oxygène qui agit sur le rapport VI/II et la température de dépôt qui va largement dépendre du substrat utilisé.

3.1.2 Dépôt par ablation laser

La réalisation de couches de ZnO par ablation laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) est une méthode simple et peu coûteuse pour obtenir des couches de bonne qualité cristalline. Un laser de forte puissance (typiquement un laser Nd:YAG triplé) est dirigé sur une cible constituée de poudre d'oxyde de zinc compactée (voir figure 3.2). Le faisceau provoque la sublimation des espèces formant un jet de particules (panache) orienté vers le substrat chauffé où les espèces vont se déposer en gardant la même stœchiométrie. Cette

méthode permet une croissance à température peu élevée (à partir de 200°C) et sous une pression proche de la pression atmosphérique (jusqu'à 0.1 Torr). Cependant, les couches obtenues ne sont pas parfaitement monocristallines mais plutôt constituées de grains dont l'orientation va légèrement varier en passant de l'un à l'autre. Les propriétés, notamment optiques, de l'oxyde de zinc obtenu par PLD restent bien en deça de ce qui peut être réalisé par EJM. Mais la technique doit sa forte popularité à la facilité de mise en œuvre et à la possibilité d'utiliser des substrats très variés.

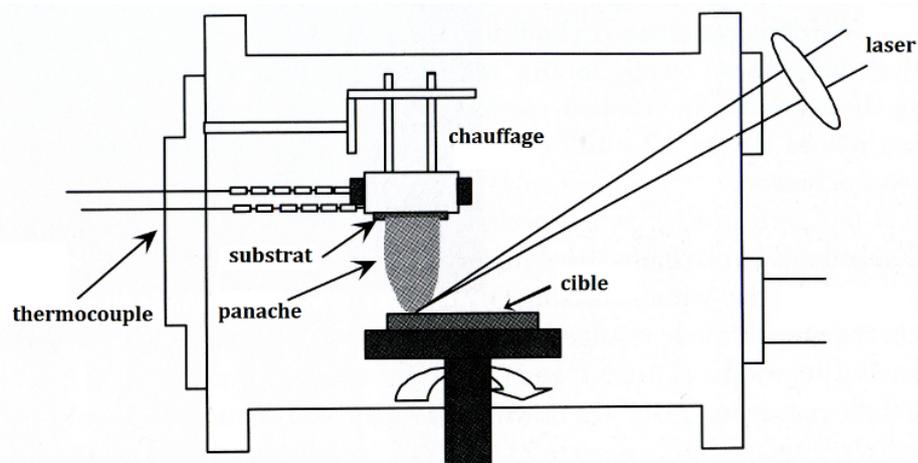


FIGURE 3.2 – Schéma simplifié d'un bâti de dépôt par ablation laser (d'après [57])

3.1.3 Substrats pour l'épitaxie de ZnO

De nombreux substrats peuvent être utilisés pour la croissance de l'oxyde de zinc mais la qualité de la couche déposée varie sensiblement. Les caractéristiques déterminantes dans le choix d'un substrat pour l'épitaxie sont principalement son paramètre de maille et son coefficient de dilatation thermique. Comme pour la réalisation de structures à base de GaN, le saphir plan-c est couramment utilisé pour la croissance de ZnO, malgré un désaccord très important des paramètres de maille ($\approx 32\%$), principalement car il s'agit d'un matériau possédant une symétrie de surface hexagonale adaptée à l'épitaxie de matériaux en phase *würtzite*. L'étude structurale des couches ainsi obtenues montrent la formation de domaines dont certains présentent une rotation de la maille cristalline de 30° autour de l'axe *c*. Cette réorientation naturelle permet de diminuer le désaccord de maille mais même pour les échantillons où cette orientation est privilégiée, la concentration en porteurs résiduels (induits par les défauts) est très élevée. L'épitaxie par jets moléculaires sur saphir nécessite des températures élevées ($> 500^\circ\text{C}$) pour lesquelles le zinc se dépose très difficilement conduisant à une surface terminée par des atomes d'oxygène. La rugosité de surface est diminuée par l'utilisation de conditions de croissance riche oxygène (rapport VI/II $\gg 1$) [19].

Un des avantages de ZnO est la possibilité de réaliser des monocristaux à partir de différentes techniques de croissance. La croissance hydrothermale [58] est la méthode la plus répandue pour obtenir des substrats d'un diamètre allant jusqu'à 2 pouces. Un germe (cristal de ZnO) est placé dans une solution aqueuse nutritive sous haute pression (100 MPa) afin d'obtenir un cristal transparent de taille suffisante au bout d'environ un mois. De bons résultats sont aussi obtenus par des méthodes de croissance à partir de poudre de ZnO fondue à haute température (1900°C) ou par transport en phase vapeur. Quelle que soit la méthode utilisée, les substrats obtenus se prêtent parfaitement à la croissance par épitaxie (on parle ici d'homo-épitaxie) puisqu'ils présentent des propriétés cristallographiques et mécaniques identiques. Nous verrons par la suite que les échantillons issus d'homo-épitaxie par EJM présentent de très bonnes propriétés optiques.

3.1.4 Epitaxie de ZnO par EJM sur des nitrures

Comme nous le verrons plus en détail à la fin de ce chapitre, les microcavités que nous utilisons sont réalisées avec un miroir inférieur à base de nitrures. Il a donc été nécessaire d'étudier et d'optimiser la croissance de ZnO, à l'origine sur le nitrure d'aluminium (AlN) puis ensuite sur le ternaire (Al,Ga)N. Cette étude a été menée en collaboration étroite avec le Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CNRS-CRHEA) qui réalise la croissance des différents échantillons par EJM.

Dans un premier temps, des essais de croissance ont été réalisés sur des substrats composés de plusieurs couches de nitrures en reproduisant les conditions de dépôt de ZnO sur saphir. La figure 3.3 résume les résultats obtenus sur ces échantillons tests. Tout d'abord l'image en microscopie électronique en transmission (MET) montre une interface nette entre la surface de la couche nitrure (il s'agit ici d'AlN) et le dépôt épitaxié de ZnO (figure 3.3a). La croissance de l'oxyde de zinc est donc immédiate (spatialement) et n'implique pas de couches intermédiaires introduisant un mélange avec les nitrures. La diffraction de rayons X (DRX) permet de caractériser les paramètres de maille du ZnO épitaxié. La figure 3.3b montre une cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion $\bar{1}015$. Dans le plan de croissance, la distance q_{1010} est différente pour les nitrures et ZnO ce qui montre que la couche épitaxiée s'est rapidement relaxée. Les paramètres de maille déterminés à partir des réflexions $\bar{1}015$ et 0006 [59] sont similaires à ceux d'un cristal de ZnO non contraint. La relaxation des couches d'oxyde de zinc est favorisée par l'utilisation d'une couche tampon (*buffer*) de quelques dizaines de nanomètres épitaxiée à plus basse température (entre 350°C et 450°C contre 500°C ensuite durant le reste de la croissance). Pour des températures peu élevées, la nucléation d'îlots de ZnO permet l'élimination des dis-

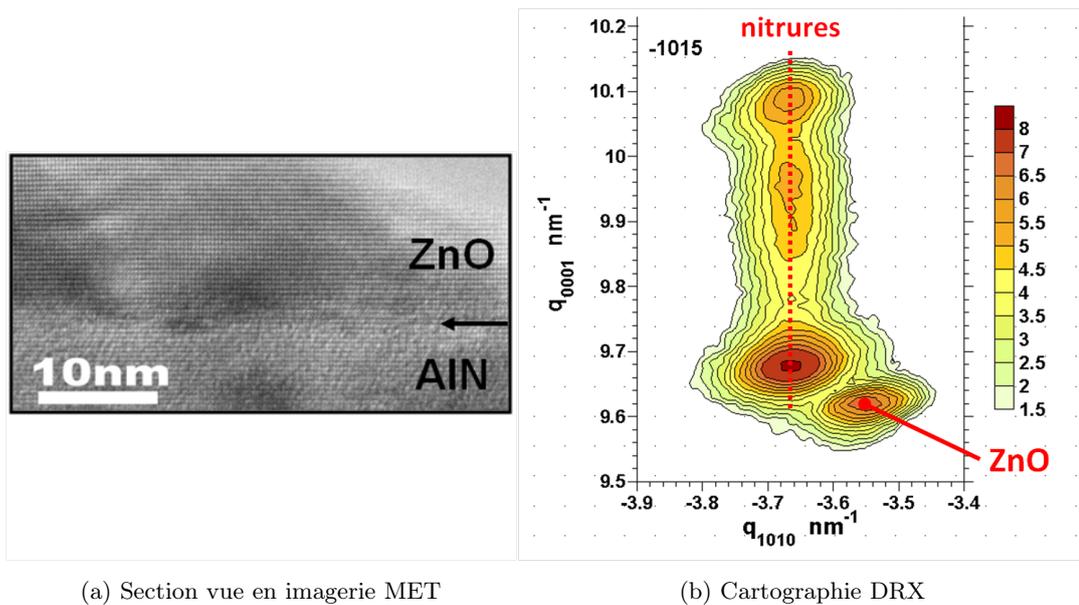


FIGURE 3.3 – *Etude structurale des couches de ZnO épitaxiées sur nitrures : (a) transition abrupte à l'interface entre les couches observée en microscopie électronique ; (b) espace réciproque autour de la réflexion $\bar{1}015$ mesuré par diffraction de rayons X*

locations créées par l'accumulation de contraintes. Au-delà de cette couche, la croissance de ZnO totalement relaxé peut se poursuivre à plus haute température et retrouver un caractère bidimensionnel.

Les nitrures épitaxiés sur silicium possèdent une polarité métallique (orientation des liaisons parallèles à l'axe c du cation vers l'anion) qui est conservée lors de la croissance de ZnO. Ce cas de figure est très différent de la croissance sur saphir où le ZnO présente une polarité oxygène. Il n'est donc pas possible d'utiliser les mêmes conditions de croissance. Deux modifications ont été apportées : l'utilisation de conditions de croissance riche Zn et l'épitaxie sur $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ afin d'améliorer la qualité de la couche et de sa surface. La figure 3.4 présente les images RHEED en cours de croissance. A gauche avant le début de la croissance de ZnO, au centre avec des conditions de croissance riche oxygène et à droite des conditions riche zinc. La diffraction des électrons permet de déterminer la dimensionnalité de la surface : les raies de diffraction sont caractéristiques d'une structure bidimensionnelle (couche) alors que les points démontrent une croissance 3D (îlots). La présence de différents domaines (grains) dont l'alignement varie légèrement va produire des images plus diffuses car la diffraction ne se fait pas dans une direction unique. En utilisant les conditions riche oxygène, la tendance est à une croissance d'îlots de Zn (points plus intenses sur les raies de diffraction) alors que le résultat est beaucoup plus bidimensionnel en conditions riche zinc.

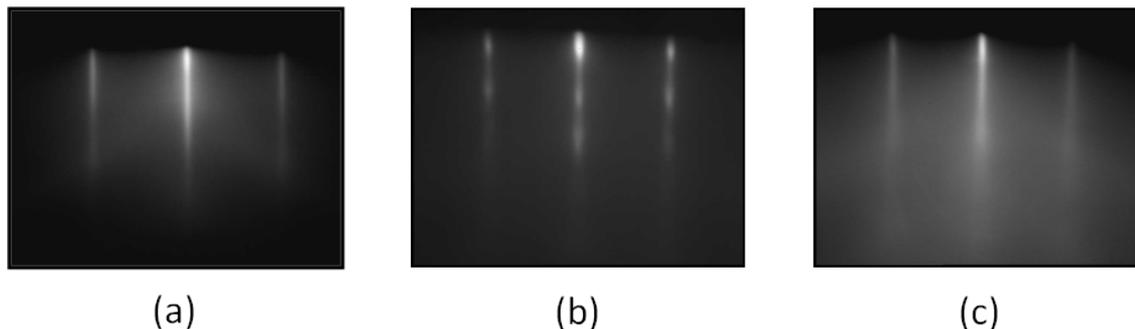


FIGURE 3.4 – *Imagerie RHEED : (a) surface initiale du nitrure ; (b) conditions de croissance proches de la stœchiométrie ; (c) conditions de croissance riche zinc*

La formation de grains lors de la croissance est inévitable mais il est possible d'en augmenter le volume et d'obtenir un alignement le plus semblable possible. Deux paramètres permettent de mesurer le "désalignement" des domaines : le *tilt* et le *twist*. Le *tilt* (pour inclinaison) correspond à une variation de l'orientation des surfaces (plan (0001)) alors que le *twist* (torsion) est une rotation autour de la direction de croissance (axe [0001]). Les paramètres de différentes croissances sont résumés dans le tableau 3.1. Il est bien visible que si le changement des conditions de croissance permet dans un premier temps d'améliorer ces paramètres, le dépôt sur une couche d'AlGa_N est optimal, même pour une épaisseur faible. L'utilisation de couches de ZnO épaisses (au delà de 0.5 μm) est aussi un facteur important pour l'amélioration de la qualité structurale.

conditions	substrat	tilt (°)	twist (°)	épaisseur ZnO
riche O	AlN	0.82	1.98	
riche Zn	AlN	0.32	1.28	105 nm
	AlN	0.14	1.09	440 nm
	GaN	0.23	0.89	145 nm
	AlGa _N	0.31	0.57	50 nm

TABLE 3.1 – *Evolution des paramètres structuraux de ZnO épitaxié sur nitrures en fonction du substrat et des conditions de croissance.*

Le dépôt des couches minces de ZnO pour les microcavités amène des difficultés supplémentaires. Les premières cavités réalisées présentent de nombreux défauts en surface (figure 3.5 : a) : fissures provenant du DBR nitrure et creux de grande profondeur. Une amélioration des conditions de croissance (passage à un environnement riche Zn) permet d'observer un comblement des fissures de plus grande dimension lors du dépôt de la couche.

Seuls des trous de forme hexagonale et de faible profondeur sont encore observables à la surface de l'échantillon (figure 3.5 : b et c).

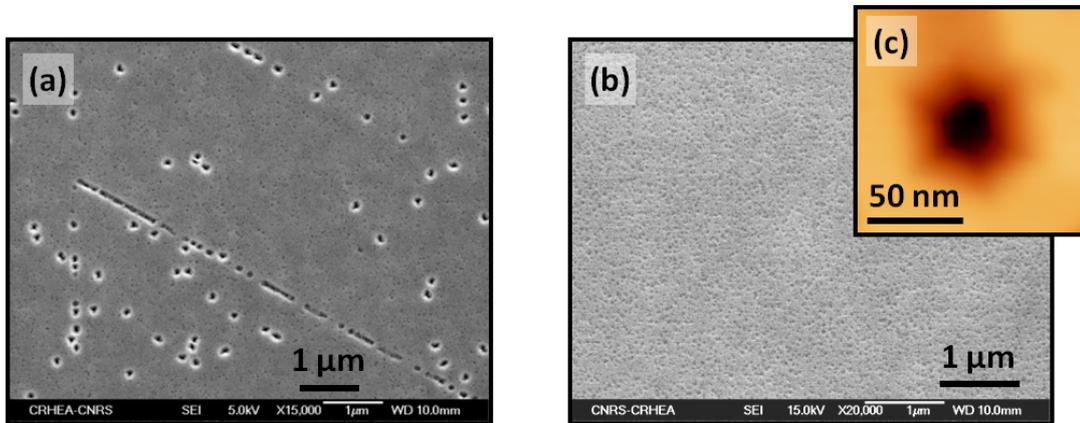


FIGURE 3.5 – Vue de la surface des couches de ZnO sur nitrures : conditions de croissance riche O (a : image MEB) et riche Zn (b : image MEB et c : image AFM)

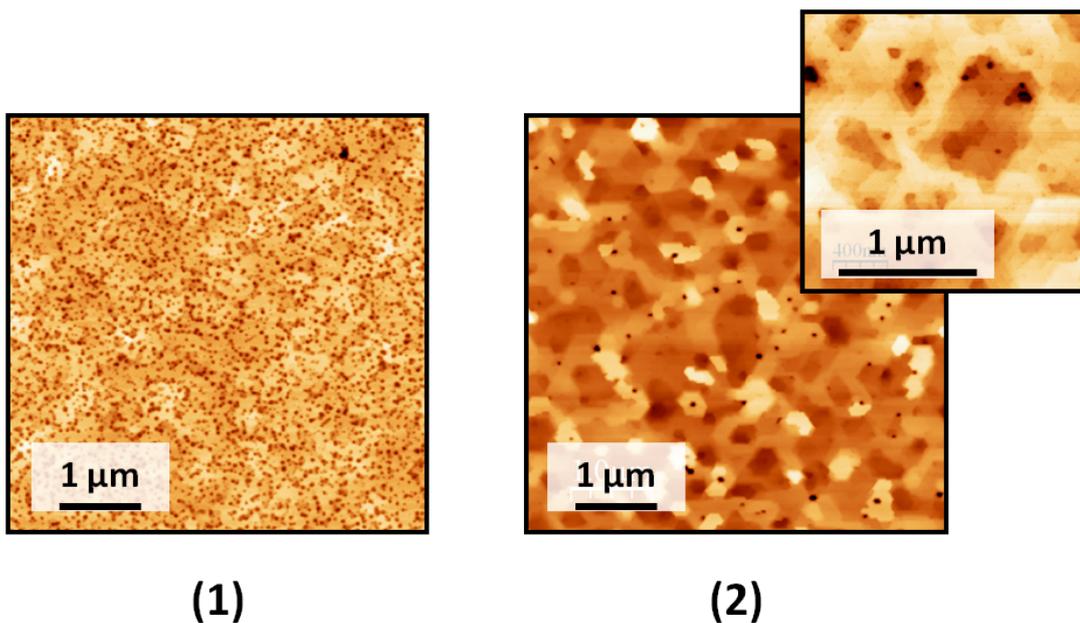


FIGURE 3.6 – Vue de la surface des couches de ZnO sur nitrures en microscopie AFM avant (1) et après (2) augmentation de l'épaisseur permettant une optimisation

Le passage vers des cavités utilisant une épaisseur plus importante de ZnO ($\lambda/4$ à $5\lambda/4$ soit plus de 200 nm) rend possible un meilleur contrôle des couches. Il est tout d'abord plus facile de suivre l'évolution de l'épaisseur par réflectivité in-situ mais aussi de varier les conditions de croissance de façon à diminuer la rugosité de la surface. La figure 3.6 montre le passage d'une couche de faible épaisseur (1) vers une couche épaisse (2). On

observe à la fois une diminution du nombre de dislocations (points noirs) mais aussi une rugosité très faible ($\text{RMS} < 2 \text{ nm}$) ce qui permet une observation des marches atomiques. Il faut de plus noter que cette amélioration des propriétés structurales est associée à une meilleure qualité optique des couches : les élargissements excitoniques à basse température sont passés de plus de 10 meV sur les premières cavités à environ 5 meV sur les meilleures couches obtenues.

Enfin la reprise de croissance sur des couches ZnO déjà épitaxiées est réalisable sans diminution de la qualité structurale. Cette possibilité est très importante pour compléter une cavité dont l'épaisseur est jugée trop faible lors de la vérification par spectroscopie optique. Il est donc non seulement possible de prévoir les propriétés de la structure mais aussi de compléter la croissance si les résultats ne sont pas en adéquation avec les simulations.

3.2 Détermination des propriétés optiques de ZnO

La connaissance des propriétés optiques de l'oxyde de zinc est indispensable à la réalisation puis à l'étude des microcavités. Pour ce faire, des couches minces de ZnO ont été déposées sur différents substrats afin d'étudier deux aspects essentiels : l'indice optique et les propriétés des excitons.

3.2.1 Indice optique de ZnO

3.2.1.1 Méthodologie utilisée

L'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique apparaît a priori comme une méthode exacte pour déterminer l'indice complexe d'un matériau. Cependant, le dispositif utilisé possède deux inconvénients majeurs : une faible résolution en longueur d'onde (environ 2 nm) et l'obligation d'effectuer les mesures à température ambiante. A partir des résultats obtenus, il sera alors nécessaire de procéder à une décomposition de l'indice en plusieurs parties. Tout d'abord, il est possible de séparer la contribution des excitons, qui sera traitée par la suite, d'un indice de base (hors résonances excitoniques) qui ne varie pas en fonction de la température (exceptée une translation en énergie liée à la diminution de l'énergie de bande interdite lorsque la température augmente). C'est cet indice de base que nous cherchons à connaître dans cette partie.

La figure 3.7 résume le traitement effectué pour déterminer l'indice de base à partir des données expérimentales. La méthode peut être séparée en trois phases distinctes.

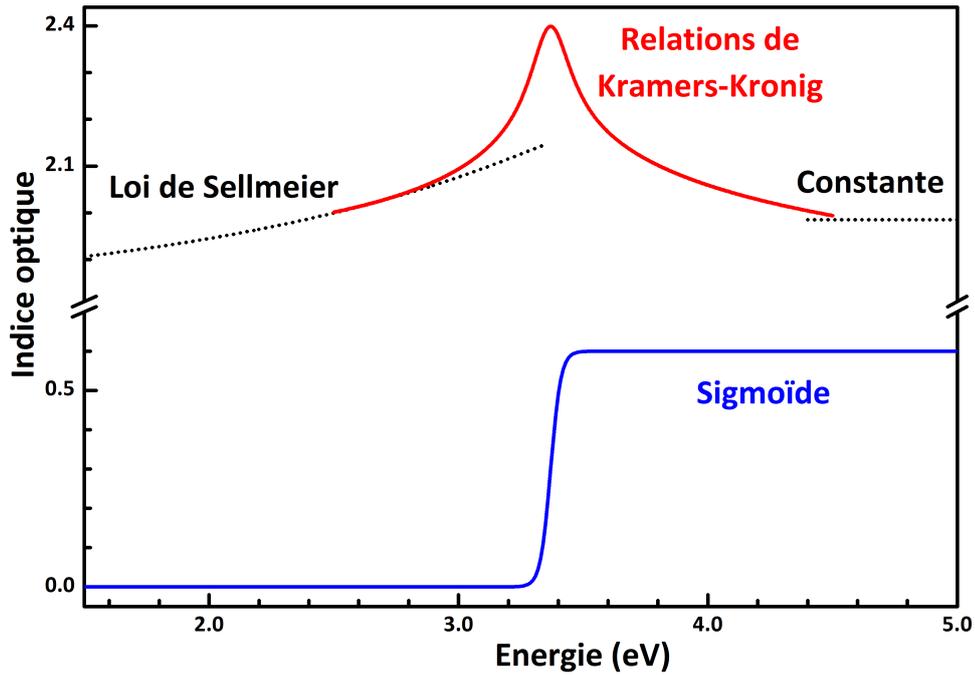


FIGURE 3.7 – Méthodologie utilisée pour déterminer l'indice optique de l'oxyde de zinc : la gamme d'énergie étudiée est découpée en trois zones (transparente, excitonique et absorbante) dont les caractéristiques sont déterminées séparément

- (i) Dans la zone de transparence du matériau, l'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde selon une loi de Sellmeier (3.1) dont les paramètres a , b et c sont déterminés par ajustement des mesures d'ellipsométrie.

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b \lambda^2}{\lambda^2 - c^2}} \quad (3.1)$$

- (ii) Au delà de l'énergie de bande interdite, le matériau est absorbant. La partie réelle de l'indice sera considérée comme constante (dans la limite $E < 4.5$ eV), de même que la partie imaginaire. Les valeurs sont aussi mesurées en ellipsométrie et la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique est modélisée par une sigmoïde (3.2) avec E_g l'énergie de bande interdite, σ l'élargissement et ϵ_2^0 la valeur de ϵ_2 à haute énergie.

$$\epsilon_2(E) = 2 n(E) K(E) = \frac{\epsilon_2^0}{1 + e^{\frac{E_g - E}{\sigma}}} \quad (3.2)$$

- (iii) Enfin les relations de Kramers-Kronig (3.3) permettent de relier la partie réelle de la fonction diélectrique à sa partie imaginaire.

$$\epsilon_1(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' \epsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (3.3)$$

On constate facilement qu'il est nécessaire de connaître la valeur de ϵ_2 pour l'ensemble des énergies afin de calculer ϵ_1 en un point donné. Mais, en choisissant correctement le domaine d'intégration et en ajoutant un terme constant (influence des transitions aux hautes énergies sur l'indice), il est possible de déterminer l'augmentation locale de ϵ_1 causée par les transitions bande à bande. Le choix de ces paramètres est fait de telle sorte que les valeurs extrêmes de l'indice calculé correspondent à celles issues des mesures d'ellipsométrie (loi de Sellmeier à basse énergie et constante au dessus de l'énergie de bande interdite).

La méthodologie utilisée ici (mesure d'ellipsométrie associée à une transformation de Kramers-Kronig) permet donc de traiter la contribution des excitons séparément et d'utiliser les mesures d'ellipsométrie à température ambiante pour déterminer un indice de base incluant toutes les autres contributions. Cette technique sera très utile par la suite pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus sur les couches de ZnO à différentes températures puisque nous pourrons ajuster séparément les paramètres excitoniques (énergie de la transition, force d'oscillateur, élargissement).

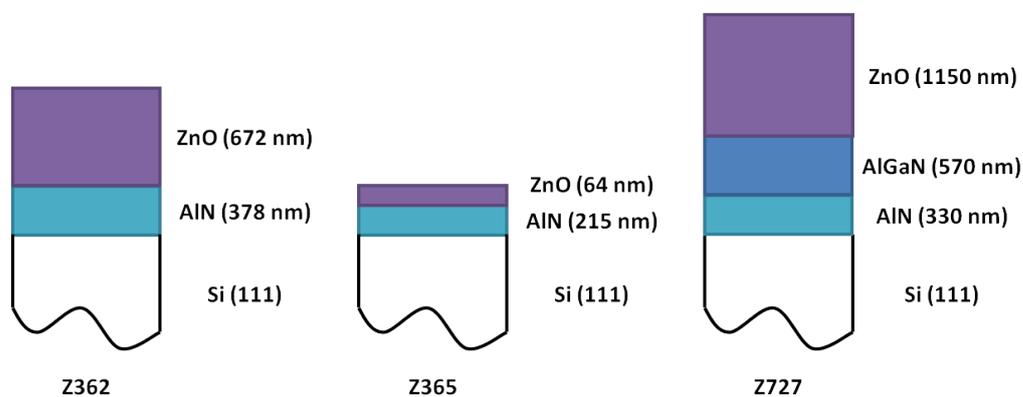


FIGURE 3.8 – Structure des échantillons étudiés pour la détermination de l'indice optique de ZnO : tous les échantillons sont épitaxiés par EJM sur un substrat Si (111) en utilisant des couches tampon nitrures ; les épaisseurs des couches sont indiquées entre parenthèses

Trois échantillons (figure 3.8) ont été étudiés afin de connaître l'influence du substrat sur l'indice optique. Toutes les couches de ZnO sont déposées sur un substrat de silicium orienté selon (111) avec une couche tampon nitrure. Les échantillons Z362 et Z365 ont permis de déterminer un indice de base utilisable pour la conception et la simulation des microcavités. Le dernier échantillon (Z727) a quand à lui été utilisé pour vérifier si la croissance de ZnO dans des conditions similaires à celles utilisées pour les microcavités induit une variation dans la valeur de l'indice.

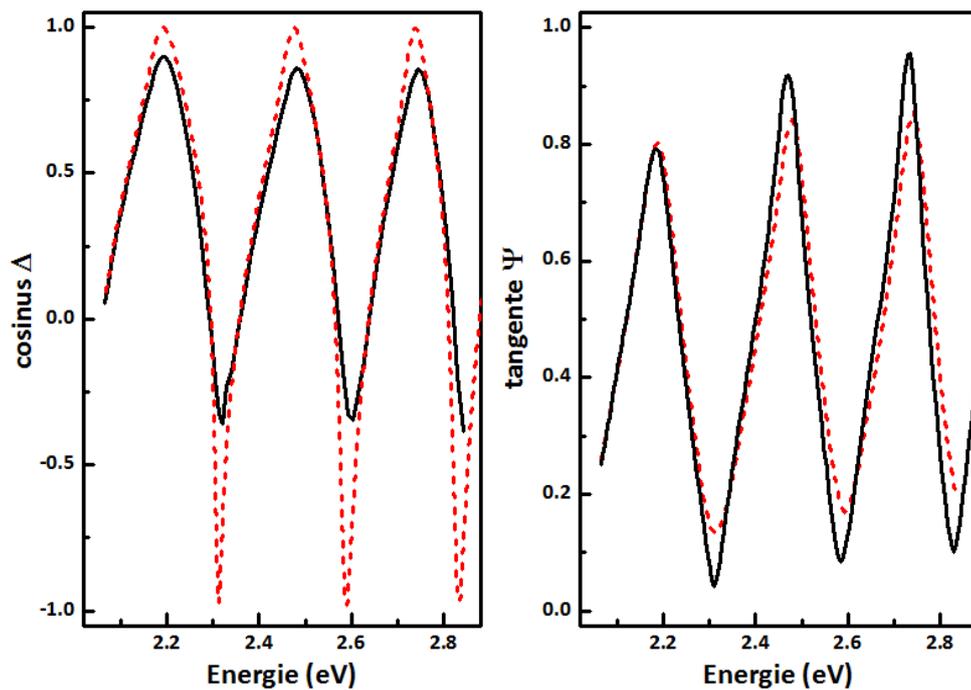


FIGURE 3.9 – Mesures des paramètres cosinus Δ et tangente Ψ par ellipsométrie pour l'échantillon Z362 (en noir) et la simulation correspondante (tirets rouges)

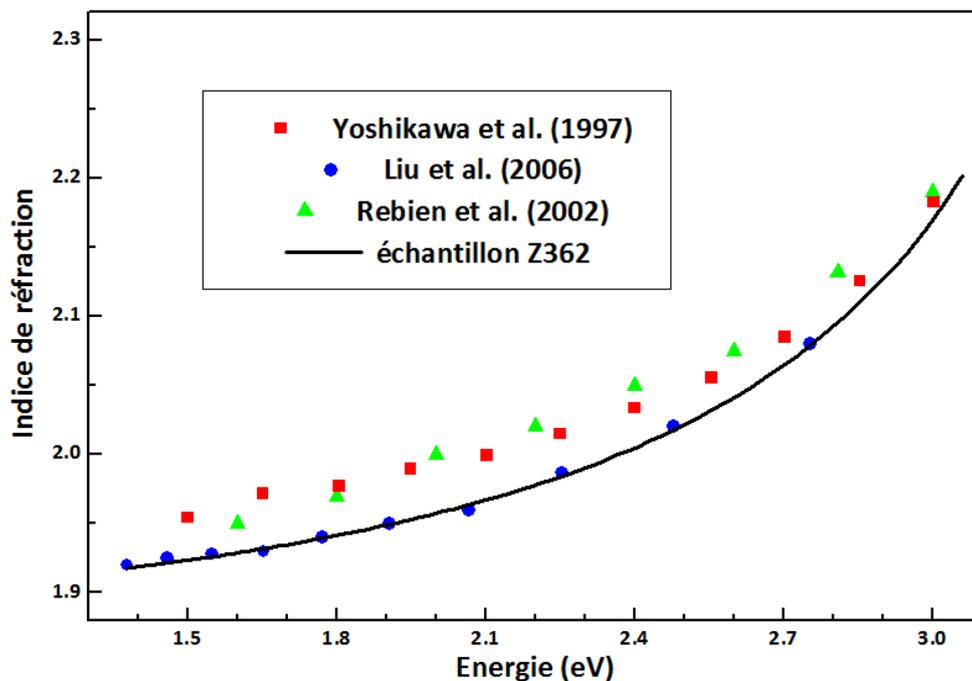


FIGURE 3.10 – Indice de réfraction déterminé pour l'échantillon Z362 (trait noir) comparé avec les résultats de la littérature : Yoshikawa et al. [60] (carrés rouges), Rebien et al. [61] (triangles verts) et Liu et al. [62] (ronds bleus)

3.2.1.2 Détermination de l'indice optique de ZnO

L'échantillon Z362 a été utilisé pour la mesure de l'indice par ellipsométrie spectroscopique à température ambiante [63]. La présence d'une couche épaisse de ZnO permet à la fois d'améliorer la qualité du matériau mais aussi de déterminer plus précisément l'indice. En effet, les paramètres obtenus en ellipsométrie (tangente Ψ et cosinus Δ , figure 3.9) présentent des oscillations dont la période est d'autant plus petite que l'épaisseur de la couche est grande. Connaissant les indices du substrat de silicium et de la couche d'AlN, il est possible d'obtenir les épaisseurs par simulation et de les comparer avec les données provenant de l'équipe de croissance. On constate alors que mesures et simulations sont en bon accord, excepté pour l'amplitude. Cette différence est probablement liée à la rugosité de surface de l'échantillon qui va diffuser une partie de la lumière mais qui n'est pas prise en compte lors du calcul.

La minimisation de la différence entre les paramètres expérimentaux et ceux modélisés conduit à la détermination de l'indice optique. Les résultats obtenus dans la zone transparente (en dessous de l'énergie de bande interdite) correspondent à une loi de Sellmeier présentée sur la figure 3.10 avec pour paramètres $a = 2.95$, $b = 0.63$ et $c = 331$ nm. La partie réelle de l'indice est comparée avec les résultats de la littérature : *Yoshikawa et al.* [60] ont mesuré l'indice par ellipsométrie spectroscopique sur des monocristaux de ZnO obtenus par croissance en phase vapeur, *Rebien et al.* [61] ainsi que *Liu et al.* [62] étudient des couches minces déposées par pulvérisation. Les différentes mesures de l'indice de ZnO sont en bon accord mais on peut constater un léger écart, avec par exemple des valeurs variant entre 1.92 et 1.96 à une énergie de 2 eV. Cela s'explique par la nature différente des couches étudiées, les propriétés optiques étant sensibles à la qualité du matériau.

L'échantillon Z365 a aussi été étudié en ellipsométrie afin de vérifier l'indice pour des épaisseurs proches de celles utilisées dans les microcavités. Comme le montre la figure 3.11, les paramètres cosinus Δ et tangente Ψ déterminés expérimentalement ne présentent que peu d'oscillations dans la zone de transparence du matériau, la minimisation est donc moins précise. L'indice de réfraction est ici légèrement différent de celui mesuré sur l'échantillon Z362, notamment à l'approche de l'énergie de bande interdite. Cette différence est probablement due à une influence très limitée des excitons car la qualité structurale de la couche est moins optimale pour une épaisseur faible. L'absence de contribution excitonique ainsi que la similitude entre cet échantillon et les microcavités étudiées font de la couche Z365 un échantillon idéal pour déterminer l'indice de base (sans les transitions excitoniques) qui sera utilisé dans les simulations. L'ellipsométrie permet aussi de déterminer l'indice complexe dans la zone absorbante avec des valeurs constantes (dans la limite de résolution) pour l'indice de réfraction ($n \approx 2.0$) et pour le coefficient d'extinction ($K \approx 0.6$).

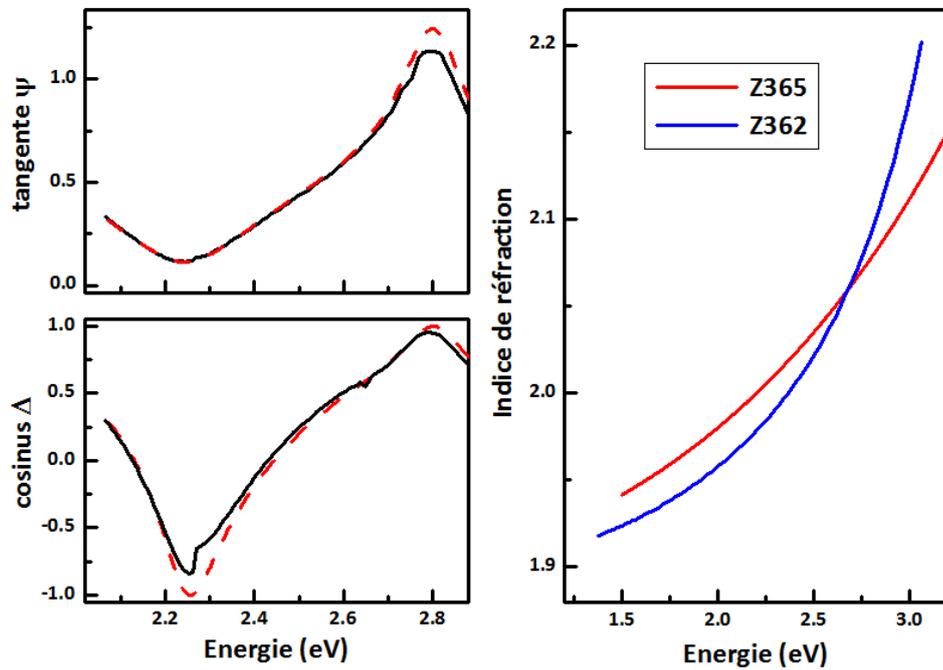


FIGURE 3.11 – Mesures et simulations des paramètres cosinus Δ et tangente Ψ par ellipsométrie pour l'échantillon Z365 (à gauche) et indice optique obtenu comparé à l'échantillon Z362 (à droite)

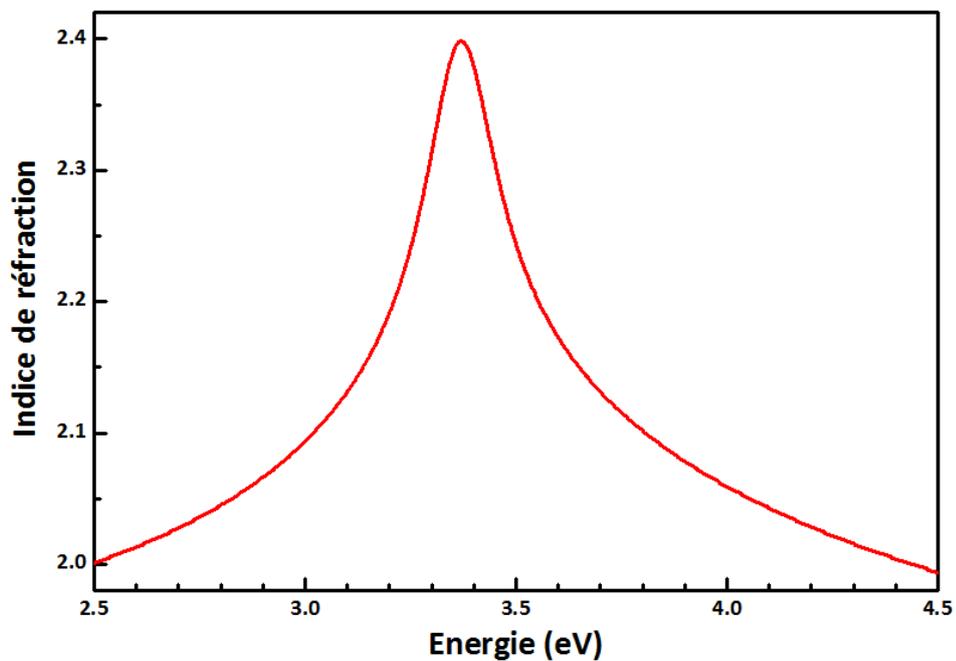


FIGURE 3.12 – Indice de base (sans la contribution des excitons) déterminé à partir des mesures sur l'échantillon Z365 et en utilisant les relations de Kramers-Kronig

A partir de ces données, il est donc possible de reconstituer complètement l'indice entre 2.5 eV et 4.5 eV, ce qui représente la zone d'énergie principalement étudiée. Comme nous l'avons vu précédemment, la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique est modélisée par une sigmoïde d'amplitude maximale $\epsilon_2^0 \approx 2.4$ et utilisée dans l'équation (3.3) avec un domaine d'intégration allant de 1 eV à 6 eV. Ce choix des bornes d'intégration, ainsi qu'une translation de + 2.7 sur ϵ_1 , permet de recoller ensuite l'indice obtenu avec la loi de Sellmeier pour la zone de transparence et avec la valeur $n_\infty = 2.0$ au delà de l'énergie de bande interdite. Le résultat obtenu (figure 3.12) est donc un indice optique incluant uniquement les transitions bande à bande, les transitions excitoniques seront ensuite ajoutées lors des simulations.

