



HAL
open science

Réalisation et caractérisation optique de microcavités en régime de couplage fort mettant à profit la structure en multi-puits quantiques auto-organisés des pérovskites en couches minces

Gaëtan Lanty

► **To cite this version:**

Gaëtan Lanty. Réalisation et caractérisation optique de microcavités en régime de couplage fort mettant à profit la structure en multi-puits quantiques auto-organisés des pérovskites en couches minces. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2011. Français. NNT : 2011DENS0046 . tel-00668474

HAL Id: tel-00668474

<https://theses.hal.science/tel-00668474>

Submitted on 9 Feb 2012

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur Gaëtan LANTY

**pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Domaine :

SCIENCES PHYSIQUES et CHIMIQUES

Sujet de la thèse :

**Réalisation et caractérisation optique de
microcavités en régime de couplage fort mettant à
profit la structure en multi-puits quantiques
auto-organisés des pérovskites en couches minces**

Thèse soutenue à Cachan le 28 octobre 2011 devant le jury composé de :

Bernard GIL	Directeur de recherche (CNRS)	Rapporteur
Henri MARIETTE	Directeur de recherche (CNRS)	Rapporteur
Jacqueline BLOCH	Directeur de recherche (CNRS)	Examineur
Jesús ZÚÑIGA PÉREZ	Chargé de recherche (CNRS)	Examineur
Joël LEYMARIE	Professeur des universités	Examineur
Emmanuelle DELEPORTE	Professeur des universités	Directeur de thèse
Jean-Sébastien LAURET	Maître de conférence	Encadrant

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire
ENS CACHAN / CNRS / UMR 8537
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

À mon oncle Éric,
À sa femme, à ses filles,
À ma femme Lucie,
À mon fils Gauthier,
Et à toute ma famille.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Emmanuelle Deleporte et Jean-Sébastien Lauret de m'avoir proposé ce sujet de thèse, de m'avoir encadré pendant ces quatre années, et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires au travail présenté dans ce manuscrit. Je les remercie pour leur grande disponibilité, ainsi que pour les connaissances qu'ils m'ont patiemment transmises lors de nos nombreuses discussions. Je remercie particulièrement Jean-Sébastien Lauret pour sa vision optimiste des choses, ainsi que pour tous les conseils, scientifiques ou non, qu'il m'a prodigués pendant ces quatre années.

Je souhaite remercier Isabelle Ledoux-Rak de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de photonique quantique et moléculaire. Je remercie également les membres du LPQM qui ont grandement participé à ce que ces quatre dernières années soient pour moi très agréables.

Je remercie Henri Mariette, Bernard Gil, Jacqueline Bloch, Joël Leymarie et Jesús Zúñiga Pérez de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je salue toute l'équipe pédagogique du département EEA de l'ENS de Cachan dans lequel j'ai enseigné en tant qu'agrégé préparateur pendant ces quatre années. Je salue particulièrement Gilles Feld et Cécile Durieu au contact de qui j'ai beaucoup appris en terme d'enseignement. Je tiens aussi à remercier Bernard Journet pour m'avoir présenté à Emmanuelle Deleporte.

Une grande partie du travail présenté dans ce manuscrit n'aurait pu être effectué sans le travail technologique de Sophie Bouchoule et de Xavier Lafosse au LPN. Je tiens donc à les remercier pour leur travail et leur persévérance. Je souhaite remercier particulièrement Sophie Bouchoule pour sa disponibilité et pour les nombreuses solutions technologiques qu'elle a proposées (et qu'elle proposera) pour faire progresser la problématique des microcavités à base de pérovskites.

Je remercie Pierre Audebert d'avoir mis son expertise de chimiste au service des pérovskites, ainsi que pour ses conseils qui ont grandement contribué à faire évoluer notre approche technologique de la conception des microcavités à base de pérovskites. Je le remercie également de m'avoir proposé de synthétiser des pérovskites novatrices au sein du PPSM. Je remercie aussi Laurent Galmiche de m'avoir encadré lors de ses manipulations de chimie.

Je souhaite remercier Joseph Lautru de m'avoir formé aux équipements

de la salle blanche de l'institut d'Alembert. Je le remercie également pour sa disponibilité et pour tous les conseils technologiques qu'il m'a donnés pendant ces quatre années. Je remercie aussi Arnaud Brosseau du PPSM pour les nombreuses images par microscopie AFM qu'il a réalisées sur les dépôts de pérovskites.

Je remercie Jean-Yves Duboz, Fabrice Semond, Jesús Zúñiga Pérez, Mathieu Leroux, et les autres membres du CRHEA de m'avoir si chaleureusement accueilli pendant une semaine en juin 2009. Je remercie tout particulièrement Fabrice Semond de m'avoir présenté le processus de fabrication des miroirs de Bragg AlN/AlGa_{0.1}N épitaxiés sur substrat de silicium (111).

De la même manière, je remercie Joël Leymarie de m'avoir invité au LASMEA pour mener l'étude en réflectivité à basse température de certaines microcavités hybrides. Je remercie tous les membres du LASMEA que j'ai rencontrés pendant la semaine d'avril 2010 dédiée à ces mesures de m'avoir si gentiment accueilli. Je remercie particulièrement Delphine Lagarde avec qui j'ai travaillé (parfois très tardivement) pendant cette semaine. Je remercie également Joël Leymarie, François Médard et Pierre Disseix pour l'aide importante qu'ils m'ont apportée dans l'interprétation des spectres de réflectivité obtenus. Je tiens aussi à remercier Martine Mihailovic pour les discussions que nous avons eu au sujet des simulations par matrice de transfert et des mesures d'ellipsométrie.

Plus généralement, je souhaite remercier tous les spécialistes du domaine des microcavités en régime de couplage fort qui m'ont permis, en prenant le temps de répondre à mes questions, de progresser dans l'interprétation des résultats obtenus sur les microcavités à base de pérovskites. Je souhaite ainsi remercier Jacqueline Bloch, Thierry Guillet, Mathieu Leroux, Jean-Yves Duboz, Fabrice Semond, Jesús Zúñiga Pérez, Joël Leymarie et Pierre Disseix.

Je voudrais aussi saluer tous les doctorants que j'ai pu rencontrer durant ce travail de thèse au LPQM, et avec qui il fut très agréable de travailler. Je remercie particulièrement mon prédécesseur Antoine Bréhier qui, pendant mon stage de Master II, a su me former efficacement à la réalisation des échantillons à base de pérovskites, ainsi qu'à leur caractérisation optique. Je remercie aussi Laurent Badie pour les conseils pratiques qu'il m'a donnés en salle blanche, mais également pour son humour qui, depuis son départ, manque à la salle 113. Je souhaite aussi bon courage à Cyrielle Roquelet qui rédige actuellement sa thèse sur les nanotubes, à Yi Wei qui poursuit son travail sur la recherche et la caractérisation optique de nouvelles pérovskites, ainsi qu'à Katia Abdelbaki qui prend la suite de mon travail

sur la caractérisation pompe-sonde des échantillons à base de pérovskites.

Je souhaite aussi remercier Sanjun Zhang, Laetitia Doyennette et Antoine Al Choueiry pour les avancées que leur passage au LPQM en tant que post-doctorants a engendré. Je leur souhaite bonne chance dans leur travail de recherche actuel. Je remercie aussi Damien Garrot pour l'aide théorique qu'il m'a apporté au sujet des mesures pompe-sonde. Je souhaite bonne chance à Zheng Han qui entreprend actuellement, dans le cadre d'une collaboration avec le LPN, de remplacer le miroir métallique des microcavités à base de pérovskite par un miroir de Bragg.

Je salue aussi tous les stagiaires qui, pendant ces quatre dernières années, sont venus travaillés quelques mois au LPQM sur les pérovskites en couches minces ou bien sur les nanotubes. Parmi eux, je souhaite remercier particulièrement Pauline Boulleaux-Binot pour son aide précieuse dans le domaine des microcavités hybrides.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide ponctuelle d'un ensemble de personnes du LPQM, du département de physique et du département EEA. Ainsi, je souhaite remercier Christian Ollier, Christophe Salle, pour leur aide technique et pour le matériel qu'ils m'ont occasionnellement prêté. Je remercie aussi Chi-Thanh Nguyen, tout d'abord, pour sa gentillesse mais également pour les mesures en ellipsométrie qu'il a réalisées sur les dépôts de pérovskites. Merci également à Ginette Puyhaubert pour son travail dans le domaine administratif.

Enfin et surtout, je remercie ma femme Lucie pour son soutien depuis les années de "prépa" jusqu'à la rédaction de ce manuscrit de thèse, en passant bien sûr par l'année de préparation à l'agrégation. Je remercie également notre fils Gauthier pour l'animation particulière qu'il offre à notre quotidien...

Table des matières

1 Domaines de recherche contextuels	21
1.1 Microcavités planaires en régime de couplage fort	21
1.1.1 Microcavités planaires	21
1.1.2 Excitons dans les semi-conducteurs	28
1.1.3 Les polaritons de cavité	34
1.1.4 Le laser à polaritons	42
1.2 Les pérovskites en couches minces	46
1.2.1 Structure cristalline	46
1.2.2 Excitons dans les couches minces de pérovskite	48
1.2.3 Flexibilité spectrale et applications des pérovskites en couches minces	52
2 Réalisation et caractérisation des échantillons	55
2.1 Dépôt des pérovskites par "spin-coating"	55
2.1.1 Mise en solution des éléments constitutifs	55
2.1.2 Choix du substrat et traitement de surface	56
2.1.3 Auto-organisation des cristaux de pérovskites	56
2.1.4 Épaisseur du dépôt	57
2.2 Mise en cavité des couches minces de pérovskites	57
2.2.1 Structure générale des microcavités réalisées	57
2.2.2 Miroirs de Bragg disponibles	58
2.2.3 Matériaux "espaceurs"	64
2.2.4 Dépôt du miroir métallique	65

2.3	Caractérisations optiques des échantillons	66
2.3.1	Spectres de densité optique	66
2.3.2	Réflectivité résolue en angle	67
2.3.3	Photoluminescence résolue en angle	72
3	Étude de pérovskites particulières	75
3.1	Pérovskites du type PEPX	75
3.1.1	Présentation et caractérisation des dépôts	75
3.1.2	Densité optique et photoluminescence	78
3.1.3	Couplages exciton-phonon dans PEPI	81
3.1.4	Stabilité des dépôts	83
3.2	Pérovskites à couches organiques novatrices	86
3.2.1	Motivations	86
3.2.2	Synthèse des sels d'halogénures d'ammonium	88
3.2.3	Préparation et dénomination des dépôts	89
3.2.4	Aspect des dépôts	89
3.2.5	Caractérisations optiques	91
3.3	Pérovskites mixtes	94
3.3.1	Principe	94
3.3.2	PEPBr _{4-x} Cl _x	95
3.3.3	MFMPBr _{4-x} Cl _x	97
4	Microcavités à base de pérovskites	101
4.1	Les pérovskites vis-à-vis du régime de couplage fort	101
4.2	Microcavités PEPI	102
4.2.1	Structures "conventionnelle" et "améliorée"	102
4.2.2	Réflectivité résolue en angle	104
4.2.3	Photoluminescence résolue en angle	107
4.2.4	Goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons . .	110
4.3	Microcavités PEPC	112
4.3.1	Structure	112

4.3.2	Caractérisations optiques	113
4.4	Accroissement du facteur de qualité	116
4.4.1	Réalisation d'une microcavité vide à miroir métallique épais	116
4.4.2	Microcavité PEPC à espaceur supérieur en Si_3N_4	117
4.4.3	Absorption résiduelle dans la couche de pérovskite	118
4.4.4	Vers une diminution du nombre de puits	120
5	Étude dynamique par mesure pompe-sonde	123
5.1	Caractérisations optiques résolues en temps	123
5.1.1	Principe de la mesure	124
5.1.2	Dispositif expérimental	124
5.1.3	Corrélation croisée	126
5.1.4	Décalage du "zéro" avec λ_s	128
5.2	Étude de PEPI sous excitation impulsionnelle	131
5.2.1	Photoluminescence sous excitation impulsionnelle	131
5.2.2	Traces temporelles pompe-sonde résolues en puissance d'ex- citation	133
5.2.3	Étude spectrale du signal pompe-sonde	141
5.3	Étude pompe-sonde des microcavités PEPI	145
5.3.1	Motivations	145
5.3.2	Modifications du dispositif expérimental	147
5.3.3	Résultats préliminaires	148
5.3.4	Perspectives	152
6	Microcavités hybrides	153
6.1	Intérêt des microcavités hybrides	153
6.1.1	Problématique du laser à polaritons	153
6.1.2	La proposition théorique d'Agranovich <i>et al.</i> [1]	155
6.1.3	Microcavités hybrides à base de pérovskites	157
6.2	Microcavités hybrides GaN/PEPC	159
6.2.1	Demi-cavités GaN disponibles	159

6.2.2	Structure de la microcavité réalisée à partir de la demi-cavité GaN A876	160
6.2.3	Étude en réflectivité	160
6.3	Microcavité hybride GaN/PEPBr _{2,2} Cl _{1,8}	163
6.4	Microcavité hybride ZnO/MFMPB	166
6.4.1	Le couple ZnO/MFMPB	166
6.4.2	Structure de la microcavité réalisée	166
6.4.3	Étude en réflectivité à basse température	167
6.4.4	Perspectives	170
A Charges à l'interface entre deux diélectriques		177
B Modèles de relaxation mono et bi-exponentiel		179

Table des figures

1.1.1 Schéma d'une cavité Fabry-Pérot	22
1.1.2 Schéma d'un miroir de Bragg	24
1.1.3 Exemple de spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg	25
1.1.4 Intensité du champ électrique dans un miroir métallique a) et dans un miroir de Bragg b)	27
1.1.5 Courbes de dispersions simplifiées des électrons dans les bandes de valence et de conduction	29
1.1.6 Représentation schématique de l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur	30
1.1.7 Position des niveaux d'énergie d'un exciton dans la bande interdite	32
1.1.8 Allures du maximum de la bande de valence (BV) et du minimum de la bande de conduction (BC) dans un puits quantique de type I. Les traits en pointillés représentent les deux premiers niveaux discrets dans chacun des deux puits et E_G^{eff} correspond à l'énergie de bande interdite dans le puits quantique	33
1.1.9 Représentation schématique d'un système à deux niveaux placé dans une cavité Fabry-Pérot	35
1.1.10 Microcavités à puits quantiques a) et massive b)	37
1.1.11 Spectres d'absorption simulés par la méthode des matrices de transfert pour une couche mince d'un matériau possédant des excitons a), et pour la même couche dans une microcavité en régime de couplage fort b)	38