3.2.1.3 Influence du substrat sur l'indice

Pour vérifier que le changement de substrat (actuellement $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$) lors de la croissance par EJM de couches de ZnO n'affecte pas la valeur de l'indice optique, l'échantillon Z727 a été étudié en ellipsométrie spectroscopique. La couche tampon d'AlN est nécessaire à la nucléation sur un substrat de silicium et permet de plus d'introduire une contrainte en compression dans la couche d'(Al,Ga)N. Lors du refroidissement, cette contrainte viendra compenser la tension due à la différence de coefficients d'expansion thermique. Il est ainsi possible de diminuer les dislocations dans les nitrures afin d'optimiser la qualité optique de ZnO. La figure 3.13 présente les résultats expérimentaux (cosinus Δ et tangente Ψ) ainsi que la simulation correspondante qui montre une bonne corrélation tout en utilisant les épaisseurs mesurées après la croissance. L'indice de réfraction est ensuite déterminé par minimisation et comparé avec les résultats obtenus sur l'échantillon Z365. Les deux mesures présentent une très grande similitude comme le montre la figure 3.13.

L'indice optique de ZnO mesuré pour une croissance sur substrat AlN ou (Al,Ga)N est donc identique. Il faut aussi noter que trois ans se sont écoulés entre la réalisation des deux échantillons et la modification des conditions de croissance n'a pas influencé l'indice de réfraction. Les couches d'oxyde de zinc déposées par EJM au CRHEA semblent posséder des propriétés optiques très stables d'un échantillon à l'autre. L'indice complexe déterminé à partir de l'échantillon Z365 peut donc être utilisé quelle que soit la structure étudiée.

3.2.1.4 Anisotropie dans ZnO

L'oxyde de zinc dans la structure *würtzite* est un matériau uniaxial d'un point de vue optique. Des mesures ont donc été réalisées en ellipsométrie sur un substrat de ZnO plan m pour obtenir les indices ordinaire n_0 ($E \perp c$) et extraordinaire n_e ($E \parallel c$). Cependant, la

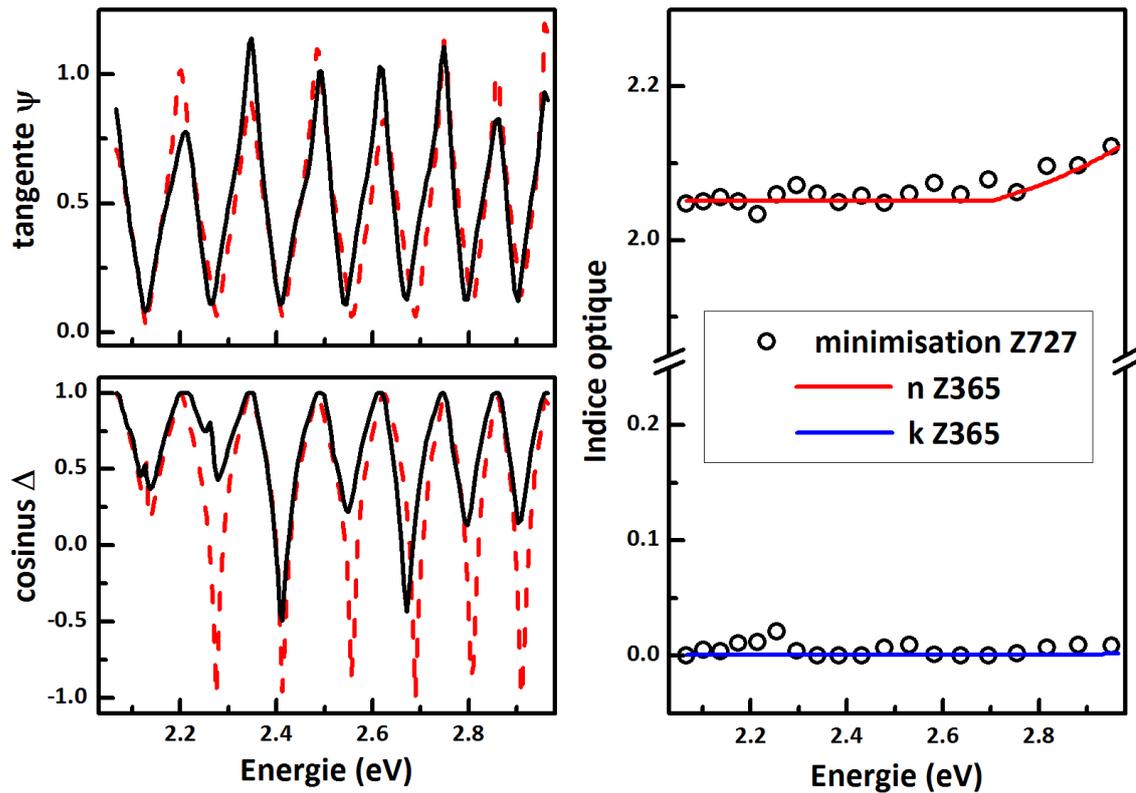


FIGURE 3.13 – Mesures et simulations des paramètres cosinus Δ et tangente Ψ par ellipsométrie pour l'échantillon Z727 (à gauche) et indice optique obtenu comparé à l'échantillon Z365 (traits pleins)

précision de la mesure ne permet pas de déterminer une différence entre les deux orientations, excepté dans la zone excitonique où les règles de sélection, différentes selon la polarisation, influencent l'indice. Ce résultat est confirmé par les mesures de *Yoshikawa et al.* [60] qui trouvent un écart relatif entre les indices ordinaire et extraordinaire inférieur à 0.5% lorsque la contribution des excitons est faible ou inexistante (énergie inférieure à 3 eV).

3.2.2 Propriétés excitoniques de ZnO

Dans l'objectif d'étudier le couplage fort dans les microcavités, il est nécessaire de connaître le plus parfaitement possible les propriétés des excitons de ZnO. Deux échantillons ont été réalisés spécifiquement afin d'obtenir de façon précise les paramètres caractérisant les transitions excitoniques. Tout d'abord l'échantillon Z795, couche homo-épitaxiée possédant une qualité optique proche de l'état de l'art en croissance EJM, puis l'échantillon Z727 qui, comme évoqué plus haut, est très similaire aux microcavités décrites dans ce manuscrit car réalisé sur un substrat nitrure.

3.2.2.1 Couche mince de ZnO homo-épitaxiée

La mesure de la photoluminescence de l'échantillon Z795 à basse température obtenue en utilisant un laser Nd:YVO₄ quadruplé ($\lambda_0 \approx 266 \text{ nm}$) comme source d'excitation est présentée sur la figure 3.14. Le spectre est dominé par les excitons piégés (excitons liés) car l'énergie thermique est faible comparée à leur énergie de liaison aux défauts. Les trois raies principales correspondent aux excitons liés à des donneurs neutres (D^0X) : I₈ (3359.9 meV), I₆ (3361.2 meV) et I₄ (3364.3 meV). L'attribution de ces transitions à un type de donneur en particulier est très délicate en l'absence d'étude des dopants éventuellement présents dans l'échantillon par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Cependant, à partir des résultats de la littérature [64–66], il est possible d'attribuer les pics I₈ au gallium et I₆ à l'aluminium. La position des répliques à deux électrons (TES) ne peut être mesurée avec suffisamment de précision à cause de la résolution. Cependant, l'écart mesuré sur la figure 3.15 entre le pic I₈ et sa réplique (41.6 meV) semble corroborer la présence de gallium. La partie haute énergie du spectre de PL permet d'observer les excitons libres (FX) et les excitons liés à des donneurs excités (D^+X).

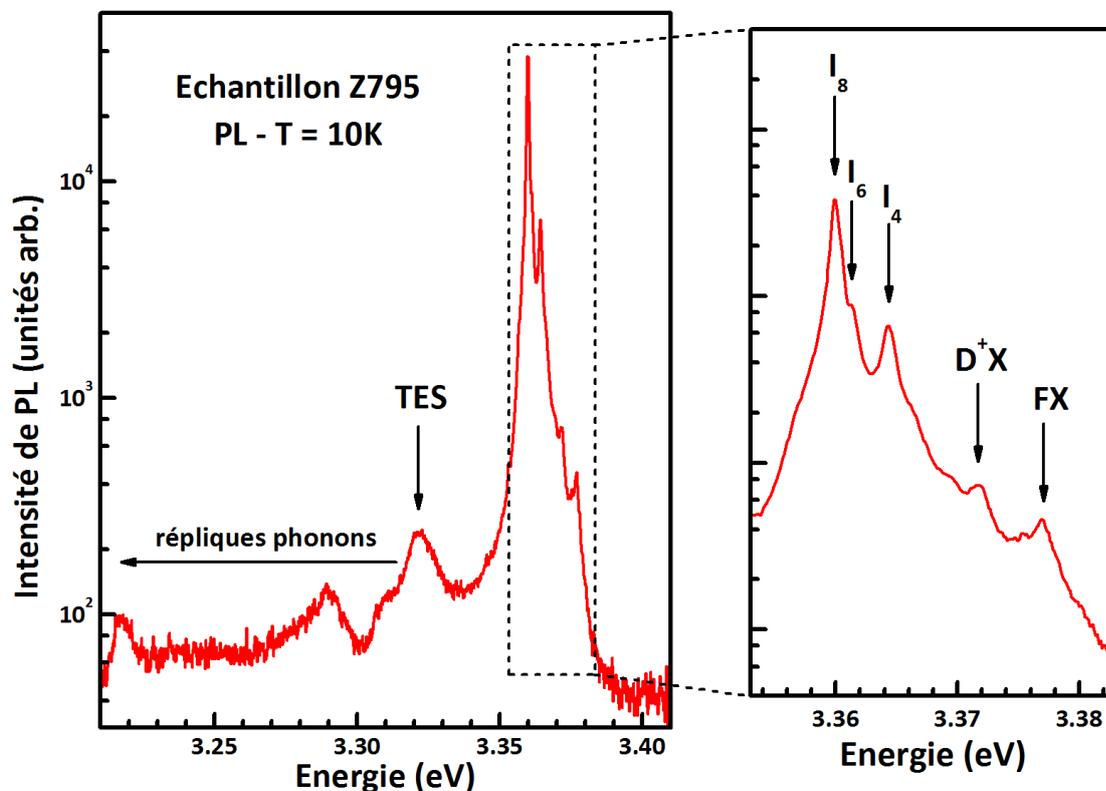


FIGURE 3.14 – Mesure de la photoluminescence à basse température pour l'échantillon Z795; le spectre est dominé par différents excitons liés aux donneurs

En dessous de 3.32 eV, la photoluminescence est surtout dominée par les répliques phonons des transitions de plus haute énergie. L'énergie disponible lors de la dissociation d'un complexe exciton-donneur ou d'un exciton libre permet l'émission d'un phonon, généralement optique (phonons LO) accompagnée d'un photon de plus basse énergie. Le couplage avec les phonons acoustiques (notamment au travers du potentiel de déformation) est marquée par la présence d'une asymétrie des pics, visible sous la forme d'un élargissement à basse énergie. Sur la figure 3.15, le creux sur le flanc basse énergie des répliques à deux électrons présente deux épaulements correspondants aux répliques phonons des excitons A (3305 meV) et B (3310 meV). La bonne qualité de l'échantillon permet aussi d'observer les deux répliques suivantes : FX-2LO (3238 meV) et FX-3LO (3166 meV). L'énergie du phonon optique LO peut ainsi être estimée à 72 meV, en bon accord avec la littérature [64]. Deux autres pics dominant le spectre : les répliques phonon des excitons liés (D^0X -LO) autour de 3288 meV (les différents donneurs ne sont pas résolus) et une raie correspondant aux paires donneur-accepteur (DAP) à 3215 meV. Les répliques phonons des DAP et des excitons liés sont confondues puisque l'énergie de D^0X -2LO est très voisine de celle des paires donneur-accepteur.

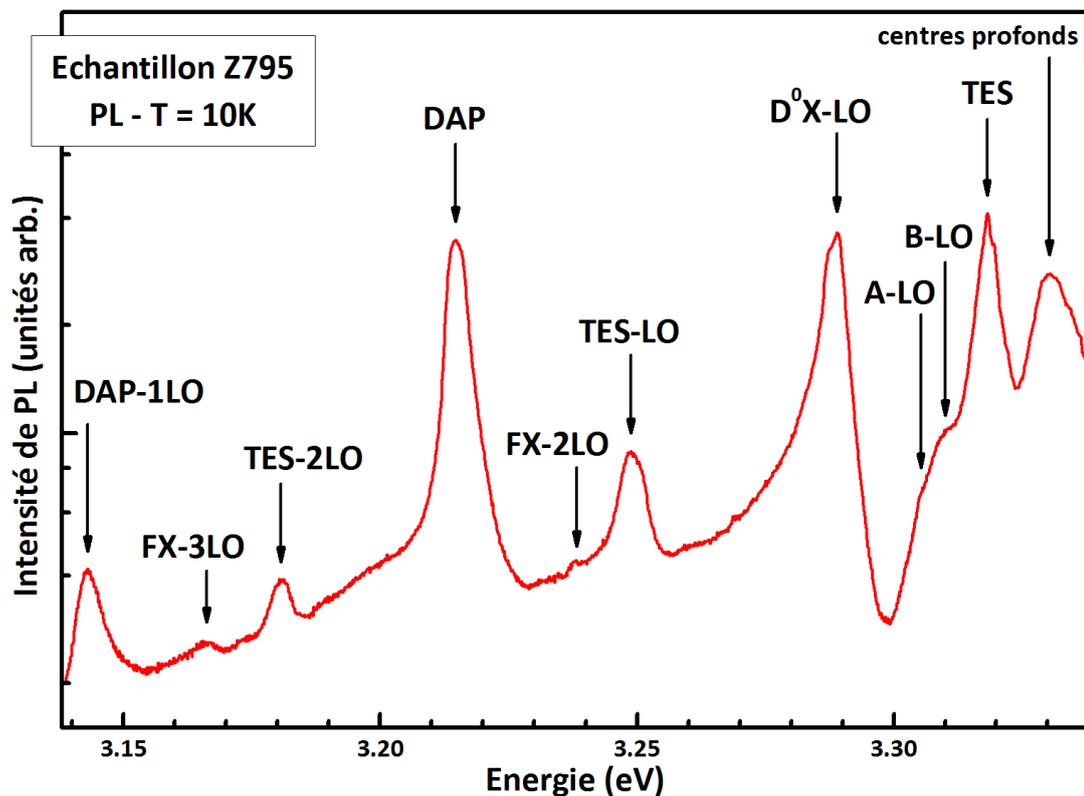


FIGURE 3.15 – Mesure de la photoluminescence à basse température pour l'échantillon Z795 : la partie basse énergie du spectre montre les répliques phonons des différentes transitions liées aux excitons

La qualité optique de la couche de ZnO est suffisante pour observer l'émission des polaritons issus du couplage entre les excitons et le cône de lumière. La figure 3.16 présente les mesures de photoluminescence et de réflectivité dans la zone excitonique. Les énergies des branches polaritoniques transverses et longitudinales sont obtenues par comparaison des deux mesures : $A_T = 3376.0$ meV, $A_L = 3377.2$ meV, $B_T = 3381$ meV et $B_L = 3390$ meV. Si les énergies du polariton correspondant à l'exciton A sont déterminées avec précision, il n'en va pas de même pour le polariton B. Même si les forces d'oscillateur des excitons A et B sont équivalentes, le polariton B n'est que très faiblement visible sur le spectre de photoluminescence suite à la thermalisation des porteurs vers les états de plus basse énergie (la luminescence ne reflète pas la densité d'états). Cependant, à l'aide de la simulation du spectre de réflectivité, il est possible d'obtenir par ajustement avec l'expérience la forme de la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ dans le domaine étudié (figure 3.17 obtenue avec les paramètres du tableau 3.2. En effet, la branche transverse correspond à un maximum de la partie imaginaire ϵ_2 alors que la branche longitudinale est liée à l'annulation de la partie réelle ϵ_1 [67].

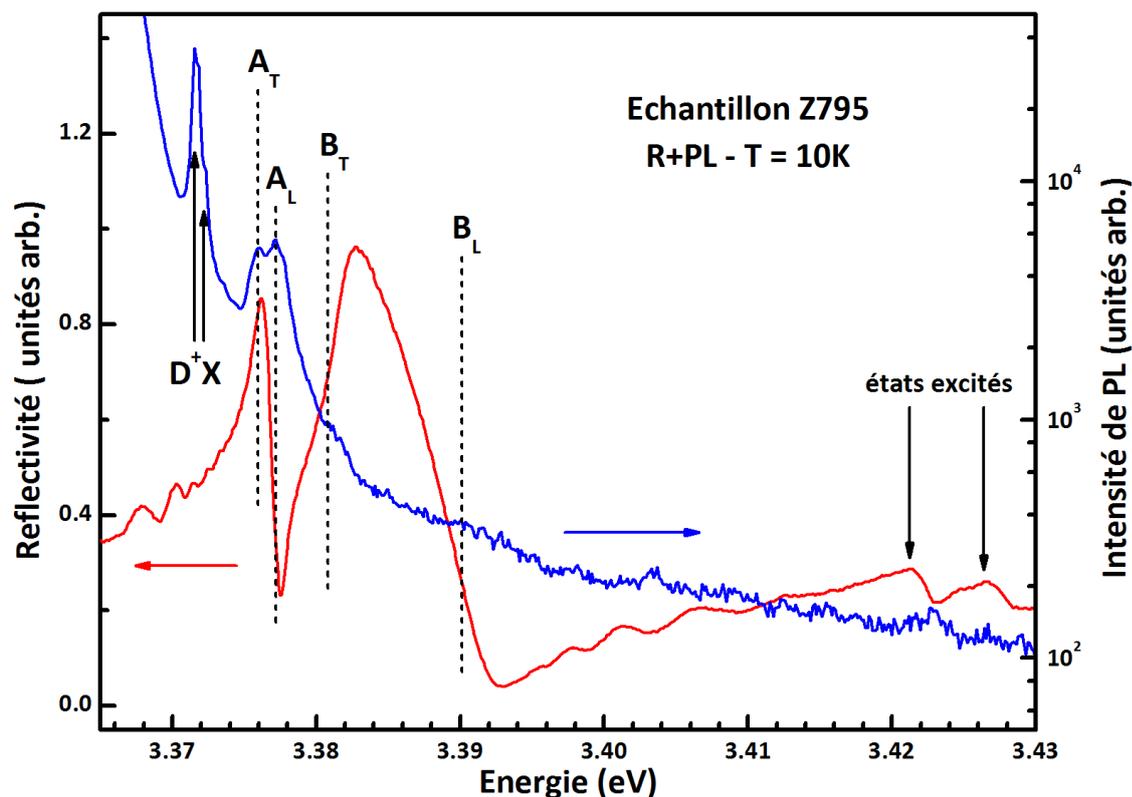


FIGURE 3.16 – Mesure de la photoluminescence et de la réflectivité à basse température pour l'échantillon Z795 : la zone excitonique permet d'observer les transitions liées aux polaritons

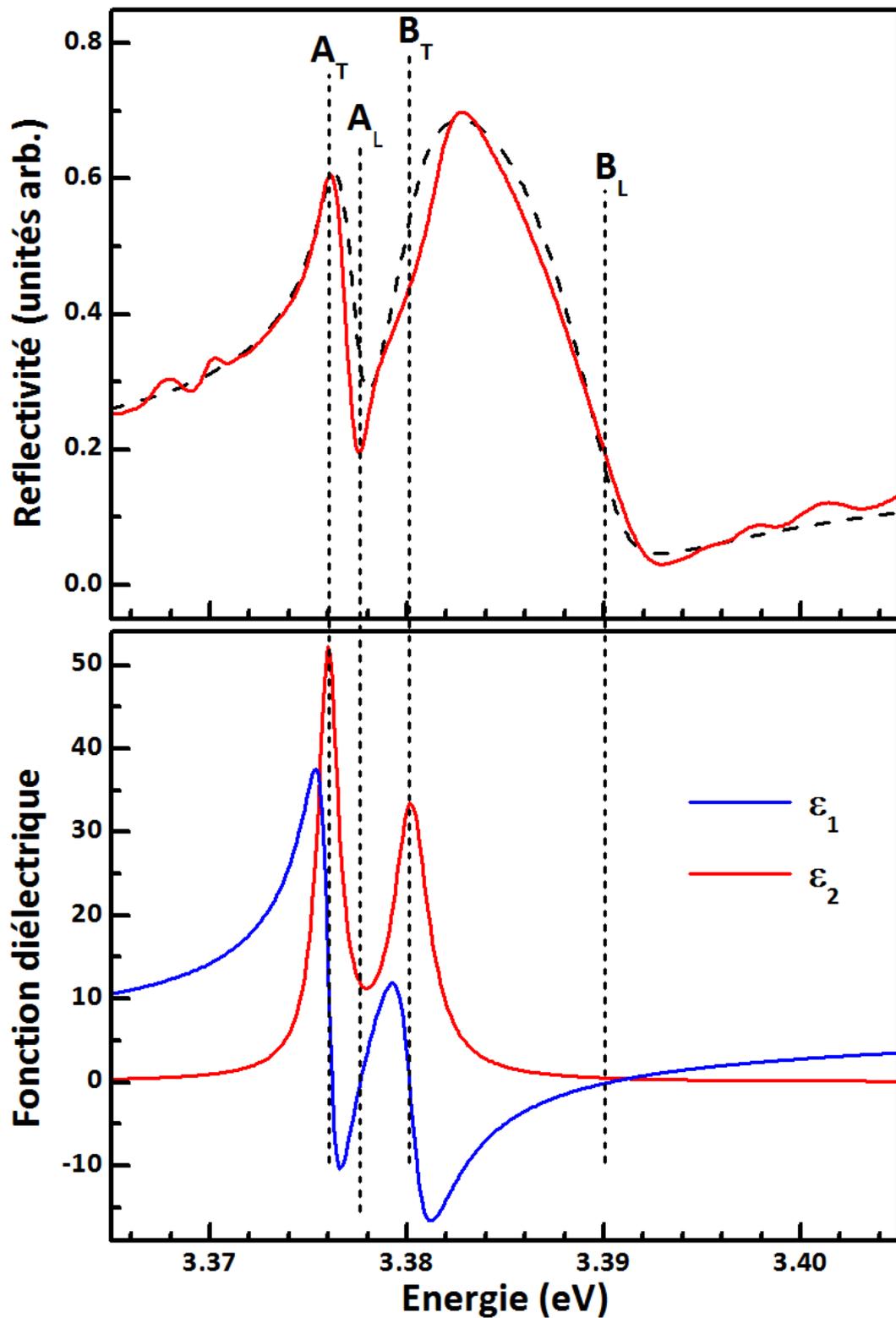


FIGURE 3.17 – Spectre de réflectivité et sa modélisation en utilisant un modèle type "matrices de transfert" pour l'échantillon Z795 : les parties réelle (bleu) et imaginaire (rouge) de la fonction diélectrique sont aussi représentées pour positionner les différents polaritons

On constate de plus que si la valeur de l'éclatement entre les branches transverse et longitudinale du polariton est très différent entre les excitons A et B, cela n'est en aucun cas lié aux forces d'oscillateur mais provient de l'interaction entre les deux excitons très proches l'un de l'autre (séparation de 5 meV entre A et B) comme expliqué dans le premier chapitre [24]. Il n'est donc pas possible de comparer les forces d'oscillateur en utilisant simplement le terme Δ_{LT} [68]. Cela confirme bien que dans la configuration où $E \perp c$, les éléments de la matrice optique sont très similaires pour la bande A- Γ_7 et B- Γ_9 . Enfin pour reproduire correctement la réflectivité de l'exciton B, il est nécessaire d'utiliser une couche morte (sans excitons) dont l'épaisseur est d'environ 8 nm pour cette échantillon soit 4 à 5 fois le rayon de Bohr de l'exciton. Les pics de photoluminescence à plus basse énergie (3371.6 meV et 3372.1 meV) sont attribués à des donneurs excités D^+X [64]. Le spectre de réflectivité permet aussi d'observer les états excités des excitons ($n=2$) situés à 3421 meV et 3426 meV respectivement pour les excitons A et B. L'énergie de liaison des excitons peut donc être déterminée et l'on retrouve la valeur de la littérature (60 meV) [1].

	énergie (meV)	force d'oscillateur (meV ²)	élargissement (meV)	<i>splitting</i> LT (meV)
exciton A	3376.0	220000	1.3	1.6
exciton B	3380.2	240000	2.2	10.1

TABLE 3.2 – Paramètres excitoniques de la simulation utilisée pour modéliser le spectre de réflectivité de l'échantillon Z795

L'étude des spectres de photoluminescence en fonction de la température permet de déterminer l'évolution de l'énergie des transitions excitoniques. La figure 3.18 représente les spectres mesurés entre 7.5K et la température ambiante (partie gauche). Les transitions correspondant aux excitons liés sont dominantes jusqu'à 150K, au delà les excitons libres sont majoritairement visibles (ionisation des donneurs) et à température ambiante, l'élargissement excitonique est suffisamment important pour que l'on ne puisse distinguer les pics correspondants aux deux excitons A et B et à leurs répliques phonon (1LO) [69]. Ces répliques phonons reliées aux excitons libres sont quand à elles de plus en plus dominantes car l'élévation de température augmente l'agitation au sein du cristal. A partir des valeurs déterminées expérimentalement, il est possible de modéliser l'évolution de l'énergie des excitons en fonction de la température en utilisant la loi de Varshni [70] (équation 3.4), corrigée de l'énergie cinétique pour les répliques phonons [24]. La partie droite de la figure 3.18 présente le résultat en utilisant comme paramètres $E_g(0) = 3376.3$ meV, $\alpha = 0.83$ meV.K⁻¹ et $\beta = 765$ K. Cela permet d'estimer l'énergie des transitions excitoniques à température ambiante autour de 3310 meV.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.4)$$

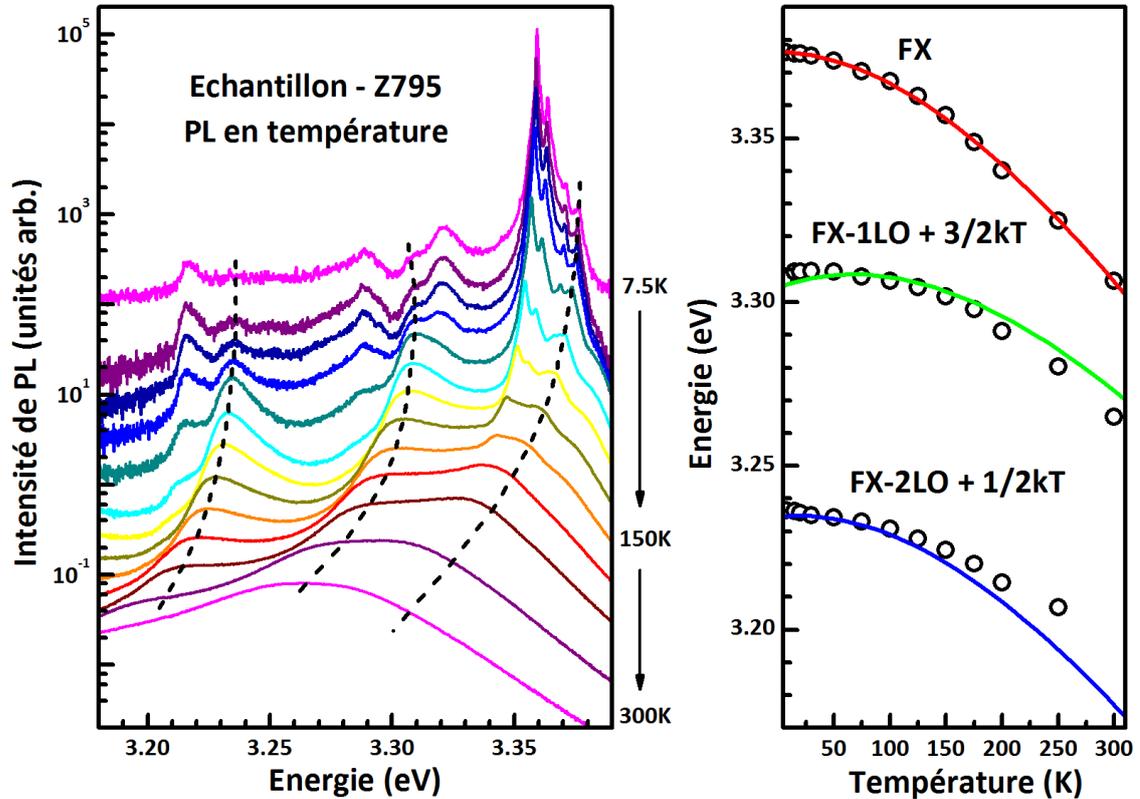


FIGURE 3.18 – Spectres de photoluminescence en fonction de la température pour l'échantillon Z795 (à gauche); énergie des transitions excitoniques (et leurs répliques phonon) en fonction de la température (à droite) avec les points expérimentaux et une modélisation utilisant la loi de Varshni (équation 3.4)

3.2.2.2 Couche mince d'oxyde de zinc sur nitrures

Comme pour la détermination de l'indice, nous avons utilisé l'échantillon Z727 afin d'obtenir les propriétés des excitons dans une structure similaire à celle des microcavités (croissance EJM sur nitrures). La figure 3.19 compare la luminescence des échantillons Z727 et Z795 obtenue à basse température. L'échantillon épitaxié sur nitrures présente des élargissements excitoniques beaucoup plus importants. Le désaccord de paramètre de maille entre (Al,Ga)N et ZnO est à l'origine de dislocations qui dégradent la qualité de la couche et augmentent l'élargissement inhomogène des transitions optiques. Le spectre est fortement dominé par les excitons liés à des donneurs; leur identification est délicate du fait de l'élargissement et de l'impossibilité de déconvoluer les différentes répliques à deux électrons. Les trois pics principaux sont probablement I_3 (3366.6 meV), I_4 (3362.4

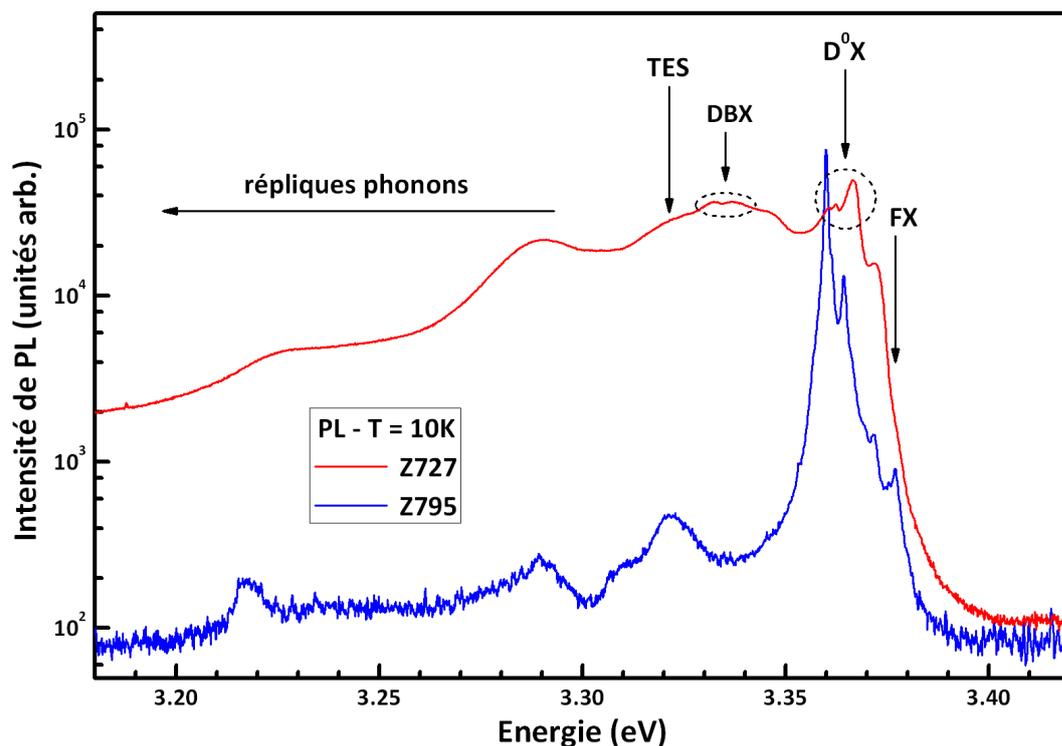


FIGURE 3.19 – Comparaison des spectres de photoluminescence des échantillons Z727 (ZnO sur nitrures, en rouge) et Z795 (ZnO homoépitaxié, en bleu) à basse température ; l'échantillon Z727 présente des transitions beaucoup plus larges ainsi qu'une bande vers 3.33 eV qui peut être reliée aux défauts structuraux

meV) et I_6 (3360.7 meV), les deux derniers seraient reliés respectivement à l'hydrogène et à l'aluminium dont la présence est justifiée par la diffusion depuis la couche d'(Al,Ga)N. Les excitons libres sont peu visibles : l'exciton A est positionné à 3376 meV au niveau d'une rupture de pente dans le pied haute énergie du pic des donneurs.

Il faut noter que le spectre de photoluminescence de l'échantillon Z727 présente un pic très large autour de 3.33 eV contrairement à Z795. Une hypothèse avancée par Meyer *et al.* [64] relie cette transitions aux excitons liés à des défauts structuraux provenant de la contrainte accumulée à l'interface (Al,Ga)N/ZnO. A plus basse énergie, les répliques phonons sont peu marquées du fait d'une faible interaction avec les phonons à basse température. Il faut aussi noter l'absence d'une transition liée aux paires donneur-accepteur. Ce phénomène signale une faible concentration en dopants dans l'échantillon.

La comparaison des spectres de réflectivité et de photoluminescence à basse température (figure 3.20) confirme l'important élargissement excitonique. Pour cette raison, il est très difficile voire impossible de déterminer les paramètres des excitons par la simulation de

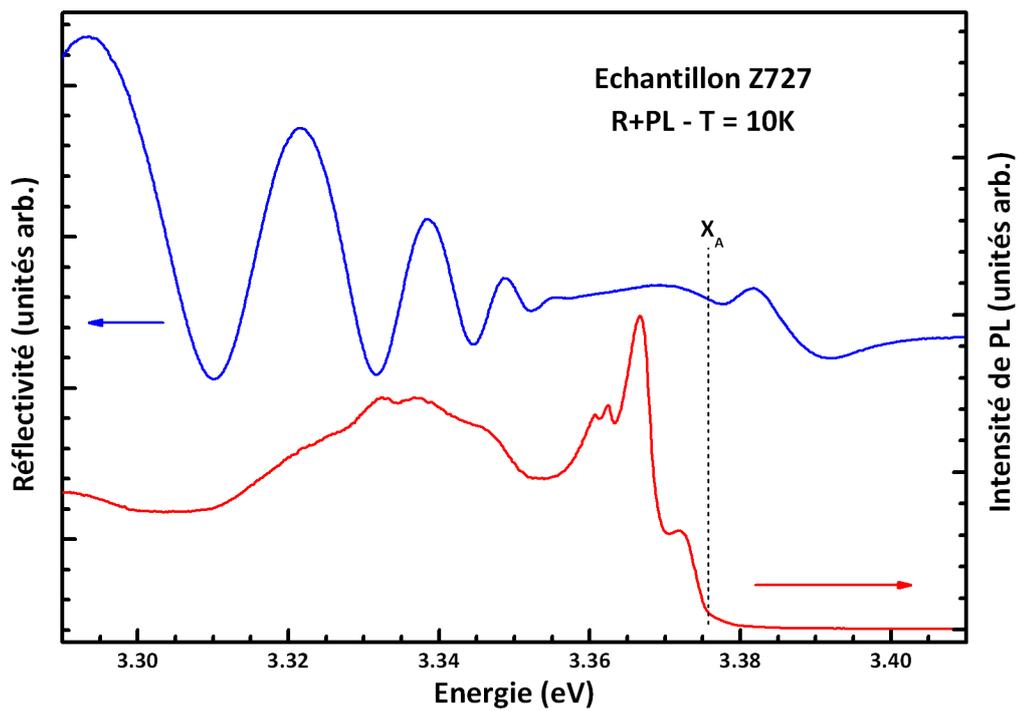


FIGURE 3.20 – Comparaison des spectres de photoluminescence (rouge) et de réflectivité (bleu) de l'échantillon Z727 à basse température

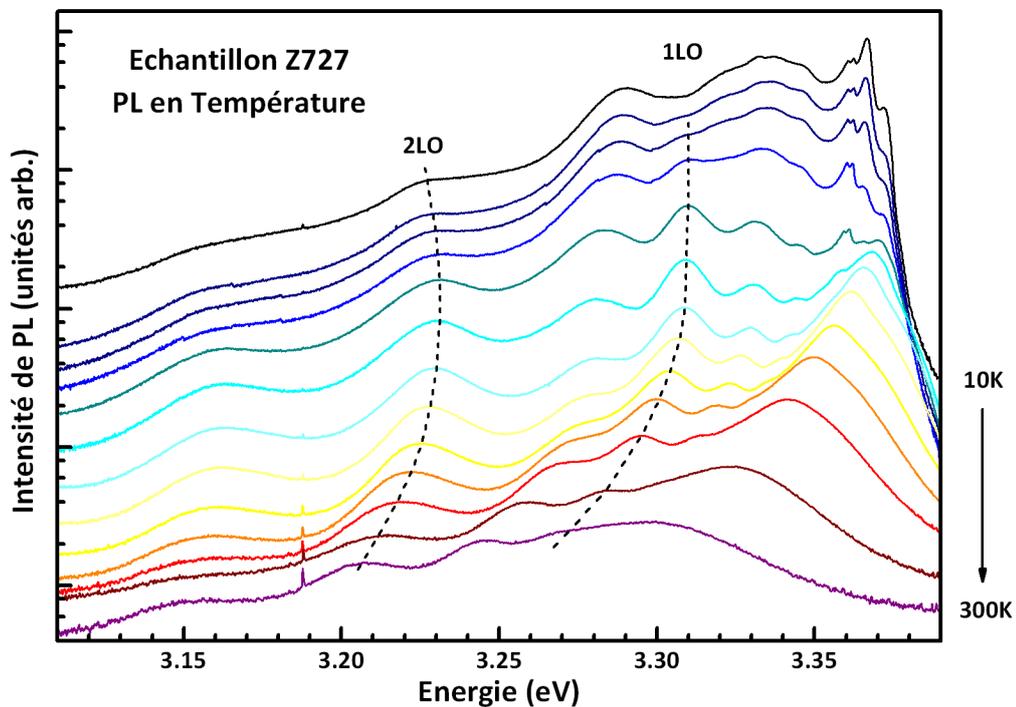


FIGURE 3.21 – Spectres de photoluminescence en fonction de la température pour l'échantillon Z727 entre 10K et 300K; les traits pointillés repèrent les répliques

façon correcte, le degré de liberté étant beaucoup trop important. Aux basses énergies, le spectre de réflectivité est marqué par des oscillations provenant des interférences obtenues dans la couche de ZnO (épaisseur de l'ordre du μm , inférieure à la longueur de cohérence de la lumière). La position de l'exciton A est située au niveau d'une rupture de pente en réflectivité comme en PL. L'énergie (3376 meV) est proche de la valeur déterminée sur Z795 mais la précision est limitée (inférieure à 1 meV).

L'énergie des excitons ne varie donc pas en fonction du substrat utilisé pour la croissance. On peut supposer qu'il en est de même des forces d'oscillateur dont la valeur dépend des mêmes paramètres (contrainte des couches de ZnO). Seul l'élargissement augmente à cause d'une plus grande inhomogénéité des dépôts. Les paramètres excitoniques mesurés pour l'échantillon Z795 sont donc bien adaptés à l'étude des structures à base de ZnO, notamment les microcavités.

Enfin l'étude de la photoluminescence en fonction de la température montre un comportement classique (figure 3.21). Les excitons liés aux donneurs sont progressivement ionisés, d'abord I_3 dont l'énergie de liaison est plus faible et disparaissent totalement au delà de 100 K. Les spectres sont alors dominés par les excitons libres. Le pic correspondant aux excitons localisés sur des défauts cristallins reste quant à lui visible jusqu'à température ambiante, élargissant la structure correspondant aux excitons libres.

3.3 L'oxyde de zinc, candidat pour le couplage fort

3.3.1 Prédiction théorique

Dans l'objectif d'obtenir un laser à polaritons fonctionnant à température ambiante, l'oxyde de zinc présente deux propriétés attractives : grandes forces d'oscillateur et énergie de liaison des excitons élevée. Au début des années 2000, un premier travail théorique de *Zamfirescu et al.* [6] a ouvert la voie à l'étude du couplage fort dans des cavités à base de ZnO.

Bien qu'utilisant une structure hypothétique en l'absence de travaux expérimentaux, l'auteur prédit une énergie de Rabi $\Omega \approx 120 \text{ meV}$ dans une cavité planaire. Ce résultat semble aujourd'hui valide et nous verrons dans le chapitre suivant qu'une telle valeur est effectivement déterminée expérimentalement. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'éclatement de Rabi augmente avec la force d'oscillateur. Une valeur plus élevée de Ω est donc attendue pour ZnO qui présente des forces d'oscillateur environ 5 fois plus élevées que GaN [33].

A partir de la relation de dispersion du polariton, plus particulièrement celle de la branche basse le long de laquelle a lieu la relaxation, il est possible de calculer un diagramme de phase présentant la densité critique de particules nécessaire à la condensation en fonction de la température. Dans le cas d'un gaz idéal de bosons et pour un calcul en deux dimensions, la densité critique n_c est donnée par l'équation (3.5).

$$n_c(T) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\vec{k}} N_{\vec{k}}(\mu=0) d\vec{k} \quad (3.5)$$

$$\text{avec } N_{\vec{k}} = \frac{1}{\exp\left[\frac{E(\vec{k}) - E(0) - \mu}{k_b T}\right] - 1}$$

L'énergie du polariton en fonction du vecteur d'onde \vec{k} est notée $E(\vec{k})$, μ est le potentiel chimique, k_b la constante de Boltzmann et T la température du système. De façon qualitative, nous observons que plus l'énergie de Rabi est grande, plus la différence $E(\vec{k}) - E(0)$ est importante. Dans ce calcul purement thermodynamique, un grand éclatement de Rabi tend à abaisser le seuil de la transition vers un condensat.

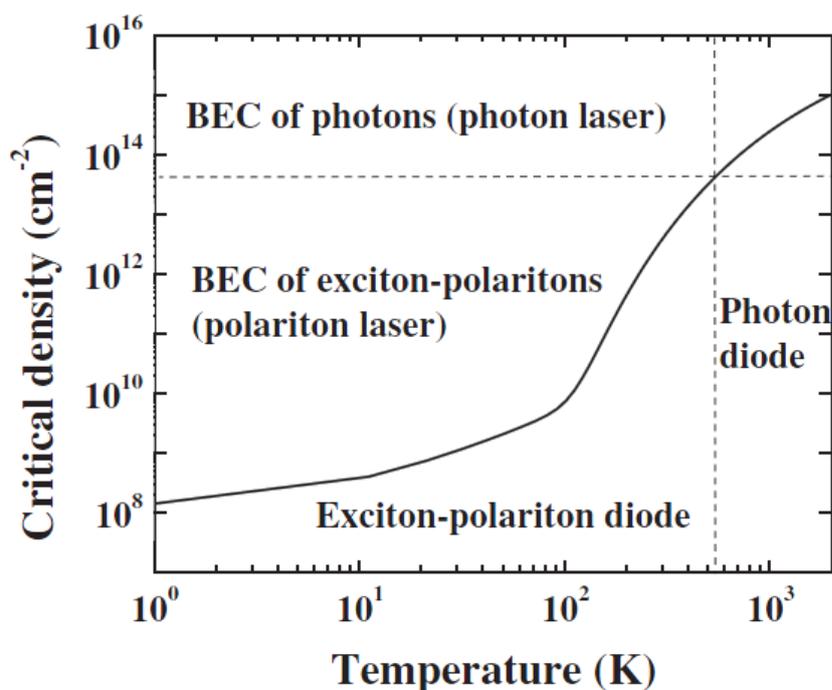


FIGURE 3.22 – Diagramme de phase de ZnO (densité de particules en fonction de la température) : la transition vers le laser à polaritons est symbolisée par un trait continu [6]

Le diagramme obtenu (figure 3.22) présente différents régimes de fonctionnement. Tout d'abord au dessus de la température critique T_c (560 K), l'augmentation trop importante de l'élargissement γ_x des excitons ne permet plus l'obtention du régime de couplage fort. De même au delà de la transition de Mott, la densité élevée de particules provoque un écrantage des excitons (formation d'un plasma d'électrons et de trous) : il s'agit alors d'un régime de couplage faible (VCSEL). La région d'intérêt se situe en dessous de ces deux conditions limites. Pour une densité suffisamment élevée (au dessus de la transition de phase, trait continu), un régime de condensation apparaît et permet le fonctionnement d'un "laser à polaritons" à température ambiante.

Cependant, ce type de calcul considère que le temps de vie des bosons est infini, ce qui est loin d'être le cas. Il est alors nécessaire de modéliser plus précisément le système pour savoir si une énergie de Rabi élevée est réellement favorable. En effet, plus l'état fondamental du système est éloigné, plus la relaxation des polaritons va être longue. L'aspect cinétique ne peut pas être négligé pour résoudre ce problème.

La publication de *Johne et al.* [7] utilise un modèle cinétique afin d'étudier l'intérêt de ZnO pour l'obtention d'une émission stimulée des polaritons à température ambiante. La relaxation des polaritons est déterminée en résolvant un ensemble d'équations semi-classiques de Boltzmann (3.6) pour une population de bosons.

$$\frac{dn_{\vec{k}}}{dt} = P_{\vec{k}} - \Gamma_{\vec{k}} n_{\vec{k}} - n_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} (1 + n_{\vec{k}'}) + (1 + n_{\vec{k}}) \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k}' \rightarrow \vec{k}} n_{\vec{k}'} \quad (3.6)$$

Il s'agit ici d'un système dynamique pompé optiquement en continu et de façon non résonante, les excitons forment donc un réservoir infini de particules thermalisées. La fonction de distribution du polariton est notée $n_{\vec{k}}$, $P_{\vec{k}}$ est le terme de pompage, $\Gamma_{\vec{k}}$ le taux de décroissance et les coefficients $W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'}$ sont les paramètres de diffusion.

Une première difficulté dans la résolution numérique de l'équation (3.6) provient de l'intégration sur l'espace des \vec{k} . Il est nécessaire de discrétiser le domaine d'intégration en gardant une symétrie cylindrique correspondant à la distribution bidimensionnelle des polaritons. Le choix des cellules élémentaires doit empêcher une variation trop abrupte de la fonction de distribution. Cela implique un plus grand nombre de cellules dans la zone où la pente de la dispersion est forte [39].

Les termes de diffusion peuvent être calculés comme des perturbations (règle d'or de Fermi) puisque l'interaction entre les polaritons et les autres particules est faible (seulement au travers de leur part exciton). Deux mécanismes de diffusion sont dominants dans

le système : avec des phonons ou avec d'autres polaritons. L'interaction avec les phonons acoustiques est d'autant plus favorable que la pente de la courbe de dispersion est faible : en effet ils possèdent une faible énergie mais une grande quantité de mouvement. Une interaction avec les phonons optiques peut éventuellement être considérée dans des structures où l'énergie de Rabi est suffisamment grande par rapport à l'énergie des phonons LO ($E_{LO} \approx 72 \text{ meV}$ dans ZnO), ce qui en l'état actuel des observations n'a jamais été démontré dans des microcavités planaires. Enfin les interactions polariton-polariton sont essentielles notamment pour franchir la rupture de pente de la courbe de dispersion ("bottleneck") [50].

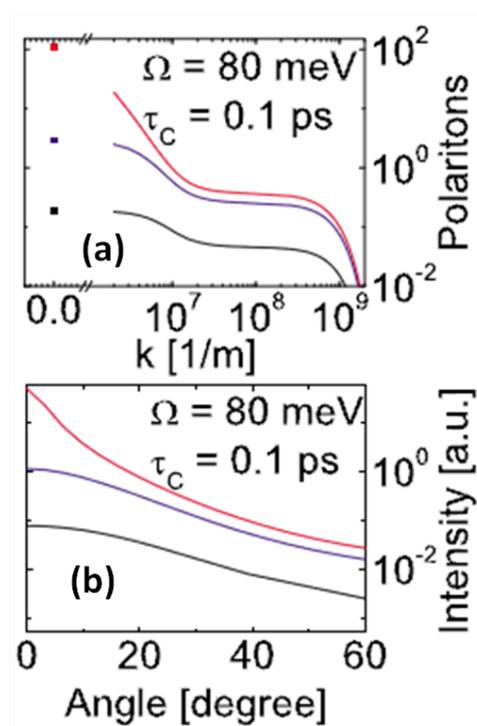


FIGURE 3.23 – (a) distribution des polaritons et (b) intensité de l'émission en fonction de l'angle en dessous (trait noir), près du seuil (trait bleu) et au dessus (trait rouge) calculées avec un modèle cinétique (d'après John et al. [7])

Le calcul prédit une densité seuil de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour obtenir une émission laser dans une cavité planaire à base d'oxyde de zinc en supposant un facteur de qualité $Q \approx 500$ et un temps de vie des excitons $\tau_{ex} \approx 300 \text{ ps}$ [71]. La dispersion des polaritons en fonction du vecteur d'onde \vec{k} (figure 3.23 : a) ou de l'angle d'émission (figure 3.23 : b) montre l'absence de "bottleneck" lors de la relaxation. La distribution présente au dessus du seuil une forme caractéristique d'une statistique de Bose-Einstein avec une occupation maximale de l'état de plus basse énergie ($\vec{k}=\vec{0}$). Les autres résultats obtenus dans la référence [7] sont résumés par la figure 3.24.

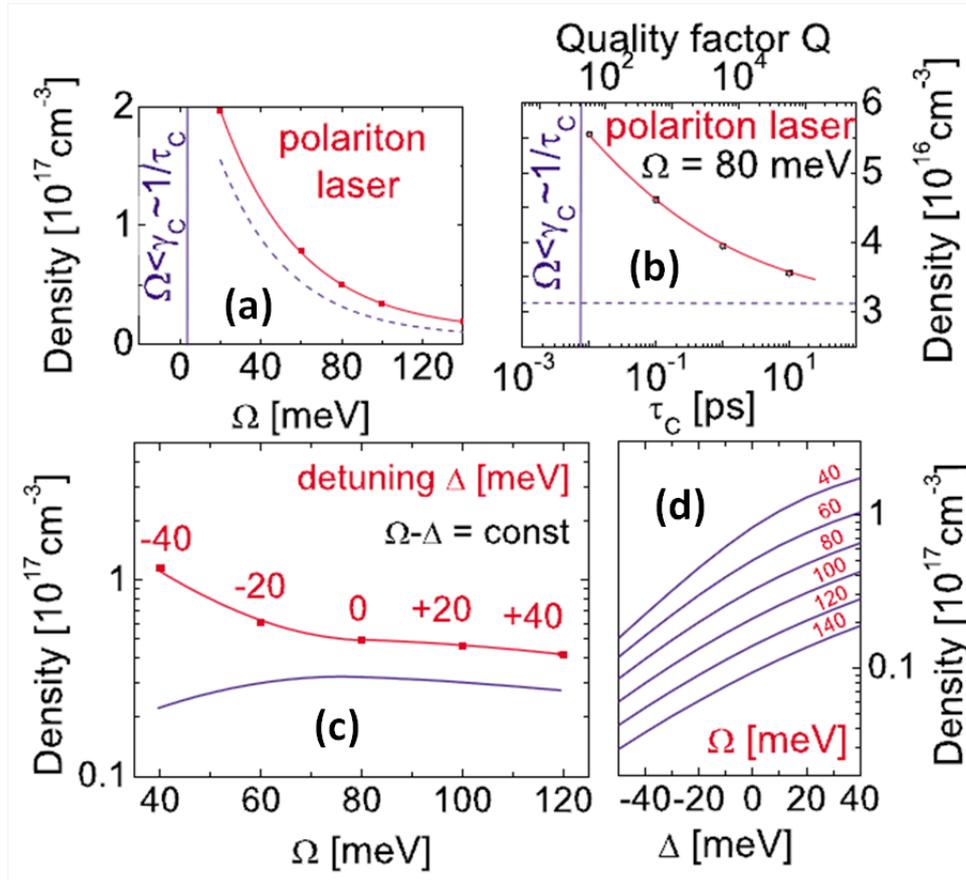


FIGURE 3.24 – (a) densité seuil en fonction de l'énergie de Rabi (carrés et ligne rouge), la ligne bleue continue indique le temps de vie critique en dessous duquel le couplage fort est perdu et la ligne bleue pointillée correspond au seuil thermodynamique ; (b) seuil laser (carrés et ligne rouge) en fonction du temps de vie du photon et du facteur de qualité correspondant ; (c) densité seuil en fonction de l'énergie de Rabi Ω (carrés rouges) pour différents désaccords Δ (en rouge) en gardant constante la différence $\Omega - \Delta$, la courbe bleu correspond au modèle thermodynamique ; (d) seuil calculé avec un modèle thermodynamique en fonction du désaccord pour différentes énergies de Rabi (d'après Johné et al. [7])

influence de l'énergie de Rabi Ω (figure 3.24 (a)) Le seuil d'émission laser diminue aussi en fonction de l'énergie de Rabi dans le cadre d'un calcul cinétique (trait rouge). Le couplage fort est garanti tant que l'énergie de Rabi est supérieure à l'élargissement photonique, soit $\Omega > \gamma_c = \hbar/\tau_c$ symbolisé par la ligne bleue continue. Le calcul dans la limite thermodynamique (trait bleu pointillé), soit lorsque le temps de vie du polariton est considéré comme infini, montre un résultat proche du calcul cinétique, l'écart restant toujours faible. Le seuil est diminué d'un facteur 5 lorsque l'énergie de Rabi passe de 40 meV (ordre de grandeur pour GaN) à 120 meV.

influence du facteur de qualité Q (figure 3.24 (b)) Le facteur de qualité de la cavité est aussi un paramètre important puisqu'il contrôle le temps de vie τ_c des photons et donc celui des polaritons ($\tau_c = \hbar\Delta E$, ΔE est la largeur du mode photonique). Il s'agit d'un paramètre clef dans la réalisation de structures à base de ZnO, l'optimisation des miroirs de Bragg reste donc un défi technique important. L'influence de la cinétique est bien évidemment plus grande lorsque le temps de vie est faible.

influence du désaccord Δ (figure 3.24 (c)) Pour appuyer l'importance d'une énergie de Rabi élevée, la densité seuil est calculée à la fois en fonction de Ω mais aussi du désaccord Δ entre le mode photonique et les transitions excitoniques. Le calcul cinétique montre qu'une configuration où l'énergie de Rabi est faible et le désaccord très négatif n'est pas favorable à l'abaissement de la densité seuil puisque la part excitonique est limitée (peu d'interactions favorables à la relaxation). Dans la situation inverse, caractérisée par une valeur élevée de Ω et un désaccord positif, la plus grande importance de la part excitonique permet une augmentation du temps de vie du polariton. Les modèles cinétique et thermodynamique conduisent alors à des résultats très voisins.

comparaison avec le modèle thermodynamique (figure 3.24 (d)) Dans la limite thermodynamique, l'abaissement du seuil laser est favorisé à la fois pour un important éclatement de Rabi mais aussi un désaccord négatif. Cependant, nous avons vu que dans un calcul cinétique prenant en compte le temps de vie fini du polariton, seule la première affirmation est vraie. Pour les forts désaccords négatifs, le modèle cinétique conduit à une densité seuil nettement supérieure à celle obtenue dans la limite thermodynamique.

La prédiction théorique d'une émission laser dans les cavités planaires à base de ZnO est donc confirmée par le calcul cinétique. En considérant de façon plus réaliste que le temps de vie des polaritons est fini, une énergie de Rabi importante reste favorable à une relaxation et une condensation des polaritons dans la branche basse.

3.3.2 Couplage fort dans ZnO, un état de l'art

Plusieurs résultats ont récemment démontré le couplage fort dans des cavités planaires au delà de la température ambiante. D'un point de vue technologique, deux approches concurrentes sont utilisées. La réalisation d'une cavité monolithique par des méthodes de pulvérisation avec des miroirs à base d'oxydes est favorable à un facteur de qualité élevé.

De façon opposée, l'utilisation de la croissance EJM pour l'épitaxie de ZnO sur des miroirs nitrures améliore la qualité de la couche active. L'objectif final est d'obtenir un temps de vie du polariton suffisamment long pour atteindre une relaxation complète dans la branche basse. Les différentes structures dans lesquelles le couplage fort a pu être observé jusqu'à maintenant sont représentées sur la figure 3.25.

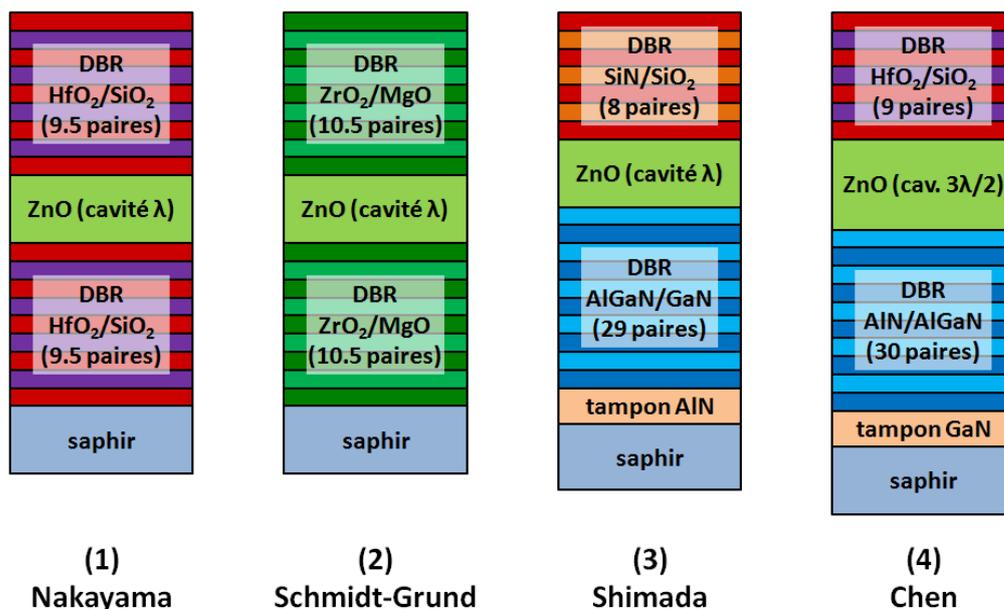


FIGURE 3.25 – Structures des différentes cavités planaires à base de ZnO utilisées pour observer le couplage fort : (1) Nakayama et al. [72]; (2) Schmidt-Grund et al. [73]; (3) Shimada et al. [74]; (4) Chen et al. [75]

3.3.2.1 Cavités planaires monolithiques

Nakayama et al., Université d'Osaka (Japon) : Il s'agit ici d'une cavité réalisée par étapes avec des miroirs de Bragg à base d'oxydes. Les 9.5 paires des DBR $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, obtenues par pulvérisation cathodique RF, forment une bande interdite en transmission d'une largeur $\Delta E \approx 900$ meV. La couche de ZnO d'épaisseur λ est déposée par ablation laser pulsée (PLD) à 650° , température à laquelle les miroirs ne sont pas dégradés. Le facteur de qualité de la structure est de l'ordre de 100.

Les mesures en réflectivité à basse température montrent un régime de couplage fort où la branche basse est nettement visible [72, 76] (figure 3.26). Du fait de l'épaisseur importante de la cavité, l'interprétation des différents creux observés à plus haute énergie est très délicate. Le premier creux (cercle ouvert) peut être attribué à un mode additionnel provenant de l'augmentation importante de l'indice près des transitions excitoniques.

Même si les auteurs considèrent le creux supérieur MPB2 comme une branche polaritonique moyenne (*Middle Polariton Branch*), il semble improbable au vu des règles de sélection des transitions excitoniques que le mode de cavité soit couplé avec l'exciton C. Il s'agit donc plus vraisemblablement de l'amorce d'une branche haute, ce qui permet d'estimer une énergie de Rabi de l'ordre de 80 meV.

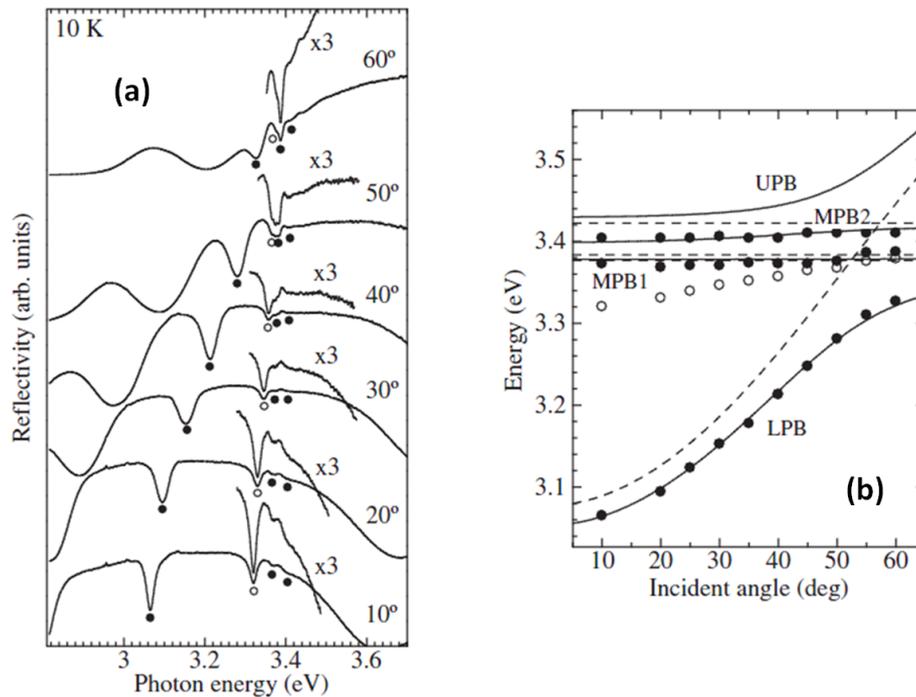


FIGURE 3.26 – Observation du couplage fort à basse température en réflectivité résolue en angle (a) et courbe de dispersion (b) (d'après Nakayama et al. [72])

Schmidt-Grund et al., Université de Leipzig (Allemagne) : La cavité étudiée est entièrement réalisée par ablation laser pulsée (PLD) à une température de 700°C aussi bien pour les deux miroirs ZrO_2/MgO de 10.5 paires que pour la couche active de ZnO (épaisseur λ) [73]. Les couches des DBR ne sont pas cristallines ce qui permet de limiter leur rugosité. Un facteur de qualité $Q \approx 500$ est mesuré sur une cavité passive mais le mode photonique étudié par la suite est un mode de Bragg d'où une valeur de Q plus proche de 100. L'élargissement à basse température des excitons dans ZnO est très important ($\gamma_x \approx 25$ meV) dû à l'inhomogénéité du dépôt.

A température ambiante, le désaccord entre le mode de cavité et les excitons de ZnO est faiblement positif ($\delta \approx 10$ meV) et la branche basse du polariton (*LCavP*, en bleu) est observée à la fois en photoluminescence (figure 3.27 : a) et en réflectivité (figure 3.27 : c)

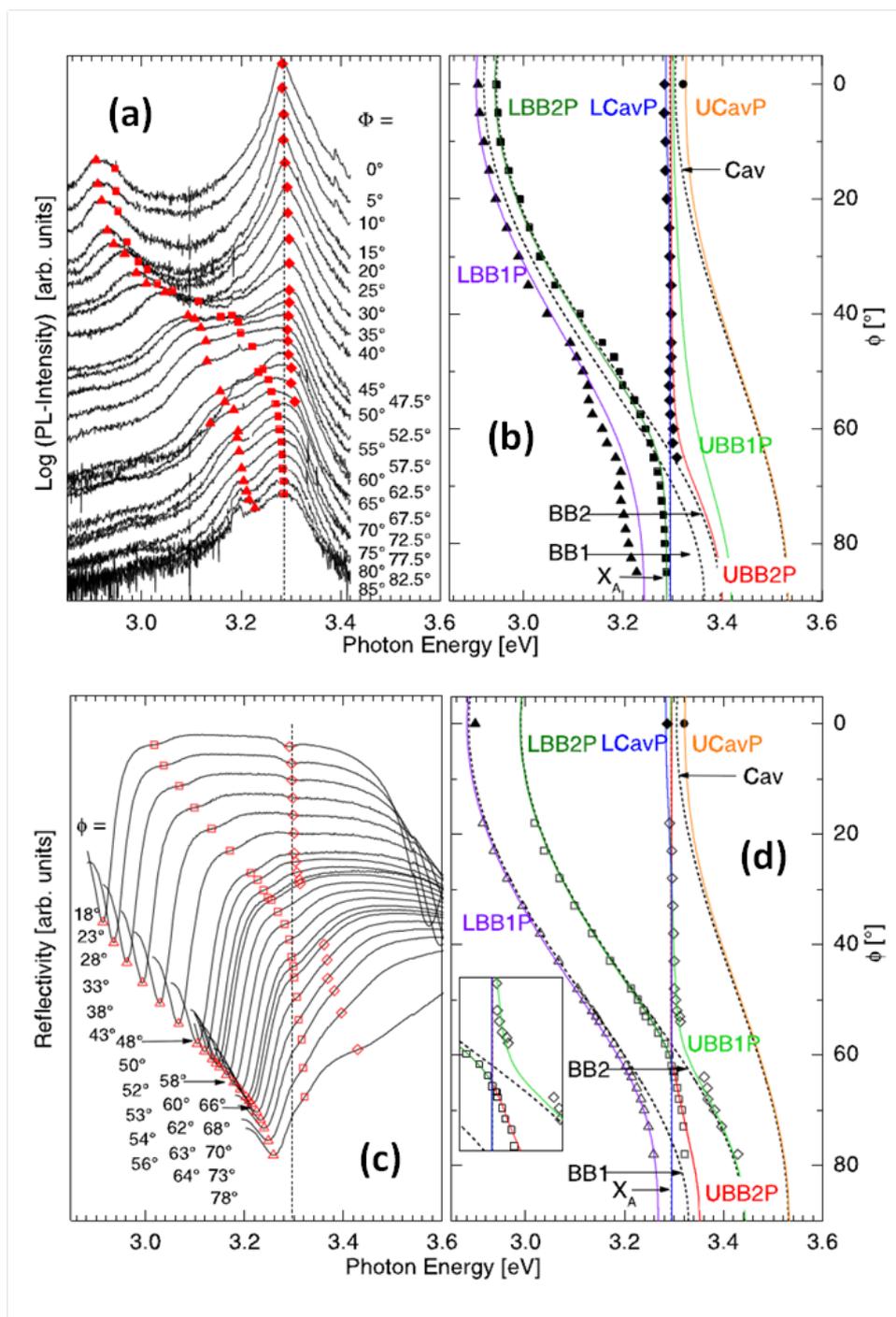


FIGURE 3.27 – Observation du couplage fort à température ambiante en photoluminescence (a,b) et en réflectivité (c,d) résolues en angle ; les courbes de dispersion (b,d) confrontent les résultats expérimentaux (symboles vides pour la réflectivité et pleins pour la PL) et les calculs obtenus avec un modèle semi-quantique ; les modes de Bragg (BB1 et BB2) sont couplés avec les excitons (X_A) (d'après Schmidt-Grund et al. [73])

avec une énergie de 3.28 eV pour un angle de 0° . L'observation du couplage fort est plus facile pour les modes de Bragg en fort désaccord négatif ($BB1$, $BB2$) : la résonance entre la branche basse ($LBB2P$, vert foncé) et la branche haute ($UBB2P$, en rouge) est obtenue pour un angle de 65° avec une énergie de Rabi $\Omega \approx 70$ meV. La dispersion obtenue avec un modèle semi-quantique est comparée aux résultats expérimentaux afin de définir les différentes branches polaritoniques (figure 3.27 : b,d).

Une cavité très similaire a été utilisée pour étudier le couplage fort en fonction de la température. Les DBR sont maintenant constitués de Al_2O_3 (saphir) et de YSZ (oxyde de zirconium stabilisé par des ions yttrium) et la qualité de ZnO est très fortement améliorée. Le régime de couplage fort est maintenu bien au-delà de la température ambiante (410 K) avec un éclatement de Rabi supérieur à 50 meV [77].

3.3.2.2 Cavités planaires hybrides

Shimada et al., Université de Virginie (Etats-Unis) La publication de *Shimada et al.* présente la première observation du couplage fort dans une structure à base de ZnO au tout début de l'année 2008 [74]. Le miroir inférieur nitrure comprenant 29 paires de GaN et d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ est déposé par épitaxie en phase vapeur utilisant des précurseurs métallo-organiques (MO-CVD). La largeur de *stop-band* est très faible (150 meV) et le coefficient de réflexion mesurée est inférieur à celui prévu par le calcul, probablement à cause d'une variation d'épaisseur et de composition lors de la croissance. La couche de ZnO (épaisseur λ) est déposée par épitaxie par jet moléculaire à 650° et la structure est complétée par un miroir diélectrique de 8 paires ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$).

La figure 3.28 présente les mesures de photoluminescence obtenues à température ambiante en fonction de l'angle de détection. L'attribution des différents pics par les auteurs à deux branches polaritoniques peut cependant être remise en cause. En effet, après une étude plus fine, il ne semble pas évident que la branche haute se déplace et au vu de son énergie, il peut très bien s'agir d'un pic lié aux excitons libres de ZnO. La faible énergie de Rabi annoncée (50 meV) doit être reliée à un position très difficile de la branche haute : une valeur plus raisonnable pourrait être déterminée par simulation. Enfin le comportement de la branche basse est aussi discutable car elle semble suivre une dispersion photonique jusqu'à 30° . Au delà, l'élargissement important du signal n'est pas favorable à un positionnement précis du pic. Bien que précurseur, cette observation du couplage fort à température ambiante n'est pas satisfaisante et peut être remise en question. Aucune publication récente du même groupe n'est venue confirmer ce résultat.

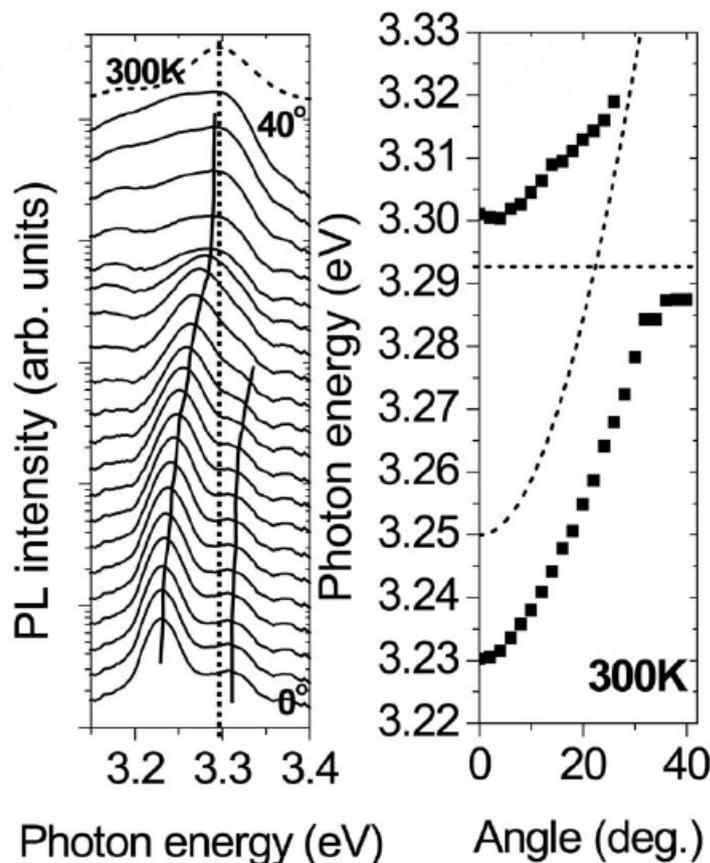


FIGURE 3.28 – Observation du couplage fort à température ambiante en photoluminescence (gauche) et courbe de dispersion (droite) (d'après Shimada et al. [74])

Chen et al., Université de Hsinchu (Taïwan) Finalement, une autre équipe a aussi rapporté l'observation du régime de couplage fort à température ambiante [75]. Le résonateur Fabry-Pérot est composé d'un miroir de 30 paires AlN/Al_{0.23}Ga_{0.77}N réalisé par MO-CVD et d'un DBR SiO₂/HfO₂ (9 paires) obtenu par dépôt plasma PE-CVD. La couche active de ZnO est épitaxiée en EJM à une température de 550°C pour obtenir une épaisseur $3\lambda/2$. Le facteur de qualité mesuré sur la structure complète est supérieur à 200.

Une carte en fausses couleurs de PL en fonction de l'angle (figure 3.29, comparaison entre mesures (a) et simulations (b)) montre une évolution de la branche basse polaritonique en fonction de l'angle caractéristique du couplage fort bien que la branche haute ne soit pas visible. L'énergie de Rabi peu élevée (58 meV) pour une épaisseur importante de ZnO est probablement liée à un désaccord important entre la position du miroir de Bragg nitrure et celle du mode de cavité. En effet, au vue de la très faible largeur de *stop-band* (145 meV mesurés) et de la position du mode photonique étudié, il semble que ce mode photonique corresponde à un mode de Bragg conduisant à un couplage moins intense avec les excitons.

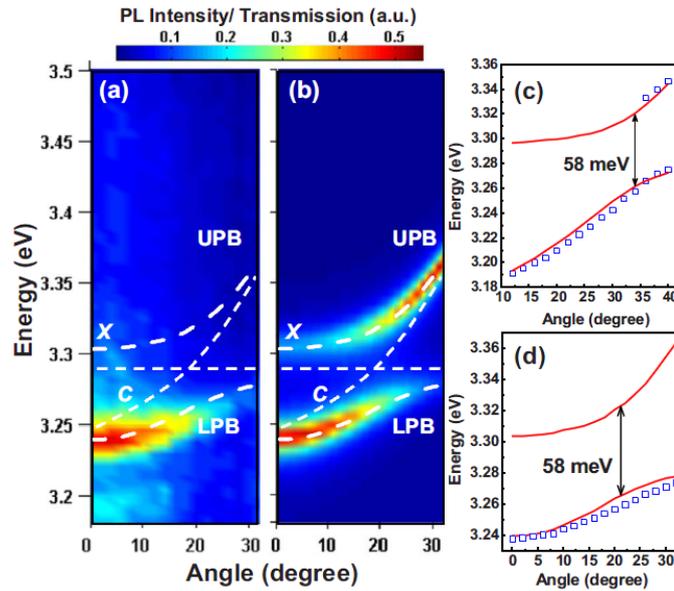


FIGURE 3.29 – Observation du couplage fort à température ambiante en photoluminescence : (a) expérience, (b) calcul et (c,d) courbes de dispersion pour deux désaccord différents ; les carrés correspondent aux points expérimentaux et les traits au calcul (d’après Chen et al. [75])

3.3.2.3 Résonateurs hexagonaux 1D

L’oxyde de zinc peut former facilement des structures hexagonales présentant un rapport de forme (longueur divisée par largeur) élevé. On parle généralement de nano-colonnes pour des largeurs inférieures au micron (typiquement 100 nm) et des longueurs micrométriques alors que le terme de micro-fil est réservé pour un diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$. Le confinement de la lumière dans ces structures est important de même que le recouvrement entre le champ électrique et la fonction d’onde des excitons. Ces éléments sont donc favorables à l’obtention d’un régime de couplage fort.

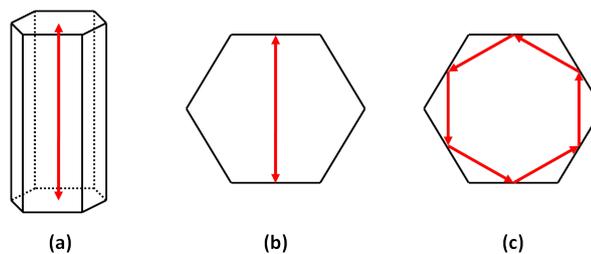


FIGURE 3.30 – Différents types de résonateurs hexagonaux de faibles dimensions : cavité Fabry-Pérot (a,b) et modes de galerie (c)

La figure 3.30 résume les deux modes de confinement possibles. Les nano-colonnes, de dimensions caractéristiques avoisinant la longueur d'onde de la lumière, agissent comme des résonateurs Fabry-Pérot, les deux miroirs sont formés soit par les faces opposées de l'hexagone, soit par la base et le sommet du pilier. Le facteur de qualité est cependant faible car les pertes sont importantes à l'interface entre ZnO et l'air. Il est nécessaire de renforcer la réflectivité par dépôt d'un miroir de Bragg en forme de coque ou en utilisant une croissance sur un dépôt d'or si la nano-colonne est utilisée verticalement. Pour les micro-fils, le confinement de la lumière est essentiellement assuré par des modes de galerie (*WGM* pour *Whispering Gallery Mode*). Une réflexion totale sur la paroi du fil permet à la lumière d'effectuer de nombreux tours. Le temps de vie du photon devient très important d'où un facteur de qualité potentiellement élevé, d'autant plus que les interfaces sont lisses.