1.1.12	Courbes de dispersion des deux polaritons (LPB pour "Lower Polariton Branch" et UPB pour "Upper Polariton Branch") dans le cas d'un désaccord en $k_{//} = 0$ nul a), et négatif b). Les courbes en pointillés correspondent aux états non-couplés : le photon et l'exciton. Les poids des parts photon et exciton du polariton de basse énergie sont présentés en insert	40
1.1.13	Principe du laser à polaritons : les traits continus (respectivement en pointillés) correspondent aux courbes de dispersion des polaritons (respectivement des états non couplés), les zones en vert clair symbolisent les populations de polaritons le long de la LPB	43
1.1.14	Principe du goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons le long de la LPB	45
1.2.15	Représentation schématique de la structure cristalline des pérovskites en couches minces de type $(R - NH_3)_2MX_4$	47
1.2.16	Allures du maximum de la bande de valence (BV) et du minimum de la bande de conduction (BC) en suivant la direction normale aux couches. L'état fondamental des excitons confinés dans les couches inorganiques est également représenté.	49
1.2.17	a) Charge positive au voisinage de l'interface entre deux milieux diélectriques de permittivités ϵ_1 et ϵ_2 telles que $\epsilon_1 > \epsilon_2$, b) Influence de l'interface sur l'interaction entre deux charges de signes opposés	49
1.2.18	Interaction Coulombienne entre un trou et un électron confinés dans un puits quantique dont les barrières ont une permittivité diélectrique ϵ_b plus faible que celle du puits ϵ_p	50
2.2.1	Schéma de la structure générale des microcavités réalisées	58
2.2.2	Structure d'un miroir de Bragg de la société Layertec TM utilisé pour la mise en cavité des pérovskites à base de plomb et d'iode	59
2.2.3	Spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg Layertec TM sous incidence normale	60
2.2.4	Structure d'un miroir de Bragg pour le proche ultraviolet réalisé au LPN a), et le spectre de réflectivité sous incidence normale correspondant b)	61

2.2.5 a) Structure de la demi-cavité GaN A876 épitaxiée au CHREA. b) Un spectre de réflectivité sous incidence normale la caractérisant en un point donné de sa surface	63
2.2.6 Schéma de principe du bâti d'évaporation Auto 306 de la société Edwards TM	66
2.3.7 Schéma de principe du dispositif A	69
2.3.8 Spectre d'émission de la lampe	69
2.3.9 Schéma de principe du dispositif B	70
2.3.10 Principe de la photoluminescence des états excitoniques. Le trait fin dans la bande d'énergie interdite représente la courbe dispersion du niveau fondamental des excitons.	72
2.3.11 Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition des spectres de photoluminescence résolus en angle	73
3.1.1 Formule topologique de l'ion phénéthylammonium	76
3.1.2 Images AFM 10 μm par 10 μm de dépôts de PEPI a), et de PEPC b).	76
3.1.3 Diffractogramme de rayons X d'un dépôt de 50 nm de PEPI sur lame de quartz	78
3.1.4 Spectres de densité optique et de photoluminescence d'un dépôt de 50 nm de PEPI sur lame de verre. La longueur d'onde d'excitation de la photoluminescence est de 405 nm.	79
3.1.5 Spectres de densité optique et de photoluminescence de dépôts de PEPB a), et de PEPC b). Le dépôt de PEPB (respectivement PEPC) est obtenu par "spin-coating" (vitesse de rotation : 2000 tr/min, durée du dépôt : 30 s) d'une solution concentrée à 10 % (respectivement 5 %) sur une lame de verre (respectivement de quartz). L'intensité de la photoluminescence, excitée ici à 325 nm, est graduée en unités arbitraires.	79
3.1.6 Spectres de densité optique d'un dépôt de PEPC à 10 K.	80
3.1.7 Spectre de photoluminescence à 2 K du dépôt de PEPI étudié	81
3.1.8 Spectres de photoluminescence du dépôt de PEPI étudié pour différentes températures comprises entre 10 K et 300 K. L'excitation est réalisée par une source laser à 405 nm.	82

3.1.9 Tests de résistance thermique sur PEPC : 10 min à 130° a), 30 min à 250° b). Le spectre de densité optique en trait noir (respectivement rouge) correspond au dépôt avant (respectivement après) le test.	84
3.1.10 Dégradation sous excitation lumineuse d'un dépôt de PEPC, l'excitation est d'environ 0.04 W.cm ⁻² à 325 nm (laser He-Cd). En insert est représentée l'évolution dans le temps de l'amplitude du pic de photoluminescence.	85
3.1.11 Tests de résistance au dépôt de Si ₃ N ₄ par pulvérisation pour PEPI a), et PEPC b). Le spectre de densité optique en trait noir (respectivement rouge) correspond au dépôt avant (respectivement après) le test.	86
3.2.12 Formules topologiques des amines utilisées : cyclohexylamine a), cyclohexanéméthylamine b), myrtanylamine c), adamantylamine d), adamantanéméthylamine e), cyclooctylamine f), et 5-méthyl-2-furanméthanamine g).	87
3.2.13 Représentation schématique du montage de chimie permettant la synthèse des sels d'halogénure d'ammonium.	88
3.2.14 Désignation des dépôts.	90
3.2.15 Images AFM 5 μm par 5 μm des dépôts de MPI a), et de MFMPB b).	91
3.2.16 Images AFM 20 μm par 20 μm des dépôts de CMPI a), et de CPB b).	91
3.2.17 Spectres de densité optique des dépôts correspondant aux pérovskites iodées testées : a) pérovskites comportant un groupement -CH ₂ - entre le cycle et la fonction ammonium, et b) pérovskites pour lesquelles la fonction ammonium est reliée directement au cycle. 92	92
3.2.18 Spectres de densité optique des dépôts correspondant aux pérovskites bromées testées : a) pérovskites comportant un groupement -CH ₂ - entre le cycle et la fonction ammonium, et b) pérovskites pour lesquelles la fonction ammonium est reliée directement au cycle. 92	92
3.2.19 Spectres de densité optique et de photoluminescence des dépôts de CMPI a), et de AMPI b). L'intensité de la photoluminescence, excitée ici à 405 nm, est graduée en unités arbitraires.	94

3.3.20 Spectres de densité optique de la pérovskite mixte $\text{PEPBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ pour $x = 0$ (PEPB), $x = 1$, $x = 1,5$, $x = 2$, $x = 3$ et $x = 4$ (PEPC).	96
3.3.21 Position spectrale a) et largeur à mi-hauteur b) du pic excitonique de $\text{PEPBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ en fonction de x . Le trait en pointillés rouge correspond à la régression linéaire des positions spectrales.	96
3.3.22 Image AFM $40 \mu\text{m}$ par $40 \mu\text{m}$ a) et spectre de densité optique b) d'un dépôt de $\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ sur lame de verre.	97
3.3.23 Spectres de densité optique de la pérovskite mixte $\text{MFMPBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ pour $x = 0$, $x = 1$, $x = 2$, $x = 3$ et $x = 4$	98
3.3.24 Position spectrale a) et largeur à mi-hauteur b) du pic excitonique de $\text{MFMPBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ en fonction de x . Le trait en pointillés rouge correspond à la régression linéaire des positions spectrales.	98
4.2.1 Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité PEPI "conventionnelle".	103
4.2.2 Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité PEPI "améliorée".	103
4.2.3 a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité "conventionnelle" étudiée, b) Dia- gramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux ni- veaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux don- nées expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés corres- pondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.	104
4.2.4 a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité "améliorée" étudiée, b) Diagramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expéri- mentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.	105

4.2.5 Spectres de photoluminescence de la microcavité "conventionnelle" étudiée pour différents angles de collection. L'échelle est linéaire en a) et logarithmique en b). Sur les parties supérieures des deux graphiques est présenté le spectre de photoluminescence acquis avant que la microcavité ne soit complétée par le miroir d'argent.	107
4.2.6 Spectres de photoluminescence de la microcavité "améliorée" pour différents angles de collection. L'échelle est linéaire en a) et logarithmique en b). Sur les parties supérieures des deux graphiques est présenté le spectre de photoluminescence acquis avant que la microcavité ne soit complétée par le miroir d'argent.	108
4.2.7 Positions spectrales en émission du polariton de basse énergie (points rouges) des microcavités "conventionnelle" a) et "améliorée" b), superposées aux courbes de dispersion tirées de l'étude en réflectivité.	109
4.2.8 Évolution, en fonction de $k_{//}$, du rapport de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence correspondant à la LPB par la part photon $\beta^2(k_{//})$. L'incertitude dans l'évaluation de l'intensité intégrée est matérialisée par les barres d'erreur verticales.	111
4.3.9 Structure a) et intensité du champ intracavité b) des microcavités PEPC réalisées.	112
4.3.10 a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité PEPC étudiée, b) Diagramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.	113
4.3.11 Spectres de photoluminescence de la microcavité PEPC étudiée pour différents angles de collection. L'échelle est linéaire en a) et logarithmique en b). Sur les parties supérieures des deux graphiques est présenté le spectre de photoluminescence d'un dépôt de PEPC sur lame de quartz.	114
4.3.12 Positions spectrales en émission du polariton de basse énergie (points rouges) superposées aux courbes de dispersion tirées de l'étude en réflectivité.	115

4.4.13	a) Structure de la microcavité vide réalisée, b) Spectres de réflectivité en polarisation S pour un angle d'incidence de 10° : la courbe rouge correspond à une acquisition réalisée par le dispositif A, la noire correspond à une simulation par matrice de transfert. .	117
4.4.14	a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence d'une microcavité PEPC pour laquelle une couche de nitrure de silicium constitue l'espaceur supérieur, b) Digramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.	118
4.4.15	Parties réelle a) et imaginaire b) de l'indice complexe d'un dépôt de PEPC : les courbes en trait rouge correspondent à l'indice complexe déterminé par des mesures ellipsométriques, celles en trait noir correspondent à l'indice complexe issu du modèle de l'oscillateur de Lorentz se rapprochant le plus des mesures ellipsométriques, c) Simulations par matrice de transfert du spectre de réflectivité de la microcavité PEPC considérée en polarisation S et pour un angle d'incidence de 10° : la courbe noire (respectivement rouge) correspond à une simulation prenant en compte l'indice complexe issu du modèle de l'oscillateur de Lorentz (respectivement issu des mesures ellipsométriques).	119
4.4.16	Simulation par la méthode des matrices de transfert, pour différents angles d'incidence, des spectres de réflectivité d'une microcavité à miroir métallique épais contenant une couche de 5 nm d'épaisseur de PEPC.	121
5.1.1	Schéma de principe du dispositif pompe-sonde réalisé	125
5.1.2	Trace temporelle correspondant à l'amplification à 517 nm de l'impulsion de sonde par diffusion Raman stimulée dans l'eau : le monochromateur est réglé à 517 nm et $\lambda_p \simeq 440$ nm.	128
5.1.3	Trace temporelle pompe-sonde correspondant à une modulation de phase croisée se produisant dans l'eau. La longueur d'onde de pompe est fixée à 440 nm, le monochromateur est réglé à 505 nm.	129

5.1.4 a) Traces pompe-sonde comportant la signature de la modulation de phase croisée de l'eau obtenues pour différentes valeurs de λ_s . La longueur d'onde de pompe est fixée à 440 nm. b) Positions temporelles (carrés rouges) de la signature de la modulation de phase croisée reportées en fonction de λ_s . La courbe noire correspond à l'ajustement du modèle décrit dans le texte.	130
5.2.5 Spectres de photoluminescence résolus en puissance d'excitation d'un dépôt de PEPI de 50 nm d'épaisseur. L'excitation est réalisée via des impulsions femtosecondes quasi-monochromatiques centrées spectralement autour de 440 nm. L'évolution, en fonction de la puissance d'excitation, de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence est présentée en insert.	132
5.2.6 Superposition des spectres de photoluminescence normalisés à l'unité sous excitations impulsionnelle (courbes noires) et continue (courbes rouges). La puissance de l'excitation impulsionnelle est de 0,10 μW (à gauche) et de 10 μW (à droite). Le spectre sous excitation continue correspond à celui présenté par la figure 3.1.4 du chapitre 3.	132
5.2.7 Représentation logarithmique des traces temporelles pompe-sonde résolues en puissance d'excitation du dépôt de PEPI étudié. . . .	135
5.2.8 Évolution des temps caractéristiques longs en fonction de la puissance d'excitation. L'échelle de puissance est logarithmique à gauche, linéaire à droite.	135
5.2.9 Superposition, en échelle linéaire, de la trace temporelle obtenue pour une puissance d'excitation de 0,32 μW (courbe noire) et du modèle de décroissance bi-exponentiel ajusté (courbe rouge). Cette superposition est présentée sur une échelle de temps court, à gauche, et sur une échelle de temps long, à droite.	136
5.2.10 Évolutions, en fonction de la puissance d'excitation, du temps caractéristique court (à gauche) et du rapport des poids $A_{\text{court}}/A_{\text{long}}$ (à droite).	137

5.2.11	Trace temporelle pompe-sonde d'une structure en multipuits quantiques InGaAs/InAlAs, tirée de la référence [2]. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement d'un modèle basé sur l'ionisation des excitons. Les courbes en pointillés correspondent aux contributions des excitons et des paires électron/trou dans l'écrantage de la raie excitonique.	138
5.2.12	Trace temporelle obtenue en configuration non-dégénérée : $\lambda_s = 517$ nm et $\lambda_p = 440$ nm. La puissance d'excitation correspondante est de $0,32 \mu\text{W}$	139
5.2.13	a) Spectres expérimental (carrés noirs) et simulé par la méthode des matrices de transfert (courbe rouge) de la densité optique du dépôt de PEPI étudié, b) Spectres en $\Delta T/T$ simulés résultant : d'un décalage vers les hautes énergies de E_{ex} correspondant à 5 % de Γ (courbe noire), d'une réduction de 10 % de A (courbe rouge) et d'une augmentation de 10 % de Γ (courbe verte).	142
5.2.14	Spectres en $\Delta T/T$ du signal pompe-sonde (carrés) obtenus en configuration non-dégénérée, pour une puissance d'excitation de $1 \mu\text{W}$, et pour trois retards pompe-sonde différents : 0 ps (couleur rouge), 1 ps (couleur verte) et 10 ps (couleur bleue). Les courbes en trait continu correspondent à l'ajustement, aux spectres expérimentaux, des spectres simulés par la méthode des matrices de transfert. En insert est donnée la trace temporelle pour $\lambda_s = 517$ nm.	143
5.2.15	Valeurs des paramètres d'ajustement pour les trois retards pompe-sonde considérés.	144
5.3.16	a) Principe de l'amplification optique dans une microcavité en régime de couplage fort (schéma tiré de la référence [3]). b) Spectres, rapportés par Savvidis <i>et al.</i> [3], de l'impulsion de sonde réfléchi sur la microcavité étudiée en présence (spectre supérieur) et en absence (spectre inférieur) de l'impulsion de pompe.	147
5.3.17	Schéma de principe du dispositif pompe-sonde modifié pour l'étude des microcavités	148

5.3.18 a) Diagramme d'anticroisement de la microcavité considérée : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle. b) Spectre du faisceau de sonde réfléchi sur la microcavité étudiée, sous incidence normale et en absence de la pompe.	149
5.3.19 Spectres en $\Delta R/R$ à retard nul de la microcavité PEPI considérée pour différentes puissance d'excitation. Chaque spectre (hormis celui correspondant à $10 \mu W$) est décalé verticalement de 0,5 unité par rapport au spectre de puissance d'excitation juste inférieure. .	150
5.3.20 Spectres de la sonde après réflexion sur la microcavité étudiée : S correspond au spectre mesuré en absence de la pompe, et S_{pompe} est une reconstitution de ce spectre en présence de la pompe. . . .	151
6.1.1 Diagramme d'anticroisement de la microcavité hybride proposée par Agranovich <i>et al.</i> (schéma tiré de la référence [1]). La relaxation des polaritons depuis le réservoir excitonique de la MPB est symboliquement représentée. Les flèches verticales symbolisent le passage des polaritons de la MPB à la LPB par émission de phonons optiques dans le matériau organique.	156
6.1.2 Évolution, en fonction de $k_{//}$, du produit des parts de la MPB et de la LPB, relatives à la transition excitonique de la pérovskite, pour différentes valeurs de δ . En insert sont données les courbes de dispersion du mode de cavité et des deux types d'excitons, le mode de cavité étant en résonance, en $k_{//} = 0$, avec l'exciton de plus basse énergie.	158
6.2.3 Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité hybride GaN/PEPC réalisée à partir de la demi-cavité A876. . . .	160

6.2.4 a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité hybride GaN/PEPC réalisée à partir de la demi-cavité A876, b) Digramme d'anticroisement correspondant : un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges). Les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion des deux types d'exciton et du mode de cavité issues du modèle à trois niveaux.	161
6.3.5 Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité hybride GaN/PEPBr _{2,2} Cl _{1,8} réalisée.	164
6.3.6 a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité hybride GaN/PEPBr _{2,2} Cl _{1,8} étudiée, b) Digramme d'anticroisement correspondant : un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges). Les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion des deux types d'exciton et du mode de cavité issues du modèle à trois niveaux.	165
6.4.7 Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée.	167
6.4.8 Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité hybride ZnO/MFMPB portée à 5 K. Un zoom sur le double creux de réflectivité du spectre correspondant à 45° d'angle d'incidence est présenté en insert. . .	168
6.4.9 Digramme d'anticroisement de la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée. Un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges pleins). Les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion des deux types d'exciton et du mode de cavité issues du modèle à trois niveaux. Les carrés rouges "vides" correspondent aux creux de réflectivité observés en raison du couplage avec le mode de Bragg inférieur.	170

6.4.10	Structure a) et intensité du champ intracavité b) d'une microcavité hybride ZnO/MFMPB présentant une couche d'AlN de 30 nm d'épaisseur intercalée entre le miroir de Bragg et la couche de ZnO. L'épaisseur de la couche de silice est en contrepartie réduite de 40 nm par rapport à la microcavité étudiée précédemment.	171
A.0.1	a) Représentation d'une distribution volumique de dipôles électriques caractérisée par un vecteur polarisation $\mathbf{P}(M, t)$, b) Charge positive au voisinage de l'interface entre deux milieux diélectriques de permittivités ε_1 et ε_2 telles que $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$	177

Introduction

Les avancées technologiques de premier plan sont souvent issues de recherches menées sur des matériaux innovants. Les nombreux travaux de la première moitié du XX^e siècle portant sur les semi-conducteurs ont, par exemple, permis à John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain de mettre en évidence en 1948 l'effet transistor qui engendra l'essor de la microélectronique nécessaire au développement de l'informatique moderne. Dans le domaine de l'optoélectronique, l'arrivée à maturité des techniques de croissance et de dopage du nitrure de gallium (GaN) a permis à Shuji Nakamura de réaliser en 1993 la première diode électroluminescente (DEL) émettant dans le bleu, suivie de la première diode laser bleue en 1997. Ces avancées technologiques ont conduit à des applications nombreuses et variées : DEL blanche, écrans à base de DEL, stockage de données à très haute densité (disques Blu-ray et HD DVD), *etc.* Dans les années à venir, l'exploitation des propriétés physiques remarquables des nanotubes de carbone devrait également conduire à des applications de consommation courante (transistors ultra-rapides, écrans plats flexibles, surfaces autonettoyantes, *etc.*).

Le travail de recherche qui est rapporté dans ce manuscrit porte sur les pérovskites en couches minces (ou pérovskites 2D), un matériau cristallin capable de s'organiser par lui-même lors d'un dépôt par "spin-coating". Bien que certaines pérovskites 2D aient été synthétisées dès la fin des années 1970 [4], les premières publications faisant état de propriétés optiques remarquables ne sont apparues qu'à partir des années 1990.

L'originalité des pérovskites en couches minces réside dans leur structure cristalline qui forme des puits quantiques naturels dans lesquels des excitons sont confinés. En raison des effets de confinement quantique et diélectrique, ces derniers disposent de propriétés remarquables : énergie de liaison de importante (quelques centaines de meV), grande force d'oscillateur, grande efficacité de recombinaison radiative et propriétés optiques non-linéaires importantes. La grande diversité des pérovskites permet, en outre, de disposer de raies excitoniques sur une plage de longueurs d'ondes couvrant le domaine visible et le proche ultraviolet [91].

Lorsqu'un matériau comportant des états excitoniques est inséré dans une microcavité Fabry-Pérot, le couplage existant entre les photons du mode de cavité

et les excitons du matériau peut engendrer, s'il est suffisamment marqué, une levée de dégénérescence des deux niveaux d'énergie correspondants. Les états propres du système correspondent alors à une superposition cohérente des états "photon" et "exciton", les polaritons de cavité. Dans une telle situation, la microcavité considérée est dite en régime de couplage fort [43]. De nouveaux dispositifs optoélectroniques (lasers sans seuil, amplificateurs paramétriques optiques, *etc.*) devraient découler de ce régime de fonctionnement.

Jusqu'à présent les matériaux dont la mise en cavité a conduit au régime de couplage fort sont soit des semi-conducteurs inorganiques issus de l'optoélectronique, soit des matériaux organiques issus de la chimie. Les pérovskites 2D, en revanche, ne peuvent pas être rangées dans l'une ou autre de ces deux catégories de matériaux. En effet, par certains aspects (arrangement cristallin, nature des excitons) elles se rapprochent des semi-conducteurs inorganiques, par d'autres (force d'oscillateur et énergie de liaison des excitons) elles correspondent plus aux matériaux organiques.

Ce caractère intermédiaire semi-conducteurs inorganiques/matériaux organiques des pérovskites 2D en fait un matériau particulièrement innovant vis-à-vis du régime de couplage fort. Nous avons donc souhaité évaluer leur potentiel vis-à-vis de la problématique des microcavités en régime de couplage fort et des effets non-linéaires qui en découlent.

Le **chapitre 1** est divisé en deux parties. La première partie permet tout d'abord d'introduire les notions de microcavité planaire et d'excitons. Ces deux notions sont ensuite mises à profit pour définir le régime de couplage fort en microcavité, ainsi que pour présenter le principe du laser à polaritons. La seconde partie de ce premier chapitre est consacrée aux couches minces de pérovskites. Leur structure cristalline et ses particularités vis-à-vis des états excitoniques sont tout d'abord présentées. Une discussion concernant la nature de ces états excitoniques est également proposée.

Le **chapitre 2** détaille tout d'abord le protocole suivi lors des dépôts par "spin-coating" des couches minces de pérovskite. Il décrit ensuite la structure générale des microcavités dans lesquelles les dépôts de pérovskites 2D sont insérés, ainsi que les techniques utilisées pour le dépôt de chacune des couches minces entrant dans la conception de ces microcavités. La structure des différents miroirs de Bragg utilisés est également donnée. Enfin, la dernière partie présente les méthodes de caractérisation des échantillons à base de pérovskites 2D réalisés au cours de ce travail de thèse. Les schémas de principe des dispositifs permettant l'acquisition des spectres de réflectivité et de photoluminescence résolus en angle sont donnés.

Le **chapitre 3** traite des pérovskites 2D particulières qui jouent un rôle important dans la réalisation de microcavités en régime de couplage fort : les pérovskites du type PEPX, les pérovskites à couches organiques novatrices synthétisées dans le cadre d'une collaboration avec le PPSM et les pérovskites dites "mixtes". Les caractérisations optiques et des images AFM de dépôts sont données pour chacun de ces types de pérovskites. Pour la pérovskite PEPI en particulier, les résultats de mesures de diffraction X et de photoluminescence résolue en température sont également présentés et interprétés.

Le **chapitre 4** est destiné à présenter les résultats concernant la mise en cavité des pérovskites PEPI et PEPC. Pour chaque microcavité étudiée, les spectres de réflectivité résolus en angle, ainsi que les diagrammes d'anticroisement correspondants sont présentés et commentés. L'étude des spectres de photoluminescence résolus en angle est également menée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'attache à discuter des possibilités d'accroissement du facteur de qualité des microcavités réalisées.

Le **chapitre 5**, pour sa part, est consacré aux mesures de type pompe-sonde effectuées sur les dépôts de PEPI, ainsi que sur les microcavités dans lesquelles ils ont été insérés. Le dispositif expérimental réalisé, ainsi que les études préalables nécessaires à l'exploitation temporelle et spectrale de ces mesures, sont tout d'abord détaillés. Les résultats des études pompe-sonde menées sur des couches minces de PEPI déposées sur lame de verre sont ensuite présentés. Une interprétation possible de ces résultats est également proposée. En fin de chapitre, nous présentons les résultats préliminaires de l'étude consistant à tester l'existence d'une amplification paramétrique optique dans les microcavités à base de PEPI, ainsi que les perspectives correspondantes.

Le **chapitre 6** expose l'intérêt vis-à-vis de la problématique du laser à polaritons que pourraient revêtir des microcavités dites "hybrides" dans lesquelles un matériau organique est associé à un semi-conducteur inorganique. Nous montrons dans un premier temps que les propriétés des pérovskites en couches minces correspondent parfaitement à ce qui est attendu de la part du matériau organique. Nous présentons ensuite les structures et les caractérisations optiques de trois microcavités hybrides réalisées à partir de trois couples de matériaux différents. Enfin, le plus prometteur des trois couples testés est désigné.

Chapitre 1

Domaines de recherche contextuels

Le travail de thèse rapporté par ce manuscrit se situe à la croisée des chemins de deux domaines de recherche : les microcavités planaires en régime de couplage fort et les pérovskites en couches minces. Ce premier chapitre est destiné à présenter chacun de ces deux domaines en insistant sur les points fondamentaux qui permettront, dans les chapitres suivants, de comprendre les motivations et les résultats de ce travail.

1.1 Microcavités planaires en régime de couplage fort

Les deux premiers paragraphes de cette partie introduisent quelques notions relatives aux microcavités planaires et aux excitons dans les matériaux semi-conducteurs. Celles-ci seront ensuite mises à profit, dans le troisième paragraphe, pour introduire le régime de couplage fort en microcavité. Le quatrième et dernier paragraphe exposera, enfin, le principe d'une des applications les plus prometteuses de ce domaine de recherche.

1.1.1 Microcavités planaires

Cavité Fabry-Pérot

Une cavité Fabry-Pérot est constituée d'un milieu diélectrique d'indice n inséré entre deux miroirs (voir figure 1.1.1). Pour se propager dans le milieu diélectrique, une onde électromagnétique doit nécessairement satisfaire les conditions aux limites imposées par les deux miroirs : un miroir présentant un coefficient de réflexion en amplitude proche de -1 (respectivement 1) impose la présence d'un nœud (respectivement ventre) du champ électrique à sa surface. Ces conditions aux limites conduisent à la quantification de \vec{k}_\perp , la composante perpendiculaire

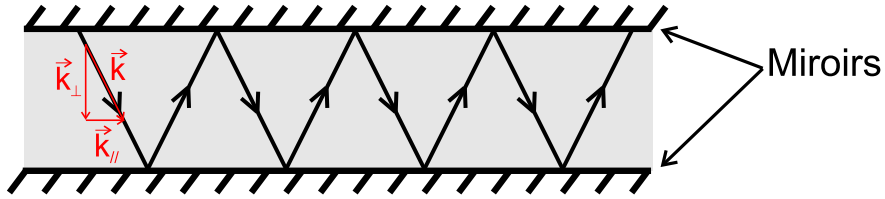


FIG. 1.1.1 – Schéma d'une cavité Fabry-Pérot.

aux miroirs du vecteur d'onde \vec{k} de l'onde électromagnétique se propageant dans le milieu diélectrique. Dans le cas où les coefficients de réflexion en amplitude des deux miroirs sont de même signe, cette quantification se traduit par la relation :

$$k_{\perp} L = p\pi, \quad (1.1.1)$$

avec L la longueur de la cavité (c'est-à-dire la distance entre les deux miroirs) et p un entier naturel strictement positif.

Ainsi, pour une valeur donnée de $k_{//}$, norme de la composante parallèle aux miroirs du vecteur d'onde, l'énergie des photons qui peuvent se propager dans la cavité est donnée par :

$$E_{\text{ph}}^p = \frac{c\hbar}{n} \sqrt{\left(\frac{p\pi}{L}\right)^2 + k_{//}^2}, \quad (1.1.2)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite et c la célérité de la lumière. Ces niveaux d'énergie, caractérisés par l'entier p , correspondent aux modes de la cavité. Les cavités Fabry-Pérot pour lesquelles l'entier p est petit, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde des photons confinés est du même ordre de grandeur que la longueur de la cavité L , sont qualifiées de "microcavités".

Dans la suite, les deux solutions techniques généralement mises en œuvre pour réaliser les miroirs d'une microcavité planaire sont décrites : les miroirs métalliques et les miroirs de Bragg.

Miroirs métalliques

La gamme de fréquences pour laquelle un métal réfléchit la lumière est étroitement liée à sa fréquence plasma f_p [5]. En effet, pour les fréquences inférieures à f_p , un métal est fortement réfléchissant alors qu'au delà de f_p il perd de son pouvoir réfléchissant jusqu'à devenir complètement transparent pour $f \gg f_p$. Puisque les fréquences plasma de la plupart des métaux se situent au delà des fréquences du domaine visible, il est possible d'utiliser des dépôts métalliques comme miroirs pour des microcavités fonctionnant dans l'infrarouge ou dans le visible. Cependant dans le cas de microcavités conçues pour le proche ultraviolet,

la plupart des métaux ne conviennent plus, il faut alors choisir l'aluminium qui possède une fréquence plasma relativement élevée¹ [6].

Lorsqu'une onde électromagnétique de fréquence f (telle que $f < f_p$) se réfléchit sur un dépôt métallique, le champ électromagnétique dans le métal s'atténue exponentiellement avec une épaisseur caractéristique δ appelée "épaisseur de peau". L'épaisseur de peau est d'autant plus petite que le métal considéré est bon conducteur et que la fréquence de l'onde électromagnétique est élevée [7]. Par exemple, pour les fréquences des domaines du visible et du proche ultraviolet (c'est-à-dire des fréquences de l'ordre de 10^{14} Hz) l'épaisseur de peau dans l'aluminium est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

L'épaisseur du dépôt métallique permet de fixer le niveau de réflectivité du miroir. En effet, lorsque l'épaisseur du dépôt métallique est comparable à l'épaisseur de peau δ , l'onde incidente est à la fois transmise et réfléchie, le miroir est dit "semi-réfléchissant". En revanche, lorsque l'épaisseur est grande devant δ , l'onde transmise est quasiment inexistante et le miroir est très réfléchissant. Cependant, en raison de l'absorption au sein de la couche métallique le coefficient de réflexion en intensité ne tend pas asymptotiquement vers l'unité à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente. Une couche épaisse d'aluminium, par exemple, ne présente un coefficient de réflexion en intensité que d'environ 92 %.