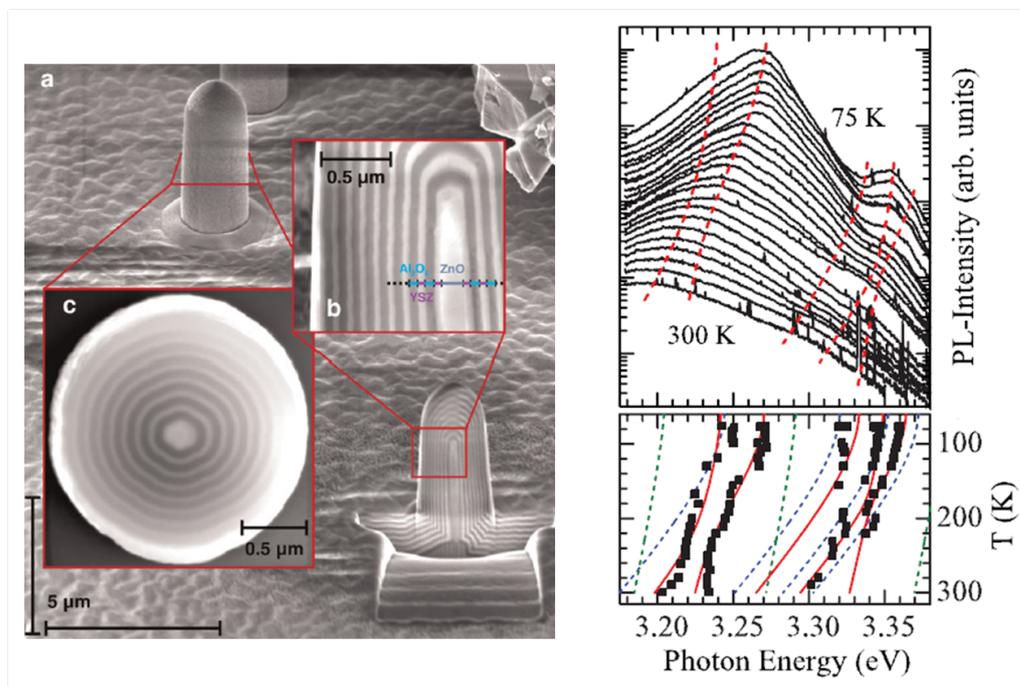


FIGURE 3.31 – Observation du couplage fort dans des nano-piliers de ZnO : image de la structure en microscopie électronique (gauche) et μ -PL en fonction de la température (droite) (d'après Schmidt-Grund et al. [78])

Schmidt-Grund et al., Université de Leipzig (Allemagne) Des nano-piliers de ZnO sont réalisés par ablation laser au dessus d'une couche rugueuse permettant la nucléation. Un miroir de Bragg composé de 8.5 paires alternant Al_2O_3 et YSZ est ensuite déposé par PLD en incidence oblique pour compléter la structure. Le diamètres des piliers ainsi obtenu est typiquement de 500 nm [78].

L'observation de ces structures par spectroscopie optique reste délicat. Il est nécessaire d'étudier le nano-pilier perpendiculairement à l'axe de croissance en utilisant des techniques de μ -PL ou μ -R de façon à ne sonder que la partie du résonateur dont les faces sont parallèles. Des mesures en fonction de la température permettent d'observer un anti-croisement entre de nombreux modes optiques et les excitons de ZnO. Le calcul de l'énergie des modes optiques en bon accord avec l'expérience montre un régime de couplage fort avec une énergie de Rabi avoisinant 80 meV.

Trichet et al., CNRS Grenoble (France) Une méthode relativement simple de transport en phase vapeur sous pression atmosphérique à 900°C est utilisée pour obtenir des fils de ZnO de grande longueur et d'un diamètre d'environ 1 μm [79]. La régularité de la section hexagonale et la faible rugosité des faces permet d'observer des modes de galerie avec un facteur de qualité élevé ($Q \approx 800$). Ces micro-fils sont déposés sur une plaque de verre afin de pouvoir les étudier en μ -PL. Le confinement des photons est obtenu en 2D : perpendiculairement à l'axe de croissance du fil, l'énergie est quantifiée alors que selon l'axe, une dispersion peut être mesurée en fonction de l'angle.

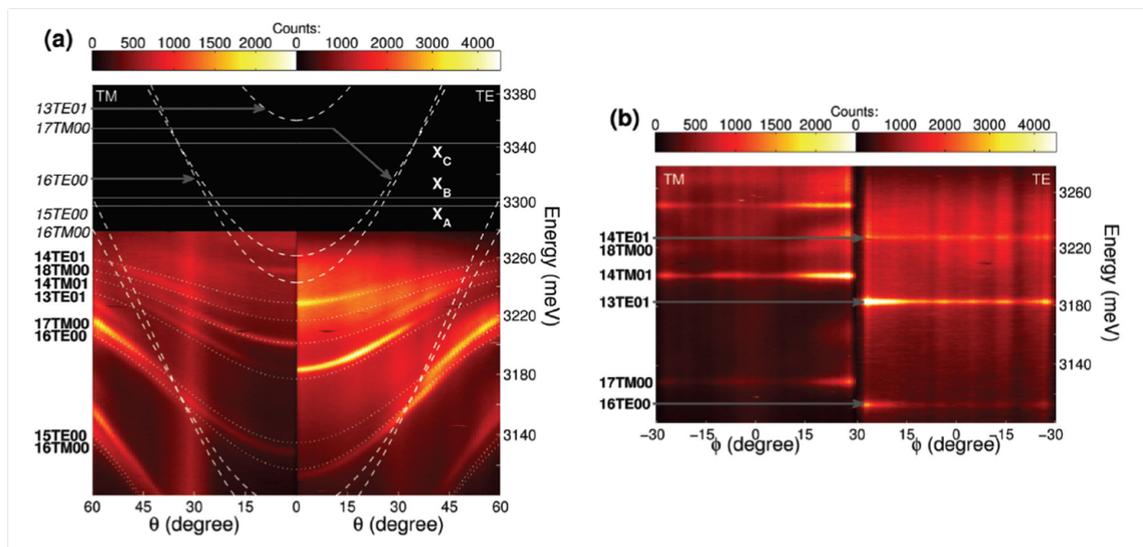


FIGURE 3.32 – Observation des branches polaritoniques dans un micro-fil de ZnO : l'angle d'incidence varie dans le plan du fil (gauche) ou perpendiculairement (droite) (d'après Trichet et al. [80])

La figure 3.32 montre la dispersion des polaritons dans un micro-fil, dans un plan perpendiculaire (à gauche) ou parallèle (à droite) à l'axe de croissance [80]. L'énergie de Rabi déterminée à l'aide de la modélisation des modes de galerie dans une structure hexagonale atteint une valeur record de 300 meV, bien au delà de ce qui a pu être mesuré actuellement

dans des cavités planaires. Une autre observation remarquable est la très faible largeur du mode polaritonique (4 meV) à température ambiante. Une approche classique suppose que pour un désaccord nul, le polariton est moitié exciton, moitié photon et son élargissement est la moyenne des deux. Cependant, l'interaction photon-exciton est largement dominante et il est nécessaire de considérer directement la diffusion du polariton avec le phonon pour déterminer son élargissement homogène. Lorsque la profondeur du "piège" formé par la branche basse est supérieure à l'énergie du phonon LO ($E_{LO} \approx 72\text{meV}$ dans ZnO), la diffusion polariton-phonon ne permet pas aux particules de quitter le fond de la branche basse et l'élargissement homogène du polariton est nul. Au delà de ces propriétés uniques (énergie de Rabi record et absence d'élargissement homogène), l'utilisation d'un système 1D doit permettre l'observation de comportements nouveaux par exemple un gaz de Tonks-Girardeau [81] où les interactions entre bosons dominent la physique du système et provoquent un comportement similaire à un gaz de fermions.

L'étude du couplage fort dans les microcavités planaires à base de ZnO a jusqu'à présent permis d'obtenir une énergie de Rabi plus élevée que pour les autres semi-conducteurs. L'observation des polaritons jusqu'à 410 K confirme la possibilité d'obtenir un laser à polaritons fonctionnant à température ambiante. Les conditions semblent actuellement réunies pour atteindre les critères requis par les prédictions théoriques et une condensation des polaritons est envisageable. Enfin l'apparition de structures de faible dimensionnalité (micro-fils et nano-piliers) ouvre la voie vers une nouvelle physique des condensats de polaritons.

3.4 Conception des microcavités hybrides sur silicium

3.4.1 Contexte des travaux de recherche

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus dans le cadre d'un financement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Le projet ZOOM (*Zinc Oxide Optical Microcavities*) a permis durant 3 années (2006-2009) d'évaluer le potentiel des hétérostructures à base d'oxyde de zinc pour l'optoélectronique dans le visible et le proche UV. Une part importante de ce travail aura concerné les microcavités planaires en vue d'obtenir un laser à polaritons. Les objectifs étaient tout d'abord d'observer le régime de couplage fort à température ambiante puis d'optimiser les structures afin de favoriser la relaxation et la condensation des polaritons.

Une collaboration étroite entre les équipes de croissance et de spectroscopie optique a été nécessaire pour remplir les objectifs annoncés. Trois laboratoires sont associés à ce projet : le Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA), le

Groupe d'Etude des Semi-Conducteurs (GES) et le Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (LASMEA) auquel il faut ajouter la participation complémentaire du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN).

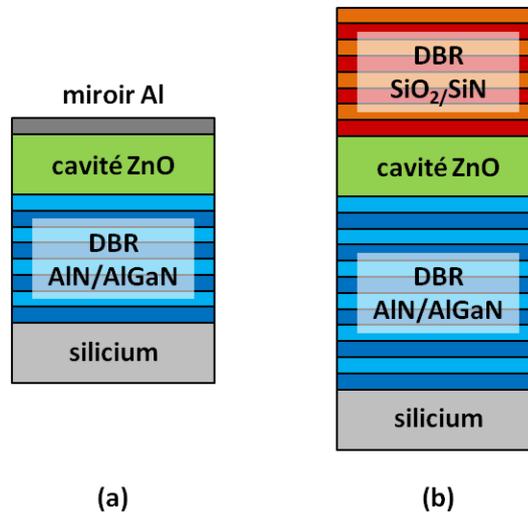


FIGURE 3.33 – Structure des microcavités hybrides sur silicium étudiées pour l'observation du couplage fort : avec miroir supérieur métallique (a) ou DBR diélectrique (b)

3.4.2 Structure des microcavités

La figure 3.33 présente un schéma général des structures étudiées. La partie inférieure de la cavité est composée d'un miroir de Bragg nitrure déposé sur un substrat silicium, complété par la couche active de ZnO. Le miroir supérieur diffère selon l'objectif retenu : un miroir métallique d'aluminium pour une réalisation rapide ou un DBR diélectrique pour augmenter le facteur de qualité de la cavité. Le choix des matériaux sera détaillé et expliqué plus loin dans ce chapitre.

La réalisation des microcavités passe nécessairement par une phase de conception de la structure conduisant au choix des différentes couches et de leurs épaisseurs. Cette étape est un point crucial car elle va permettre de déterminer les paramètres du résonateur (positionnement du mode de cavité, facteur de qualité, ...) à l'origine des propriétés photoniques des polaritons. La modélisation du coefficient de réflexion de chaque élément de la structure en utilisant le formalisme des matrices de transfert permet de calculer les propriétés optiques. La figure 3.34 montre la réflectivité des différentes parties d'une structure : miroir inférieur (pointillés bleus), miroir supérieur (tirets rouges) et cavité complète (trait noir). Il est généralement indispensable de faire correspondre le mode de cavité avec la longueur

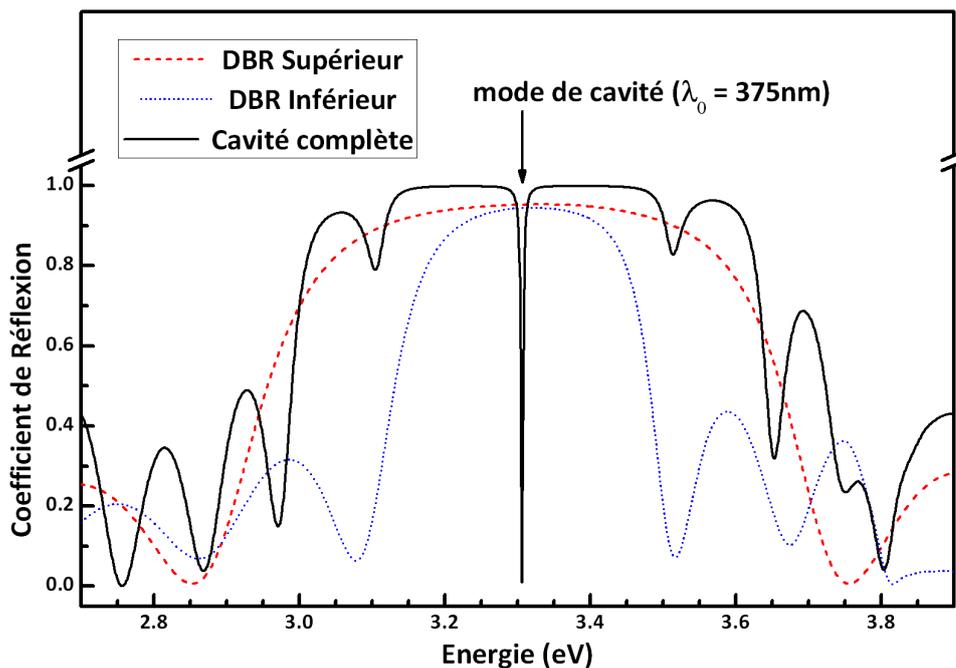


FIGURE 3.34 – Calcul des coefficients de réflexion pour chaque élément de la cavité : miroir nitrure inférieur (pointillés bleus), diélectrique supérieur (tirets rouges) ainsi que la cavité complète (trait noir) ; les paramètres sont choisis pour avoir une réflexion supérieure à 95% à $\lambda_0 = 375 \text{ nm}$ vu de la couche de ZnO

d'onde centrale des miroirs de Bragg de façon à annuler le déphasage et à maximiser le facteur de qualité. Les indices optiques des matériaux utilisés sont connus et l'épaisseur de chaque couche "quart d'onde" composant les DBR est déterminée d'après les équations exposées au premier chapitre. Nous choisissons aussi, si possible, d'équilibrer la cavité avec un coefficient de réflexion similaire pour les miroirs inférieur et supérieur. Pour la structure présentée sur la figure 3.34, la valeur est fixée à 95% (calculé à partir de la couche de ZnO) soit 13 paires pour le miroir inférieur nitrure et 7 paires de diélectrique pour le DBR supérieur.

Il est nécessaire de vérifier la phase du coefficient de réflexion des miroirs qui varie en fonction de l'ordre des indices comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. Typiquement, dans la structure idéale présentée ici, la dernière couche du miroir de Bragg nitrure est constituée d'(Al,Ga)N (matériau d'indice haut) alors que la première couche du DBR diélectrique est de la silice (indice bas pour ce miroir). Cela introduit un déphasage supplémentaire de π qui doit être compensé par une épaisseur $\lambda/4$ de ZnO. Ce cas de figure est très largement présent dans les cavités étudiées par la suite et nous parlerons fréquemment d'épaisseur multiples de $\lambda/4$.

Dans un deuxième temps, la répartition du champ électrique dans la cavité est vérifiée pour l'énergie de la résonance. Le calcul du module du champ est effectué en tout point de la structure par l'intermédiaire des matrices de transfert. Le résultat est détaillé pour la cavité idéale utilisée précédemment dans la figure 3.35. Le maximum de l'amplitude est bien positionné dans la couche de ZnO, favorisant un couplage des ondes électromagnétiques avec les excitons. Il est aussi intéressant de constater que l'interface entre les nitrures et ZnO correspond à un minimum du champ : les excitons présents dans cette zone de moins bonne qualité cristalline (début de l'épitaxie) ne seront que peu couplés. Le champ décroît dans les miroirs de Bragg pour s'annuler aux deux extrémités de la cavité. Il faut noter que dans le cas d'un mode de Bragg, le champ est réparti essentiellement dans les miroirs et faiblement dans la cavité, impliquant un plus faible couplage.

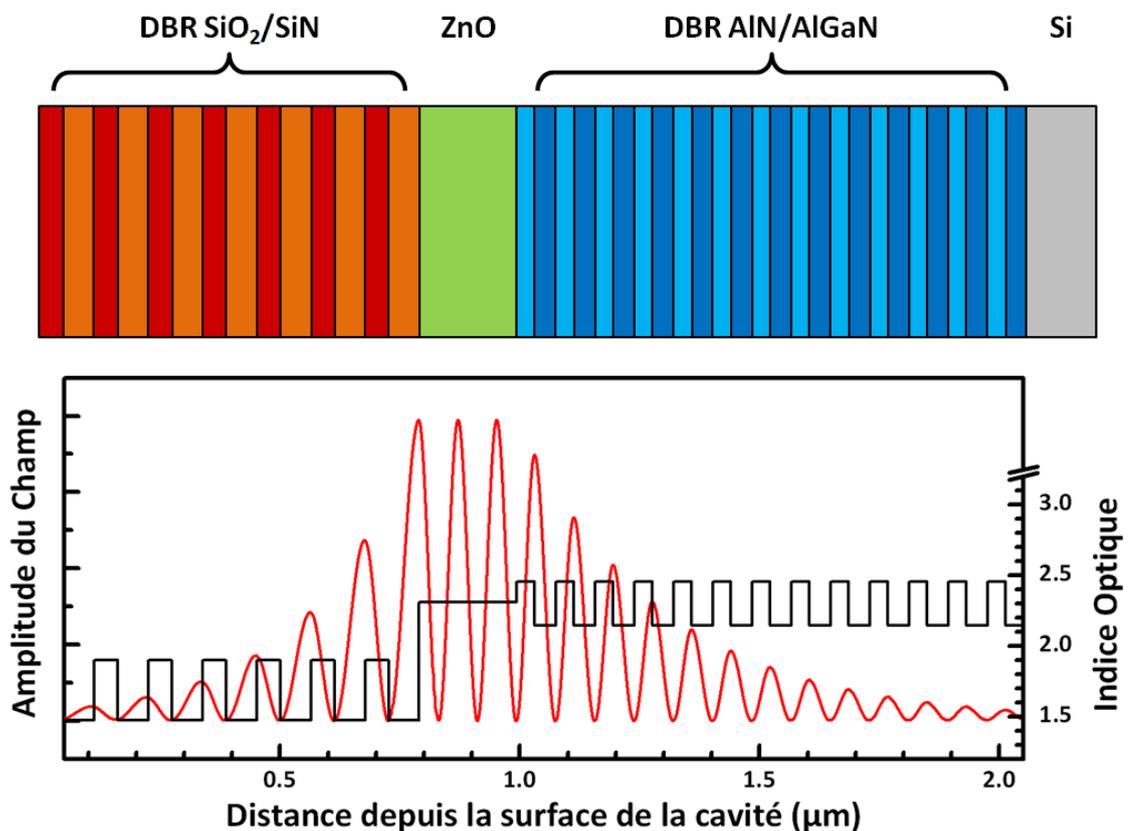


FIGURE 3.35 – Répartition du champ électrique dans une cavité planaire à l'énergie de la résonance : le module au carré du champ est tracé en fonction de la distance depuis la première interface (trait rouge), l'indice optique des matériaux (trait noir) est donné ainsi que la structure détaillée de la cavité

La simulation de la réponse optique des microcavités planaires en amont de la croissance permet de sélectionner les propriétés des polaritons. Dans la limite des capacités

technologiques des équipes de croissance, nous avons la possibilité de proposer des structures possédant des caractéristiques idéales pour l'obtention du couplage fort et favorables la condensation des polaritons.

3.4.3 Réalisation des miroirs de Bragg nitrure

La réalisation de miroirs de Bragg à partir de nitrures de la famille des semi-conducteurs III-V s'est largement développée, notamment pour l'obtention de VCSEL ou l'observation du couplage fort dans des cavités GaN [82]. Les nitrures de gallium (GaN), d'aluminium (AlN) et d'indium (InN) ainsi que leurs alliages ternaires permettent une grande variété de combinaisons en fonction de l'utilisation souhaitée. Le choix est guidé par l'obtention d'un saut d'indices optiques le plus grand possible (afin d'augmenter rapidement la réflectivité du miroir) et un désaccord des paramètres de maille limité. Ces deux propriétés étant généralement opposées, la recherche d'un compromis est donc nécessaire. Une solution est apportée par l'utilisation d'alliages possédant des paramètres de maille dans le plan de croissance identiques comme $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{N}$ pour réaliser des miroirs atteignant une réflectivité supérieure à 99% [83, 84]. Cependant la très faible variation d'indice entre les deux couches (autour de 4%) requiert un nombre de paires très élevé (typiquement 40 paires).

Le Centre de Recherche pour l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) développe une approche différente en favorisant le contraste d'indice. Les miroirs des cavités présentées dans ce manuscrit utilisent des couches d'AlN et d' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ malgré un écart des paramètres de maille d'environ 1% entre les deux nitrures. De plus, au lieu d'utiliser un substrat saphir comme dans la majorité des cas, la croissance est réalisée sur silicium. L'intérêt évident est l'intégration de composants optoélectroniques dans la filière silicium pour la micro-informatique. Dans le cadre des miroirs de Bragg, un intérêt supplémentaire provient du renforcement de la réflectivité par la couche de silicium comme le montre la figure 3.36. Un coefficient de réflexion de 99% est atteint avec moins de 15 paires de nitrure sur silicium (courbe rouge) alors qu'il est nécessaire d'en utiliser plus de 20 pour obtenir le même résultat avec uniquement le miroir (courbe bleue). À l'avantage technologique, s'ajoute une plus faible longueur de pénétration du champ électrique puisque l'épaisseur du miroir est réduite.

Le substrat silicium est orienté selon le plan (111) afin de réduire le désaccord des paramètres de maille avec le nitrure d'aluminium qui constitue la première couche. Le dépôt est effectué en épitaxie par jets moléculaires (EJM) et les paramètres sont ajustés de façon à obtenir très rapidement une croissance bidimensionnelle. La température est fixée à

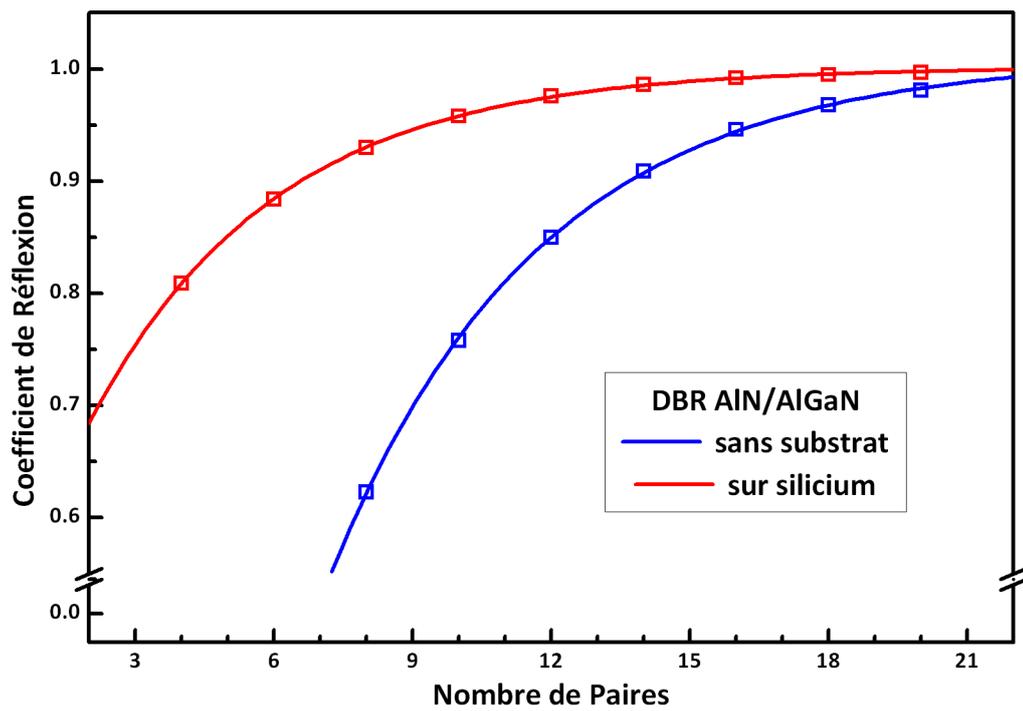


FIGURE 3.36 – Coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg $\text{AlN}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$: miroir nu (bleu) et renforcé par un substrat silicium (rouge)

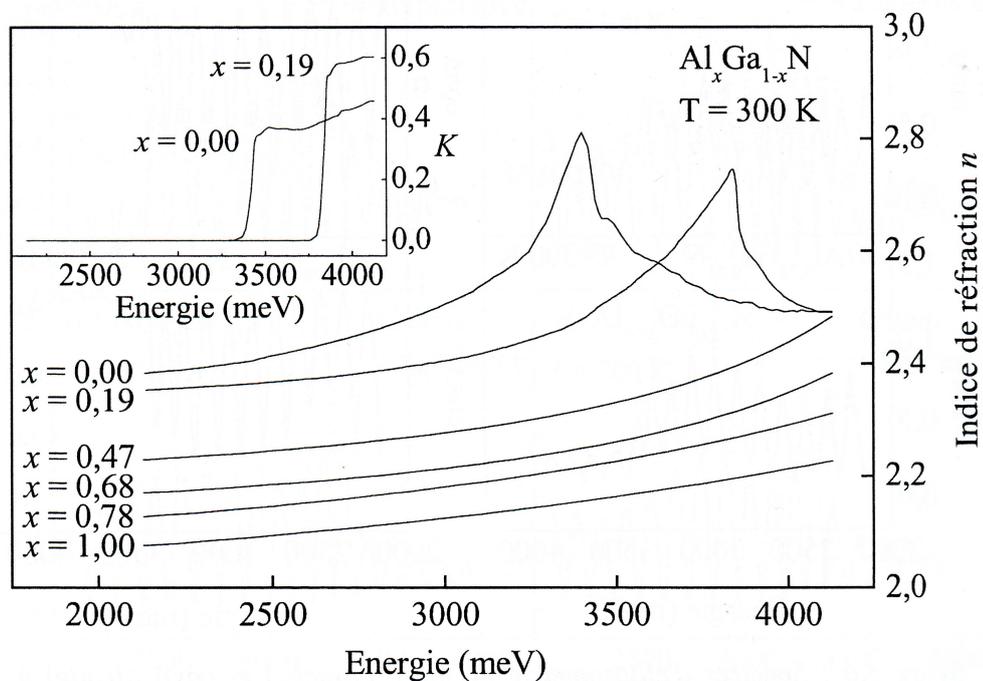


FIGURE 3.37 – Indice optique mesuré en ellipsométrie à température ambiante de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour différentes valeurs de x (d'après Antoine-Vincent et al. [85])

650°C pour former une couche de nucléation puis augmentée très rapidement pour atteindre 800°C, température maintenue au cours de la réalisation du miroir [86, 87]. Les coefficients d'expansion thermique sont très différents entre les nitrures (autour de $5 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour GaN et AlN) et le silicium ($\alpha \approx 3.5 \times 10^{-6} K^{-1}$). Lors du refroidissement à la fin de la croissance, l'accumulation de contraintes entre les couches est importante et des fissures vont apparaître lorsque le nombre de paires est supérieur à 3. La différence des paramètres de maille entre les nitrures utilisés est aussi à l'origine de l'apparition de dislocations pour un nombre de paires important. En pratique, il ne sera pas possible de dépasser une douzaine de paires AlN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N sans obtenir une très grande inhomogénéité de surface.

Finalement, les propriétés optiques des différents alliages Al_xGa_{1-x}N ont été largement étudiée [85]. La figure 3.37 présente l'indice optique mesuré par ellipsométrie à température ambiante pour différentes composition, notamment celles utilisées pour les miroirs de Bragg des cavités ZnO (AlN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N).

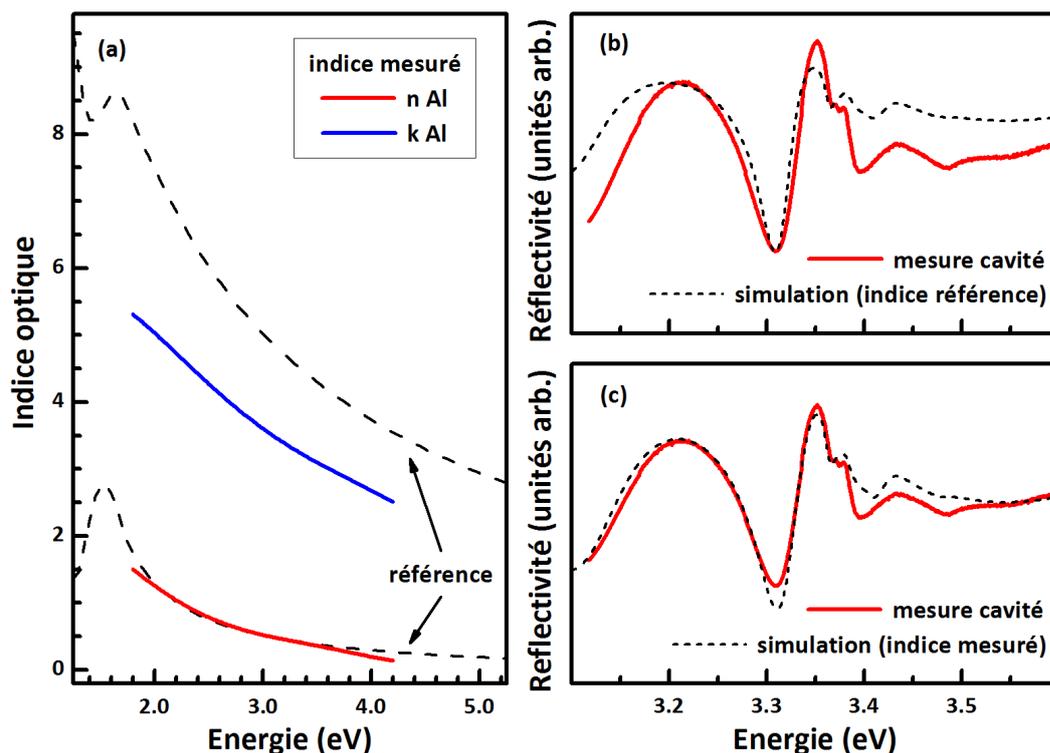


FIGURE 3.38 – Indice optique de couches minces d'aluminium mesuré par ellipsométrie (a); simulation d'une cavité ZnO avec un miroir supérieur d'aluminium avec un indice de référence (b) et l'indice mesuré (c)

3.4.4 Miroirs métalliques

Le dépôt d'une couche métallique pour compléter le résonateur est une solution simple et peu coûteuse. Pour les structures fonctionnant dans l'UV, le choix de l'aluminium est obligatoire pour obtenir un coefficient de réflexion suffisamment élevé. Cependant, l'absorption du matériau est très importante et une trop grande épaisseur ne permet pas l'étude de la cavité par spectroscopie optique car la transmission de la lumière n'est plus possible au travers du miroir supérieur. Une épaisseur d'environ 10 nm est donc déposée par évaporation sous vide pour une réflectivité proche de 65% aux longueurs d'onde étudiées.

La mesure de l'indice optique en ellipsométrie sur une couche de faible épaisseur (quelques dizaines de nanomètres) a permis de montrer une variation importante entre l'indice réel de la couche d'aluminium et celui de la littérature. La valeur mesurée du coefficient d'extinction est 30% inférieur aux données de référence (figure 3.38). Cette variation a une influence importante sur la simulation des spectres de réflectivité des cavités : le résultat obtenu en utilisant l'indice déterminé par ellipsométrie correspond mieux à la mesure notamment au niveau de la partie haute énergie.

3.4.5 Miroirs de Bragg diélectriques

L'utilisation de matériaux diélectriques amorphes pour la réalisation de miroirs de Bragg est largement répandue. Leur choix pour la réalisation du miroir supérieur dans les microcavités présente plusieurs intérêts : tout d'abord la réflectivité des miroirs peut être très élevée malgré un faible nombre de paires mais de plus la rugosité des surfaces est faible donc les pertes par diffusion aux interfaces seront limitées. La combinaison de ces deux propriétés est idéale pour obtenir un facteur de qualité élevé.

La figure 3.39 présente l'indice de réfraction de 3 diélectriques couramment utilisés : SiO_2 , Si_xN_y et HfO_2 . La silice (SiO_2) possède un indice faible dans l'UV (entre 1.45 et 1.50) et formera donc le matériau de bas indice dans le miroir de Bragg. Le choix du second diélectrique va déterminer les propriétés du miroir : réflectivité maximum et largeur de *stop-band*. Il est donc préférable d'utiliser un matériau d'indice optique très élevé tel que Si_xN_y ($\Delta n \approx 30\%$) qui est choisi pour les microcavités étudiées dans ce manuscrit. L'oxyde de tantale Ta_2O_5 est aussi un candidat intéressant ($n > 2.2$) mais il présente une trop grande absorption dans l'UV, limitant de ce fait le facteur de qualité théorique. Un bon compromis, actuellement en cours de développement consiste à remplacer Si_xN_y par l'oxyde d'hafnium (HfO_2) permettant un meilleur contraste d'indice (40%) tout en n'ajoutant pas d'absorption au-dessus de 300 nm.

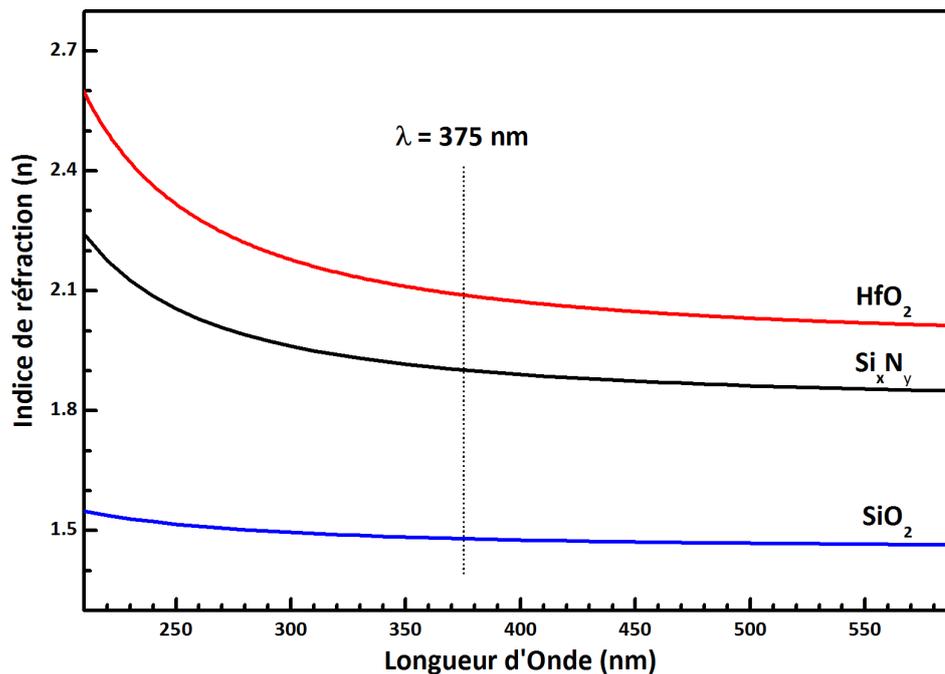


FIGURE 3.39 – Indice optique de quelques matériaux diélectriques : silice SiO_2 (bleu), nitrure de silicium Si_xN_y (noir) et oxyde d'hafnium HfO_2 (rouge)

Les couches sont réalisées par dépôt en phase vapeur assisté par plasma (*PE-CVD* pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN). Les gaz précurseurs sont introduits dans le réacteur avant d'être ionisés par une décharge radio-fréquence (13.56 MHz) pour former un plasma. La haute température du plasma permet de décomposer les molécules et de former une couche amorphe sur l'échantillon. Pour la réalisation des miroirs de Bragg, les précurseurs sont le silane (SiH_4), le dioxygène (O_2) et le diazote (N_2). Un des défauts de cette technique est la non-sélectivité du dépôt : il est nécessaire de nettoyer régulièrement l'ensemble de la chambre de croissance afin de garder des conditions reproductibles. Un problème plus ponctuel est lié aux couches de nitrure de silicium. Le dépôt de Si_3N_4 dans des proportions stoechiométriques forme des couches rugueuses avec une absorption importante. Il est donc nécessaire d'introduire une certaine quantité d'oxygène dans la composition afin de préserver le facteur de qualité global de la cavité.

Pour déterminer le facteur de qualité théorique d'une cavité utilisant des miroirs diélectriques, une structure test ("*cavité passive*") a été réalisée. Il s'agit d'une épaisseur $\lambda/2$ de silice entourée de miroirs de Bragg comportant 9.5 paires ($\text{SiO}_2/\text{Si}_x\text{N}_y$). L'intensité transmise par la structure (figure 3.40) montre une bonne reproductibilité dans la réalisation des couches par PE-CVD puisque les deux miroirs (inférieur et supérieur) sont centrés autour

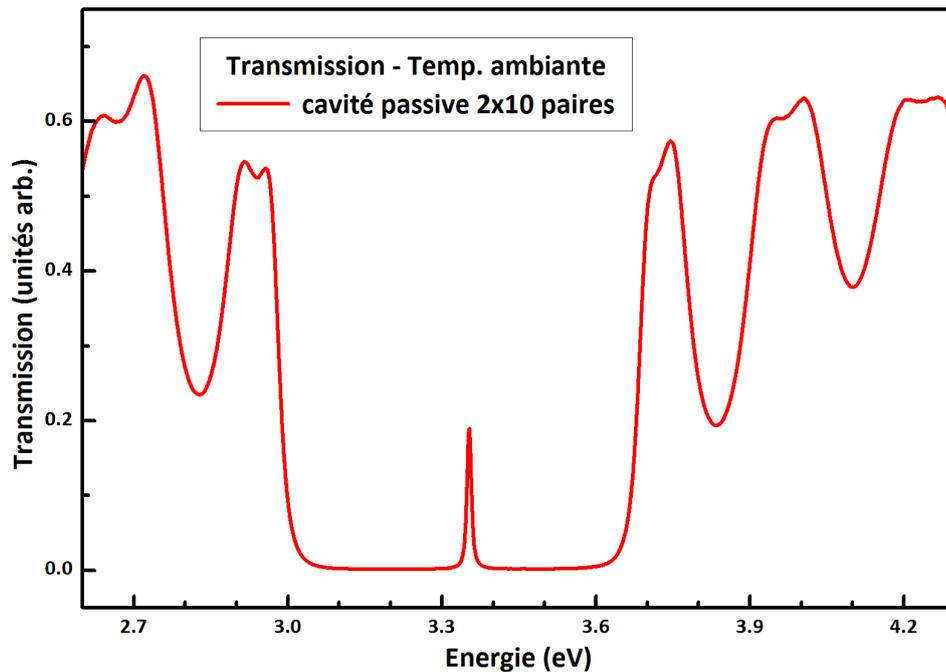


FIGURE 3.40 – Transmission mesurée pour une cavité passive composée de deux miroirs symétriques de 10 paires de diélectriques $\text{SiO}_2/\text{Si}_x\text{N}_y$

de la même longueur d'onde. Cependant, le facteur de qualité mesuré ($Q \approx 350$) est inférieur aux prévisions. Une explication est apportée par l'étude en microscopie électronique en transmission : si la rugosité des premières couches de nitrure de silicium est très faible ($\text{RMS} < 1 \text{ nm}$), le résultat se dégrade rapidement quand le nombre de paires augmente. Les dernières interfaces sont donc fortement rugueuses et vont provoquer des pertes par diffusion de la lumière. L'augmentation du facteur de qualité passe obligatoirement par une diminution de la rugosité des couches de Si_xN_y ou un changement de diélectrique. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'utilisation de ces miroirs de Bragg diélectriques est cependant adaptée pour des facteurs de qualité jusqu'à 500.

3.4.6 Détail des microcavités décrites dans le manuscrit

De nombreux échantillons ont été réalisés et étudiés mais seulement quatre font l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre 4 consacré à la spectroscopie optique des microcavités. La figure 3.41 schématise la structure de ces cavités qui peuvent être réparties en deux groupes. D'une part les cavités à miroir métallique présentant un faible facteur de qualité mais utilisées pour l'étude du couplage fort à basse température (Z507 et Z537). D'autre part les cavités à DBR diélectrique avec un facteur de cavité plus élevé qui ont servies à l'étude de la relaxation des polaritons (Z536 puis Z739).