Miroirs de Bragg

Un miroir de Bragg est constitué d'une alternance de couches minces de deux milieux diélectriques ou semi-conducteurs d'indices optiques différents. La figure 1.1.2 présente schématiquement la structure d'un miroir de Bragg : n_H et e_H (respectivement n_L et e_L) correspondent à l'indice optique et à l'épaisseur de la couche de haut indice (respectivement de bas indice). Notons également n tel que $n < n_H$, l'indice du milieu dans lequel se propage en direction du miroir, une onde électromagnétique de longueur d'onde dans le vide λ_0 .

Le principe d'un miroir de Bragg est de réfléchir l'onde incidente en réalisant la condition d'interférences constructives des différentes ondes réfléchies ("1", "2", "3", *etc.*) par les dioptries formés par l'alternance des deux types de couche. Notons ϕ_i la phase de l'amplitude complexe de l'onde réfléchie "i" à la surface du miroir de Bragg en prenant la phase de l'amplitude complexe de l'onde incidente comme référence des phases. La réflexion sur un dioptré n_1/n_2 tel que $n_1 < n_2$ engendre un déphasage de π , il vient donc $\phi_1 = \pi$. Le déphasage de l'onde réfléchie "2" par rapport à l'onde incidente provient uniquement de l'aller-retour effectué dans la première couche de haut indice puisque la réflexion sur un dioptré n_1/n_2 tel que $n_1 > n_2$ n'engendre pas de déphasage supplémentaire. La phase de

¹D'autres métaux comme l'or présentent également une fréquence plasma élevée mais sont, toutefois, peu réfléchissants dans le proche ultraviolet en raison de l'existence de transitions interbandes dans la plage d'énergies correspondante.

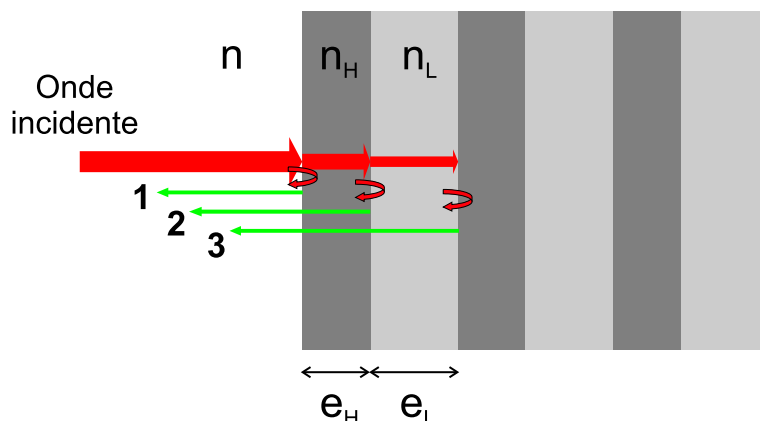


FIG. 1.1.2 – Schéma d'un miroir de Bragg.

l'onde réfléchie "2" s'écrit donc $\phi_2 = 4\pi/\lambda_0(n_H e_H)$. Par rapport à l'onde incidente, l'onde réfléchie "3" effectue un aller-retour dans les deux premières couches et subit une réflexion sur un dioptré n_1/n_2 tel que $n_1 < n_2$, sa phase s'écrit alors $\phi_3 = 4\pi/\lambda_0(n_H e_H + n_L e_L) + \pi$. Le calcul des phases des ondes réfléchies suivantes s'effectue de la même manière.

D'autre part, les différentes ondes réfléchies interfèrent constructivement lorsque les phases ϕ_i sont égales modulo 2π . Ceci est réalisé lorsque :

$$\phi_2 - \phi_1 = 0 \quad \text{et} \quad \phi_3 - \phi_1 = 2\pi, \quad (1.1.3)$$

ce qui s'explique en :

$$n_H e_H = n_L e_L = \frac{\lambda_0}{4}. \quad (1.1.4)$$

Pour que la structure présentée à la figure 1.1.2 réfléchisse l'onde incidente de longueur d'onde dans le vide λ_0 , les couches doivent respecter les conditions de Bragg : le chemin optique associé à chacune des couches doit être égal à $\lambda_0/4$.

Un exemple de spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg² est présenté par la figure 1.1.3. La lumière est réfléchie de manière importante uniquement dans une certaine plage d'énergies qualifiée de "bande d'arrêt" du miroir de Bragg. Cette dernière est centrée sur l'énergie³ correspondant à la longueur d'onde dans le vide λ_0 pour laquelle les conditions 1.1.4 sont satisfaites. En dehors de celle-ci, la réflectivité du miroir de Bragg présente des oscillations mais pas de valeur suffisamment proche de l'unité pour être mise à profit pour la réalisation de microcavités.

²Pour indication, il s'agit du spectre de réflectivité simulé par la méthode des matrices de transfert (méthode de simulation introduite au paragraphe 1.1.3) d'un miroir de Bragg composé de 7,5 paires, les indices des matériaux utilisés étant 1,49 et 1,96.

³L'énergie E des photons associés à une onde électromagnétique de longueur d'onde dans le vide λ_0 s'obtient via la relation : $E[\text{eV}] \simeq 1240/\lambda_0[\text{nm}]$.

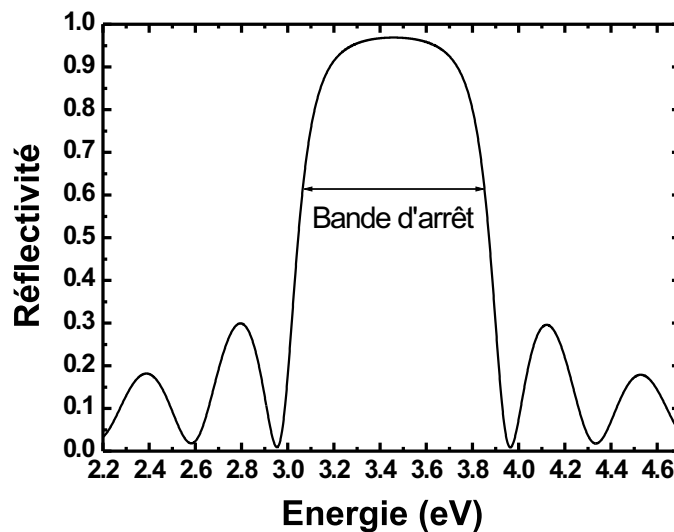


FIG. 1.1.3 – Exemple de spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg.

La forme du spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg dépend principalement de deux de ses caractéristiques : le contraste d'indice (c'est-à-dire $n_H - n_L$) entre les deux matériaux et le nombre de paires "couche de haut indice"/"couche de bas indice". Le contraste d'indice est la caractéristique du miroir qui détermine l'étendue spectrale (ou la "largeur") de la bande d'arrêt. Une bande d'arrêt large s'obtient en choisissant, en fonction bien sûr des possibilités techniques, deux matériaux présentant un contraste d'indice relativement marqué [8]. Le nombre de paires formant le miroir de Bragg influe essentiellement sur le niveau de réflectivité dans la bande d'arrêt. En effet, l'augmentation du nombre de paires tend à rendre unitaire la réflectivité dans la bande d'arrêt et à rendre plus abruptes les limites de cette dernière [9].

Élargissement des modes de cavité

En pratique, au moins un des deux miroirs constituant une microcavité possède un coefficient de transmission non nul pour autoriser un couplage entre les modes de cavité et l'extérieur de la microcavité. S'il y a correspondance en énergie et en $k_{//}$, une onde électromagnétique incidente peut alors exciter un mode de cavité. Ceci correspond, dans les spectres de réflectivité des microcavités, à l'existence de creux aux énergies des modes de cavité (cf equation 1.1.2).

D'une manière générale en mécanique quantique, un état discret couplé à un continuum d'états possède une largeur, dite "naturelle", d'autant plus importante que le couplage avec le continuum d'états est fort. En effet, on montre que le temps de vie d'un état discret, c'est-à-dire son temps d'occupation moyen avant

échappement vers le continuum, est égal au produit de la constante de Planck réduite par l'inverse de sa largeur naturelle en énergie [10]. Ainsi, le creux dans le spectre de réflectivité d'une microcavité correspondant à un de ces modes possède également une certaine largeur liée au couplage de ce mode de cavité avec le champ électromagnétique extérieur à la microcavité. Par conséquent, si $\Gamma_{\text{ph}}^{\text{p}}$ est la largeur à mi-profondeur du creux de réflectivité associée au mode de cavité p alors le temps de vie $\tau_{\text{ph}}^{\text{p}}$ d'un photon dans le mode p s'écrit :

$$\tau_{\text{ph}}^{\text{p}} = \frac{\hbar}{\Gamma_{\text{ph}}^{\text{p}}}. \quad (1.1.5)$$

Par habitude, la largeur d'un mode de cavité p est caractérisée par la donnée d'un nombre sans dimension, son facteur de qualité Q_{p} . Il est défini comme le rapport entre l'énergie du mode de cavité p et la largeur à mi-profondeur du creux de réflectivité associé. Le temps de vie d'un photon dans le mode p peut donc être réécrit en fonction du facteur de qualité :

$$\tau_{\text{ph}}^{\text{p}} = \frac{\hbar Q_{\text{p}}}{E_{\text{ph}}^{\text{p}}}. \quad (1.1.6)$$

Le temps de vie d'un photon dans le mode p est d'autant plus grand que le facteur de qualité de ce dernier est élevé.

Pour être complet, il faut préciser que le temps de vie des photons dans un mode de cavité peut être raccourci par l'utilisation de miroirs métalliques ou de matériaux non parfaitement transparents dans la réalisation de la microcavité. En effet, en plus d'avoir une certaine probabilité d'être transmis en dehors de la microcavité à chaque réflexion, ils ont alors une certaine probabilité d'être absorbés à chaque réflexion sur un miroir métallique et à chaque passage dans un matériau non parfaitement transparent. Ce raccourcissement du temps de vie des photons se traduit également par un élargissement du creux de réflectivité correspondant (cf equation 1.1.5) et par une réduction du facteur de qualité (cf equation 1.1.6).

Comparaison miroirs métalliques/miroirs de Bragg

La figure 1.1.4 présente les allures typiques de l'intensité du champ électrique dans un miroir métallique (à gauche) et dans un miroir de Bragg (à droite), les zones en gris foncé (respectivement clair) correspondent au matériau de haut indice (respectivement bas indice). L'intensité du champ électrique s'atténue de manière exponentielle dans le métal avec une distance caractéristique, l'épaisseur de peau, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, alors que, dans le miroir de Bragg, elle forme des maximums secondaires dont les amplitudes décroissent au fur et à mesure de la progression dans la structure, mais avec une distance caractéristique

de l'ordre de la centaine de nanomètres (voire plus lorsque le contraste d'indice entre les deux matériaux est faible [8,11]). En d'autres termes, le champ électrique pénètre plus dans un miroir de Bragg qu'il ne le fait dans un miroir métallique. Ainsi, une microcavité métal-métal conduit à un meilleur confinement du champ électrique dans le milieu séparant les deux miroirs qu'une microcavité à base de miroirs de Bragg.

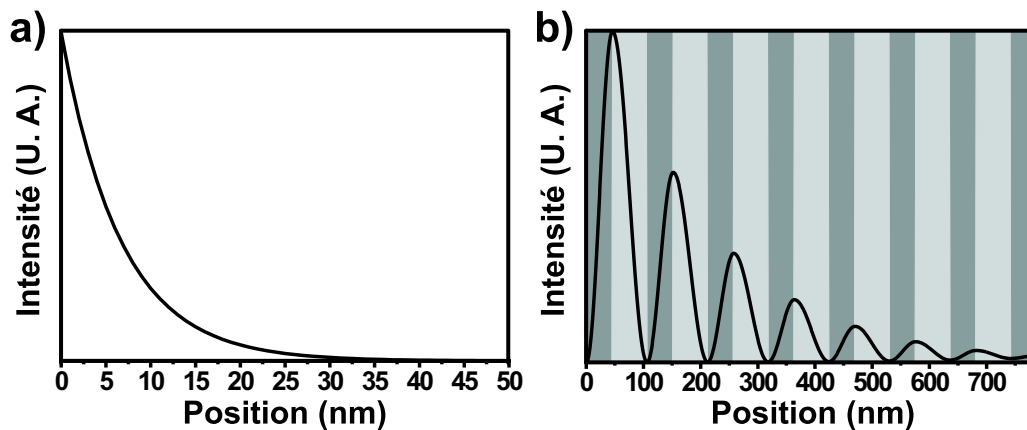


FIG. 1.1.4 – *Intensité du champ électrique dans un miroir métallique a) et dans un miroir de Bragg b).*

En contrepartie du bon confinement du champ électrique, les miroirs métalliques absorbent une partie de la lumière reçue en raison de la présence de courants induits dans le métal par l'onde incidente. Par conséquent, même lorsque l'épaisseur du dépôt métallique est grande devant l'épaisseur de peau, le coefficient de réflexion en intensité ne peut être unitaire. Ceci constitue une barrière fondamentale à l'obtention de facteurs de qualités élevés.

La fabrication d'un miroir de Bragg doit respecter les conditions de Bragg (cf équations 1.1.4) tout en assurant un positionnement correct de la bande d'arrêt par rapport au mode de cavité⁴. Il s'agit donc d'un processus long et délicat nécessitant une bonne connaissance des indices des matériaux utilisés. Il nécessite également une maîtrise des épaisseurs déposées d'autant plus précise que la bande d'arrêt est destinée à être placée vers les hautes énergies pour lesquelles les épaisseurs correspondantes sont petites. En comparaison, la réalisation des miroirs métalliques peut sembler plus facile puisqu'il suffit d'évaporer sous vide le métal. Ceci est sans doute vrai dans le cas de la réalisation d'un miroir épais pour lequel il suffit de déposer une épaisseur grande devant l'épaisseur de peau, ça

⁴L'intervalle spectral libre des microcavités, c'est-à-dire l'écart en énergie entre deux modes successifs, est généralement plus grand que la largeur de la bande d'arrêt des miroirs de Bragg. Une microcavité comportant un miroir de Bragg ne peut donc présenter qu'un seul mode de cavité.

l'est moins lorsqu'il s'agit de réaliser un miroir métallique semi-transparent. En effet, le coefficient de transmission étant très sensible à l'épaisseur (atténuation exponentielle du champ dans le métal), un miroir métallique semi-transparent ne peut être mis en œuvre que si l'épaisseur déposée est finement contrôlée et si l'effet du milieu extérieur est pris en compte (apparition d'une couche d'oxyde éventuelle).

1.1.2 Excitons dans les semi-conducteurs

En complément à ce qui vient d'être introduit sur les microcavités planaires, certaines notions concernant les excitons dans les semi-conducteurs sont nécessaires à la description du régime de couplage fort en microcavité. Ces notions font l'objet de ce second paragraphe.

Bandes d'énergie [12]

Dans les solides cristallins, les niveaux d'énergies accessibles par les électrons se présentent sous forme de bandes d'énergies permises séparées par des bandes d'énergies interdites. Les électrons étant des particules de spin demi-entier, ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli et se répartissent dans les bandes d'énergies permises en suivant la distribution de Fermi-Dirac [13]. La probabilité d'occupation du niveau d'énergie E est donc donnée par :

$$f(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu)/(k_B T)) + 1}, \quad (1.1.7)$$

avec T la température, k_B la constante de Boltzmann et μ le potentiel chimique qui tend vers E_F , l'énergie de Fermi, lorsque la température tend vers le zéro absolu.

Dans le cas des semi-conducteurs, l'énergie de Fermi se trouve dans une bande d'énergies interdite. Ainsi, au zéro absolu, toutes les bandes d'énergies permises situées en-dessous de E_F sont totalement occupées ($f(E) = 1$), alors que toutes celles situées au-dessus sont vides ($f(E) = 0$). La dernière bande d'énergies occupée et la première bande d'énergies vide sont respectivement appelées "bande de valence" et "bande de conduction". Les courbes de dispersion des électrons dans les bandes de valence et de conduction sont représentées de manière simplifiée sur la figure 1.1.5. La différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est appelée "énergie de bande interdite", elle est notée E_G . Lorsque la température s'élève, la fonction de Fermi-Dirac devient moins abrupte ce qui autorise certains électrons de la bande de valence à passer dans la bande de conduction par agitation thermique (cf figure 1.1.5). La place vacante laissée par l'électron dans la bande de valence

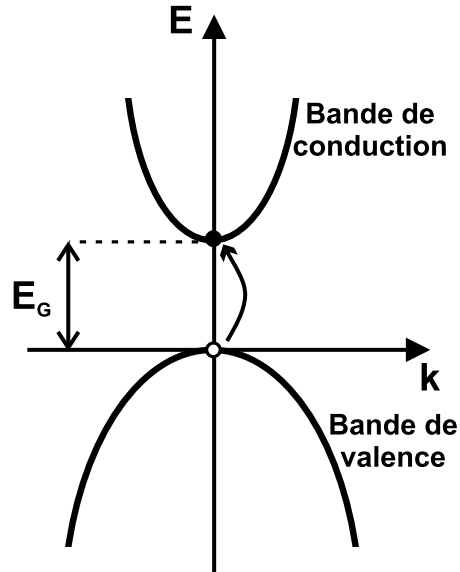


FIG. 1.1.5 – Courbes de dispersions simplifiées des électrons dans les bandes de valence et de conduction.

se comporte comme une quasi-particule, appelée "trou", de charge $+e$, avec e la charge élémentaire.

Il est généralement possible d'approcher les courbes de dispersion des électrons dans le "bas" de la bande de conduction et dans le "haut" de la bande de conduction respectivement par :

$$E_{BC}(k) = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{et} \quad E_{BV}(k) = 0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*}, \quad (1.1.8)$$

en prenant le sommet de la bande de valence comme origine des énergies. Les paramètres m_e^* et m_t^* sont définis par analogie avec la dispersion de l'électron libre, ils prennent donc le terme de "masse effective"⁵. La différence entre la masse effective d'un électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur et la masse de l'électron libre traduit l'action du potentiel périodique auquel est soumis l'électron dans le semi-conducteur.

Absorption bande à bande, notion d'exciton

Un matériau semi-conducteur peut absorber un photon en faisant passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il y a ainsi création d'une paire électron-trou comme cela est représenté schématiquement sur la

⁵La structure des cristaux étant généralement anisotrope, les masses effectives dépendent de la direction du vecteur d'onde \vec{k} et doivent en toute rigueur être définies de manière tensorielle.

figure 1.1.6⁶. Ce processus n'est donc possible que si l'énergie du photon E_{ph} est supérieure à l'énergie de bande interdite E_G du semi-conducteur. Selon ce modèle, le matériau est donc parfaitement transparent vis-à-vis des photons ayant une énergie inférieure à E_G .

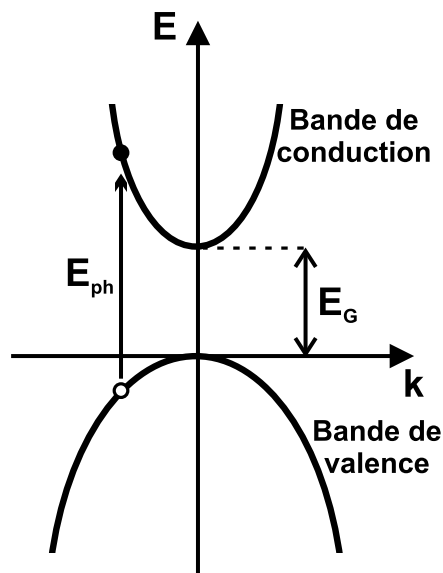


FIG. 1.1.6 – Représentation schématique de l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur.

Cependant, certains semi-conducteurs (GaAs, InP, GaN, ...) présentent des raies d'absorption à des énergies légèrement inférieures à l'énergie de bande interdite. Ces raies que le modèle bande à bande, décrit plus haut, ne prévoit pas, peuvent être interprétées en tenant compte de l'interaction coulombienne qui existe entre un trou (charge $+e$) et un électron (charge $-e$). Cette interaction conduit à la formation d'une quasi-particule appelée "exciton". Les excitons dans les semi-conducteurs inorganiques sont généralement caractérisés par une énergie de liaison relativement petite (quelques meV) et une distance moyenne électron-trou grande devant le paramètre de maille du réseau cristallin. Ils correspondent à des excitons de type Mott-Wannier.

Enfin, il faut noter que certains matériaux organiques (porphyrines, agrégats J de cyanines, anthracène, ...) présentent également des excitons. Par opposition aux excitons de Mott-Wannier, leur énergie de liaison est grande (de l'ordre de la centaine de meV) et la distance moyenne électron-trou est relativement petite, de sorte que le trou et l'électron peuvent être localisés sur la même molécule. Ces excitons sont dits de type Frenkel.

⁶Le vecteur d'onde d'un photon étant négligeable, la transition est représentée, sur la figure 1.1.6, par une flèche verticale.

Modélisation des excitons de Mott-Wannier

Dans le cas des excitons de Mott-Wannier, l'influence du cristal sur l'électron et le trou peut être pris en compte via leurs masses effectives, respectivement m_e^* et m_t^* , et via la permittivité du semi-conducteur ϵ_{SC} . L'exciton de Mott-Wannier est alors analogue à l'atome d'hydrogène puisque l'électron et le trou y sont en interaction coulombienne tout comme l'électron et le proton le sont dans l'atome d'hydrogène.

Les résultats théoriques concernant l'atome d'hydrogène [14] permettent donc d'obtenir que :

- les niveaux d'énergie de l'exciton de Mott-Wannier sont quantifiés et valent :

$$E_n = E_G - \frac{E_L}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_L = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_{SC}^2}, \quad (1.1.9)$$

n est le nombre quantique principal et $\mu = m_t^* m_e^* / (m_t^* + m_e^*)$, la masse réduite de l'exciton. E_L correspond à l'énergie de liaison de l'exciton puisqu'il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir à un exciton dans son état fondamental pour le dissocier en un électron libre et un trou libre,

- le rayon de Bohr 3D de l'exciton, c'est-à-dire la distance moyenne entre le trou et l'électron lorsque l'exciton est dans son état fondamental, est :

$$a_B = \frac{4\pi \hbar^2 \epsilon_{SC}}{\mu e^2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu E_L}}. \quad (1.1.10)$$

La figure 1.1.7 représente la position des niveaux d'énergie de l'exciton dans la bande d'énergie interdite. La courbe de dispersion des excitons est associée à une masse effective égale à la somme des masses effectives de l'électron et du trou [15]. Lorsqu'un photon est absorbé pour créer un exciton, ce dernier emporte avec lui le vecteur d'onde du photon. Le vecteur d'onde du photon étant négligeable, la présence d'excitons dans le matériau se manifeste donc par la présence de raies d'absorption dans la bande d'énergies interdites.

Dans le cas particulier de l'arséniure de gallium (GaAs), les masses effectives des électrons et des trous valent respectivement $m_e^* = 0,067m_0$, $m_t^* = 0,45m_0$ avec m_0 la masse de l'électron dans le vide [16]. En prenant $\epsilon_{SC} = 12.9\epsilon_0$, où ϵ_0 correspond à la permittivité du vide, l'application numérique des formules 1.1.9 et 1.1.10 conduit à :

$$E_L \simeq 4,7 \text{ meV} \quad \text{et} \quad a_B \simeq 12 \text{ nm}. \quad (1.1.11)$$

La distance moyenne entre l'électron et le trou d'un exciton dans le GaAs est donc environ 20 fois plus grande que le paramètre de maille (0,565 nm) ce qui est cohérent avec le caractère Mott-Wannier supposé. D'autre part, de tels excitons ne peuvent être stables à température ambiante puisque l'énergie thermique (25 meV) y est suffisante pour ioniser les excitons. Il est donc nécessaire de se

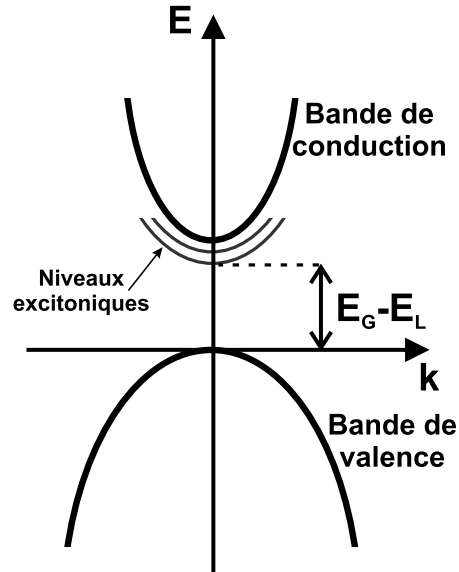


FIG. 1.1.7 – Position des niveaux d'énergie d'un exciton dans la bande interdite.

placer à basse température pour observer des effets dus aux excitons dans le GaAs. Cette constatation se généralise à la plupart des semi-conducteurs inorganiques utilisés en microélectronique et en optoélectronique.

Certains semi-conducteurs ayant une grande énergie de bande interdite, comme le nitrure de gallium (GaN) ou l'oxyde de zinc (ZnO), font exception à cette règle. En effet, les excitons de ces semi-conducteurs présentent des énergies de liaison suffisantes ($\simeq 25$ meV pour le GaN [17] et $\simeq 60$ meV pour le ZnO [18]) pour que ces derniers puissent être mis en évidence à température ambiante.

Confinement quantique

Pour certains semi-conducteurs, il est possible technologiquement d'insérer une couche mince d'un semi-conducteur A, de petite énergie de bande interdite, entre deux couches d'un semi-conducteur B, de plus grande énergie de bande interdite, dans le but de confiner à la fois les électrons et les trous dans la même couche. Une telle structure est qualifiée de puits quantique de type I. Les allures du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction dans un puits quantique de type I sont représentées sur la figure 1.1.8. La largeur du puits quantique est notée L_{QW} , et ΔE_{BV} (respectivement ΔE_{BC}) correspond à la profondeur du puits vu par les trous (respectivement par les électrons).

Le confinement des électrons et des trous dans le puits quantique engendre, tout d'abord, une discrétisation des énergies accessibles, ainsi qu'un élargissement de la bande d'énergies interdites par rapport à celle du semi-conducteur A massif [19]. Il modifie également les propriétés des excitons. En effet, en supposant

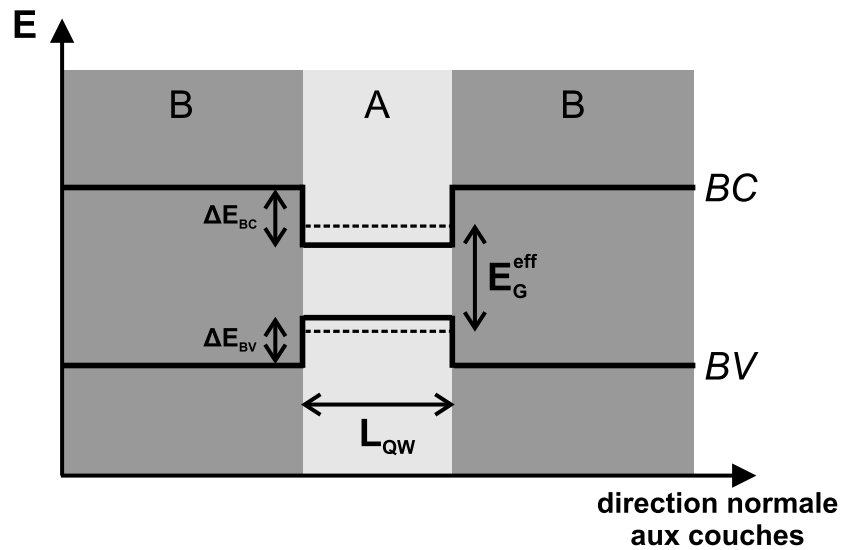


FIG. 1.1.8 – Allures du maximum de la bande de valence (BV) et du minimum de la bande de conduction (BC) dans un puits quantique de type I. Les traits en pointillés représentent les deux premiers niveaux discrets dans chacun des deux puits et E_G^{eff} correspond à l'énergie de bande interdite dans le puits quantique.

que la permittivité diélectrique et les masses effectives des trous et des électrons sont identiques dans le puits et dans la barrière, il est possible de montrer [16] que l'énergie de liaison des excitons dans le puits E_L^{2D} est fonction de L_{QW} . Plus précisément, E_L^{2D} présente un maximum pour une largeur de puits donnée, inférieure au rayon de Bohr des excitons dans le semi-conducteur A massif. Dans le cas limite où les profondeurs ΔE_{BV} et ΔE_{BC} tendent vers l'infini, ce maximum est atteint lorsque L_{QW} tend vers zéro et vaut $4 * E_L^{3D}$ avec E_L^{3D} , l'énergie de liaison des excitons dans le semi-conducteur A massif [20].

Lorsqu'elle est technologiquement possible, la réalisation de puits quantiques de type I permet donc de rendre les excitons des semi-conducteurs inorganiques plus robustes vis-à-vis de l'agitation thermique. Le GaAs et le CdTe sont deux exemples de semi-conducteurs pour lesquels la réalisation de puits quantiques est largement mis à profit par rapport à la problématique du régime de couplage fort en microcavité (cf paragraphe 1.1.3).

Permittivité diélectrique d'une transition excitonique

La réponse optique d'une transition excitonique est généralement bien décrite en assimilant l'exciton à un oscillateur de Lorentz [21]. La contribution des excitons, d'énergie $E_{\text{ex}} = E_G - E_L$, à la permittivité relative du semi-conducteur

est alors :

$$\varepsilon_{\text{ex}}^r(\mathbf{E}) = \frac{A}{E_{\text{ex}}^2 - E^2 - i\Gamma_{\text{ex}}E}. \quad (1.1.12)$$

Γ_{ex} et A sont deux paramètres réels et positifs, le premier traduit l'élargissement de la transition, le second traduit son intensité, c'est-à-dire la "probabilité" qu'un photon soit absorbé pour créer un exciton. En effet, dans le cadre de la mécanique quantique, l'absorption des excitons est décrite par une approche perturbative explicitant, via la règle d'or de Fermi, la probabilité par unité de temps qu'un champ électrique sinusoïdal fasse passer le cristal d'un état initial où tous les électrons sont dans la bande de valence, à un état final où un exciton est présent [22]. On montre alors que l'intensité de la transition est décrite par un paramètre quantique, appelé "force d'oscillateur" qui se retrouve inclus dans le paramètre A du modèle de Lorentz utilisé.

1.1.3 Les polaritons de cavité

Les notions sur les microcavités planaires et sur les excitons dans les matériaux semi-conducteurs présentées précédemment sont maintenant mises à profit pour décrire le régime de couplage fort en microcavité.