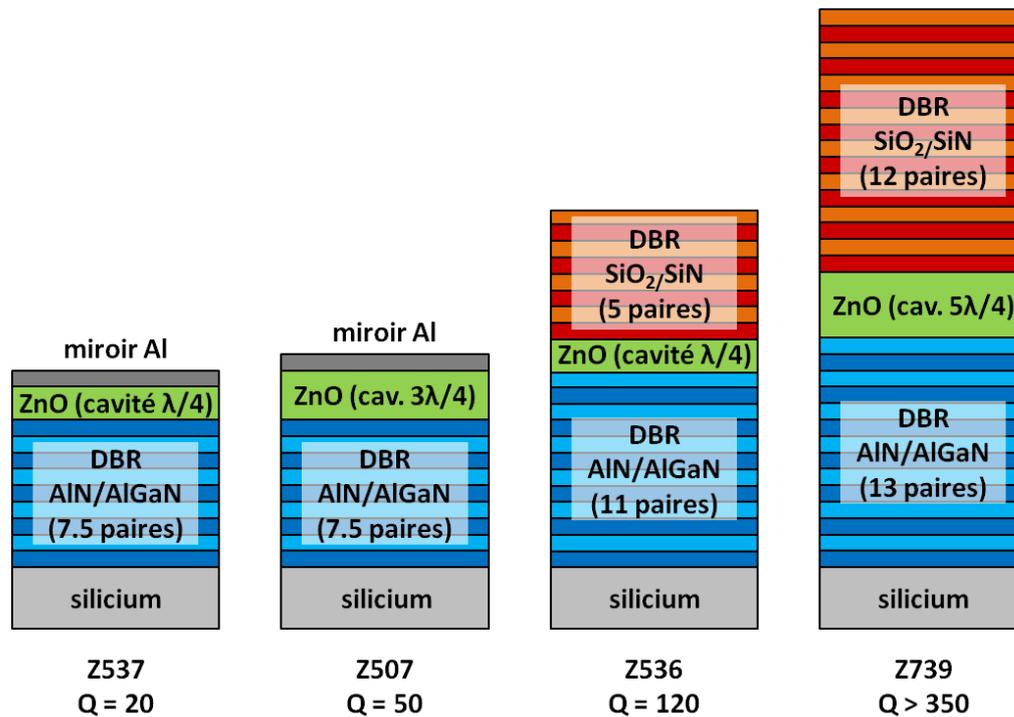


FIGURE 3.41 – Structure des microcavités étudiées en spectroscopie optique dans la suite du manuscrit ; le facteur de qualité est précisé

3.5 Conception des microcavités entièrement hybrides

Afin de renforcer la réflectivité des miroirs et d'augmenter le facteur de qualité de la microcavité, il est possible d'utiliser deux miroirs diélectriques de part et d'autre de la couche de ZnO. Cette approche qualifiée d'entièrement hybride consiste à retirer le substrat de silicium avant de compléter le miroir de Bragg "inférieur". Une structure test (Z617) a été réalisée selon le procédé décrit par la figure 3.42. Nous présentons ici la conception et les résultats préliminaires obtenus avec cette cavité afin de montrer le caractère prometteur d'une telle approche.

- (1) **Demi-cavité ZnO épitaxiée sur nitrures** : Un DBR nitrure AlN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N est épitaxié par EJM sur un substrat de silicium. Le nombre de paires est volontairement limité : l'objectif est simplement de réaliser une couche tampon afin d'améliorer la qualité de ZnO ($\gamma_x \approx 7 \text{ meV}$ pour Z617). De plus, avec seulement 3 paires de nitrures, la contrainte est suffisamment faible pour ne pas avoir de fissures lors du refroidissement. La couche active de ZnO déposée aussi par EJM dans les conditions similaires à l'échantillon Z727 est d'épaisseur $\lambda/2$: il sera donc possible d'observer les deux branches polaritoniques sans être gêné par l'absorption.

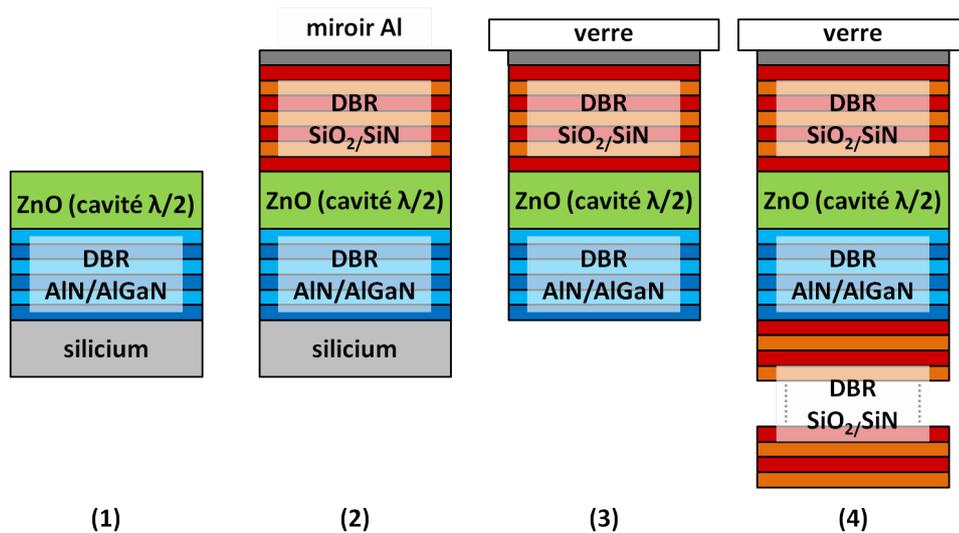


FIGURE 3.42 – Réalisation d'une cavité entièrement hybride (Z617) : (1) demi-cavité ZnO sur nitrures ; (2) dépôt du miroir supérieur ; (3) retrait du substrat silicium ; (4) dépôt du miroir inférieur

- (2) **Dépôt du miroir de Bragg supérieur** : Le miroir supérieur est constitué de diélectriques ($\text{SiO}_2/\text{Si}_x\text{N}_y$) déposés par PE-CVD et d'une couche épaisse d'aluminium. L'ajout d'un miroir métallique permet à la fois de diminuer le temps de réalisation mais aussi d'abaisser la longueur de pénétration du champ électrique dans le miroir supérieur (énergie de Rabi plus élevée). Le métal pourra éventuellement être remplacé par des paires supplémentaires de diélectrique pour permettre une étude du régime de couplage fort en transmission.
- (3) **Retrait du substrat de silicium** : La face supérieure de l'échantillon (couche d'aluminium) est fixée à un substrat hôte de verre par collage anodique. La cavité peut alors être "retournée" pour retirer le substrat. La plus grande partie du silicium est enlevée par attaque chimique (voie humide) avec un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique et acétique. Cependant cette méthode n'est pas sélective et attaque partiellement les couches de nitrures provoquant une dégradation importante du DBR. La première étape est donc arrêtée avant la couche d'AlN et complétée par une gravure par plasma (voie sèche). Il est alors possible de retirer uniquement l'épaisseur restante de silicium sans affecter l'échantillon.
- (4) **Dépôt du miroir de Bragg inférieur** : Une fois le silicium entièrement retiré, la structure est complétée par un second miroir diélectrique SiO_2/SiN de 10 paires pour obtenir théoriquement une cavité équilibrée et un facteur de qualité $Q \approx 500$.

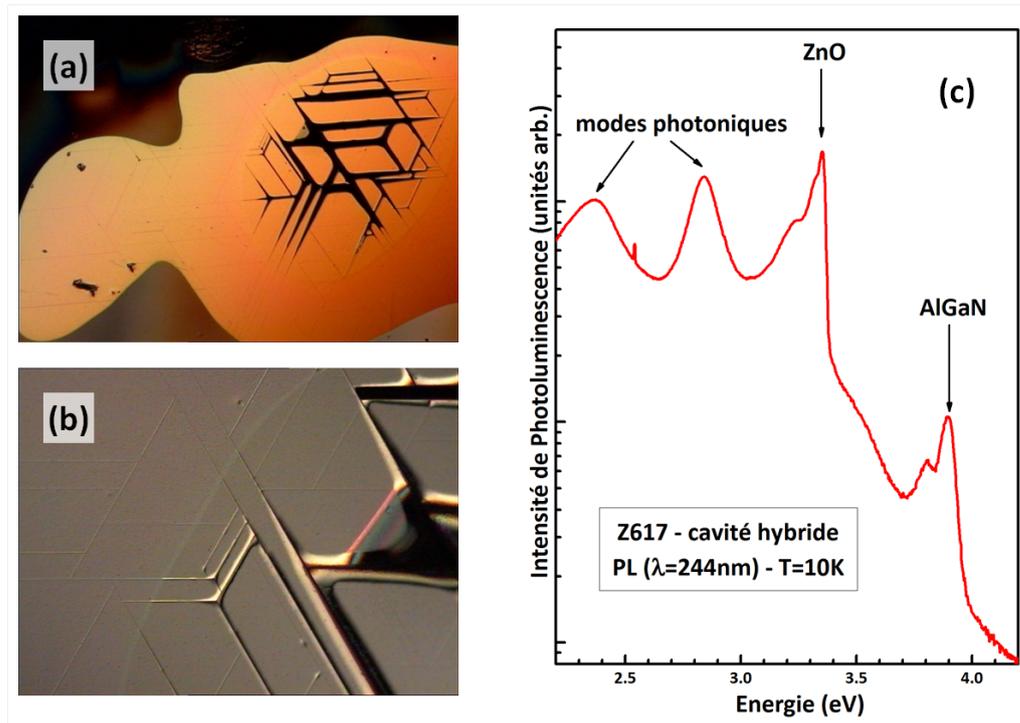


FIGURE 3.43 – *Etude de la cavité Z617 (face arrière) après retrait du substrat silicium par gravure sèche : images en microscopie de la surface (a-b) et mesures de photoluminescence à basse température (c)*

Une première étape importante dans la réalisation des cavités entièrement hybrides est de vérifier la sélectivité de la gravure. Un test sur la structure Z617 montre que la combinaison attaque chimique et gravure finale par plasma répond aux critères. Les images de la surface en microscopie optique (figure 3.43 : a-b) présentent des variations en fonction de la durée d'utilisation du plasma. Dans les zones sombres, le silicium n'est pas totalement enlevé alors que dans la partie centrale, la gravure a atteint les nitrures. Le retrait du substrat provoque une relaxation de la contrainte et la formation de fissures. Dans certaines parties, le plasma a gravé préférentiellement le long des fissures dégradant fortement la qualité des couches. Des mesures de photoluminescence à basse température (figure 3.43 : c) effectuées à une position correspondant au centre de l'image (figure 3.43 : a) confirment que la couche de ZnO n'est pas attaquée et conserve sa qualité (luminescence intense des excitons liés aux donneurs). De plus, les paires couches d' $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ du miroir nitrure ne sont pas affectées : le pic à 3.9 eV correspond à la luminescence des excitons de l'alliage.

La cavité complétée par un miroir diélectrique de 10 paires présente des résultats en deçà des prévisions (figure 3.44). Les mesures de réflectivité à température ambiante montrent la présence d'un mode de cavité attestant de l'alignement des longueurs d'onde centrales de chaque miroir (ce qui devient plus délicat à cause du nombre important d'étapes techno-

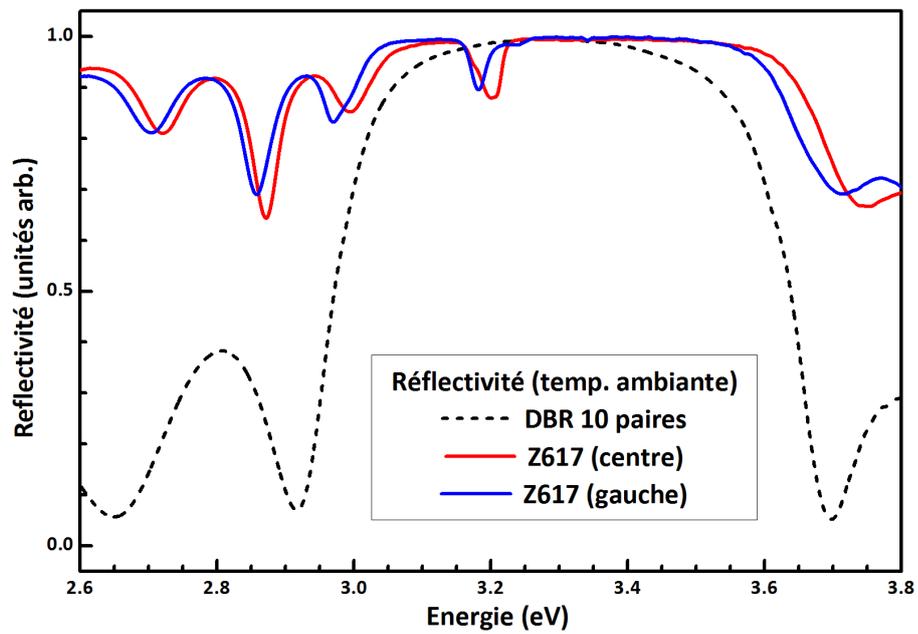


FIGURE 3.44 – Réflectivité à température ambiante de la cavité entièrement hybride Z617 (courbes rouge et bleu) et du miroir inférieur diélectrique (pointillés noirs)

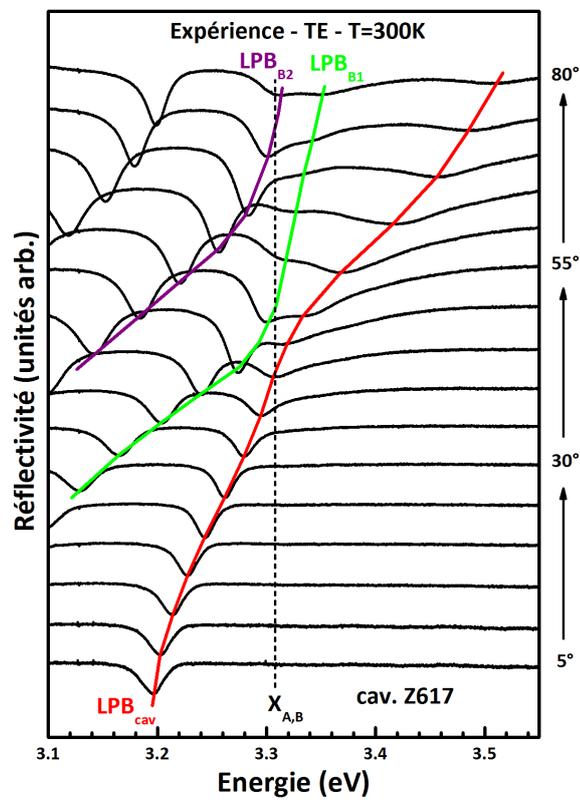


FIGURE 3.45 – Cavité entièrement hybride Z617 : réflectivité en fonction de l'angle à température ambiante ; les traits soulignent la dispersion des différentes branches polaritoniques

logiques). Cependant le facteur de qualité ne dépasse pas $Q \approx 200$. La figure 3.45 présente les premiers résultats obtenus en réflectivité à température ambiante lorsque l'angle d'incidence varie entre 5° et 80° . Nous pouvons constater que la branche basse du mode de cavité (LPB_{cav} , en rouge) présente un désaccord largement négatif ($\delta \approx -120 \text{ meV}$) pour un angle d'incidence proche de la normale. Lorsque l'angle augmente, le creux de réflectivité ralentit sa progression vers les hautes énergies avant de devenir la branche haute du premier mode de Bragg qui est lui aussi en couplage fort (LPB_{B1} , en vert). La branche haute du mode de cavité n'est pas visible à cause de la très forte réflectivité du miroir diélectrique et de l'absorption de ZnO. Il n'est donc pas possible de mesurer l'énergie de Rabi.

La réalisation de cavités entièrement hybrides n'est pas encore une technique arrivée à maturité. Une première structure de test montre la faisabilité de ce type de cavités. Des optimisations sont cependant nécessaires afin d'améliorer le facteur de qualité. L'objectif est ici de pouvoir dépasser les limites imposées par le miroir nitrure inférieur ($R \approx 95\%$) en le remplaçant par un DBR diélectrique. Cette méthode, après développement représente un intérêt non négligeable pour atteindre des facteurs de qualité supérieures à 1000 tout en maintenant une grande qualité optique de la couche de ZnO.

CONCLUSION L'utilisation de l'oxyde de zinc pour obtenir le régime de couplage fort lumière-matière est rendue avantageuse par les propriétés intrinsèques du matériau : grandes forces d'oscillateur et large énergie de liaison des excitons que nous avons pu mesurer sur les couches minces de ZnO. La littérature fait d'ailleurs état de plusieurs observations des polaritons jusqu'à température ambiante et au delà. Des travaux théoriques nous fournissent les paramètres clefs pour obtenir des effets de condensation menant à un laser à polaritons. Suivant ces prédictions, nous avons réalisé des microcavités planaires hybrides sur silicium en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires afin d'obtenir des couches de ZnO de haute qualité structurale et optique. De façon à renforcer le facteur de qualité, des miroirs de Bragg formés de nitrures et de diélectriques sont utilisés. Les échantillons décrits seront étudiés en spectroscopie optique dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Etude de microcavités planaires ZnO en régime de couplage fort

Sommaire

4.1	Couplage fort à basse température	132
4.1.1	Microcavité Z537 : faible épaisseur et miroir métallique	132
4.1.2	Influence de l'épaisseur sur la branche haute	135
4.1.3	Microcavité Z507 : couche épaisse avec miroir métallique	137
4.2	Régime de couplage fort à température ambiante	140
4.2.1	Observation en réflectivité et photoluminescence (microcavité Z536)	141
4.2.2	Influence de l'absorption excitonique	146
4.2.3	Relaxation des polaritons de cavité	148
4.3	Optimisation des microcavités pour l'obtention d'un laser à polaritons	150
4.3.1	Etude préliminaire : demi-cavité Z739	151
4.3.2	Dynamique des polaritons (cavité complète Z739)	155
4.4	Amélioration à court terme des microcavités planaires sur silicium	161

Le dernier chapitre de ce manuscrit présente les résultats de l'étude par spectroscopie optique de microcavités planaires sur silicium à base d'oxyde de zinc en régime de couplage fort. Nous avons vu précédemment que les modèles théoriques prédisent une émission stimulée à température ambiante des polaritons de cavité. Nous proposons donc dans ce chapitre, au travers de résultats expérimentaux, d'étudier le régime de couplage fort ainsi que la relaxation des polaritons dans la branche basse.

Dans une première partie, nous décrivons l'obtention du régime de couplage fort à basse température, observé en réflectivité. Malgré un facteur de qualité limité par l'utilisation d'un miroir supérieur métallique, nous montrons qu'il est possible de mesurer une énergie de Rabi élevée. A l'aide des résultats obtenus pour différentes cavités, nous étudions ensuite l'influence de l'épaisseur sur l'observation du couplage fort à basse température. L'utilisation d'un miroir supérieur diélectrique entraîne une augmentation du facteur de qualité et autorise l'observation du couplage fort à température ambiante aussi bien en réflectivité qu'en photoluminescence. Nous démontrons à cette occasion que le couplage fort est possible non seulement avec le mode de cavité mais aussi avec les modes de Bragg. A travers des résultats obtenus à différentes températures, nous considérons l'influence de l'absorption excitonique sur le régime de couplage fort. Enfin nous rapportons les résultats de spectroscopie sous forte excitation afin de déterminer les conditions favorables à la relaxation des polaritons.

La troisième partie est dédiée à l'étude d'une cavité optimisée (augmentation du facteur de qualité notamment) pour permettre aux polaritons d'atteindre plus facilement l'état de plus basse énergie dans la branche basse. L'observation du couplage fort à température ambiante conduit à la détermination d'une énergie de Rabi record pour les microcavités planaires utilisant des semi-conducteurs inorganiques. Nous discutons ensuite de l'observation d'une émission stimulée provenant du mode de cavité et des raisons de l'inhomogénéité de l'élargissement photonique dans l'échantillon. Finalement à partir des résultats actuels, nous présentons les perspectives propres aux microcavités planaires sur silicium et la possibilité d'obtenir à court terme un *laser à polaritons* fonctionnant à température ambiante.

4.1 Couplage fort à basse température

Nous avons vu dans le premier chapitre que la formation d'un polariton de cavité est possible lorsque le terme de couplage V est supérieur à la fois à l'élargissement du photon de cavité γ_c et à celui de l'exciton γ_x , ce qui signifie que ce régime de couplage fort peut s'établir avant que le photon ne soit absorbé par le continuum ou qu'il ne sorte de la cavité. Dans les cavités possédant un faible facteur de qualité, la limite provient essentiellement de la partie photonique. Cependant, dans une vision simple, l'élargissement des branches polaritoniques est une moyenne pondérée des élargissements γ_c et γ_x [88]. Il est donc plus facile de résoudre expérimentalement les polaritons bas et haut à basse température où l'élargissement homogène de l'exciton devient très faible. Un premier objectif dans l'étude des microcavités planaires utilisant l'oxyde de zinc comme couche active est alors de démontrer le régime de couplage fort aux températures de l'hélium liquide ($T=5K$).

4.1.1 Microcavité Z537 : faible épaisseur et miroir métallique

Une des premières cavités réalisées (Z537) utilise une faible épaisseur de ZnO. Le miroir de Bragg inférieur est constitué de 7.5 paires de nitrures (sur substrat de silicium) et se termine par une couche d'AlN. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la croissance par épitaxie de la couche de ZnO n'est pas optimale d'autant plus que l'épaisseur est extrêmement faible ($\lambda/4$ soit approximativement 30 nm). La qualité optique reste donc limitée, ce qui se traduit par un fort élargissement inhomogène des excitons ($\gamma_x \approx 30 meV$). La couche active d'oxyde de zinc possède un gradient d'épaisseur important permettant de choisir la position du mode optique sur une plage d'énergies supérieure à 100 meV. La structure est complétée par un miroir métallique constitué de 10 nm d'aluminium. Le confinement des photons est très faible avec un facteur de qualité mesuré $Q \approx 20$.

La figure 4.1 présente les résultats obtenus en réflectivité résolue en angle à basse température ($T=5K$) pour les polarisations TE (en haut à gauche) et TM (en bas à gauche). Quelle que soit la polarisation, les résultats sont très similaires et nous étudierons essentiellement les spectres obtenus en polarisation TM qui présentent une meilleure lisibilité (plus forte dynamique). La dispersion des modes (creux de réflectivité indiqués par les pointillés rouges) en fonction de l'angle montre un anti-croisement caractéristique du régime de couplage fort. Pour un angle d'incidence de 5° , le mode optique est en désaccord négatif ($\delta \approx -100 meV$) par rapport aux excitons de ZnO. Nous observons trois creux de

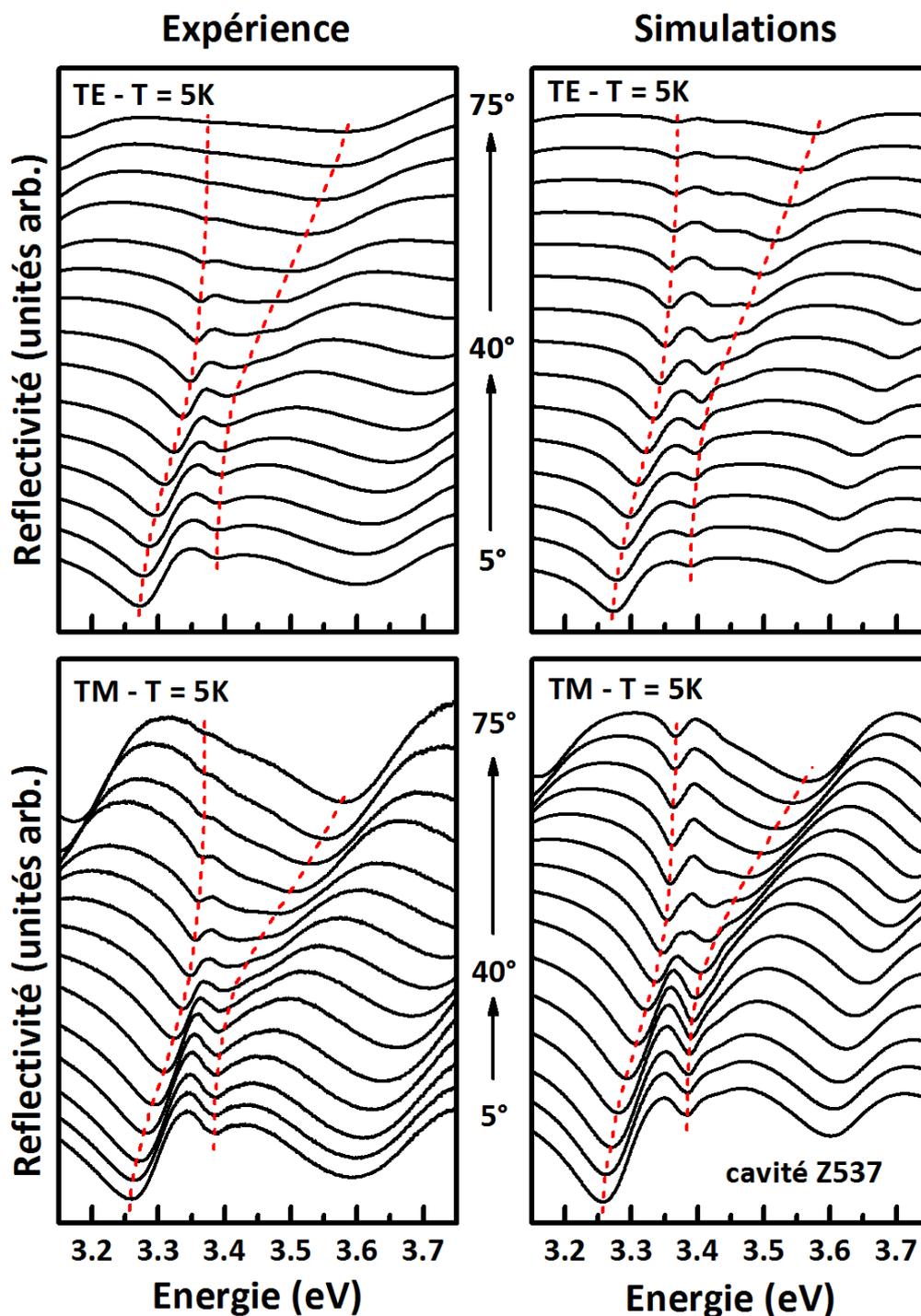


FIGURE 4.1 – Echantillon Z537 : observation du couplage fort à basse température ($T=5K$) en réflectivité pour une cavité d'épaisseur optique $\lambda/4$; la partie gauche de la figure présente les spectre expérimentaux (polarisation TE en haut, TM en bas), la partie droite les simulations correspondantes pour les deux polarisations, obtenues avec le modèle des matrices de transfert et les paramètres optiques des couches minces de ZnO

réflectivité : les branches basse (3.26 eV) et haute (3.39 eV) du polariton de part et d'autre de la position estimée des excitons (3.38 eV) puis à plus haute énergie (3.6 eV), un mode de Bragg relatif au miroir nitrure. La branche basse du polariton (*LPB*) se décale vers les hautes énergies lorsque l'angle augmente et se rapproche des transitions excitoniques sans jamais les croiser. Dans le même temps, la branche haute (*UPB*) reste bien visible et évolue jusqu'à 3.58 eV à 75°. L'éclatement de Rabi Ω est défini comme l'écart minimal entre les branches du polariton et nous mesurons une valeur $\Omega \approx 70 \text{ meV}$ pour un angle de 30°. Cependant, cette valeur est difficile à mesurer avec une plus grande précision car la branche haute reste mal définie pour des angles compris entre 25° et 55°.

A cause du faible facteur de qualité du résonateur étudié, le creux de réflectivité attribué à la *UPB* est très large (largeur à mi-hauteur supérieure à 150 meV). Lorsque l'angle d'incidence dépasse 25°, ce creux est déformé par un épaulement dont l'énergie est proche de 3.45 eV. Deux hypothèses peuvent expliquer cette structure : soit la brusque augmentation du coefficient d'extinction K pour des énergies voisines de l'énergie de bande interdite de ZnO, soit la contribution de transitions intrinsèques de haute énergie comme les complexes exciton-phonon évoqués par *Liang et Yoffe* [15]. Quelque soit la raison retenue, cette déformation n'influe pas sur le régime de couplage fort. Il faut noter aussi que du fait de l'élargissement excitonique très important, il n'est pas possible de résoudre les transitions excitoniques.

En utilisant le modèle des matrices de transfert ainsi que les propriétés optiques de ZnO déterminées dans le chapitre 3 (indice optique et paramètres des excitons), il est possible de réaliser une simulation des résultats expérimentaux (partie droite de la figure 4.1). Les résultats obtenus présentent un bon accord avec les mesures et rendent compte aussi bien de la dispersion des modes que de l'énergie de Rabi. Nous pouvons constater que la déformation de la branche haute est très bien reproduite alors qu'aucune résonance supplémentaire n'est considérée dans le domaine d'énergie proche de 3.345 eV. Le calcul tend plutôt à confirmer une attribution de la déformation de la branche haute à la forme du coefficient d'absorption à l'approche des transitions bande à bande.

Ces observations montrent que le régime de couplage fort peut être atteint malgré un très faible confinement des photons dans une microcavité à base de ZnO. Un tel résultat est essentiellement dû à une énergie de Rabi élevée ($\Omega \approx 70 \text{ meV}$), bien supérieure aux valeurs obtenues dans les autres semi-conducteurs inorganiques [89]. Le choix d'une faible épaisseur de ZnO est aussi essentielle pour permettre l'observation de la branche haute et une mesure directe de l'énergie de Rabi qui n'est pas forcément possible dans les cavités plus épaisses [74].

4.1.2 Influence de l'épaisseur sur la branche haute

4.1.2.1 Prédictions théoriques

Le coefficient d'absorption au niveau des transitions bande à bande est plus importante pour l'oxyde de zinc que pour les autres semi-conducteurs utilisés couramment pour l'observation du couplage fort dans les microcavités planaires (ZnO : $\alpha \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [15] comparativement à $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour GaN [90,91] ou $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ pour GaAs [92]). De plus, l'énergie de Rabi étant supérieure à l'énergie de liaison des excitons, une interaction importante entre la branche haute du polariton et le continuum est prévisible.

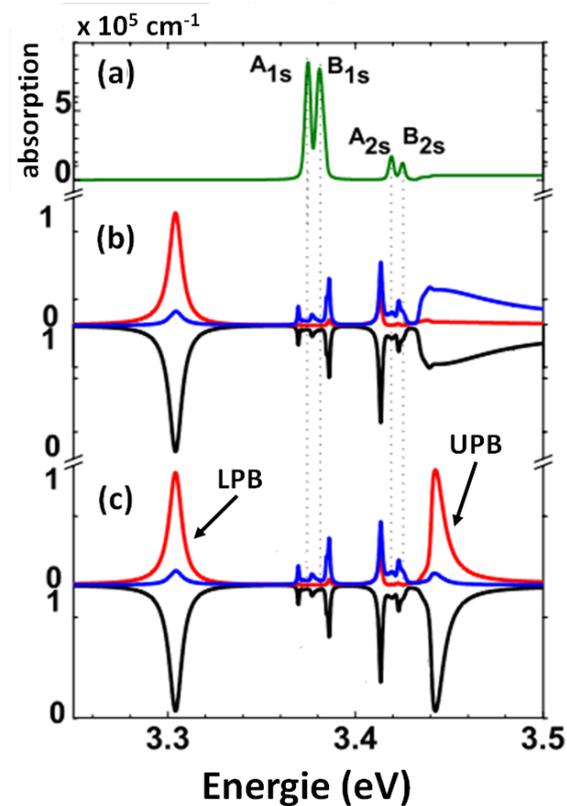


FIGURE 4.2 – Influence de l'absorption bande à bande sur la branche haute : (a) coefficient d'absorption pour ZnO; réflectivité (noir), transmission (rouge) et absorption (bleu) calculés avec (b) et sans (c) l'absorption du continuum pour une cavité d'épaisseur λ à basse température ($\gamma_x = 1 \text{ meV}$) (d'après Faure et al. [93])

Un calcul théorique utilisant le modèle des matrices de transfert a été réalisé par Faure et al. [93] pour montrer l'effet de l'absorption dans les cavités ZnO et les résultats obtenus sont reproduits sur la figure 4.2. La constante diélectrique est ici déterminée à partir

de la formule d'*Elliott* [94] qui tient compte à la fois des transitions excitoniques et du continuum. Lorsque cette absorption n'est pas prise en compte (figure 4.2 : c), le spectre de réflectivité (en noir) présente deux creux d'égale amplitude correspondant aux deux branches polaritoniques (*LPB* et *UPB*). Cependant, si le continuum d'absorption est inclus dans le calcul (figure 4.2 : b), la branche haute n'est plus visible en réflectivité et le creux peu marqué vers 3.45 eV provient uniquement de la variation de la partie imaginaire K de l'indice optique avec une forme semblable observée en absorption (en bleu). Ces calculs ont été réalisés pour une couche de ZnO d'épaisseur λ et un élargissement excitonique $\gamma_x = 1 \text{ meV}$. Cette faible largeur inhomogène des excitons est à l'origine des creux visibles en réflectivité entre 3.37 eV et 3.43 eV. Expérimentalement, les transitions excitoniques sont toujours beaucoup plus larges ($\gamma_x > 5 \text{ meV}$) et le spectre observé n'est généralement pas aussi complexe.

4.1.2.2 Résultats expérimentaux

Nous avons choisi de comparer des cavités identiques mais dont l'épaisseur varie de façon à comprendre l'influence de l'absorption bande à bande sur la branche haute. Nous étudions l'échantillon Z537 d'épaisseur $\lambda/4$ ainsi qu'une microcavité utilisant les mêmes miroirs mais une couche de ZnO plus épaisse (cavité Z507, $3\lambda/4$). En multipliant par 3 l'épaisseur de ZnO, l'intensité lumineuse transmise diminue exponentiellement d'un facteur $e^3 \approx 20$ et plus de 90% des photons sont absorbés pour les énergies du continuum.

La figure 4.3 présente les résultats des mesures de réflectivité en angle à basse température pour deux épaisseurs différentes. Comme nous l'avons vu dans le premier paragraphe de ce chapitre, la cavité Z537 (à droite) est en régime de couplage fort : la branche haute est facilement observée malgré un élargissement important du mode optique dû à la faible réflectivité des miroirs. Pour une cavité plus épaisse (Z507, à gauche), la branche basse n'est pas modifiée alors que la branche haute est fortement élargie puis disparaît lorsque l'angle augmente et que son énergie approche de l'énergie de bande interdite E_g . Il faut noter de plus que la branche haute est perturbée par la présence de l'exciton C (3.43 eV) pour les spectres présentés ici en polarisation TM.

Il n'est donc pas possible de mesurer la dispersion complète du polariton si l'épaisseur de la couche active de ZnO dépasse une valeur critique de l'ordre de $\lambda/2$. L'observation de la branche haute est pourtant cruciale pour attester du régime de couplage fort. Lorsque l'absorption est trop importante, la simulation sera seule à même d'estimer la valeur de l'énergie de Rabi dont la mesure directe n'est plus possible.

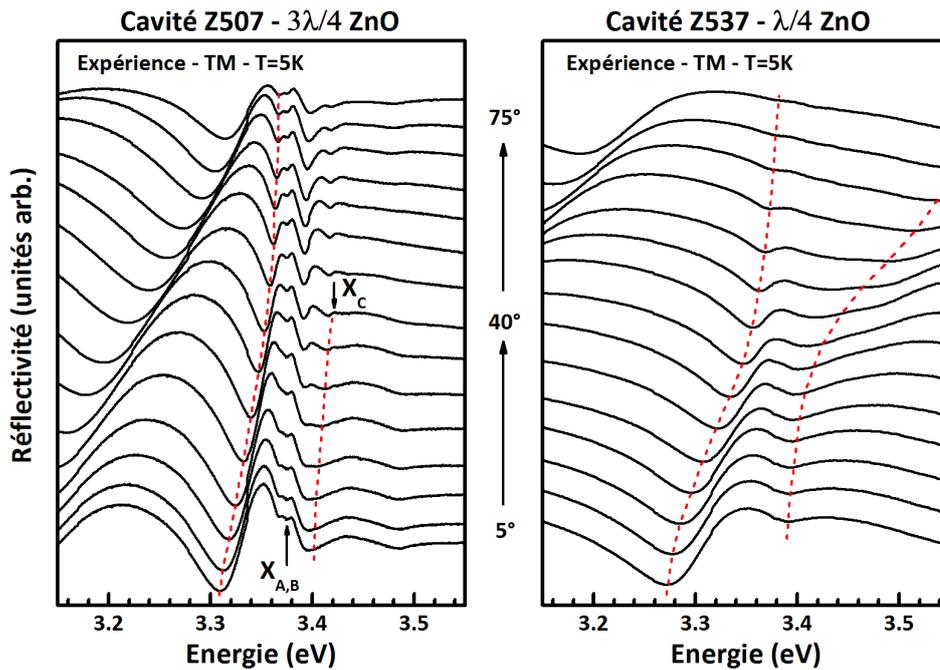


FIGURE 4.3 – Influence de l'épaisseur sur l'observation de la branche haute : spectres de réflectivité résolue en angle obtenus à basse température ($T=5K$) en polarisation TM pour des cavités d'épaisseurs optiques $3\lambda/4$ (Z507, à gauche) et $\lambda/4$ (Z537, à droite)

4.1.3 Microcavité Z507 : couche épaisse avec miroir métallique

4.1.3.1 Observation de la branche haute

Lorsque le désaccord δ entre les excitons et le mode photonique est largement négatif, la branche haute se situe dans une zone comprise entre les excitons et les transitions bande à bande. La position exacte dépend bien évidemment de l'énergie de Rabi Ω et de l'importance de ce désaccord. Cependant, pour des énergies comprises entre 3.39 eV et 3.44 eV, l'absorption est faible dans ZnO puisqu'il n'y a pas de transitions (exceptées celles correspondant aux états 2s des excitons dont l'influence est tout de même limitée). Il reste donc possible de déterminer la position de la branche haute, tant que l'absorption du continuum n'entre pas en jeu, c'est-à-dire pour des angles d'incidence faibles.