Couplage faible/couplage fort

La figure 1.1.9 représente de façon schématique un système à deux niveaux ($|1\rangle$ et $|2\rangle$, d'énergies respectives E_1 et E_2) inséré dans une cavité Fabry-Pérot (cf paragraphe 1.1.1). Ce système peut soit émettre un photon d'énergie $E_2 - E_1$ en passant de l'état $|2\rangle$ à l'état $|1\rangle$, soit passer de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$ en absorbant un photon également d'énergie $E_2 - E_1$. La cavité considérée ici est constituée d'un miroir parfaitement réfléchissant à gauche et d'un miroir semi-transparent à droite qui autorise donc un couplage Ω_{ext} entre les modes de cavité et le continuum d'énergies à l'extérieur. Si la différence d'énergie $E_2 - E_1$ (c'est-à-dire l'énergie des photons émis ou absorbés par le système $\{|1\rangle; |2\rangle\}$) est proche d'un des modes de la cavité alors il existe également un couplage Ω_{mod} entre le système et ce mode de cavité. Deux types de régimes peuvent exister selon la force des couplages Ω_{ext} et Ω_{mod} .

Considérons, tout d'abord, le cas $\Omega_{\text{ext}} \gg \Omega_{\text{mod}}$, le couplage entre le système et le mode de cavité est alors qualifié de "faible". Lorsqu'un photon est émis par le système $\{|1\rangle; |2\rangle\}$ dans le mode de cavité, la probabilité qu'il s'échappe de la cavité avant d'être réabsorbé est proche de 1. Si le système est dans l'état $|2\rangle$ à $t=0$, alors la probabilité de le retrouver dans cet état à l'instant $t>0$ décroît exponentiellement avec un temps caractéristique gouverné par Ω_{mod} et dont la valeur peut être obtenue par application de la règle d'or de Fermi (approche perturbative). La présence du mode de cavité à une énergie proche

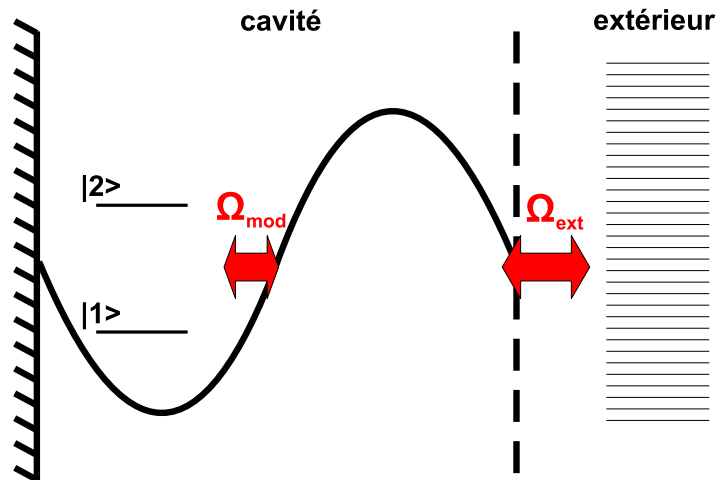


FIG. 1.1.9 – Représentation schématique d'un système à deux niveaux placé dans une cavité Fabry-Pérot.

de $E_2 - E_1$ renforce la densité d'états électromagnétiques accessibles par rapport à la situation où le système est couplé directement au continuum d'énergies de l'espace libre. Dans ce cas, la mise en cavité du système a donc pour conséquence de réduire le temps de vie de l'état $|2\rangle$. En revanche, lorsqu'aucun mode de la cavité n'est accordé à l'énergie $E_2 - E_1$, la densité d'états électromagnétiques accessibles se trouve réduite et le temps de vie de l'état $|2\rangle$ est allongé par rapport au système couplé à l'espace libre. Cette possibilité de modifier le temps de vie de l'état $|2\rangle$ est connue sous le nom d'effet Purcell [23].

Lorsque le couplage à l'extérieur est très petit devant le couplage au mode de la cavité, c'est-à-dire lorsque $\Omega_{\text{ext}} \ll \Omega_{\text{mod}}$, la cavité est en régime de couplage fort. Un photon émis par le système $\{|1\rangle; |2\rangle\}$ dans le mode de cavité a alors toutes les chances d'être réabsorbé avant de pouvoir s'échapper de la cavité, le système repasse alors de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$. Ce dernier peut alors émettre à nouveau un photon qui a une forte probabilité d'être réabsorbé par le système qui va pouvoir émettre à nouveau un photon et ainsi de suite. L'émission de lumière par le système à deux niveaux est donc en quelque sorte réversible et la probabilité de trouver le système dans l'état $|2\rangle$ présente des oscillations en fonction du temps. Le nom du physicien américain Isidor Isaac Rabi est généralement associé à ces oscillations et à la pulsation correspondante.

Les oscillations de Rabi se traduisent, dans le spectre de photoluminescence (ou d'absorption) de la cavité contenant le système à deux niveaux, par la présence de deux pics séparés en énergie par le dédoublement de Rabi $\hbar\Omega_{\text{Rabi}}$, avec Ω_{Rabi} la pulsation de Rabi. Le dédoublement de Rabi est directement proportionnel à la force du couplage Ω_{mod} existant entre le système à deux niveaux et le mode de cavité. La description quantique du régime de couplage fort (cf paragraphe 1.1.3)

montre que ces deux pics correspondent à deux nouveaux états propres du système constitué du système à deux niveaux inséré dans la cavité.

Historiquement, c'est la physique atomique qui a offert le premier cadre expérimental nécessaire à la mise en évidence des couplages faible et fort. En effet, les niveaux d'énergie électroniques étant quantifiés, un atome peut absorber un photon en passant d'un état d'énergie à un état d'énergie supérieure, et réciproquement émettre un photon en passant d'un état d'énergie à un état d'énergie inférieure. Lorsque des atomes *ad hoc* sont placés dans des cavités supraconductrices à très haut facteur de la qualité, les effets décrits plus haut peuvent être mis en évidence : allongement [24] ou réduction [25] du temps de vie d'un état excité de l'atome et couplage fort avec un mode de la cavité [26, 27].

À la fin des années 1970, le développement des techniques de croissance des matériaux ont permis la réalisation d'un nouveau type de laser à base de semi-conducteur : les VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers). Il s'agit de puits quantiques de semi-conducteurs placés au niveau des ventres du champ intracavité d'une microcavité planaire formée par deux miroirs de Bragg. Ces structures ont l'avantage de pouvoir être fabriquées en grand nombre et présentent des seuils d'émission laser relativement faible par rapport aux lasers conventionnels.

À basse température, les puits quantiques de semi-conducteurs des VCSELs présentent des états excitoniques : un photon peut alors être absorbé pour créer un exciton et ce dernier peut se recombiner en émettant un photon. Ainsi au début des années 1990, les structures de type VCSELs sont apparues comme un nouveau cadre expérimental propice à la mise en évidence des couplages faible et fort. C'est ainsi que l'allongement et la réduction du temps de vie des excitons furent rapportés [28, 29] et qu'en 1992, Weisbuch *et al.* [30] furent les premiers à rapporter l'observation à 5 K du régime de couplage fort dans une microcavité planaire contenant des puits quantiques d'arséniure de gallium (GaAs).

La suite de ce paragraphe est consacrée plus particulièrement aux microcavités planaires à base de semi-conducteurs en régime de couplage fort.

Structures possibles

Les premières microcavités planaires en régime de couplage fort ont été réalisées à partir de semi-conducteurs issus de l'optoélectronique comme l'arséniure de gallium (GaAs) ou le tellure de cadmium (CdTe) qui, au début des années 1990, étaient déjà bien connus. Comme ces matériaux présentent des excitons faiblement liés, il parut nécessaire de mettre à profit les effets du confinement quantique (cf paragraphe 1.1.2) pour rendre ces derniers plus robustes. C'est ainsi que les premières microcavités planaires présentant le régime de couplage fort sont des microcavités dans lesquelles des puits quantiques sont insérés au voisinage des maximums de l'intensité du champ intracavité (cf figure 1.1.10 a))

pour optimiser le couplage entre les excitons et le mode de cavité.

Quelques années après les premières microcavités à puits quantiques, Tredicucci *et al.* [31] montraient que le régime de couplage fort peut également être atteint en réalisant des microcavités massives (cf figure 1.1.10 b)) dans lesquelles le semi-conducteur comportant des excitons remplit tout l'espace disponible entre les deux miroirs. Ces microcavités massives ont été, par la suite, reprises pour la mise en cavité de semi-conducteurs à grande énergie de bande interdite comme le GaN [32] et le ZnO [33].

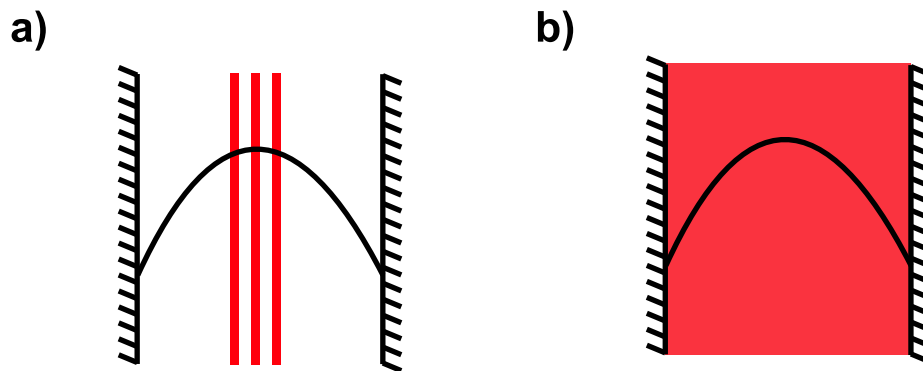


FIG. 1.1.10 – *Microcavités à puits quantiques a) et massive b).*

Description classique

Zhu *et al.* [34] ont montré, dans le cadre de la physique atomique, que les propriétés spectrale et temporelle d'un atome en couplage fort avec un des modes d'une cavité peuvent être décrites de manière purement classique en introduisant l'indice complexe de la transition atomique. Ceci se transpose également au cas des microcavités planaires en régime de couplage fort et il est, par conséquent, possible de simuler informatiquement leurs spectres d'absorption en utilisant, par exemple, la méthode des matrices de transfert proposée par R. M. A. Azzam et N. M. Bashara [35]. Cette méthode consiste à représenter, pour chaque polarisation (S ou P)⁷, chaque couche de matériau et chaque interface entre deux couches différentes par une matrice 2x2. La matrice associée à la cavité complète s'obtient en faisant le produit matriciel des différentes matrices couche et interface en suivant l'ordre d'apparition dans la structure. Puis, les coefficients de la matrice de la cavité complète permettent de déterminer les coefficients de réflexion R et de transmission T en intensité de la structure. Comme les photons absorbés par la cavité correspondent à la part des photons incidents qui sont ni réfléchis ni

⁷En polarisation S (respectivement P) le champ électrique est perpendiculaire (respectivement parallèle) au plan d'incidence.

transmis, l'absorption A dans la cavité se déduit de la relation : $A=1-R-T$. La méthode des matrices de transfert permet également la simulation de l'intensité du champ électrique dans la structure. Plus de détails sur la mise en œuvre des simulations par la méthode des matrices de transfert sont donnés par de nombreux manuscrits de thèse de doctorat, notamment ceux de N. Antoine-Vincent [9] et de A. Bréhier [6].

Sur la figure 1.1.11 a), est présentée la simulation, par la méthode des matrices de transfert, de la raie d'absorption associée aux excitons d'une couche mince d'un semi-conducteur. La contribution des excitons à la constante diélectrique complexe (et donc à l'indice complexe) de la couche de semi-conducteur est prise en compte via leur modélisation par un oscillateur de Lorentz (cf paragraphe 1.1.2). Lorsque la même couche mince est placée au sein d'une microcavité dont l'un des modes est à l'énergie des excitons, la méthode des matrices de transfert prédit, en accord avec l'expérience, un spectre d'absorption composé de deux pics de part et d'autre de l'énergie des excitons (cf figure 1.1.11 b)).

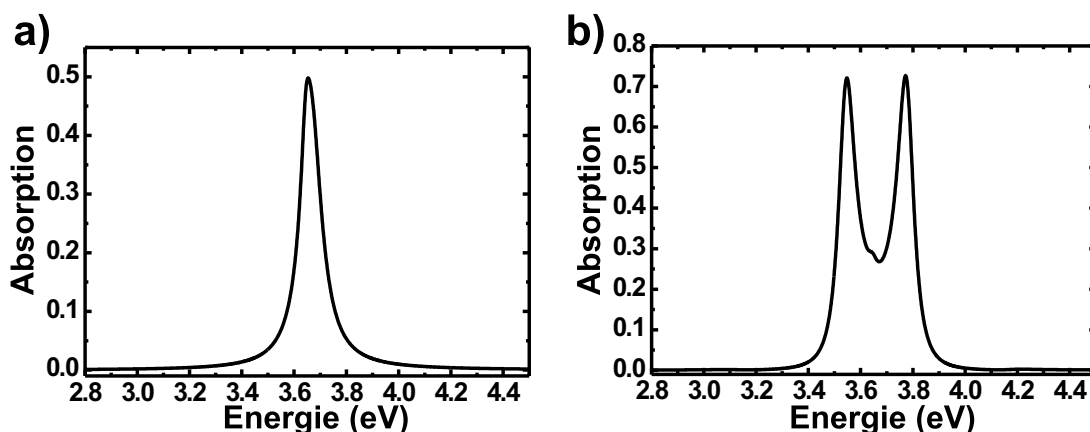


FIG. 1.1.11 – Spectres d'absorption simulés par la méthode des matrices de transfert pour une couche mince d'un matériau possédant des excitons a), et pour la même couche dans une microcavité en régime de couplage fort b).

Bien que la description classique permette de comprendre un grand nombre d'observations [36,37], la physique, relativement riche, des microcavités planaires en régime de couplage fort ne peut être complètement comprise qu'en proposant une description quantique, c'est l'objet du paragraphe qui suit.

Description quantique

Microcavité à 1 puits quantique Considérons, tout d'abord, une microcavité dans laquelle est inséré un unique puits quantique. En raison de l'invariance par

translation dans le plan des couches, seuls les excitons et les photons du mode de cavité de même vecteur d'onde dans le plan $k_{//}$ peuvent être couplés. Pour un $k_{//}$ donné, le système peut donc être décrit par un modèle à deux niveaux [38] dont l'hamiltonien s'écrit, dans la base des états non-couplés :

$$\mathbf{H}_{k_{//}} = \begin{pmatrix} E_{\text{ph}}(k_{//}) & V \\ V & E_{\text{ex}}(k_{//}) \end{pmatrix}, \quad (1.1.13)$$

avec $E_{\text{ph}}(k_{//})$ et $E_{\text{ex}}(k_{//})$ respectivement les énergies du photon et de l'exciton pour le vecteur d'onde dans le plan $k_{//}$. La masse effective des excitons étant très grande devant celle des photons, la dispersion des excitons est négligée et nous écrirons maintenant E_{ex} au lieu de $E_{\text{ex}}(k_{//})$. L'énergie de couplage V , supposée réelle et indépendante de $k_{//}$, traduit le couplage dipolaire électrique existant entre le photon et l'exciton.