La partie gauche de la figure 4.4 montre une comparaison des spectres de réflectivité expérimentaux pour différentes épaisseurs de cavité. Nous avons présenté ici des mesures obtenues pour un désaccord légèrement négatif afin de pouvoir observer la branche haute. Pour une épaisseur $\lambda/2$ (courbe rouge), le creux de réflectivité à 3.4 eV est bien marqué et peut être attribué sans difficultés au polariton de haute énergie. Par comparaison, le creux similaire sur le spectre obtenu avec une épaisseur $3\lambda/4$ (courbe verte) correspond aussi à la *UPB*. Comme le prévoit la théorie, l'énergie de Rabi Ω est plus élevée pour une

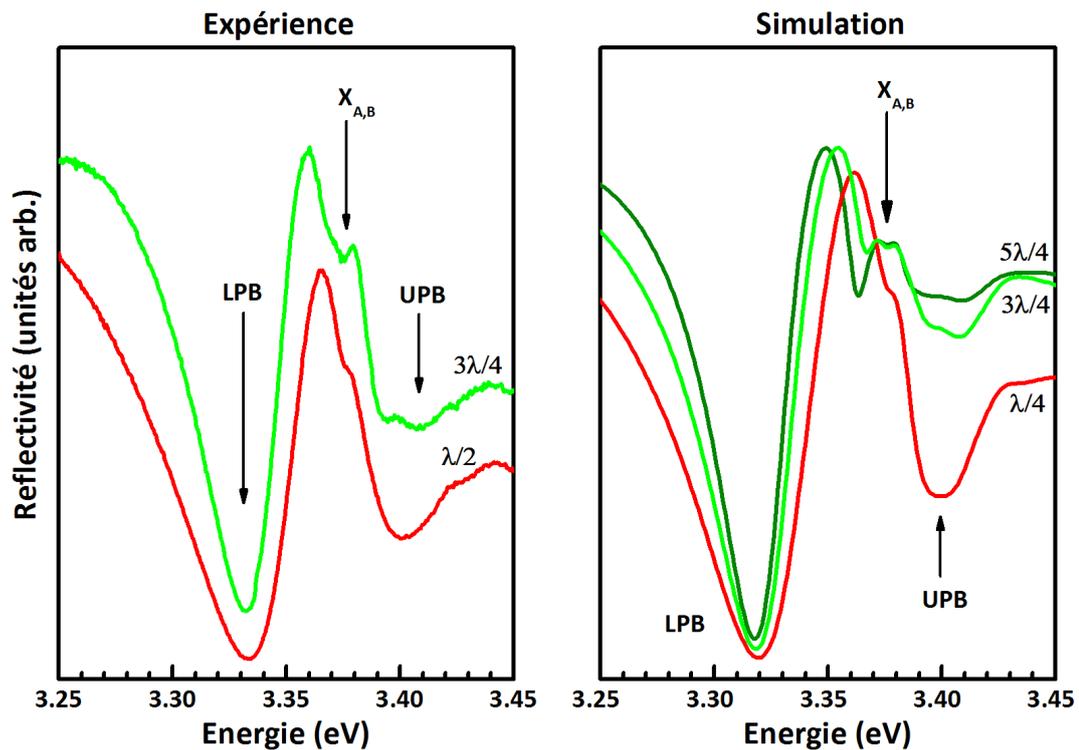


FIGURE 4.4 – Influence de l'épaisseur sur l'observation de la branche haute : spectres de réflectivité obtenus à basse température ($T=5K$) pour un même désaccord mais différentes épaisseurs de la couche de ZnO (expérience à gauche, calcul à droite)

épaisseur plus importante : la branche haute est légèrement décalée vers les hautes énergies. Ces résultats sont confirmés en utilisant une simulation où le seul paramètre variable est l'épaisseur de la couche de ZnO, la structure du résonateur restant identique (figure 4.4, à droite). Pour une épaisseur $\lambda/4$ (courbe rouge), la visibilité de la branche haute est importante alors que plus l'épaisseur augmente ($3\lambda/4$, vert clair et $5\lambda/4$, vert foncé), moins le creux de réflectivité est marqué en très bon accord avec l'expérience. Le décalage de la UPB vers les plus hautes énergies est aussi reproduit.

4.1.3.2 Régime de couplage fort

Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'observation du couplage fort pour une cavité d'épaisseur $3\lambda/4$ (Z507). Les paramètres du résonateur sont inchangés par rapport à la cavité Z537, à savoir un miroir inférieur comportant 7.5 paires de nitrures et se terminant par une couche d'AlN ainsi qu'un miroir supérieur métallique (10 nm d'aluminium). Le facteur de qualité, influencé par l'épaisseur de la couche de ZnO, est plus important ($Q \approx 50$). De plus, comme cela a pu être montré dans le chapitre 3, la qualité optique de l'oxyde de zinc s'améliore lorsque l'épaisseur augmente : l'élargissement excito-

nique à basse température est divisé par un facteur supérieur à deux ($\gamma_x \approx 12.5 \text{ meV}$).

L'étude de la cavité Z507 en réflectivité résolue en angle à basse température ($T=5\text{K}$) est présentée sur la figure 4.5 (à gauche) pour la polarisation TE. Le régime de couplage fort est démontré par l'anti-croisement des deux branches polaritoniques. Le spectre obtenu pour un angle d'incidence de 5° présente deux creux marqués correspondants à la branche basse du polariton (3.31 eV) et à la branche haute (3.4 eV). Lorsque l'angle d'incidence augmente, la résonance est atteinte pour un angle d'environ 25° avec une énergie de Rabi $\Omega \approx 85 \text{ meV}$. Cependant la branche haute est de moins en moins visible et ne peut pas être suivie au delà de 45° puisqu'elle est masquée par l'absorption du continuum. Pour des angles d'incidence plus importants, un mode de Bragg apparaît à basse énergie (3.2 eV à 45°). Dans le même temps, un creux de réflectivité se forme sur le flanc haute énergie des excitons (3.39 eV) puis se déplace en fonction de l'angle. Il y a alors couplage fort entre le mode de Bragg et les excitons de ZnO. Finalement, nous pouvons nous intéresser de plus près à la zone excitonique (entre 3.36 eV et 3.39 eV). Du fait d'un élargissement

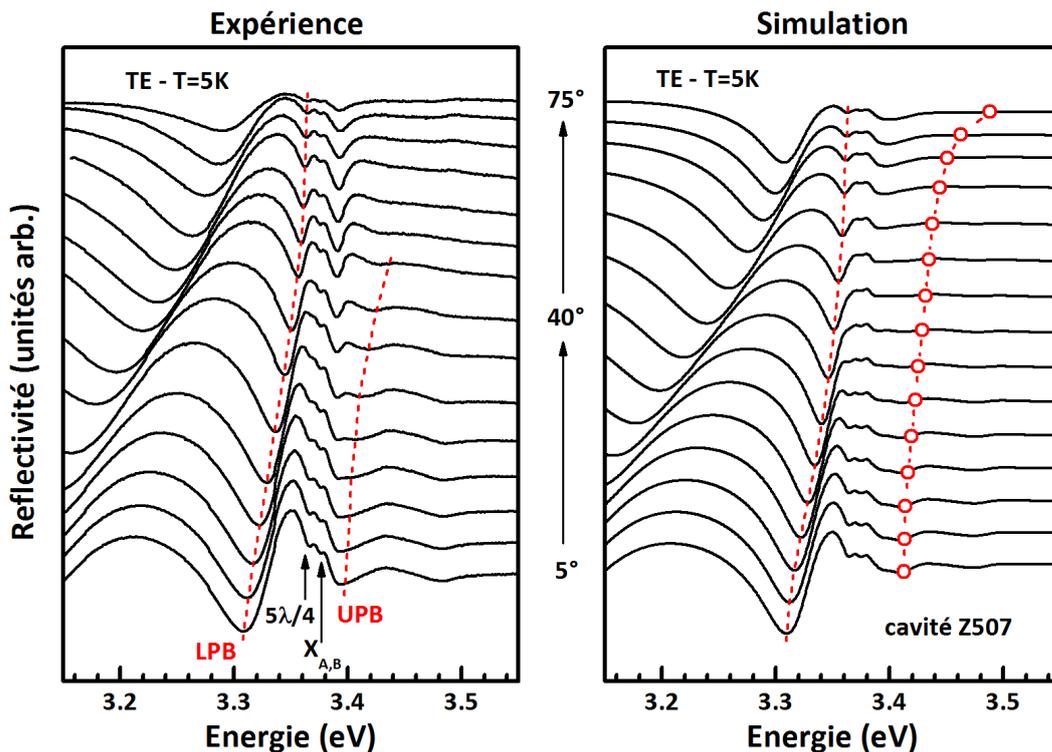


FIGURE 4.5 – Echantillon Z507 : observation du couplage fort à basse température ($T=5\text{K}$) en réflectivité (polarisation TE) pour une cavité épaisse $3\lambda/4$; la partie gauche de la figure présente les spectres expérimentaux et la partie droite les simulations ; les cercles rouges correspondent à la position de la branche haute déterminée à partir d'un calcul effectué sans tenir compte de l'absorption bande à bande

inhomogène réduit, il est possible d'observer un signal de réflectivité provenant des excitons A et B pour une énergie voisine de 3.376 eV, indépendante de l'angle, comme nous l'expliquerons dans la section suivante. Légèrement plus bas en énergie (3.365 eV à 5°), nous observons une branche basse provenant du couplage fort des excitons avec un mode photonique "*additionnel*". L'origine de ce mode est lié à la forte variation de l'indice optique proche des transitions excitoniques. Ainsi, la condition de résonance énoncée dans le chapitre 1 ($m \lambda_0 = 2n_c l_c$) est remplie pour une même épaisseur l_c mais un entier m plus grand (mode $5\lambda/4$).

La simulation des spectres de réflectivité en utilisant un calcul de type matrices de transfert permet d'étudier plus précisément la position de la branche haute. Comme nous l'avons vu, l'absence d'un creux de réflectivité pour des énergies supérieures à 3.45 eV est une conséquence de l'importante absorption dans ZnO. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 4.5 (à droite) et montrent un bon accord avec l'expérience. Lors du calcul de l'indice optique, il est possible de ne pas inclure la contribution des états du continuum et d'observer ainsi la branche haute du polariton sans élargissement. Sa position est représentée par des cercles rouges sur la figure 4.5. L'ajout de l'absorption élargit puis masque totalement le creux de réflectivité.

L'étude de microcavités à basse température a permis de démontrer le régime de couplage fort et de mesurer une énergie de Rabi allant jusqu'à $\Omega \approx 85 \text{ meV}$. L'observation de la branche haute est rendue difficile par l'absorption importante de ZnO pour des cavités dont l'épaisseur est supérieur à $\lambda/2$. Il est toutefois possible d'utiliser une simulation avec le modèle des matrices de transfert afin de déterminer correctement la dispersion polaritonique et l'éclatement de Rabi. Cependant, une caractérisation complète du couplage fort n'est plus possible pour les cavités de forte épaisseur. Les résultats obtenus dans cette partie sont aussi détaillés dans les références [95, 96].

4.2 Régime de couplage fort à température ambiante

Nous avons jusqu'ici démontré l'obtention du régime de couplage fort dans les microcavités à base de ZnO uniquement aux basses températures. Cependant, dans l'objectif de réaliser un composant pour l'optoélectronique (*laser à polaritons*), il est indispensable d'assurer son fonctionnement dans les conditions courantes, c'est-à-dire de démontrer la persistance des polaritons de cavité jusqu'à température ambiante.

4.2.1 Observation en réflectivité et photoluminescence (microcavité Z536)

L'observation du couplage fort à température ambiante demande des largeurs de raie suffisamment faibles afin de résoudre les branches polaritoniques. L'augmentation de la température ajoute un élargissement homogène important (40 meV à 300K [97]) à la partie excitonique du polariton qu'il est nécessaire de compenser par une diminution de la largeur du mode photonique. Nous avons choisi de réaliser une structure présentant un plus fort confinement des photons tout en gardant une faible épaisseur de ZnO ($\lambda/4$) afin de pouvoir observer la branche haute du polariton. Le résonateur est formé de deux miroirs de Bragg : un miroir nitrure de 11 paires déposé sur silicium et un miroir diélectrique comprenant 5 paires de $\text{SiO}_2/\text{Si}_x\text{N}_y$ pour atteindre un facteur de qualité $Q \approx 120$ (valeur mesurée). L'optimisation des conditions de croissance de ZnO sur (Al,Ga)N par EJM a permis de fortement diminuer la part inhomogène de l'élargissement excitonique γ_x qui est limitée à 6.5 meV. Il faut noter qu'une légère variation des épaisseurs ou de la composition lors de la croissance du DBR nitrure a entraîné un décalage de la *stop-band* vers les hautes énergies. La conséquence directe est la présence de modes Bragg de plus faible facteur de qualité proches de la longueur d'onde de résonance de la cavité.

La figure 4.6 présente les résultats obtenus à température ambiante en réflectivité résolue en angle pour la microcavité Z536. Le décalage de la longueur d'onde centrale du miroir de Bragg inférieur n'a pu être totalement compensé par le choix d'une épaisseur de cavité plus importante. Avec le gradient disponible, l'épaisseur maximale accessible ($l_c \approx 60 \text{ nm}$) correspond à un désaccord $\delta \approx 0 \text{ meV}$ entre le mode de cavité et les excitons. Pour un angle d'incidence proche de la normale (5°), les creux de réflectivité de part et d'autre de la position des excitons (3.315 eV) correspondent respectivement à la branche basse du polariton de cavité (LPB_{cav} en rouge) et à la branche haute (UPB_{cav} en bleu). Le désaccord δ étant nul, l'énergie de Rabi peut être mesurée directement sur ce spectre ($\Omega \approx 40 \text{ meV}$). La branche haute UPB_{cav} se déplace vers les hautes énergies lorsque l'angle augmente, plus rapidement en polarisation TM que TE (3.69 eV contre 3.65 eV pour 80° , l'angle maximum disponible). Le spectre mesuré pour un angle de 5° permet d'observer les modes de Bragg limitant la *stop-band* du miroir nitrure à 3.18 eV pour le mode inférieur (en vert) et 3.68 eV pour le supérieur. Leur dispersion en fonction de l'angle est à l'origine d'un second couplage fort, entre les excitons et le premier mode de Bragg. L'encart à droite sur la figure 4.6 permet d'observer un anti-croisement entre la branche basse du polariton de Bragg (LPB_{B1} en vert) et ce qui est maintenant la branche haute du polariton de Bragg (en rouge). Finalement, le second mode de Bragg (LPB_{B2} en violet) est aussi en couplage fort pour un angle de 65° , bien visible en polarisation TE. Le comportement en polarisation TM est plus complexe, notamment à cause de la présence de l'exciton C aux grands angles.

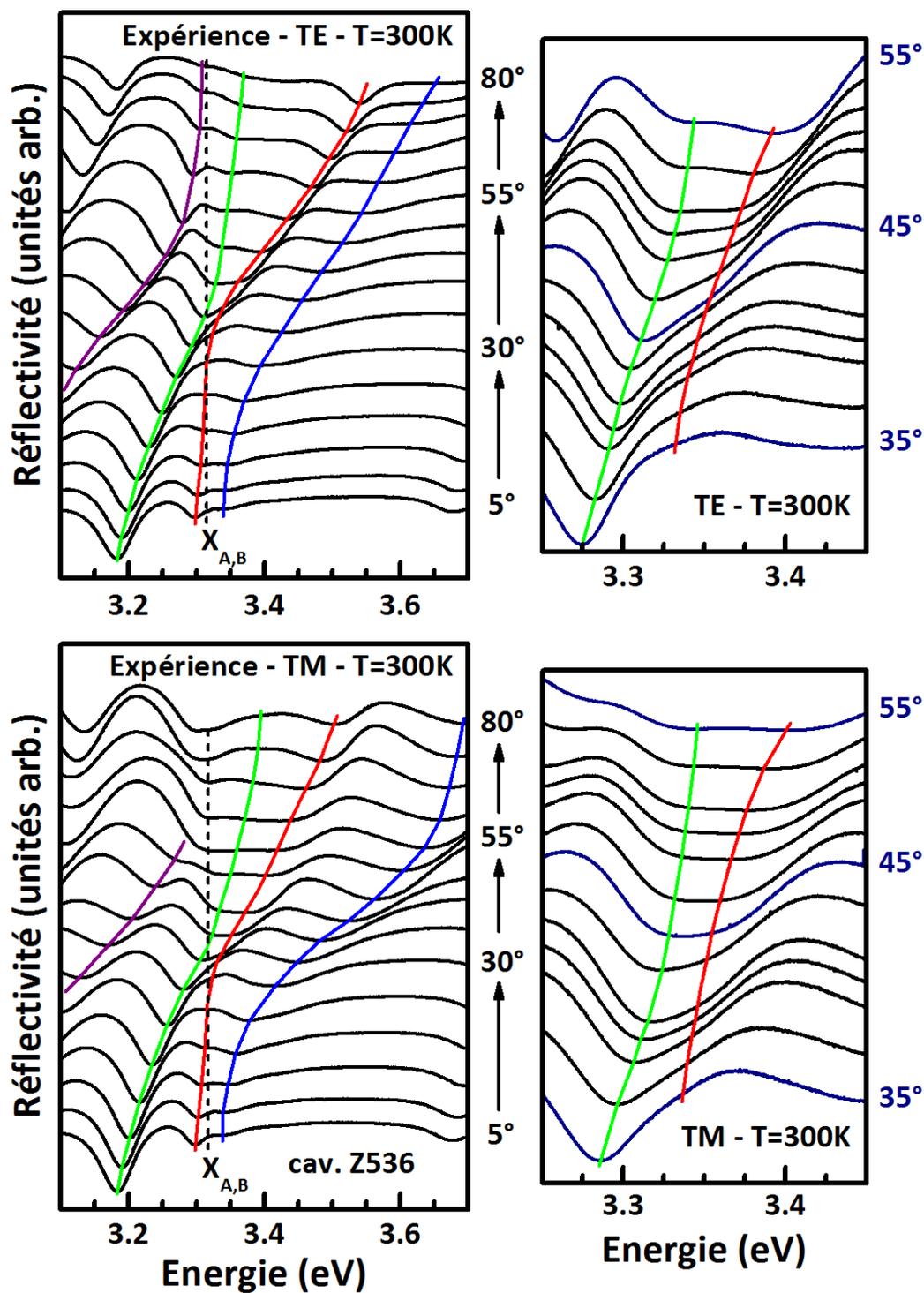


FIGURE 4.6 – Echantillon Z536 : observation du couplage fort à température ambiante en réflectivité pour une cavité $\lambda/4$ ($Q \approx 120$) en polarisation TE (en haut) et TM (en bas) ; les lignes colorées permettent de suivre les différentes branches polaritoniques ; la partie droite de la figure présente un zoom correspondant au couplage fort du premier mode de Bragg

La simulation des résultats expérimentaux en utilisant le modèle des matrices de transfert (figure 4.7 : a) permet de retrouver le même comportement de couplage multiple entre les excitons de ZnO (3.315 eV) et les différents modes photoniques (mode de cavité et deux premiers modes de Bragg). La courbe de dispersion (énergie en fonction de l'angle d'incidence) présentée sur la figure 4.7 : b, regroupe les points expérimentaux (cercles noirs) et la modélisation (traits colorés). L'accord est un peu moins bon aux hautes énergies mais il est cependant intéressant d'observer que la branche issue du premier couplage (LPB_{cav} en rouge) devient une branche haute lors du second couplage avec le premier mode de Bragg. Il en est de même pour la branche basse du polariton de Bragg (LPB_{B1} en vert) qui devient aux grands angles une branche haute lors du couplage avec le deuxième mode de Bragg. Afin de simplifier l'appellation des modes polaritoniques, nous garderons les noms attribués pour les faibles angles d'incidence, à savoir pour des énergies décroissantes UPB_{cav} , LPB_{cav} , LPB_{B1} et LPB_{B2} .

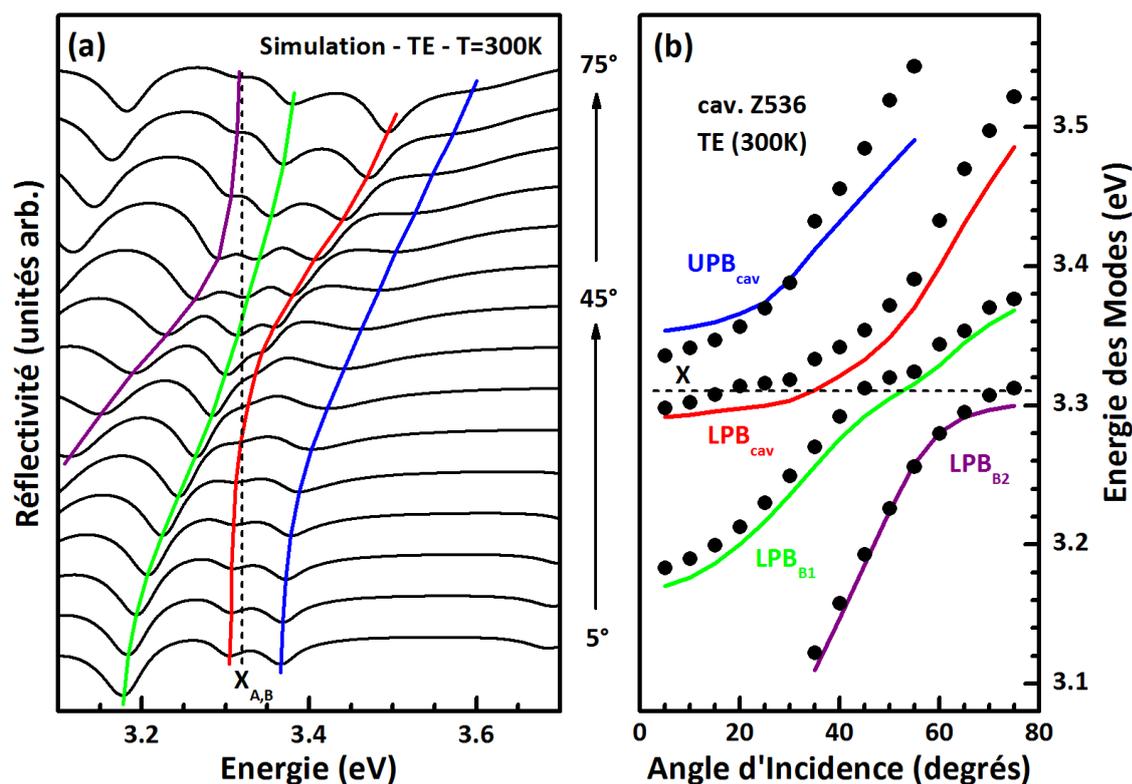


FIGURE 4.7 – (a) simulation de la réflectivité résolue en angle à température ambiante pour l'échantillon Z536 en polarisation TE (modèle des matrices de transfert); (b) courbe de dispersion (énergie en fonction de l'angle d'incidence) présentant les résultats expérimentaux (cercles noirs) et la modélisation (lignes colorées) et permettant de souligner les couplages forts multiples entre les excitons et les différents modes photoniques

La valeur de l'énergie de Rabi obtenue ici pour le mode de cavité ($\Omega \approx 40 \text{ meV}$) est inférieure à celle mesurée pour une cavité de même épaisseur mais utilisant un miroir métallique (Z537 : $\Omega \approx 75 \text{ meV}$). La forte diminution de Ω est attribuée à l'augmentation de la longueur effective L_{eff} . En effet, le miroir métallique de longueur de pénétration L_{DBR} nulle est remplacé par un DBR diélectrique où L_{DBR} est largement supérieure. Concernant le premier mode de Bragg, l'énergie de Rabi mesurée est plus faible en polarisation TM ($\Omega \approx 35 \text{ meV}$ à 45°) que TE ($\Omega \approx 40 \text{ meV}$ à 50°). La longueur de pénétration L_{DBR} est fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation [40, 98] : ainsi pour un angle d'incidence de 50° , un calcul approché permet d'obtenir pour un miroir nitrure une valeur $L_{DBR} \approx 525 \text{ nm}$ en polarisation TE contre $L_{DBR} \approx 675 \text{ nm}$ dans l'autre polarisation. Cette variation est aussi vraie pour le miroir diélectrique et explique la différence entre les énergies de Rabi Ω obtenues pour les deux polarisations.

Afin de confirmer les résultats obtenus en réflectivité, nous avons aussi étudié la photoluminescence de la microcavité Z536 en fonction de l'angle de détection. Alors que la réflectivité permet de caractériser une modification du coefficient de réflexion de la structure (dédoublage polaritonique notamment), la photoluminescence étudie directement la lumière émise par le polariton lors de sa dissociation. L'excitation de l'échantillon est réalisée en incidence normale par un laser continu Nd:YVO₄ quadruplé en fréquence ($\lambda_0 \approx 266 \text{ nm}$). Les résultats obtenus à température ambiante sont présentés sur la figure 4.8 : a. Pour un angle de détection inférieur à 15° , les spectres sont dominés par l'émission de la branche basse du mode de cavité (*LPB* en rouge) tandis que la branche haute (*UPB* en bleu) est visible jusqu'à 45° sous la forme d'un épaulement à plus haute énergie se déplaçant en fonction de l'angle. L'énergie de Rabi déduite des spectres de PL est identique à celle mesurée en réflectivité ($\Omega \approx 40 \text{ meV}$). Pour les angles de détection plus élevés, les spectres de photoluminescence sont dominés par les polaritons de Bragg B_1 (en vert) et B_2 (en violet). A cause de la thermalisation des porteurs, il est beaucoup plus difficile de suivre la branche haute du mode de cavité.

Une comparaison entre les spectres de réflectivité et de photoluminescence obtenus au même point de l'échantillon Z536 est proposée pour différents angles (figure 4.8 : b-d). Pour un angle de 15° (figure 4.8 : b), les creux de réflectivité (en bleu) attribués aux branches basse (*LPB*, 3.31 eV) et haute (*UPB*, 3.35 eV) correspondent respectivement au pic de PL (en rouge) et à l'épaulement sur son flanc haute énergie. Le mode de Bragg (B_1) est aussi bien visible sur les deux mesures. Avec un angle intermédiaire de 35° (figure 4.8 : c), il est possible de localiser sur le spectre de photoluminescence à la fois la branche basse du polariton de Bragg (B_1) correspondant au pic le plus intense (3.265 eV), la branche haute du polariton de Bragg (*LPB*) sous la forme d'un premier épaulement (3.32 eV) et

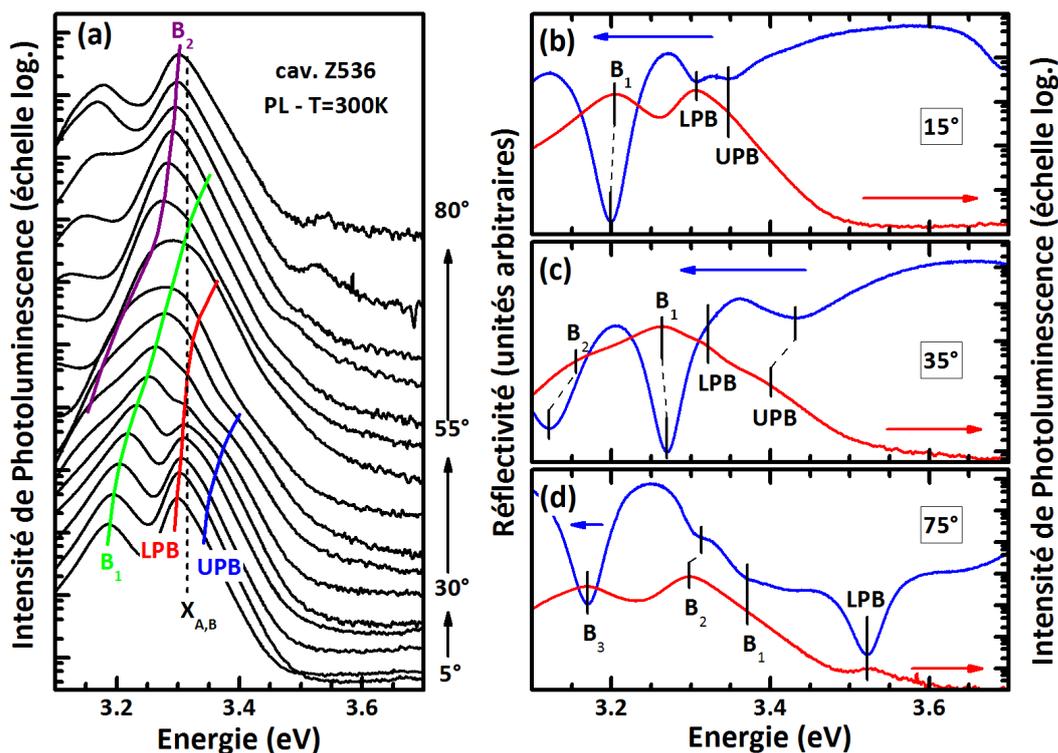


FIGURE 4.8 – (a) photoluminescence en fonction de l'angle de détection à température ambiante pour l'échantillon Z536; (b-d) comparaison des spectres de photoluminescence (en rouge) et de réflectivité (en bleu) pour différents angles, respectivement 15° , 35° et 75°

la branche haute du mode de cavité (*UPB*, second épaulement à 3.41 eV) qui coïncide avec le creux de réflectivité. Enfin, aux forts angles (75° , figure 4.8 : d), les spectres sont dominés par les trois modes de Bragg (B_{1-3}) aussi bien en photoluminescence (pics) qu'en réflectivité (creux). De façon intéressante, il faut noter la bonne visibilité de la branche haute du polariton de Bragg (*LPB*, 3.52 eV) malgré les effets de thermalisation. L'utilisation d'un modèle semi-quantique [99] montre que la part photonique de ce polariton est de l'ordre de 80%. L'émission de photons provenant notamment de la recombinaison de paires électron-trou localisées sur des défauts dans l'(Al,Ga)N est donc visible au travers d'un mode optique de forte transmission (creux marqué en réflectivité).

Nous avons donc montré sur l'échantillon Z536 un régime de couplage fort multiple entre les modes photoniques (modes de Bragg ou de cavité) et les excitons de ZnO à température ambiante. Les polaritons de cavité sont observés aussi bien en réflectivité qu'en photoluminescence avec une énergie de Rabi $\Omega \approx 40 \text{ meV}$. La diminution de Ω par rapport aux échantillons précédents est liée au remplacement du miroir métallique par un DBR diélectrique de plus grande longueur de pénétration. En résumé, l'existence du polariton dans des cavités ZnO est bien démontrée expérimentalement à température ambiante.

4.2.2 Influence de l'absorption excitonique

Nous comparons ici les résultats obtenus sur la microcavité Z536 (épaisseur $\lambda/4$) à température ambiante et à basse température. Pour cette étude, nous nous basons seulement sur la réflectivité résolue en angle car les spectres de photoluminescence sont dominés à basse température par les excitons liés aux donneurs. La figure 4.9 : a, présente les résultats expérimentaux obtenus à $T=5\text{K}$ pour un angle d'incidence variant entre 5° et 75° . L'évolution des spectres est très semblable à ce qui est observé à température ambiante (figure 4.6). De façon similaire, on retrouve pour un angle d'incidence faible (5°), les branches basse (LPB_{cav} , 3.32 eV) et haute (UPB_{cav} , 3.40 eV) du mode de cavité avec toutefois un désaccord plus négatif qu'à température ambiante ($\delta \approx -50\text{ meV}$) à cause du déplacement des excitons avec la température (environ 65 meV vers les hautes énergies). Un creux de réflectivité supplémentaire apparaît toutefois dans la zone excitonique (3.375 eV) mais son énergie n'est pas fonction de l'angle d'incidence, ce qui exclut son attribution à une branche

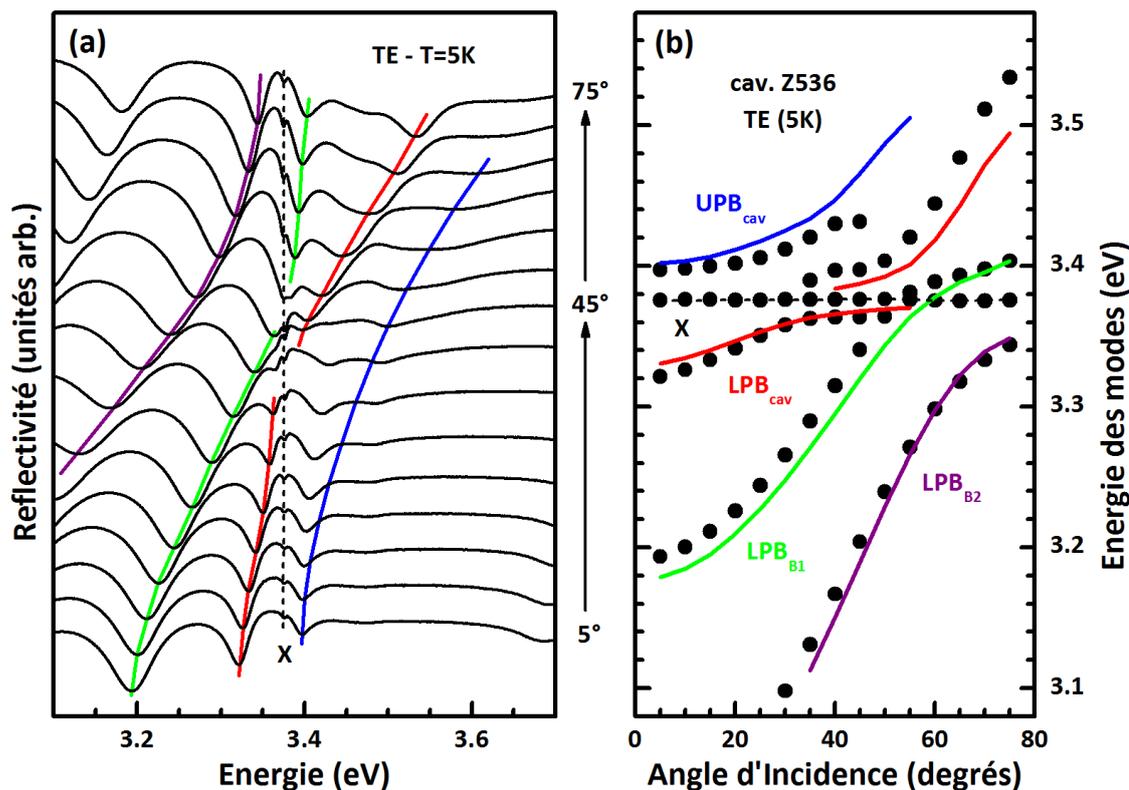


FIGURE 4.9 – (a) réflectivité en fonction de l'angle de détection à basse température (polarisation TE) pour l'échantillon Z536; (b) courbe de dispersion (énergie en fonction de l'angle d'incidence); les cercles pleins représentent les points expérimentaux et les courbes en traits continus correspondent aux résultats des simulations utilisant les matrices de transfert

moyenne du polariton (*MPB*) comme cela est observé dans GaN [100]. La différence entre ces deux semi-conducteurs provient principalement des forces d'oscillateurs qui sont environ 5 fois supérieures dans ZnO [33], ce qui conduit à une absorption très importante au niveau des transitions excitoniques.

La courbe de dispersion (énergie en fonction de l'angle d'incidence) est reportée sur la figure 4.9 : b. Une bonne correspondance est obtenue entre les points expérimentaux (cercles pleins) et les résultats de la simulation (modèle des matrices de transfert, courbes en traits continus). Nous observons, comme à température ambiante, un couplage multiple entre les excitons de ZnO et les modes photoniques (le mode de cavité puis les deux modes de Bragg). Seul le creux vers 3.375 eV vient interférer avec les différentes branches polaritoniques.

Pour comprendre l'origine de ce creux de réflectivité présent dans la zone excitonique, nous avons simulé le spectre de réflectivité pour un angle d'incidence de 50° . Cet angle correspond au passage de la branche basse du polariton de cavité (LPB_{cav}) au niveau de l'énergie des excitons alors que la branche basse du mode de Bragg (LPB_{Bragg}) est encore à plus basse énergie. La figure 4.10 présente le calcul effectué avec les paramètres déterminés à basse température (courbe rouge). La courbe pointillée correspond à la réflectivité d'une couche de ZnO semi-infinie observée à travers un miroir de Bragg identique au miroir supérieur de la cavité Z536 (5 paires SiO_2/Si_xN_y). Nous pouvons constater que entre 3.37 eV et 3.39 eV, les deux courbes correspondent parfaitement. En fait, dans une région proche des transitions excitoniques, l'absorption de ZnO est tellement importante qu'aucun photon ne peut être émis par la cavité car il serait immédiatement absorbé. Le seul signal de réflectivité mesuré provient de l'interface entre le miroir supérieur et la couche de ZnO. Nous observons donc une forme correspondant à la réflectivité des excitons dans une couche semi-infinie. Cependant, ce phénomène n'empêche pas d'atteindre le régime de couplage fort puisque les branches polaritoniques sont toujours observées en dehors de la zone des excitons.

L'utilisation du modèle des matrices de transfert permet de faire varier un paramètre unique dans la fonction diélectrique de ZnO. Nous avons ici modifié de façon continue l'élargissement excitonique entre 2.5 meV et 46.5 meV (largeur des excitons à température ambiante [97]). La courbe cyan sur la figure 4.10 montre que lorsque l'élargissement est important, l'absorption n'est pas suffisante pour influencer la branche basse du polariton de cavité (LPB_{cav}) et le signal de réflectivité de la couche massive n'est plus observé. Il faut cependant noter que le paramètre clef n'est pas l'absorption mais plutôt le produit $\alpha \times d$. Plus l'épaisseur sera importante, plus l'influence de l'absorption sera marquée.

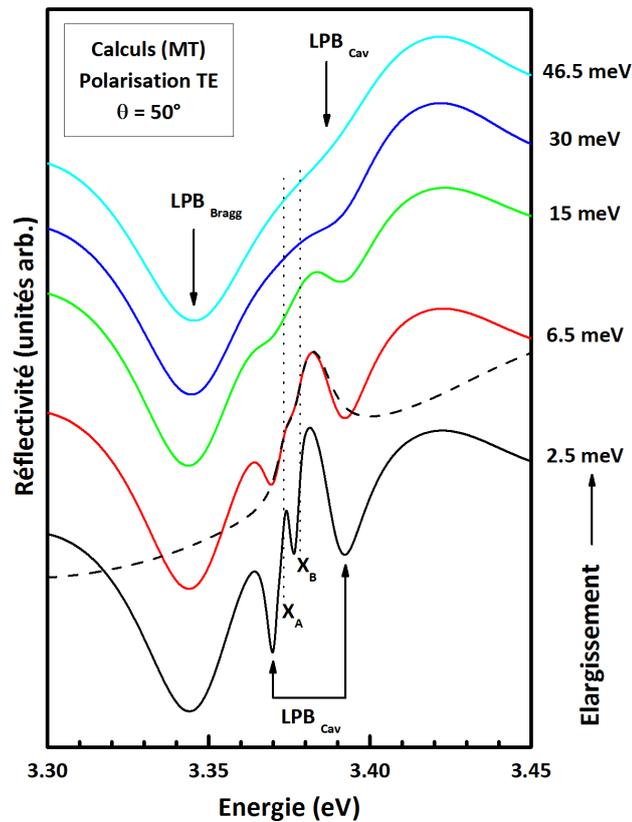


FIGURE 4.10 – Influence de l'élargissement excitonique sur les modes polaritoniques : spectres de réflectivité calculés pour un angle d'incidence de 50° (polarisation TE) et les paramètres excitoniques obtenus à basse température excepté pour l'élargissement qui varie de 2.5 meV (courbe noire) à 46.5 meV (courbe cyan); la courbe pointillée correspond à la réflectivité d'une couche semi-infinie de ZnO vue à travers le miroir supérieur

L'observation d'un signal correspondant à la réflectivité des excitons de ZnO dans une couche semi-infinie à basse température ne semble pas influencer le régime de couplage fort. Ce comportement est limité à une région d'énergie restreinte (3.37-3.39 eV) et ne modifie ni l'observation de la branche basse du polariton, ni la mesure de l'énergie de Rabi. De plus, cet effet n'est plus visible à température ambiante et n'affectera donc pas le fonctionnement d'un éventuel *laser à polaritons*.

4.2.3 Relaxation des polaritons de cavité

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une relaxation totale des polaritons dans l'état de plus basse énergie (branche basse en $\vec{k} = \vec{0}$) est la condition nécessaire pour l'obtention du *laser à polaritons*. L'étude de l'émission du polariton sous forte excitation

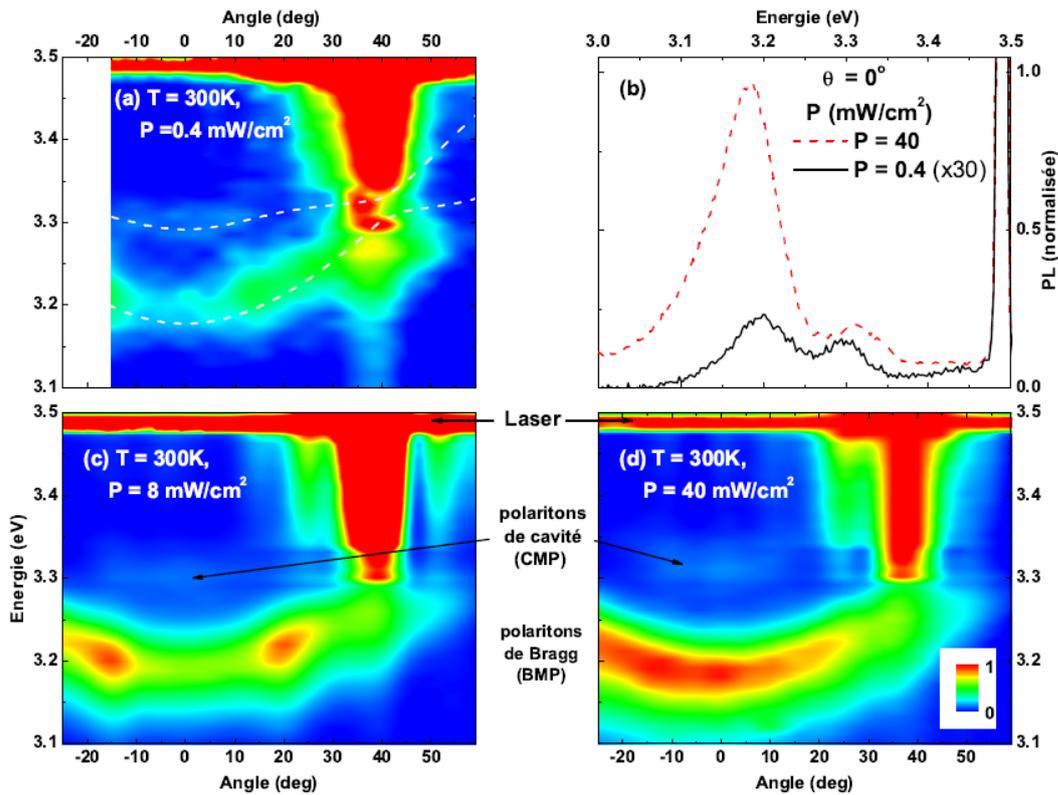


FIGURE 4.11 – *Etude de l'émission polaritonique sous forte excitation optique pour la cavité Z536 : (a,c,d) cartes de photoluminescence (fausses couleurs) résolue en angle à température ambiante pour différentes puissances d'excitation ; les modes de polaritons sont représentés par des pointillés sur la figure (a) ; (b) spectres de PL pour un angle de détection de 0° et deux puissances d'excitation différentes (d'après Faure et al. [99])*

optique permet de déterminer sa dynamique de relaxation. Le Groupe d'Etude des Semi-conducteurs (GES) a cartographié la photoluminescence de la cavité Z536 en fonction de l'angle de détection en utilisant une source laser pulsée de forte énergie crête (jusqu'à quelques dizaines de mJ). Il s'agit d'un laser Nd:YAG triplé en fréquence ($E \approx 3.49$ eV, excitation quasi-résonante) avec une durée d'impulsion de 5 ns et un faible taux de répétition (10 Hz) [101].

Les résultats obtenus pour différentes puissances d'excitation sont présentés sur la figure 4.11. L'excitation est fixe (40°) alors que l'angle de détection varie. La saturation en intensité visible sur les cartes en fausses couleurs autour de 40° est due à la réflexion du faisceau laser. Pour une faible densité d'excitation ($P = 0.4$ mW.cm $^{-2}$, figure 4.11 : a et $P = 8$ mW.cm $^{-2}$, figure 4.11 : c), l'émission de la branche basse du polariton de cavité (notée ici CMP) est essentiellement centrée autour de 0° , ce qui montre une relaxation efficace vers le bas de la branche pour un mode en désaccord δ nul. Cependant, l'émiss-

sion majoritaire provient du polariton de Bragg (BMP) malgré un désaccord très négatif ($\delta \approx -140 \text{ meV}$). La présence d'un *bottleneck* autour de 20° est bien visible sur la figure 4.11 : c. Nous avons déjà évoqué ce phénomène dans le chapitre précédent : il s'explique par un temps de vie des polaritons insuffisant pour leur permettre d'atteindre le bas de la branche avant la dissociation de la quasi-particule et la détection de sa partie photon.

Lorsque la densité d'excitation est plus importante ($P = 40 \text{ mW.cm}^{-2}$, figure 4.11 : d), la distribution angulaire varie avec un maximum d'émission entre 0° et 20° . La relaxation des polaritons dans la branche basse est donc complète. En effet, une plus forte excitation augmente la densité de particules et la diffusion des polaritons par interactions avec les excitons ou d'autres polaritons permettant la suppression du seuil observé pour les faibles puissances (*bottleneck*). La figure 4.11 : b montre une augmentation beaucoup plus importante de l'émission provenant de la branche basse du polariton de Bragg (3.18 eV) par rapport à l'intensité du pic correspondant à la branche basse du polariton de cavité (3.31 eV). La relaxation des polaritons est donc favorisée vers les états en forts désaccords négatifs. L'étude pour des puissances plus importantes ne permet pas l'observation d'une émission stimulée provenant uniquement de $\vec{k} = \vec{0}$. La résistance du miroir diélectrique aux fortes puissances étant limitée, il est très rapidement dégradé pour une densité d'excitation supérieure à 40 mW.cm^{-2} .

La relaxation des polaritons dans la branche basse est limitée par leur temps de vie (facteur de qualité $Q \approx 120$ pour la microcavité Z536). Cependant une forte densité d'excitation permet, en renforçant les interactions polariton-polariton ou polariton-exciton, la suppression du phénomène de *bottleneck* et l'émission des polaritons à partir de l'ensemble de la branche basse. La photoluminescence mesurée provient majoritairement du polariton de Bragg ce qui semble indiquer que la relaxation est favorisée par un désaccord négatif.

4.3 Optimisation des microcavités pour l'obtention d'un laser à polaritons

La relaxation des polaritons jusque dans l'état de plus basse énergie (branche basse en $\vec{k} = \vec{0}$) est la condition nécessaire à une émission stimulée. Nous avons vu que cette relaxation est une compétition entre le temps de vie du polariton τ_p dans la cavité et les temps caractéristiques des différentes diffusions, essentiellement avec les excitons et les autres polaritons. Pour favoriser la relaxation des polaritons, nous devons optimiser les paramètres des microcavités afin d'augmenter le temps de vie. Les résultats obtenus précédemment montrent aussi que les polaritons vont majoritairement peupler les branches

d'énergies plus faibles, c'est-à-dire dont le désaccord δ avec les excitons est négatif. Il ne faut pas cependant que δ devienne trop important, au risque de limiter la part exciton du polariton et de ce fait réduire les interactions avec les autres particules.

4.3.1 Etude préliminaire : demi-cavité Z739

Nous avons donc choisi d'optimiser la structure des microcavités afin d'obtenir des conditions favorables à l'émission stimulée des polaritons. Trois axes ont été suivis en parallèle : (i) augmentation du facteur de qualité de la cavité, (ii) amélioration de la qualité de la couche de ZnO pour augmenter le temps de vie non-radiatif des excitons et (iii) utilisation d'une plus grande épaisseur de ZnO pour obtenir une énergie de Rabi plus élevée, favorable à l'abaissement du seuil d'émission d'un *laser à polaritons* comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Nous avons donc proposé la structure suivante. Le miroir inférieur nitrure est formé maintenant de 13 paires, proche de la limite imposée par les contraintes accumulées dans les couches lors de la croissance. Le coefficient de réflexion de ce DBR est supérieur à 95% (calculé à l'interface avec ZnO) et le résonateur est complété par un miroir diélectrique de 12 paires ($\text{SiO}_2/\text{Si}_x\text{N}_y$) de réflectivité supérieure. Le facteur de qualité prédit par les simulations doit atteindre $Q \approx 700$ soit un temps de vie des photons dans la cavité $\tau_c \approx 0.15$ ps. La couche de ZnO d'épaisseur $5\lambda/4$ (220 nm) est épitaxiée par EJM sur (Al,Ga)N dans des conditions optimales ce qui limite l'élargissement inhomogène γ_x des excitons à basse température à 5 meV. Avant de déposer le miroir de Bragg, nous avons d'abord étudié la demi-cavité, l'interface air-ZnO joue le rôle de miroir supérieur avec un coefficient de réflexion de l'ordre de 20%. Le confinement dans la demi-cavité est limité mais la forte réflectivité du miroir inférieur permet d'obtenir un facteur de qualité $Q \approx 50$ (mesuré en réflectivité).

La figure 4.12 : a, présente les résultats obtenus sur la demi-cavité Z739 à température ambiante pour des mesures de réflectivité avec un angle d'incidence variant entre 5° et 75° . Le régime de couplage fort est montré par l'absence de croisement entre la branche basse du polariton de cavité (LPB_{cav} en rouge) et les excitons de ZnO. La branche haute ne peut être observée car l'absorption est beaucoup trop importante au delà de l'énergie des transitions excitoniques. Le mode de Bragg est situé à 3.05 eV pour un angle de 5° (LPB_{Bragg} en vert) : il est donc très loin du mode de cavité et son désaccord fortement négatif ($\delta \approx -250$ meV) est suffisant pour empêcher la relaxation des polaritons dans cette branche. Pour les angles plus élevés, on peut constater que le mode de Bragg est bien en couplage fort puisqu'il se rapproche des excitons sans jamais croiser leur énergie. La demi-cavité Z739 a aussi été étudiée en photoluminescence avec une excitation continue non-résonante (laser Nd:YVO₄ quadruplé à $\lambda \approx 266$ nm) en incidence normale. La

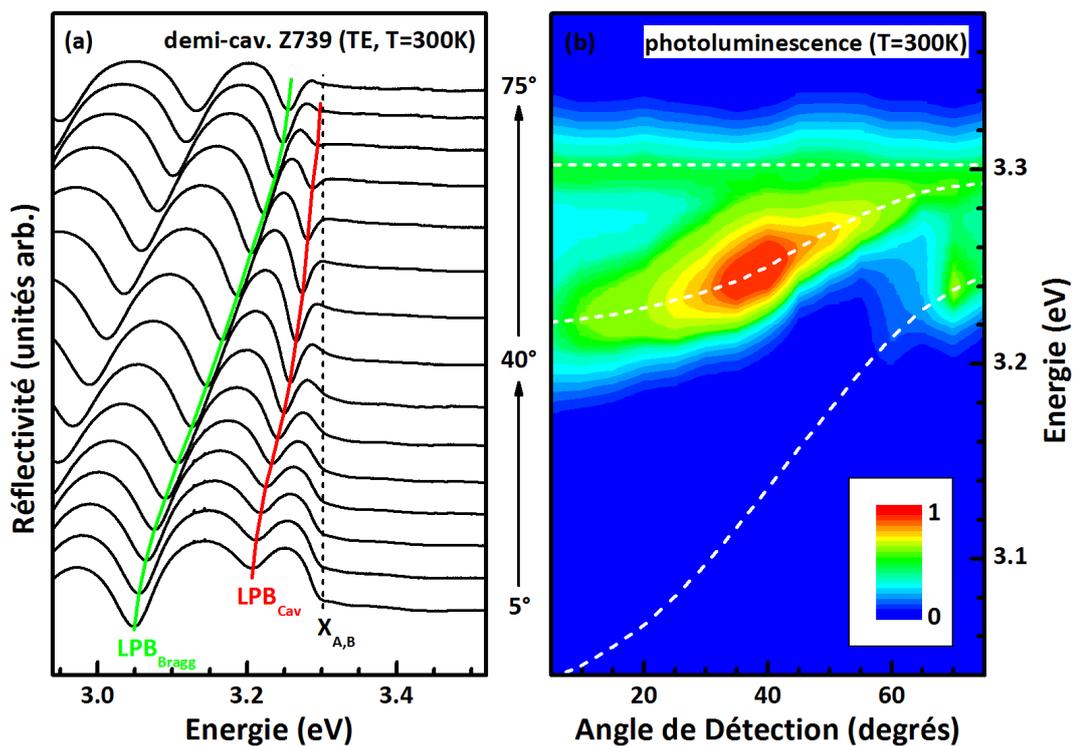


FIGURE 4.12 – Etude du couplage fort dans la demi-cavité Z739 à température ambiante : (a) spectres de réflectivité résolue en angle en polarisation TE et (b) cartographie de la photoluminescence en fonction de l'angle de détection, les pointillés blancs représentent la dispersion des modes mesurée et l'émission des excitons

cartographie de l'émission en fonction de l'angle de détection est représentée sur la figure 4.12 : b. Un maximum d'intensité est observé pour un angle de 40° dans la branche basse du polariton de cavité. Ce résultat est caractéristique de la formation d'un *bottleneck* due au temps de vie limité du polariton qui ne lui permet pas d'atteindre le bas de la branche avant de se dissocier. L'émission provenant du polariton de Bragg est très faible jusqu'à 70° : la relaxation des polaritons se fait donc préférentiellement dans le mode de cavité dont le facteur de qualité est le plus élevé. Il faut noter une faible émission des excitons non-couplés de ZnO, provenant éventuellement des zones de la cavité placées à un minimum du champ électrique. Ces excitons peuvent former un réservoir favorable aux interactions polariton-exciton et accélérer les mécanismes de diffusion.

Une simulation des spectres de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence a été réalisée en utilisant le modèle des matrices de transfert (figure 4.13 : a). La courbe de dispersion (figure 4.13 : b) permet d'observer un bon accord entre les points expérimentaux (cercles) et le calcul (traits continus) en utilisant l'indice optique et les paramètres excitoniques de ZnO déterminés au chapitre précédent. L'intérêt majeur de cette simulation est de pouvoir

s'affranchir de la forte absorption liée aux transitions bande à bande en ne prenant pas en compte sa contribution à la partie imaginaire K de l'indice. Sans absorption, il est alors possible de positionner la branche haute du polariton de cavité (UPB_{cav} en bleu) afin de déterminer une énergie de Rabi $\Omega \approx 130 \text{ meV}$ pour un angle de 40° . Il s'agit de la plus grande valeur de Ω obtenue dans une structure planaire utilisant des semi-conducteurs inorganiques [102].

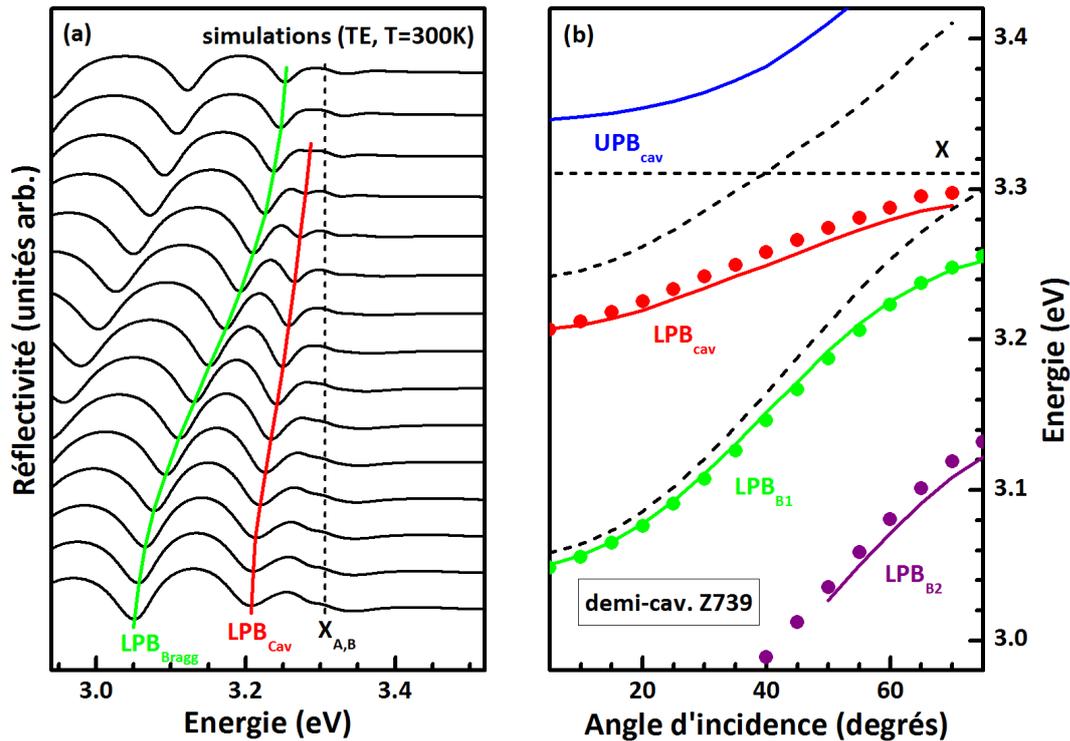


FIGURE 4.13 – (a) spectres de réflectivité en fonction de l'angle calculés avec le modèle des matrices de transfert en polarisation TE et à température ambiante; (b) courbe de dispersion expérimentale (cercles) et calculée (traits continus) pour la demi-cavité Z739

A partir de la dispersion du polariton mesurée pour la demi-cavité Z739, il est possible d'estimer la densité de particules nécessaire pour obtenir une émission stimulée des polaritons. Les calculs sont effectués en utilisant un ensemble d'équations semi-classiques de Boltzmann telles que présentées dans le chapitre précédent ou la référence [7]. Le temps de vie des photons τ_c dans la cavité est choisi pour correspondre au facteur de qualité minimal attendu dans la cavité complète ($Q \approx 500$) soit $\tau_c \approx 0.1 \text{ ps}$. Pour les excitons de ZnO, le temps de vie est mal connu. Il est cependant limité à température ambiante par les recombinaisons non-radiatives et nous pouvons supposer qu'il est largement amélioré par la bonne qualité des couches. Un ordre de grandeur raisonnable est $\tau_x \approx 100 \text{ ps}$ [103], supérieur à ce qui est mesuré dans les cavités à base de GaN (30 ps [54]). Il faut de toute

façon noter que le facteur limitant le temps de vie du polariton provient essentiellement de sa partie photonique et qu'une légère surestimation de τ_x n'influerait pas de façon importante sur les calculs.

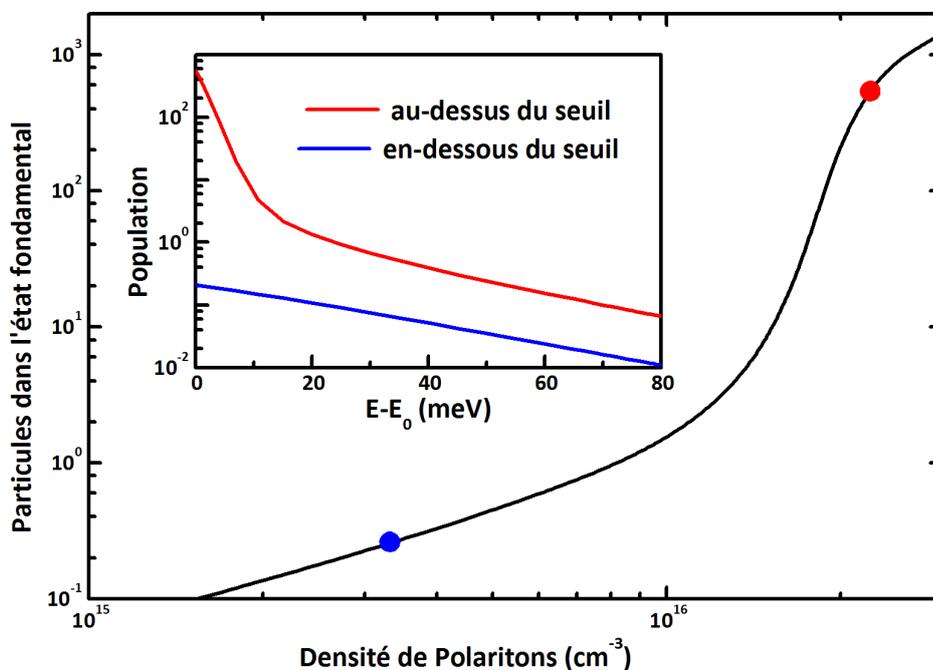


FIGURE 4.14 – Population de l'état de plus basse énergie en fonction de la densité de particules injectée par la pompe (excitation continue non résonante); le calcul est réalisé à partir des paramètres correspondant à la demi-cavité Z739 et en considérant un temps de vie des photons $\tau_c \approx 0.1$ ps; l'encart présente la fonction de distribution des polaritons en dessous du seuil laser (distribution de Maxwell-Boltzmann, en bleu) et au dessus (distribution de Bose-Einstein, en rouge)

La population de polaritons dans l'état de plus basse énergie en fonction de la densité de particules injectée est présentée sur la figure 4.14. Nous observons un seuil non-linéaire marqué autour de $n \approx 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ correspondant à une forte augmentation du nombre de polaritons en $\vec{k} = \vec{0}$ c'est-à-dire à une transition vers le *laser à polaritons*. Le calcul de la distribution des polaritons en fonction de l'écart d'énergie avec le bas de la branche basse ($\Delta E = E - E_0$) montre bien la différence de statistique selon la densité de particules. En dessous du seuil laser (courbe bleue), la distribution correspond à une droite dans une représentation $\log(N) = f(\Delta E)$, ce qui est caractéristique d'une distribution de Maxwell-Boltzmann (fonction de partition en $\exp(-k_b T)$). Il faut noter de plus que la pente laisse supposer une thermalisation complète des polaritons. Lorsque le seuil est dépassé (courbe rouge), l'occupation des états de plus basse énergie augmente fortement caractérisant une statistique de Bose-Einstein.

Les simulations théoriques laissent prévoir un seuil faible pour l'émission stimulée des polaritons ($n \approx 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) dans la cavité Z739. Pour atteindre ce seuil, il faut une densité de puissance de 4000 W.cm^{-2} dans la couche de ZnO si l'on considère une excitation non-résonante et continue. Cette valeur peut paraître élevée mais elle correspond à une puissance d'environ 0.2 mW (en considérant que 40% du faisceau incident est absorbé dans le miroir diélectrique) pour un diamètre de spot de $1 \mu\text{m}$ tel qu'obtenu en micro-photoluminescence.

4.3.2 Dynamique des polaritons (cavité complète Z739)

4.3.2.1 Observation du couplage fort à température ambiante

Afin de compléter la cavité Z739, un miroir diélectrique $\text{SiO}_2/\text{Si}_x\text{N}_y$ de 12 paires a été déposé. Le spectre de réflectivité du DBR (figure 4.15, en pointillés bleus à gauche) montre un très fort coefficient de réflexion (supérieur à 99%) et une largeur de *stop-band*

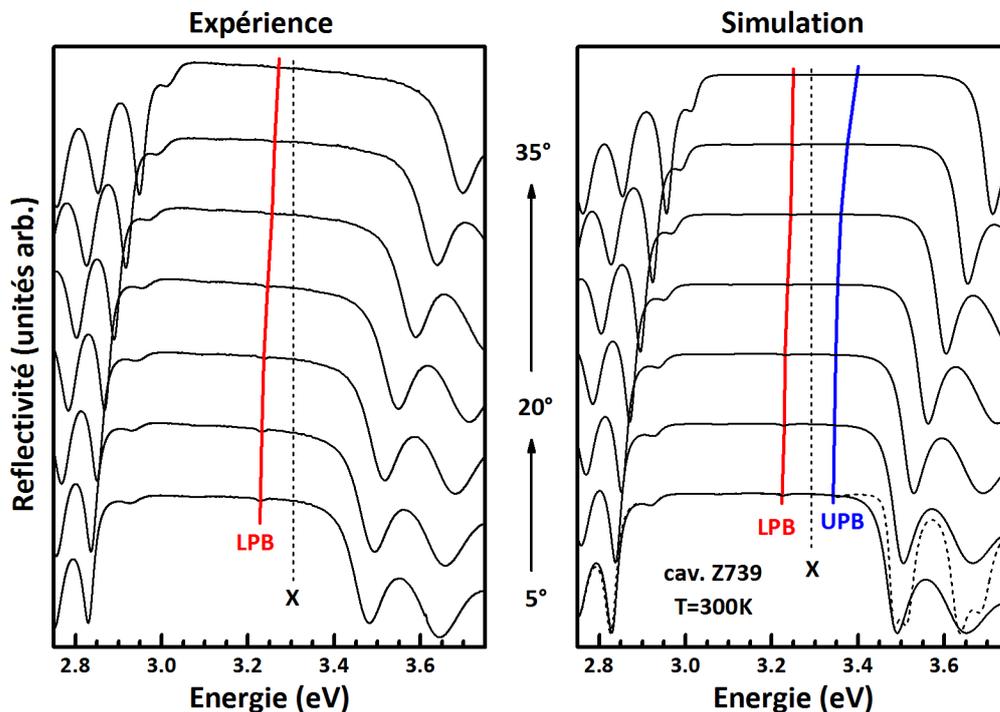


FIGURE 4.15 – Cavité Z739 (épaisseur $5\lambda/4$: réflectivité à température ambiante pour un angle d'incidence variant entre 5° et 35° ; (à gauche) spectre expérimentaux, la courbe en pointillés bleus correspond à la réflectivité du miroir diélectrique ; (à droite) simulations, pour les courbes en trait plein, l'absorption bande à bande n'est pas prise en compte afin de mettre en évidence la branche haute (UPB, en bleu)

importante ($\Delta E \approx 800 \text{ meV}$). La figure 4.15 présente les résultats expérimentaux (partie gauche) obtenus en réflectivité à température ambiante pour la cavité Z739 avec un angle d'incidence variant entre 5° et 35° . La branche basse du polariton de cavité (*LPB*, en rouge) est faiblement visible sous la forme d'un creux de réflectivité positionné à 3.23 eV à 5° et se déplaçant vers l'énergie des excitons lorsque l'angle d'incidence augmente. La faible visibilité du polariton est due à la fois au coefficient de réflectivité très élevé du miroir supérieur (peu de lumière entre dans la cavité) et à l'absorption provenant des excitons à température ambiante (élargissement homogène important). De façon à confirmer le régime de couplage fort et à déterminer l'énergie de Rabi, nous avons réalisé une simulation des spectres de réflectivité en utilisant le modèle des matrices de transfert (figure 4.15, à droite). Les courbes en traits pleins représentent la simulation en prenant en compte l'absorption bande à bande dans la modélisation de l'indice optique de ZnO. Cependant, pour observer la branche haute (*UPB*, en bleu), il est nécessaire de s'affranchir de cette absorption (courbe en pointillés à 5°). L'évolution des modes en fonction de l'angle montre bien un anti-croisement, caractéristique du régime de couplage fort. L'énergie de Rabi atteint $\Omega \approx 120 \text{ meV}$ pour un angle de 10° , soit un peu moins que ce qui a pu être mesuré sur la demi-cavité (influence de la longueur de pénétration dans le DBR diélectrique).

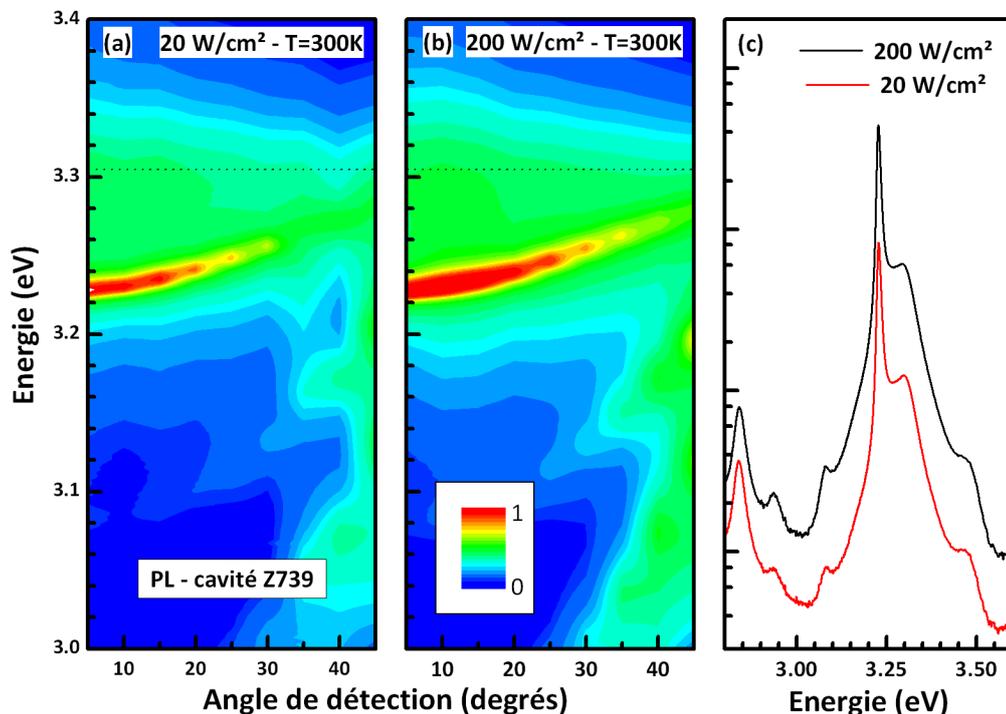


FIGURE 4.16 – Cavité Z739 : (a-b) cartes de photoluminescence en fonction de l'angle de détection (5° - 45°) pour deux puissances d'excitation différentes (20 W.cm^{-2} et 200 W.cm^{-2}); (c) comparaison des spectres de réflectivité obtenus pour un angle de 5° et deux puissances d'excitation différentes

4.3 Optimisation des microcavités pour l'obtention d'un laser à polaritons 157

L'étude en photoluminescence permet de s'affranchir de la très forte réflectivité du miroir : l'excitation est réalisée dans une zone où environ 60% de la lumière est transmise par le DBR diélectrique ($E_0 \approx 4.66$ eV en utilisant le laser Nd:YVO₄ quadruplé en fréquence). La figure 4.16 présente les cartographies de photoluminescence en fonction de l'angle de détection (excitation fixe, en incidence normale). L'émission provient essentiellement de la branche basse du polariton de cavité en-dessous de 20°. Il n'y a pas d'effet de *bottleneck* même pour une faible puissance ce qui confirme que le temps de vie des polaritons est suffisamment élevé pour permettre une relaxation efficace jusqu'en bas de la courbe de dispersion. Lorsque la puissance est augmentée, nous observons simplement un léger élargissement de l'émission et une occupation plus importante de la branche basse au-dessus de 20°. L'émission des modes de Bragg n'est pas visible en-dessous de 45°. La figure 4.16 : c, superpose les spectres obtenus pour un angle de détection de 5° et montre que l'évolution de l'intensité des pics est linéaire. Il faut cependant noter que la densité maximale de puissance utilisée (200 W.cm⁻²) reste 50 fois inférieure au seuil calculé précédemment. Le spectre de photoluminescence permet de mesurer un facteur de qualité global $Q \approx 320$ pour la cavité.

4.3.2.2 Etude sous forte injection optique

Afin d'observer une éventuelle émission stimulée, l'échantillon Z739 a été étudié sous forte excitation optique en profitant du laser nanoseconde du Groupement d'Etude des Semi-conducteurs (GES) décrit précédemment. La figure 4.17 présente une superposition des spectres de photoluminescence en fonction de l'énergie apportée par pulse (entre 0.1 mJ.cm⁻² et 1 mJ.cm⁻²). Pour une puissance limitée, le spectre est dominé par un pic à 3.2 eV qui correspond à l'émission de la branche basse du polariton. Lorsque la puissance augmente, un deuxième pic apparaît à plus haute énergie (3.23 eV, en vert) et présente clairement une évolution non-linéaire (points en vert dans l'encart, seuil autour de 0.5 mJ.cm⁻²). Ce pic est attribué à une émission stimulée d'un plasma d'électrons et de trous (*EHP*) au travers du mode de cavité (fonctionnement de type VCSEL). En effet, la densité de particules ($n \approx 5 \times 10^{17}$ cm⁻³ au seuil [101]) correspond à la densité de Mott dans ZnO [104] et nous observons un *laser à photons* en régime de couplage faible. L'émission se fait à partir du mode photonique non-couplé, ce qui explique le décalage d'environ 30 meV entre le pic lié à une émission de polaritons (en rouge) et celui correspondant au VCSEL (en vert). Le taux de répétition du laser utilisé étant très faible (10 Hz), il n'est pas possible dans ces conditions de diminuer la densité de particules pour atteindre 10¹⁶ cm⁻³, région où le seuil de *laser à polaritons* doit être atteint selon les calculs.

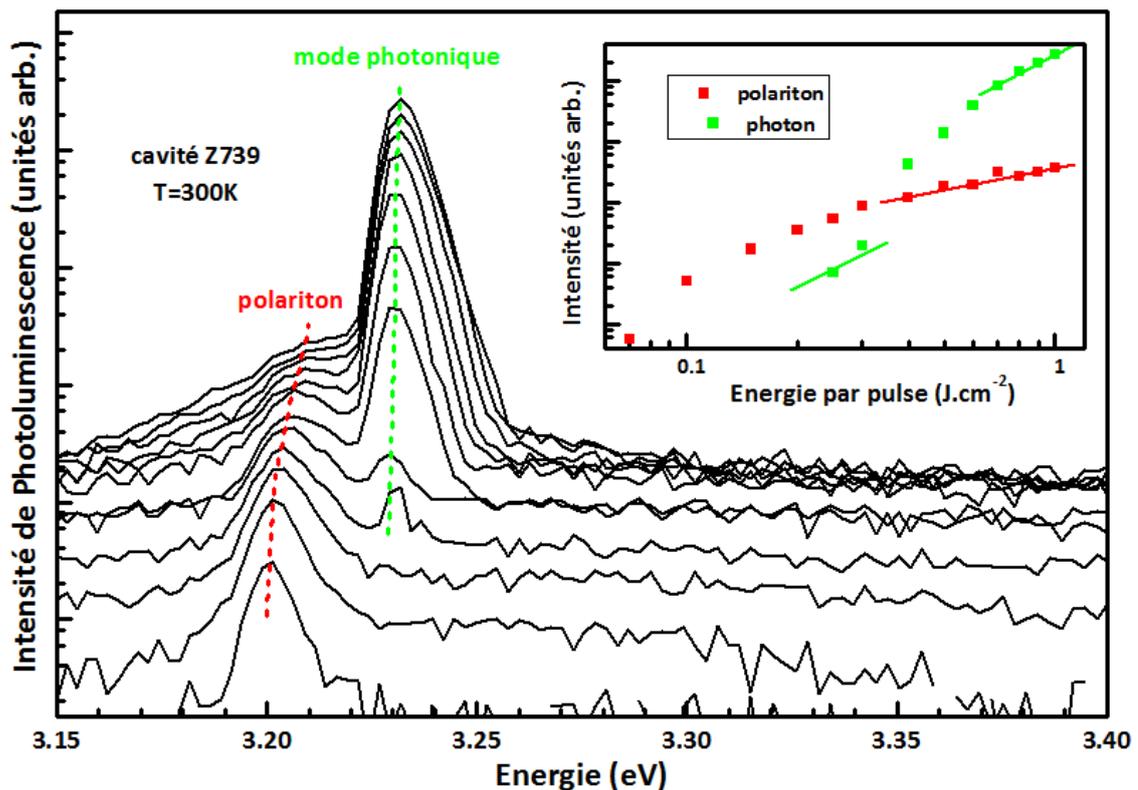


FIGURE 4.17 – Cavité Z739 : photoluminescence en fonction de la puissance pour une excitation pulsée de forte énergie crête ; au-delà du seuil (0.5 mJ.cm^{-2}), l'émission majoritaire provient du mode photonique (en vert) et non plus de la branche basse du polariton (en rouge) ; l'encart présente l'intensité des pics en fonction de l'énergie du pulse montrant un seuil non-linéaire pour l'émission photonique

4.3.2.3 Etude à basse température

A basse température, la thermodynamique est favorable à un abaissement du seuil d'émission stimulée. Nous avons donc aussi étudié l'échantillon Z739   la température de l'azote liquide ($T=77\text{K}$) afin de déterminer l'évolution de l'émission polaritonique en fonction de la température. La figure 4.18 présente les résultats obtenus en photoluminescence (excitation continue à 15°) en fonction de l'angle de détection. La branche basse du polariton de cavité se trouve en désaccord très négatif (3.24 eV soit $\delta \approx 130 \text{ meV}$) car les excitons se décalent fortement vers les hautes énergies entre 300K et 77K . Pour un angle de détection inférieur à 30° , les spectres sont dominés par un mode additionnel (3.35 eV) provenant de la brusque augmentation de l'indice près des transitions excitoniques. La relaxation vers la branche basse du polariton de cavité n'est donc pas favorable pour un désaccord plus grand que $\delta \approx -80 \text{ meV}$. Plusieurs transitions caractéristiques de ZnO viennent perturber les spectres (lignes pointillées vertes) : les excitons liés aux donneurs (D^0X , 3.363 eV) et les deux premières répliques phonons des excitons libres (3.305 eV

et 3.233 eV). Afin d'observer la relaxation des polaritons dans les mêmes conditions qu'à température ambiante, il serait nécessaire de choisir une position où le désaccord est moins négatifs.

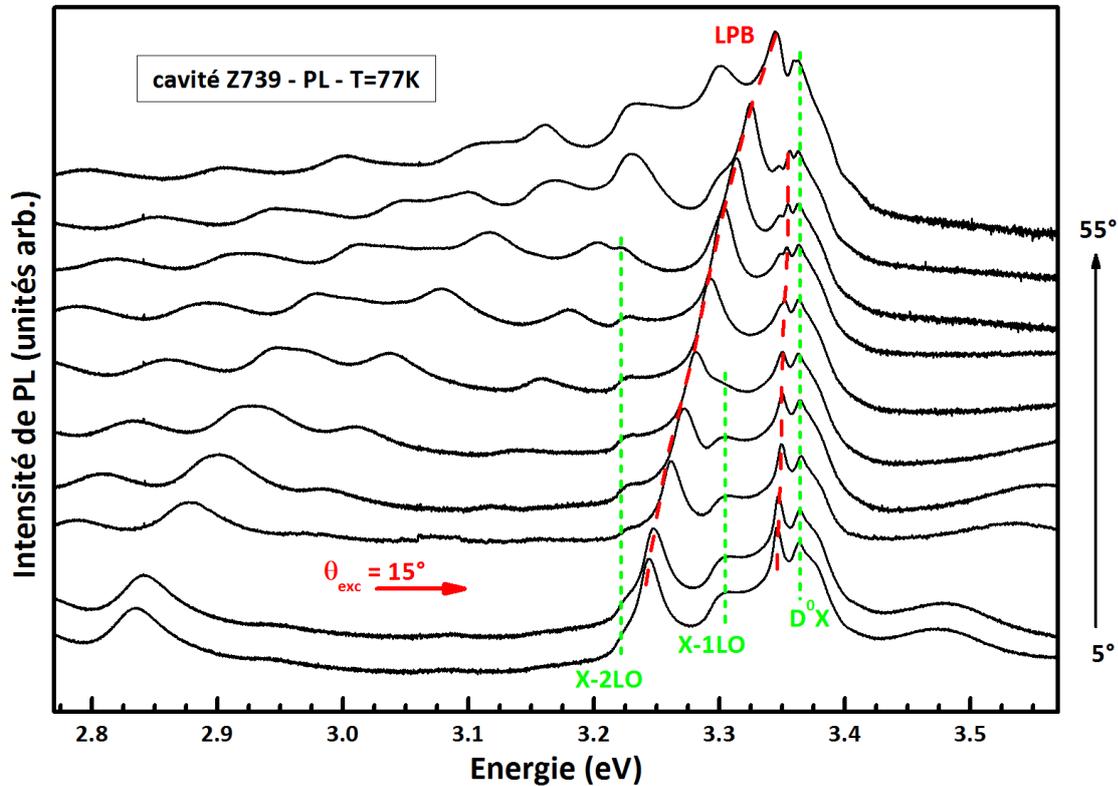


FIGURE 4.18 – Cavité Z739 : photoluminescence en fonction de l'angle d'incidence (5° - 55°) pour une température de 77K ; les lignes vertes signalent les transitions caractéristiques de ZnO (D^0X , $X-1LO$ et $X-2LO$) ; les modes photoniques en couplage fort (mode de cavité à 3.24 eV et mode additionnel à 3.35 eV) sont représentés en rouge

Une étude sous forte excitation optique réalisée récemment au GES montre un comportement similaire à celui observé à température ambiante. Au delà d'une densité de particules seuil proche de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, une émission non-linéaire est observée pour une énergie correspondant au mode de cavité non-couplé.