En raison de la présence du terme de couplage V , le photon et l'exciton ne sont pas les états propres du système. La diagonalisation de $\mathbf{H}_{k_{//}}$ montre que les états propres sont, en fait, des combinaisons linéaires des états photon et exciton : les "polaritons de cavité". Leurs énergies correspondent aux valeurs propres de $\mathbf{H}_{k_{//}}$ et sont données par :

$$\begin{aligned} E_{\text{UP}} &= \frac{E_{\text{ph}}(k_{//}) + E_{\text{ex}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}}}{2}\right)^2 + V^2}, \\ \text{et } E_{\text{LP}} &= \frac{E_{\text{ph}}(k_{//}) + E_{\text{ex}}}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}}}{2}\right)^2 + V^2}. \end{aligned} \quad (1.1.14)$$

Le polariton d'énergie E_{UP} (respectivement E_{LP}) est généralement désigné par l'expression "polariton de haute énergie" (respectivement "polariton de basse énergie") ou par l'expression anglophone "Upper-Polariton" (respectivement "Lower-Polariton").

Les polaritons de cavité sont des états mixtes exciton-photon, ils s'expriment dans la base des états non-couplés par :

$$\begin{cases} |\text{UP}, k_{//}\rangle = \alpha(k_{//})|\text{ph}, k_{//}\rangle + \beta(k_{//})|\text{ex}, k_{//}\rangle \\ |\text{LP}, k_{//}\rangle = -\beta(k_{//})|\text{ph}, k_{//}\rangle + \alpha(k_{//})|\text{ex}, k_{//}\rangle \end{cases} \quad (1.1.15)$$

avec,

$$\alpha(k_{//}) = \sqrt{\frac{\sqrt{4V^2 + (E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}})^2} + (E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}})}{2\sqrt{4V^2 + (E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}})^2}}} \quad (1.1.16)$$

et,

$$\beta(k_{//}) = \sqrt{\frac{\sqrt{4V^2 + (E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}})^2} - (E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}})}{2\sqrt{4V^2 + (E_{\text{ph}}(k_{//}) - E_{\text{ex}})^2}}}. \quad (1.1.17)$$

Pour le polariton de haute énergie, $\alpha^2(k_{//})$ et $\beta^2(k_{//})$ correspondent respectivement aux poids des parts photon et exciton. Inversement, pour le polariton de basse énergie, $\alpha^2(k_{//})$ correspond au poids de sa partie excitonique et $\beta^2(k_{//})$, au poids de sa partie photon. Un polariton de cavité est donc une quasi-particule duale qui, d'une part, peut interagir avec d'autres particules (polaritons, phonons, électrons,...) via sa partie exciton, et qui, d'autre part, est couplée à l'extérieur de la cavité via sa partie photon.

Courbes de dispersion La figure 1.1.12 présente les courbes de dispersion des deux polaritons dans le cas d'un désaccord en $k_{//} = 0$ (c'est-à-dire $E_{\text{ph}}(0) - E_{\text{ex}}$) nul (à gauche) et négatif (à droite). En insert, les poids des parts photon et exciton du polariton de basse énergie sont également présentés dans chacun des deux cas.

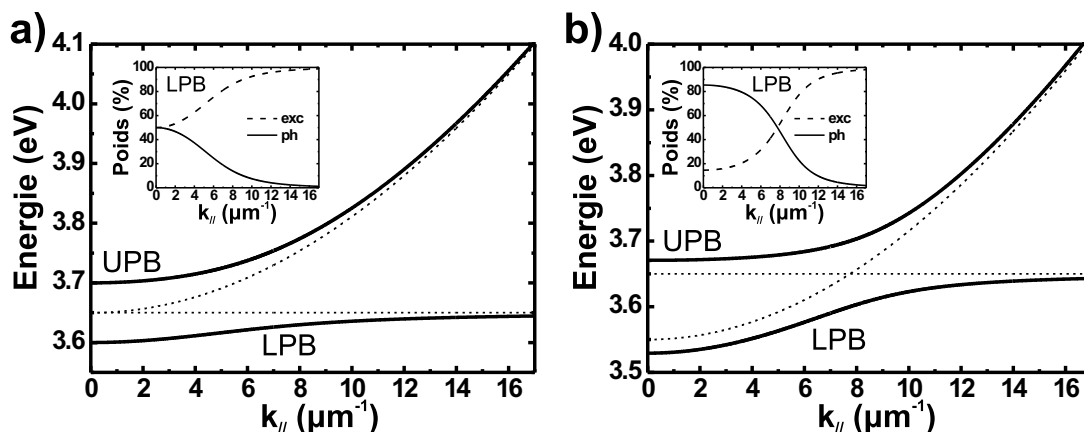


FIG. 1.1.12 – Courbes de dispersion des deux polaritons (LPB pour "Lower Polariton Branch" et UPB pour "Upper Polariton Branch") dans le cas d'un désaccord en $k_{//} = 0$ nul a), et négatif b). Les courbes en pointillés correspondent aux états non-couplés : le photon et l'exciton. Les poids des parts photon et exciton du polariton de basse énergie sont présentés en insert.

La levée de dégénérescence engendrée par le couplage exciton-photon se traduit par un anticroisement des deux courbes de dispersions caractéristique du régime de couplage fort. À la résonance, c'est-à-dire lorsque les courbes de dispersion du photon et de l'exciton se coupent, la séparation en énergie des deux polaritons atteint sa valeur minimale, égale à deux fois l'énergie de couplage. La pulsation de Rabi Ω_{Rabi} , introduite précédemment, est donc liée à l'énergie de couplage V par la relation :

$$\hbar\Omega_{\text{Rabi}} = 2V. \quad (1.1.18)$$

À la résonance, les deux polaritons sont constitués à parts égales du photon

et de l'exciton (cf inserts figure 1.1.12). En dehors de la résonance ce n'est plus le cas, une des deux contributions devient prépondérante par rapport à l'autre. Par exemple, pour le polariton de basse énergie, la part photon est prépondérante à gauche de la résonance, là où sa courbe de dispersion se rapproche de celle du photon (cf insert figure 1.1.12 b)). En revanche, à droite de la résonance, lorsque la courbe de dispersion du polariton vient tangenter celle de l'exciton, c'est la part exciton qui devient prépondérante. Vers les grands $k_{//}$, la part photon devient négligeable devant la part exciton et le polariton de basse énergie est assimilable à un exciton.

Discussion La description précédente ne tient pas compte des caractéristiques de la microcavité et notamment de son facteur de qualité. Ainsi, quelque soit l'énergie de couplage V existant entre le photon et l'exciton, cette description conduit à une levée de dégénérescence des états photon et exciton caractéristique du régime de couplage fort. Ceci peut alors paraître incohérent vis-à-vis de l'existence du régime de couplage faible.

Pour lever l'incohérence, il est nécessaire d'introduire les élargissements des états photon et exciton, respectivement Γ_{ph} et Γ_{ex} . En effet, à la résonance, les polaritons de cavité peuvent être considérés comme le résultat des oscillations du système entre les états photon et exciton. Pour que ceci puisse avoir un sens, les temps caractéristiques d'amortissement des états photon et exciton doivent être plus longs que la période des oscillations de Rabi, c'est-à-dire $2\pi/\Omega_{\text{Rabi}}$, avec Ω_{Rabi} la pulsation de Rabi. Dans le domaine spectral, cette condition se traduit par :

$$\Gamma_{\text{ph}} < \hbar\Omega_{\text{Rabi}} \quad \text{et} \quad \Gamma_{\text{ex}} < \hbar\Omega_{\text{Rabi}}. \quad (1.1.19)$$

Ainsi, pour qu'une microcavité soit en régime de couplage fort il est nécessaire que les élargissements des états photon et exciton soient plus petits que le dédoublement de Rabi. Il est alors possible de mettre en évidence expérimentalement l'anticroisement issu de la description quantique précédente. Si les conditions 1.1.19 ne sont pas satisfaites (par exemple lorsque le facteur de qualité de la microcavité n'est pas suffisamment élevé), alors il n'est pas possible de mettre en évidence expérimentalement l'anticroisement et la microcavité est en régime de couplage faible.

Microcavité à N puits quantiques Le fait d'insérer N puits quantiques identiques dans la même microcavité présente plusieurs avantages notamment celui d'augmenter le dédoublement de Rabi. Pour le montrer, considérons, tout d'abord le cas $N=2$. Si les deux puits quantiques sont couplés de la même manière au champ électrique et s'ils ne sont pas couplés l'un à l'autre, alors l'Hamiltonien

à résoudre est de la forme :

$$H_{k_{//}} = \begin{pmatrix} E_{\text{ph}}(k_{//}) & V & V \\ V & E_{\text{ex}} & 0 \\ V & 0 & E_{\text{ex}} \end{pmatrix}. \quad (1.1.20)$$

Le système possède alors trois états propres : deux de ces trois états propres correspondent aux deux polaritons de cavité, le troisième est une combinaison linéaire des deux excitons. Ce dernier état propre est souvent désigné par le terme "état noir", puisqu'ayant une part photon nulle, il ne peut être couplé à l'extérieur de la cavité. À la résonance, la séparation en énergie des deux polaritons est maintenant de $2\sqrt{2}V$. La généralisation au cas N quelconque est immédiate, le système possède $N+1$ états propres : deux d'entre eux correspondent aux deux polaritons et les $N-1$ restants sont des états noirs. Enfin le dédoublement de Rabi est augmenté d'un facteur \sqrt{N} par rapport au cas $N=1$ [39]. En réalité, les puits quantiques ne peuvent pas tous être positionnés au maximum de l'intensité du champ intracavité, ainsi le dédoublement de Rabi augmente légèrement moins vite que la racine carrée du nombre de puits quantiques insérés dans la microcavité [40].

Microcavités massives Dans le cas des microcavités massives, la couche de matériau active peut être considérée comme un puits quantique élargi dans lequel la composante suivant l'axe de croissance du vecteur d'onde des excitons est quantifiée. La description quantique présentée précédemment est donc encore adaptée puisqu'un photon de vecteur d'onde dans le plan $k_{//}$ se couple avec une série de niveaux excitoniques discrets. Lorsque la qualité de la couche active est bonne ces niveaux excitoniques discrets peuvent être résolus spectralement [31]. Par contre, lorsque la qualité de la couche active est moins bonne, comme c'est le cas des microcavités à base de GaN ou de ZnO, ces niveaux excitoniques discrets ne sont plus résolus. Ils se traduisent alors spectralement par un élargissement supplémentaire.

La description classique basée sur la prise en compte de l'indice complexe de la transition excitonique permet également d'aboutir à des courbes de dispersion similaires à celles issues de la description quantique [36]. Cependant, cette dernière permet de comprendre le régime de couplage fort via les polaritons de cavité indispensables à la compréhension des effets non-linéaires observés, notamment le laser à polaritons qui fait l'objet de la section suivante.

1.1.4 Le laser à polaritons

Relativement peu de temps après la première microcavité en régime de couplage fort [30], Imamoglu *et al.* [41] proposèrent de mettre à profit le caractère

bosonique des polaritons de cavité pour réaliser une source de lumière cohérente sans seuil : le laser à polaritons.

Principe théorique

Les polaritons de cavité sont des quasi-particules dont le spin est entier, ils peuvent donc, sous certaines conditions, relaxer vers l'état de plus basse énergie pour former un condensat de Bose-Einstein. Le principe du laser à polaritons est de créer et de maintenir un condensat de polaritons dans l'état de plus basse énergie de la courbe de dispersion du polariton de basse énergie (LPB) en utilisant leur caractère bosonique. L'échappement de la partie photon des polaritons constituant le condensat conduit à l'émission par la microcavité d'une lumière cohérente. Comme ils ne requièrent pas d'inversion de populations, les lasers à polaritons devraient présenter un seuil plus faible que les lasers conventionnels [42]. Ils devraient donc être, à terme, plus économes en énergie que les lasers conventionnels.

La figure 1.1.13 présente, sur une gamme de $k_{//}$ étendue, les courbes de

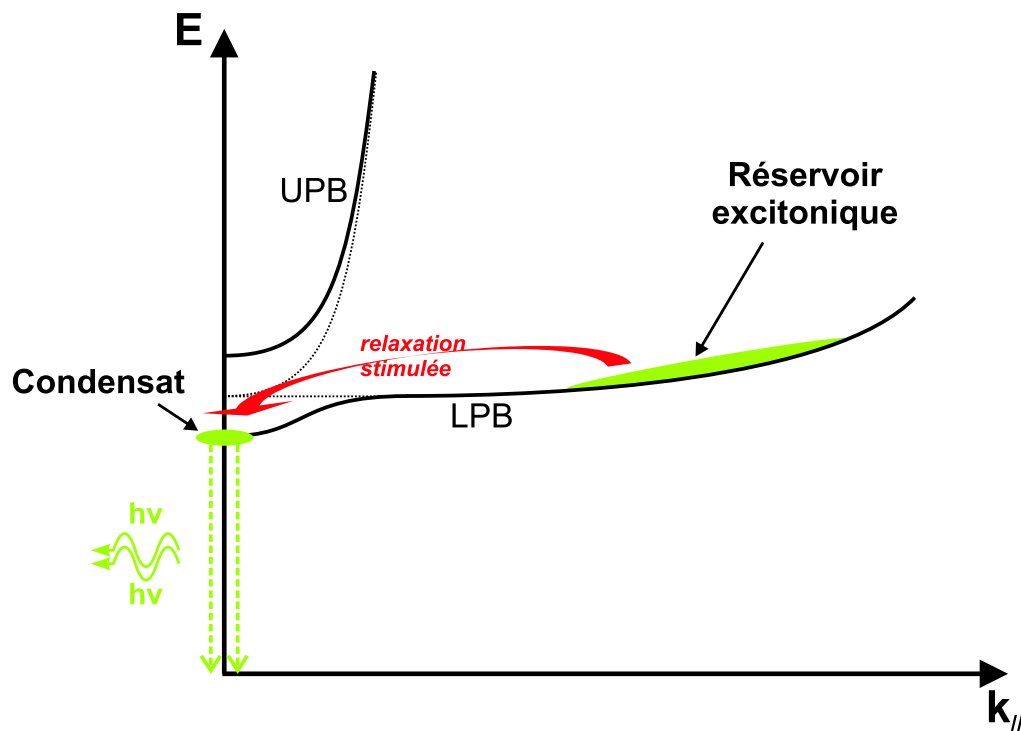


FIG. 1.1.13 – Principe du laser à polaritons : les traits continus (respectivement en pointillés) correspondent aux courbes de dispersion des polaritons (respectivement des états non couplés), les zones en vert clair symbolisent les populations de polaritons le long de la LPB.

dispersion des polaritons d'une microcavité en régime de couplage fort dans le cas où l'exciton et le mode de cavité sont en résonance en $k_{//} = 0$. La courbure aux grands $k_{//}$ de la branche basse est liée à la dispersion des excitons. Comme cette figure est destinée à exposer le principe du laser à polaritons, elle propose également une représentation symbolique des populations de polaritons le long de la LPB (zones en vert clair). Lorsque la microcavité considérée est pompée (optiquement ou électriquement), les paires électron-trou générées ont tendance à relaxer vers les états excitoniques de grands $k_{//}$. Ces états constituent donc, en quelque sorte, un "réservoir" d'excitons (cf figure 1.1.13) [43].