4.3.2.4 Inhomog nit  des miroirs

Nous avons pu voir précédemment que le facteur de qualité mesuré en PL sur la cavité Z739 atteint $Q \approx 320$ contre une estimation théorique de l'ordre de 700. Cette différence peut être expliquée par l'inhomog nit  des miroirs utilisés pour former la cavité. La figure 4.19 présente une image (microscopie optique) de l'échantillon. Le miroir de Bragg di lec-

trique supérieur ainsi que la couche de ZnO sont transparents pour les longueurs d'onde visibles et nous observons directement la surface du substrat de silicium au travers du miroir nitrure. Des zones très différentes, limitées par les fissures du DBR nitrure apparues lors de la croissance, sont visibles à l'échelle de la centaine de μm sur la gauche de l'image. Des zones grises (point bleu) correspondent à une partie de l'échantillon très fortement fissurée (fissures tous les μm ou moins) alors que les zones brillantes (point rouge) ne présentent aucune fissure. Il faut supposer que le réseau macroscopique de fissures apparues lors de la croissance permet une relaxation des contraintes lorsque la zone délimitée est suffisamment restreinte. Ce résultat est confirmé par une étude en μPL où le diamètre du spot est de l'ordre du μm . Dans les zones brillantes, la largeur du facteur de qualité est élevée ($Q \approx 475$, en rouge sur la figure 4.19) alors que pour les parties grisées, il est beaucoup plus faible ($Q \approx 250$, en bleu). La réflectivité du miroir inférieur est donc limitée par une diffusion de la lumière au niveau de zones fortement fissurées.

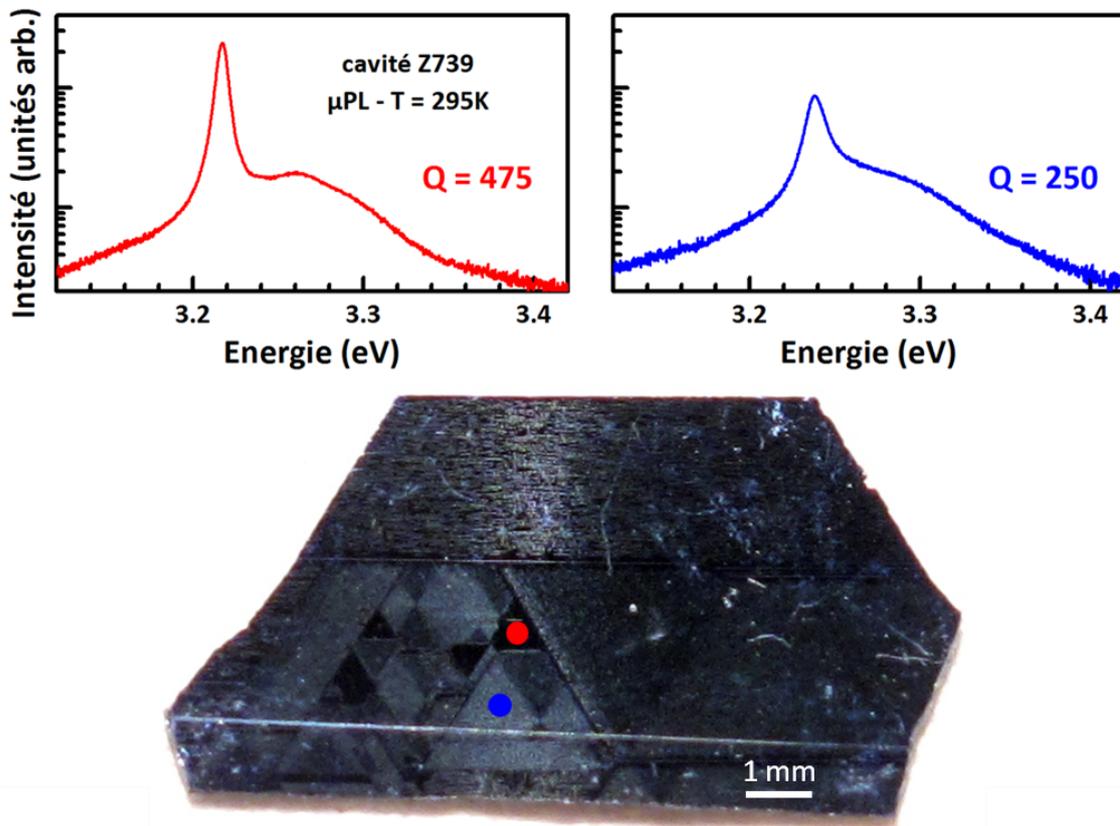


FIGURE 4.19 – Cavité Z739 : évolution du facteur de qualité en micro-photoluminescence ; les points expérimentaux sont reportés sur l'image de la surface de l'échantillon (microscopie optique) ; une différence de facteur de qualité du simple au double est mesurée en fonction de la densité de fissures du miroir nitrure

Ces premières constatations ne permettent cependant pas d'expliquer totalement la différence entre les valeurs théorique et expérimentale du facteur de qualité. Une étude du miroir diélectrique en microscopie électronique par transmission au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) a montré que la rugosité des couches de Si_xN_y augmente fortement lorsque le nombre de paires constituant le DBR est élevé. Cela va entraîner une diffusion de la lumière aux interfaces avec la silice et diminuer le coefficient de réflexion du miroir utilisé pour compléter la cavité.

La microcavité Z739 a permis d'observer le régime de couplage fort avec une énergie de Rabi très importante ($\Omega \approx 120 \text{ meV}$) à température ambiante. La relaxation des polaritons est favorisée par leur temps de vie élevé ($\tau_c \approx 0.05 \text{ ps}$ pour un facteur de qualité de 320) même pour de faibles puissances d'excitation. Il n'a cependant pas été possible de montrer une émission stimulée des polaritons car la densité de particules prédite pour le seuil laser ne peut être obtenue expérimentalement. Par contre, pour des densités plus élevées, un fonctionnement de la cavité en VCSEL est atteint, correspondant à une émission de photons à partir du mode de cavité (couplage faible).

4.4 Amélioration à court terme des microcavités planaires sur silicium

Bien qu'une émission stimulée en régime de couplage fort (*laser à polaritons*) n'ait pu être observée, les résultats obtenus lors de l'étude des microcavités planaires à base d'oxyde de zinc semblent indiquer que les conditions sont proches d'être remplies. En effet, la combinaison d'une énergie de Rabi élevée et d'une relaxation efficace dans la branche basse correspond aux critères requis par les travaux théoriques. Une optimisation à court terme apparaît comme décisive pour démontrer le fonctionnement d'un *laser à polaritons* à température ambiante avec un faible seuil d'émission.

D'un point de vue expérimental, une amélioration doit être apportée afin de pouvoir étudier l'émission des microcavités avec une excitation optique correspondant à la densité seuil de particules telle que prédit par le calcul (quelques 10^{16} cm^{-3}). Une possibilité est l'utilisation du laser femtoseconde MIRA 900F décrit dans le chapitre 2. L'excitation est réalisée avec la seconde harmonique ($\lambda \approx 355 \text{ nm}$, $P_0 \approx 100 \text{ mW}$) au travers du premier mode de Bragg à haute énergie limitant la perte de puissance et l'échauffement des miroirs diélectriques. Le faisceau doit être ensuite fortement focalisé afin d'atteindre une densité de puissance suffisamment élevée. La résolution angulaire limitée (de 0° à 20°) ne devrait pas perturber l'objectif principal, à savoir montrer une émission non-linéaire à partir de

l'état de plus basse énergie en $\vec{k} = \vec{0}$. Le fort taux de répétition du laser ($f = 76 \text{ MHz}$, $1/f \approx 15 \text{ ns}$) facilite la détection de la lumière émise, même pour des faibles densités de puissance. Cependant, la faible durée des impulsions peut être aussi une limite car elle ne permet pas d'atteindre un régime d'équilibre lors de la thermalisation des porteurs. La densité de polaritons effectivement créés risque d'être plus faible que le nombre de porteurs injectés [105].

D'un point de vue technologique, la modification des miroirs entourant la cavité est aussi nécessaire pour augmenter le temps de vie des polaritons et améliorer la relaxation. Une première étape technologique consiste à remplacer le miroir diélectrique supérieur par des paires $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$. L'oxyde d'hafnium présente deux avantages : un contraste d'indice plus élevé (40% contre 25% pour les DBR actuels à base de Si_xN_y) et une plus faible rugosité des couches déposées par PE-CVD. Pour un miroir comportant 12 paires, le facteur de qualité attendu est de l'ordre de $Q \approx 4500$ soit un temps de vie du photon de cavité $\tau_c \approx 1 \text{ ps}$, 10 fois supérieur aux résultats actuels. Une deuxième évolution, à moyen terme, est aussi envisagée pour le miroir de Bragg inférieur à base de nitrures. Une ingénierie avancée lors de la croissance EJM permet de contrôler les contraintes et d'obtenir des *mesas* d'une surface proche de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ sans aucune fissure. Il semble envisageable d'augmenter ainsi le nombre de paires de nitrures pour atteindre un coefficient de réflexion bien plus élevé.

Finalement, une étude plus poussée en fonction du désaccord δ et de la température doit être menée afin de comprendre les mécanismes de relaxation des polaritons. Pour les basses températures, le choix d'un désaccord moins négatif apparaît comme favorable puisque la cinétique de diffusion devient le facteur limitant. La détermination d'une température critique T_c correspondant à une transition vers un état où les polaritons ont un comportement collectif (cohérence spatiale à longue portée notamment) serait aussi le signe de l'observation d'une quasi-condensation, ouvrant la porte vers une étude plus poussée des propriétés du condensat de polaritons dans les systèmes planaires utilisant ZnO.

CONCLUSION Les microcavités planaires à base d'oxyde de zinc confirment leur potentiel élevé en vue de la réalisation d'un *laser à polaritons*. Nous avons dans un premier temps montré l'existence du régime de couplage fort à basse température malgré un faible confinement des photons dans la cavité. L'observation de la branche haute polaritonique, pour des cavités de faible épaisseur, permet la mesure directe de l'énergie de Rabi. Ces résultats sont complétés par l'étude du couplage fort à température ambiante

avec une énergie de Rabi de 120 meV, record pour des structures planaires utilisant des semi-conducteurs inorganiques. La forte absorption de ZnO, aussi bien pour les transitions excitoniques que bande à bande n'a pas d'influence sur le couplage fort. La relaxation des polaritons dans la branche basse est facilitée par l'augmentation du confinement des photons dans la cavité (facteur de qualité proche de 500 pour des mesures locales). Cependant, seule une émission laser provenant du mode de cavité non couplé (VCSEL) a pu être observée. Une optimisation supplémentaire de la structure des microcavités (modification du miroir diélectrique) ainsi que l'utilisation d'un dispositif expérimental différent semblent être les clefs d'une observation à court terme de l'émission stimulée des polaritons.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu explorer le potentiel de l'oxyde de zinc pour la réalisation d'un laser à faible seuil basé sur l'émission stimulée des polaritons de cavité. A travers une approche basée sur la spectroscopie optique des hétéro-structures, nous avons régulièrement confronté nos résultats expérimentaux aux prédictions théoriques afin d'optimiser la structure des cavités pour augmenter le temps de vie des polaritons.

Dans ce manuscrit, nous avons présenté l'approche suivie lors de la conception des microcavités planaires sur silicium. Nous avons tout d'abord décrit les résultats obtenus au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications lors de l'optimisation de la croissance de ZnO sur des substrats nitrures par épitaxie par jets moléculaires. Une étude structurale a permis de montrer une importante amélioration des propriétés cristallines des couches minces tout en maintenant des températures de croissance peu élevées (500°C). La caractérisation de ces couches par spectroscopie optique a été nécessaire pour déterminer l'indice optique et les paramètres excitoniques de ZnO qui ont ensuite pu être utilisés pour la simulation de la réponse optique d'hétéro-structures. L'utilisation d'un échantillon homo-épitaxié présentant une grande qualité optique (élargissement inhomogène $\gamma_x < 1 \text{ meV}$ à basse température) a servi de référence pour la détermination précise des forces d'oscillateur. Nous avons ensuite montré au travers de travaux théoriques que les propriétés de ZnO (forces d'oscillateur élevées et grande énergie de liaison des excitons) sont très favorables à la réalisation d'un *laser à polaritons* fonctionnant à température ambiante. Un bref état de l'art aura été l'occasion de faire le point sur les différentes observations du couplage fort dans des cavités ZnO publiées à ce jour. Enfin, nous avons détaillé les différentes étapes de réalisation des microcavités, en insistant sur l'importance de la phase de simulation qui nous permet de prévoir la réponse optique des structures. Nous avons aussi évoqué les premiers résultats prometteurs concernant la réalisation de cavités entièrement hybrides où l'utilisation de miroirs diélectriques de fortement réfléchissants laisse espérer une augmentation importante du facteur de qualité.

Le dernier chapitre est la concrétisation du travail effectué pour l'optimisation des microcavités à base de ZnO en vue de l'obtention du régime de couplage fort et de la relaxation des polaritons. Les résultats de spectroscopie optique obtenus sur les différentes microcavités y sont développés. Dans un premier temps, nous avons montré qu'il est possible d'observer le régime de couplage fort à basse température malgré un confinement limité des photons dans la cavité. Une diminution de l'élargissement spectral des modes photoniques, obtenue en remplaçant le miroir supérieur métallique par un miroir de Bragg diélectrique a permis la démonstration du couplage fort jusqu'à température ambiante à la fois en en réflectivité et en photoluminescence. Nous avons aussi étudié plus particulièrement l'influence de l'absorption, aussi bien au niveau des excitons que du continuum et nous avons pu conclure que son effet sur le polariton est limité même si elle modifie l'observation des branches polaritoniques en réflectivité. L'étude de l'émission du polariton sous forte excitation optique par le Groupe d'Etude des Semi-conducteurs a servi à caractériser la dynamique des polaritons dans la branche basse et à déterminer les conditions favorables à leur relaxation, notamment un désaccord négatif entre le mode photonique et les excitons. Au cours d'une dernière étape, nous avons cherché à optimiser spécifiquement les structures afin d'obtenir l'émission stimulée du polariton. Nous avons pour cela augmenté les temps de vie des photons dans la cavité ($\tau_c \approx 0.1 ps$, localement) et des excitons ($\tau_x \approx 40 ps$, limité par les recombinaisons non-radiatives) afin de favoriser les propriétés cinétiques des polaritons. Les résultats montrent une énergie de Rabi record ($\Omega \approx 120 meV$) pour une structure planaire utilisant des semi-conducteurs inorganiques. Il a aussi été possible d'observer une émission cohérente de photons à partir du mode de cavité (laser à cavité verticale, VCSEL) lorsque le nombre de porteurs dépasse la densité de Mott ($5 \times 10^{17} cm^{-3}$).

A ce jour, un fonctionnement de type *laser à polaritons* n'a pas encore été démontré bien que les calculs théoriques prédisent une densité seuil de particules relativement faible de $2 \times 10^{16} cm^{-3}$. Il faut noter avant tout qu'une telle densité de puissance n'a pu être obtenue avec les sources d'excitation utilisées. D'autres mesures expérimentales sont actuellement prévues pour observer éventuellement ce seuil. Les microcavités planaires sur silicium semblent tout de même promises à un bel avenir puisqu'un verrou technologique a été franchi et des facteurs de qualité supérieurs à 500 sont rapidement attendus. L'oxyde de zinc apparaît donc réellement comme un candidat extrêmement prometteur pour la réalisation d'un *laser à polaritons*. Les avancées actuelles dans le domaine du dopage type p de ZnO laissent même entrevoir la réalisation d'une structure laser pompée électriquement.

Bibliographie

- [1] Thomas DG, *The exciton spectrum of zinc oxide*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **15** 86 (1960).
- [2] Hopfield JJ, *Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **15** 97 (1960).
- [3] Mamou Y, *Une pénurie de produits de base mine l'industrie*, Le Monde (édition du 3 Août 2010).
- [4] Nakahara K, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Fujii T, Nishimoto Y, Takamizu D, Sasaki A, Tanabe T, Takasu H, Amaike H, Onuma T, Chichibu SF, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M, *Nitrogen doped $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates*, Applied Physics Letters, **97** 013501 (2010).
- [5] Imamoglu A, Ram RJ, Pau S, Yamamoto Y, *Nonequilibrium condensates and lasers without inversion : exciton-polariton lasers*, Physical Review A, **53** 4250 (1996).
- [6] Zamfirescu M, Kavokin AV, Gil B, Malpuech G, Kaliteevski M, *ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers*, Physical Review B, **65** 161205(R) (2002).
- [7] Johne R, Solnyshkov DD, Malpuech G, *Theory of exciton-polariton lasing at room temperature in ZnO microcavities*, Applied Physics Letters, **93** 211105 (2008).
- [8] Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Akasaki I, *p-type conduction in Mg-doped GaN treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)*, Japanese Journal of Applied Physics, **28** L2112 (1989).
- [9] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, **64** 1687 (1994).
- [10] Liu C, Yun F, Morkoc H, *Ferromagnetism of ZnO and GaN : a review*, Journal of Materials Science : Materials in Electronics, **16** 555 (2005).
- [11] Minami T, *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*, Semiconductor Science and Technology, **20** S35 (2005).

- [12] Bunn CW, *The lattice-dimensions of zinc oxide*, Proceedings of the Physical Society, **47** 835 (1935).
- [13] Park YS, Litton CW, Collins TC, Reynolds DC, *Exciton spectrum of ZnO*, Physical Review, **143** 512 (1966).
- [14] Hopfield JJ, Thomas DG, *Polariton absorption lines*, Physical Review Letters, **15** 22 (1965).
- [15] Liang WY, Yoffe AD, *Transmission spectra of ZnO single crystal*, Physical Review Letters, **20** 59 (1968).
- [16] Drapak IT, *Alloyed ZnO-Cu₂O heterojunction*, Russian Physics Journal, **12** 933 (1969).
- [17] Tsurkan AE, Fedotova ND, Kicherman LV, Pasko PG, *Injection electroluminescence emitted by n-ZnO-p-ZnTe heterojunctions*, Soviet Physics - Semiconductors, **9** 786 (1975).
- [18] Helbig R, *Über die züchtung von grösseren reinen und dotierten ZnO-kristallen aus der gasphase*, Journal of Crystal Growth, **15** 25 (1972).
- [19] Morkoc H, Ozgur U, *Zinc Oxide*, Wiley-VCH (2009).
- [20] Karzel H, Potzel W, Kofferlein M, Schiessl W, Steiner M, Hiller U, Kalvius G, Mitchell DW, Das TP, Blaha P, Schwar K, Pasternak MP, *Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures*, Physical Review B, **53** 11425 (1996).
- [21] Kisi EH, Elcombe MM, *u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction*, Acta Crystallographica Section C, **45** 1867 (1989).
- [22] Desgreniers S, *High-density phases of ZnO : Structural and compressive parameters*, Physical Review B, **58** 14102 (1998).
- [23] Gerward L, Olsen JS, *The high-pressure phase of zincite*, Journal of Synchrotron Radiation, **2** 233 (1995).
- [24] Klingshirn CF, *Semiconductor optics*, Springer (2007).
- [25] Powell RA, Spicer WE, McMenamin JC, *Photoemission studies of wurtzite zinc oxide*, Physical Review B, **6** 3056 (1972).
- [26] Reynolds DC, Litton CW, Collins TC, *Zeeman effects in the edge emission and absorption of ZnO*, Physical Review, **140** A1726 (1965).
- [27] Reynolds DC, Look DC, Jogai B, Litton CW, Cantwell G, Harsch WC, *Valence-band ordering in ZnO*, Physical Review B, **60** 2340 (1999).
- [28] Wagner MR, Schulze JH, Kirste R, Cobet M, Hoffmann A, Rauch C, Rodina AV, Meyer BK, Roder U, Thonke K, Γ_7 *valence band symmetry related hole fine splitting*

- of bound excitons in ZnO observed in magneto-optical studies*, Physical Review B, **80** 205203 (2009).
- [29] Bateman TB, *Elastic moduli of single-crystal zinc oxide*, Journal of Applied Physics, **33** 3309 (1962).
- [30] Carlotti G, Fioretto D, Socino G, Verona E, *Brillouin scattering determination of the whole set of elastic constants of a single transparent film of hexagonal symmetry*, Journal Physics : Condensed Matter, **7** 9147 (1995).
- [31] Chuang SL, Chang CS, *k-p method for strained wurtzite semiconductors*, Physical Review B, **54** 2491 (1996).
- [32] Gil B, Lusson A, Sallet V, Said-Hassani SA, Triboulet R, Bigenwald P, *Strain-fields effects and reversal of the nature of the fundamental valence band of ZnO epilayers*, Japanese Journal of Applied Physics, **40** L1089 (2001).
- [33] Aoude O, Disseix P, Leymarie J, Vasson A, Leroux M, Aujol E, Beaumont B, Trassoudaine A, Andre Y, *Continuous-wave and ultrafast coherent reflectivity studies of excitons in bulk GaN*, Physical Review B, **77** 045206 (2008).
- [34] Wannier GH, *The structure of electronic excitation levels in insulating crystals*, Physical Review, **52** 191 (1937).
- [35] Frenkel J, *On the transformation of light into heat in solids. I*, Physical Review, **37** 17 (1931).
- [36] Yu PY, Cardona M, *Fundamental of semiconductors*, Springer (2010).
- [37] Rossler U (Rédacteur), *Landolt-Börnstein New Series*, tome Group III, 41B, Springer (1999).
- [38] Hopfield JJ, *Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*, Physical Review, **112** 1555 (1958).
- [39] Kavokin AV, Baumberg JJ, Malpuech G, Laussy F, *Microcavities*, Oxford University Press (2007).
- [40] Panzarini G, Andreani LC, Armitage A, Baxter D, Skolnick MS, Astratov VN, Roberts JS, Kavokin AV, Vladimirova MR, Kaliteevski MA, *Cavity-polariton dispersion and polarization splitting in single and coupled semiconductor microcavities*, Physics of the Solid State, **41** 1223 (1999).
- [41] Babic DI, Corzine SW, *Analytic expressions for the reflection delay, penetration depth, and absorptance of quarter-wave dielectric mirrors*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **28** 514 (1992).
- [42] Weisbuch C, Nishioka M, Ishikawa A, Arakawa Y, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Physical Review Letters, **69** 3314 (1992).

- [43] Houdre R, Weisbuch C, Stanley RP, Oesterle U, Pellandini P, Ilegems M, *Measurement of cavity-polariton dispersion curve from angle-resolved photoluminescence experiments*, Physical Review Letters, **73** 2043 (1994).
- [44] Tredicucci A, Chen Y, Pellegrini V, Borger M, Sorba L, Beltram F, Bassani F, *Controlled exciton-photon interaction in semiconductor bulk microcavities*, Physical Review Letters, **75** 3906 (1995).
- [45] Andre R, Heger D, Le Si Dang, Merle d'Aubigne Y, *Spectroscopy of polaritons in CdTe-based microcavities*, Journal of Crystal Growth, **184/185** 758 (1998).
- [46] Antoine-Vincent N, Natali F, Byrne D, Vasson A, Disseix P, Leymarie J, Leroux M, Semond F, Massies J, *Observation of Rabi splitting in a bulk GaN microcavity grown on silicon*, Physical Review B, **68** 153313 (2003).
- [47] Semond F, Sellers IR, Natali F, Byrne D, Leroux M, Massies J, Ollier N, Leymarie J, Disseix P, Vasson A, *Strong light-matter coupling at room temperature in simple geometry GaN microcavities grown on silicon*, Applied Physics Letters, **87** 021102 (2005).
- [48] Anderson MH, Ensher JR, Matthews MR, Wieman CE, Cornell EA, *Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor*, Science, **269** 198 (1995).
- [49] Muller M, Bleuse J, Andre R, *Dynamics of the cavity polariton in CdTe-based semiconductor microcavities : evidence for a relaxation edge*, Physical Review B, **62** 16886 (2000).
- [50] Savvidis PG, Baumberg JJ, Stevenson RM, Skolnick MS, Whittaker DM, Roberts JS, *Angle-resonant stimulated polariton amplifier*, Physical Review Letters, **84** 1547 (2000).
- [51] Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, Baas A, Jeambrun P, Keeling JMJ, Marchetti FM, Szymanska MH, Andre R, Staehli JL, Savona V, Littlewood PB, Deveaud B, Le Si Dang, *Bose-Einstein condensation of exciton polaritons*, Nature, **443** 05131 (2006).
- [52] Lagoudakis KG, Wouters M, Richard M, Baas A, Carusotto I, Andre R, Le Si Dang, Deveaud B, *Quantized vortices in an exciton-polariton condensate*, Nature Physics, **4** 706 (2008).
- [53] Amo A, Sanvitto D, Laussy FP, Ballarini D, del Valle E, Martin MD, Lemaitre A, Bloch J, Krizhanovskii DN, Skolnick MS, Tejedor C, Vina L, *Collective fluid dynamics of a polariton condensate in a semiconductor microcavity*, Nature, **457** 291 (2009).
- [54] Christopoulos S, Baldassarri Hoyer von Hoyersthal G, Grundy AJD, Lagoudakis PG, Kavokin AV, Baumberg JJ, Christmann G, Butte R, Feltin E, Carlin JF, Grandjean N, *Room-temperature polariton lasing in semiconductor microcavities*, Physical Review Letters, **98** 126405 (2007).

- [55] Colard S, *Ellipsométrie spectroscopique ex situ à plusieurs angles d'incidence : caractérisation de couches massives et de structures multicouches*, Thèse de doctorat, Université de Clermont-Ferrand (1998).
- [56] Azzam RMA, Bashara NM, *Ellipsometry and polarized light*, Elsevier (1999).
- [57] Singh AV, Mehra RM, Buthrath N, Wakahara A, Yoshida A, *Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient*, Journal of Applied Physics, **90** 5661 (2001).
- [58] Sekiguchi T, Miyashita S, Obaraa K, Shishidoa T, Sakagami N, *Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization*, Journal of Crystal Growth, **214-215** 72 (2000).
- [59] Moram MA, Vickers ME, *X-ray diffraction of III-nitrides*, Reports on Progress in Physics, **72** 036502 (2009).
- [60] Yoshikawa H, Adachi S, *Optical constants of ZnO*, Japanese Journal of Applied Physics, **36** 6237 (1997).
- [61] Rebien M, Henrion W, Bar M, Fischer CH, *Optical properties of ZnO thin films : Ion layer gas reaction compared to sputter deposition*, Applied Physics Letters, **80** 3518 (2002).
- [62] Liu YC, Hsieh JH, Tunga SK, *Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models*, Thin Solid Films, **510** 32 (2006).
- [63] Mihailovic M, Henneghien AL, Faure S, Disseix P, Leymarie J, Vasson A, Buell DA, Semond F, Morhain C, Zuniga-Perez J, *Optical and excitonic properties of ZnO films*, Optical Materials, **31** 532 (2009).
- [64] Meyer BK, Alves H, Hofmann DM, Kriegseis W, Forster D, Bertram F, Christen J, Hoffmann A, Strassburg M, Dworzak M, Haboek U, Rodina AV, *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*, Physica Status Solidi b, **241** 231 (2004).
- [65] Teke A, Ozgur U, Dogan S, Gu X, Morkoc H, Nemeth B, Nause J, Everitt HO, *Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO*, Physical Review B, **70** 195207 (2004).
- [66] Reynolds DC, Look DC, Jogai B, Litton CW, Collins TC, Harsch W, Cantwell G, *Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals*, Physical Review B, **57** 12151 (1998).
- [67] Cobet M, Cobet C, Wagner MR, Esser N, Thomsen C, Hoffmann A, *Polariton effects in the dielectric function of ZnO excitons obtained by ellipsometry*, Applied Physics Letters, **96** 031904 (2010).
- [68] Chichibu SF, Sota T, Cantwell G, Eason DB, Litton CW, *Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal*, Journal of Applied Physics, **93** 756 (2003).

- [69] Klingshirn C, Hauschild R, Priller H, Decker M, Zeller J, Kalt H, *ZnO rediscovered - once again!?*, Superlattices and Microstructures, **38** 209 (2005).
- [70] Varshni YP, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica, **34** 149 (1967).
- [71] Reynolds DC, Look DC, Jogai B, Hoelscher JE, Sherriff RE, Harris MT, Callahan MJ, *Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO*, Journal of Applied Physics, **88** 2152 (2000).
- [72] Nakayama M, Komura S, Kawase T, Kim DG, *Observation of exciton polaritons in a ZnO microcavity with HfO₂/SiO₂ Distributed Bragg Reflectors*, Journal of the Physical Society of Japan, **77** 093705 (2008).
- [73] Schmidt-Grund R, Rheinlander B, Czekalla C, Benndorf G, Hochmuth H, Lorenz M, Grundmann M, *Exciton-polariton formation at room temperature in a planar ZnO resonator structure*, Applied Physics B : Lasers and Optics, **93** 331 (2008).
- [74] Shimada R, Xie J, Avrutin V, Ozgur U, Morkoc H, *Cavity polaritons in ZnO-based hybrid microcavities*, Applied Physics Letters, **92** 011127 (2008).
- [75] Chen JR, Lu TC, Wu YC, Lin SH, Liu WR, Hsieh WF, Kuo CC, Lee CC, *Large vacuum Rabi splitting in ZnO-based hybrid microcavities observed at room temperature*, Applied Physics Letters, **94** 061103 (2009).
- [76] Kawase T, Komura S, Miyazaki K, Kim DG, Nakayama M, *Characteristics of exciton polaritons in a ZnO microcavity*, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures, p. article in press (2010).
- [77] Sturm C, Hilmer H, Schmidt-Grund R, Grundmann M, *Observation of strong exciton-photon coupling at temperatures up to 410 K*, New Journal of Physics, **11** 073044 (2009).
- [78] Schmidt-Grund R, Hilmer H, Hinkel A, Sturm C, Rheinlander B, Gottschalch V, Lange M, Zuniga-Perez J, Grundmann M, *Two-dimensional confined photonic wire resonators - strong light-matter coupling*, Physica Status Solidi b, **247** 1351 (2010).
- [79] Sun L, Chen Z, Ren Q, Yu K, Bai L, Zhou W, Xiong H, Zhu ZQ, Shen X, *Direct Observation of Whispering Gallery Mode polaritons and their dispersion in a ZnO tapered microcavity*, Physical Review Letters, **100** 156403 (2008).
- [80] Trichet A, Sun L, Pavlovic G, Gippius NA, Malpuech G, Xie W, Chen Z, Richard M, Le Si Dang, *One-dimensional ZnO exciton polaritons with negligible thermal broadening at room temperature*, Physical Review B, **83** 041302(R) (2011).
- [81] Paredes B, Widera A, Murg V, Mandel O, Folling S, Cirac I, Shlyapnikov GV, Hansch TW, Bloch I, *Tonks-Girardeau gas of ultracold atoms in an optical lattice*, Nature, **429** 277 (2004).

- [82] Antoine-Vincent N, Natali F, Byrne D, Vasson A, Disseix P, Leymarie J, Leroux M, Semond F, Massie J, *Observation of Rabi splitting in a bulk GaN microcavity grown on silicon*, Physical Review B, **68** 153313 (2003).
- [83] Carlin JF, Zellweger C, Dorsaz J, Nicolay S, Christmann G, Feltin E, Butte R, Grandjean N, *Progresses in III-nitride distributed Bragg reflectors and microcavities using AlInN/GaN materials*, Physica Status Solidi b, **242** 2326 (2005).
- [84] Feltin E, Carlin JF, Dorsaz J, Christmann G, Butte R, Laugt M, Ilegems M, Grandjean N, *Crack-free highly reflective AlInN/AlGaN Bragg mirrors for UV applications*, Applied Physics Letters, **88** 051108 (2006).
- [85] Antoine-Vincent N, Natali F, Mihailovic M, Vasson A, Leymarie J, Disseix P, Byrne D, Semond F, Massies J, *Determination of the refractive indices of AlN, GaN, and $Al_xGa_{1-x}N$ grown on (111)Si substrates*, Journal of Applied Physics, **93** 5222 (2003).
- [86] Semond F, Cordier Y, Grandjean N, Natali F, Damilano B, Vezian S, Massies J, *Molecular Beam Epitaxy of Group-III nitrides on silicon substrates : growth, properties and device applications*, Physica Status Solidi a, **188** 501 (2001).
- [87] Semond F, Antoine-Vincent N, Schnell N, Malpuech G, Leroux M, Massies J, Disseix P, Leymarie J, Vasson A, *Growth by Molecular Beam Epitaxy and optical properties of a ten-period AlGaN/AlN Distributed Bragg Reflector on (111)Si*, Physica Status Solidi a, **183** 163 (2001).
- [88] Houdre R, Stanley RP, Ilegems M, *Vacuum-field Rabi splitting in the presence of inhomogeneous broadening : resolution of a homogeneous linewidth in an inhomogeneously broadened system*, Physical Review A, **53** 2711 (1996).
- [89] Christmann G, Butte R, Feltin E, Carlin JF, Grandjean N, *Room temperature polariton lasing in a GaN/AlGaN multiple quantum well microcavity*, Applied Physics Letters, **93** 051102 (2008).
- [90] Fischer AJ, Shan W, Song JJ, Chang YC, Horning R, Goldenberg B, *Temperature-dependent absorption measurements of excitons in GaN epilayers*, Applied Physics Letters, **71** 1981 (1997).
- [91] Muth JF, Lee JH, Shmagin IK, Kolbas RM, Casey HC, Keller BP, Mishra UK, DenBaars SP, *Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements*, Applied Physics Letters, **71** 2572 (1997).
- [92] Sturge MD, *Optical absorption of gallium arsenide between 0.6 and 2.75 eV*, Physical Review, **127** 768 (1962).
- [93] Faure S, Guillet T, Lefebvre P, Bretagnon T, Gil B, *Comparison of strong coupling regimes in bulk GaAs, GaN, and ZnO semiconductor microcavities*, Physical Review B, **78** 235323 (2008).

- [94] Elliott RJ, *Intensity of optical absorption by excitons*, Physical Review, **108** 1384 (1957).
- [95] Medard F, Zuniga-Perez J, Frayssinet E, Moreno J, Semond F, Faure S, Disseix P, Leymarie J, Mihailovic M, Vasson A, Guillet T, Leroux M, *Optical study of bulk ZnO for strong coupling observation in ZnO-based microcavities*, Photonics and Nanostructures : Fundamentals and Applications, **7** 26 (2009).
- [96] Medard F, Zuniga-Perez J, Disseix P, Mihailovic M, Leymarie J, Vasson A, Semond F, Frayssinet E, Moreno JC, Leroux M, Faure S, Guillet T, *Experimental observation of strong light-matter coupling in ZnO microcavities : Influence of large excitonic absorption*, Physical Review B, **79** 125302 (2009).
- [97] Hauschild R, Priller H, Decker M, Bruckner J, Kalt H, Klingshirn C, *Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO*, Physical Status Solidi c, **3** 976 (2006).
- [98] Reveret F, *Etude du couplage fort par spectroscopie optique dans des microcavités GaN élaborées sur silicium*, Thèse de doctorat, Université de Clermont-Ferrand (2008).
- [99] Faure S, Brimont C, Guillet T, Bretagnon T, Gil B, Medard F, Lagarde D, Disseix P, Leymarie J, Zuniga-Perez J, Leroux M, Frayssinet E, Moreno JC, Semond F, Bouchoule S, *Relaxation and emission of Bragg-mode and cavity-mode polaritons in a ZnO microcavity at room temperature*, Applied Physics Letters, **95** 121102 (2009).
- [100] Reveret F, Disseix P, Leymarie J, Vasson A, Semond F, Leroux M, Massies J, *Influence of the mirrors on the strong coupling regime in planar GaN microcavities*, Physical Review B, **77** 195303 (2008).
- [101] Faure S, *Interaction lumière-matière dans les microcavités massives à base de ZnO : du couplage fort à température ambiante vers le laser à polariton*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier (2009).
- [102] Medard F, Lagarde D, Zuniga-Perez J, Disseix P, Leymarie J, Mihailovic M, Solnyshkov DD, Malpuech G, Frayssinet E, Sergent S, Semond F, Leroux M, Bouchoule S, *Toward polariton lasing in a zinc oxide microcavity : Design and preliminary results*, Journal of Physics : Conference Series, **210** 012026 (2010).
- [103] Koida T, Chichibu SF, Uedono A, Tsukazaki A, Kawasaki M, Sota T, Segawa Y, Koinuma H, *Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO*, Applied Physics Letters, **82** 532 (2003).
- [104] Klingshirn C, Hauschild R, Fallert J, Kalt H, *Room-temperature stimulated emission of ZnO : Alternatives to excitonic lasing*, Physical Review B, **75** 115203 (2007).

- [105] Levrat J, Butte R, Feltin E, Carlin JF, Grandjean N, Solnyshkov DD, Malpuech G, *Condensation phase diagram of cavity polaritons in GaN-based microcavities : Experiment and theory*, Physical Review B, **81** 125305 (2010).

RÉSUMÉ

Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l'obtention d'un laser à polaritons

Ce manuscrit de thèse est une contribution à l'étude du couplage fort lumière-matière dans les microcavités planaires à base d'oxyde de zinc. Nous avons déterminé les propriétés de l'interaction entre excitons et photons au travers de mesures résolues en angle pour des hétéro-structures réalisées par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sur silicium. Il a ainsi été possible de démontrer le régime de couplage fort aussi bien aux températures de l'hélium liquide qu'à température ambiante. Un important travail de conception des cavités et de modélisation de leur réponse optique a été effectué dans le but d'obtenir une émission cohérente de lumière basée sur la condensation des polaritons tel que prédit par les travaux théoriques. Les récentes mesures pour une cavité optimisée conduisent à un facteur de qualité voisin de 500 et à une énergie de Rabi très élevée (120 meV).

Mots-Clefs : microcavité, oxyde de zinc, couplage fort, laser à polaritons, condensation de Bose-Einstein, spectroscopie, réflectivité, photoluminescence, simulation de la réponse optique, conception d'hétérostructures ...

ABSTRACT

Conception and spectroscopy of ZnO-based microcavities in the strong coupling regime in order to obtain polariton lasing

This thesis manuscript is a contribution to the study of strong light-matter coupling in zinc oxide-based planar microcavities. We have determined the properties of the exciton-photon interaction through angle resolved measurements on structures grown by molecular beam epitaxy (MBE) on silicon. Thus, we have demonstrated strong coupling at both cryogenic and room temperatures. A substantial work on the conception of cavities and on the calculation of their optical response has been realized to obtain a coherent emission of light based on the condensation of polaritons as predicted by theoretical works. The latest measurements on an optimized microcavity lead to a quality factor close to 500 and a high Rabi splitting of 120 meV.

Keywords : microcavity, zinc oxide, strong coupling, polariton laser, Bose-Einstein condensation, spectroscopy, reflectivity, photoluminescence, calculation of the optical response, heterostructures conception ...