L'émission de lumière cohérente par la microcavité est conditionnée par l'initialisation du condensat de polaritons. Pour amorcer la condensation, il est nécessaire que des polaritons puissent relaxer spontanément du réservoir excitonique vers l'état de plus basse énergie de la LPB ($k_{//} = 0$) avant que leurs parties photon ne s'échappent de la cavité. Dès que le facteur d'occupation (c'est-à-dire le nombre de polaritons par états) dans l'état $k_{//} = 0$ de la LPB devient supérieur à 1, il se produit une stimulation de la relaxation des polaritons par la population de l'état final due à leur caractère bosonique [43] (cf figure 1.1.13). Ceci conduit à l'ouverture d'un canal de relaxation très efficace qui assure le maintien du condensat malgré le taux de recombinaison radiatif des polaritons.

Goulet d'étranglement dans la relaxation

Bien que le principe théorique fut proposé en 1996 [41], ce n'est qu'en 2006 que Kasprzak *et al.* [44] publièrent la première réalisation pratique du laser à polaritons. Le responsable de ce délai relativement long pour un domaine de recherche très actif comme celui des microcavités en régime de couplage fort est illustré sur la figure 1.1.14. Il s'agit, en fait, d'un effet de goulet d'étranglement (ou "bottleneck effect" en anglais) dans la relaxation des polaritons le long de la LPB [45].

En régime de faible excitation, les polaritons relaxent le long de la LPB en émettant des phonons acoustiques. Ces phonons possèdent une énergie faible (de l'ordre du meV) et un vecteur d'onde important. La relaxation des polaritons est donc efficace lorsque la LPB est plutôt plate. Par contre, lorsque elle devient plus pentue, les polaritons ont besoin, pour relaxer, de céder une énergie plus grande avec un plus petit vecteur d'onde. Comme ceci correspond peu aux caractéristiques des phonons acoustiques, la relaxation des polaritons se trouve fortement ralentie. Cette zone de la LPB où la relaxation des polaritons est ralentie correspond au goulet d'étranglement (cf figure 1.1.14).

D'autre part, à mesure que la LPB se courbe, la partie photon des polaritons devient de plus en plus significative. Par conséquent, la probabilité que les polaritons subissent une recombinaison radiative, c'est-à-dire l'échappement de leur partie photon à travers l'un des miroirs formant la microcavité, augmente.

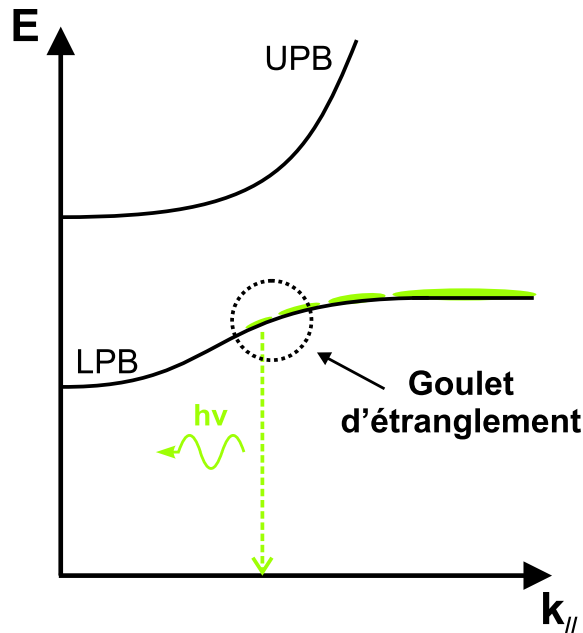


FIG. 1.1.14 – Principe du goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons le long de la LPB.

La combinaison du ralentissement de la relaxation et de l'accroissement du taux de recombinaison radiative, fait que très peu de polaritons franchissent le goulet d'étranglement (cf figure 1.1.14).

À partir de mesures de photoluminescence résolues en angle, il est possible de déterminer les populations de polaritons le long de la LPB. Cette méthode qui sera détaillée au paragraphe 4.2.4 du chapitre 4 a permis de confirmer expérimentalement l'existence du goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons [46, 47] prédite en 1997 par Tassone *et al.* [45].

Réalisations expérimentales

Le régime du laser à polaritons est atteint dans une microcavité en régime de couplage fort lorsque le temps de vie des polaritons est plus long que le temps mis par ces derniers pour relaxer du réservoir excitonique vers l'état $k_{||} = 0$ de la LPB, c'est-à-dire :

$$\tau_{\text{vie}} > \tau_{\text{relax}}. \quad (1.1.21)$$

Sous faible excitation, cette condition n'est pas satisfaite en raison du goulet d'étranglement. Cependant, Tartakovskii *et al.* [47] ont montré que l'augmentation de la densité d'excitation permet de supprimer le goulet d'étranglement en raison des interactions exciton-exciton dans le réservoir qui favorisent la relaxation des polaritons. Autrement dit, accroître la densité d'excitation tend à

raccourcir τ_{relax} .

Toutefois, le raccourcissement du temps de relaxation des polaritons par cette méthode est limité par le fait qu'une densité d'excitons trop grande engendre l'écrantage de la transition excitonique et donc la perte du couplage fort [48], la condition 1.1.19 n'étant plus satisfaite. Il est alors souvent nécessaire de travailler à améliorer le facteur de qualité des microcavités pour allonger le temps de vie des polaritons en évitant au maximum leur recombinaison radiative lors de leur relaxation vers l'état $k_{\parallel} = 0$ de la LPB.

Ainsi, à partir du milieu des années 2000, des mises en évidence expérimentales du laser à polaritons ont été rapportées pour des microcavités à base de différents matériaux : CdTe [44], GaN [49–51], GaAs [52–54] et même plus récemment dans l'anthracène [55], un matériau organique.

1.2 Les pérovskites en couches minces

Le concept du laser à polaritons décrit à la fin de la section précédente est d'autant plus intéressant que les excitons du matériau utilisé pour la réalisation ont une énergie de liaison importante par rapport à l'énergie thermique. Ainsi, lorsque cela est possible, il convient de mettre à profit l'effet de confinement quantique (cf paragraphe 1.1.2) via une structure à base de puits quantiques pour accroître l'énergie de liaison des excitons. Cependant, la réalisation de puits quantiques inorganiques de bonne qualité est un processus long et coûteux.

Une alternative possible peut consister à opter pour un matériau offrant naturellement un confinement 2D des électrons et des trous. Les pérovskites en couches minces [56–58] sont une classe de matériaux hybrides inorganique-organique qui, dans cette optique, apparaissent comme de très bons candidats puisqu'ils présentent, en plus du confinement 2D, un effet de confinement diélectrique additionnel.

1.2.1 Structure cristalline

Les couches minces de pérovskites⁸ (ou pérovskites 2D) sont des cristaux ioniques généralement obtenus à partir d'une solution contenant, dans les proportions stoechiométriques, l'ensemble des ions entrant dans leur composition. L'auto-organisation du cristal de pérovskite 2D peut ensuite être réalisée par évaporation du solvant [4, 59–61] ou par dépôt à la tournette (ou "spin-coating"

⁸Le terme "pérovskite" provient du fait que la structure cristalline de ces cristaux est similaire à celle de la pérovskite qui est un cristal ionique massif relativement rare dont la formule chimique est $CaTiO_3$. Cette dernière fut découverte en 1839 dans les chaînes montagneuses de l'Oural par G. Rose et tire son nom du minéralogiste russe L.A. Pérovski (1752-1856).

en anglais) [62–67]. Le protocole de dépôt par "spin-coating" est décrit en détail au paragraphe 2.1 du chapitre 2.

La famille des pérovskites 2D présente une grande diversité, dans ce manuscrit nous nous limiterons aux cristaux de pérovskite 2D dont la formule chimique est $(R - \text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ avec R une chaîne carbonée pouvant comporter un cycle saturé ou non, M un métal divalent (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Eu^{2+}) et X un halogène (Cl^- , Br^- , I^-). La structure cristalline [4,58–60,66,68] de ce type de pérovskites 2D est représentée schématiquement sur la figure 1.2.15.

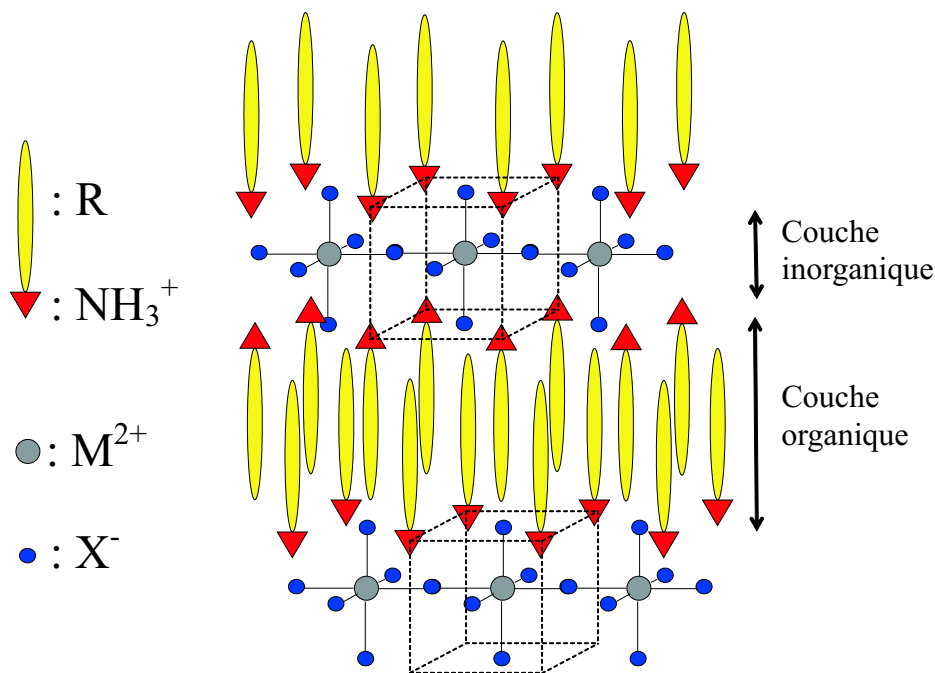


FIG. 1.2.15 – Représentation schématique de la structure cristalline des pérovskites en couches minces de type $(R - \text{NH}_3)_2\text{MX}_4$.

Les anions halogènes X^- se positionnent au centre des six faces d'un cube (en pointillés sur la figure 1.2.15) au centre duquel se trouve un cation métallique M^{2+} . Une description équivalente consiste à dire que les cations métalliques M^{2+} sont au centre d'octaèdres dont les sommets correspondent aux positions des anions halogènes X^- . Les sommets du cube considéré correspondent à des espaces disponibles dans lesquels les groupements ammonium des cations $R - \text{NH}_3^+$ viennent se fixer via l'interaction Coulombienne. Des liaisons de type hydrogène s'établissent alors entre le groupement ammonium et trois de ses plus proches voisins X^- ce qui permet au groupement carboné R- d'être orienté comme le représente la figure 1.2.15 [4, 66, 68]. Cet arrangement se prolonge, d'une part, parallèlement au substrat sur lequel est déposée la couche mince de pérovskite, mais également

suivant la direction perpendiculaire en raison des interactions existantes (forces de van der Waals et/ou interactions $\pi - \pi$) entre les groupements carbonés R-. L'arrangement cristallin des pérovskites 2D se présente donc, d'une manière globale, comme une alternance de couches organiques formées de l'enchevêtrement de groupements carbonés R-, et de couches inorganiques constituées d'atomes métalliques et d'halogènes (cf figure 1.2.15).

1.2.2 Excitons dans les couches minces de pérovskite

Structure en multi-puits quantiques

De nombreuses pérovskites 2D (notamment celles à base de germanium, d'étain ou de plomb) sont formées de couches inorganiques semiconductrices. Comme les groupements carbonés R- utilisés présentent généralement une énergie de bande interdite HOMO-LUMO⁹ très grande, les couches organiques agissent sur les électrons et les trous comme des barrières de potentiel. Les couches inorganiques se comportent donc comme des puits quantiques 2D de type I (cf paragraphe 1.1.2). La figure 1.2.16 donne les allures du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction en suivant la direction normale aux couches [58].

Les pérovskites en couches minces apparaissent donc comme un moyen rapide et peu coûteux d'obtenir au niveau atomique, donc sans rugosité aux interfaces puits/barrière, une structure en multi-puits quantiques dans lesquels les excitons se trouvent confinés (cf figure 1.2.16). L'énergie de liaison de ces derniers se trouve donc être naturellement élevée en raison, d'une part, de l'effet de confinement quantique déjà évoqué au paragraphe 1.1.2, mais également en raison de l'effet de confinement diélectrique traité au paragraphe suivant.

Confinement diélectrique

Considérons une interface plane entre deux milieux de permittivités diélectriques ε_1 et ε_2 différentes, et supposons, par exemple, que $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Placer une charge électrique du côté de plus forte permittivité engendre l'apparition, sur l'interface entre les deux milieux, d'une distribution surfacique de charges de même signe principalement localisée au voisinage de la charge. Ce phénomène dont une démonstration est proposée en annexe A de ce manuscrit, est d'autant plus significatif que la différence entre ε_1 et ε_2 est marquée. La figure 1.2.17 a) illustre le cas d'une charge électrique positive.

Lorsque deux charges de signes opposées, +q et -q, sont placées au voisinage de l'interface dans le milieu de forte permittivité, chacune d'entre elles engendre

⁹HOMO pour "Highest Occupied Molecular Orbital" et LUMO pour "Lowest Unoccupied Molecular Orbital".

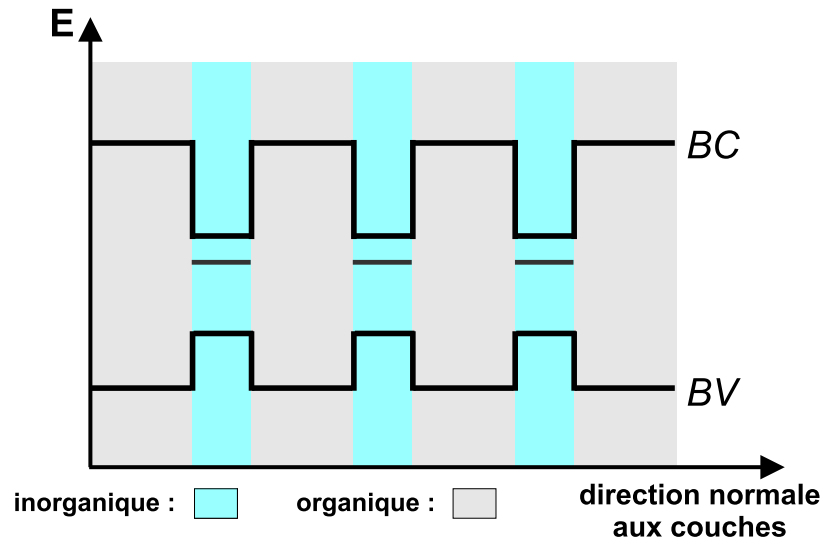


FIG. 1.2.16 – Allures du maximum de la bande de valence (BV) et du minimum de la bande de conduction (BC) en suivant la direction normale aux couches. L'état fondamental des excitons confinés dans les couches inorganiques est également représenté.

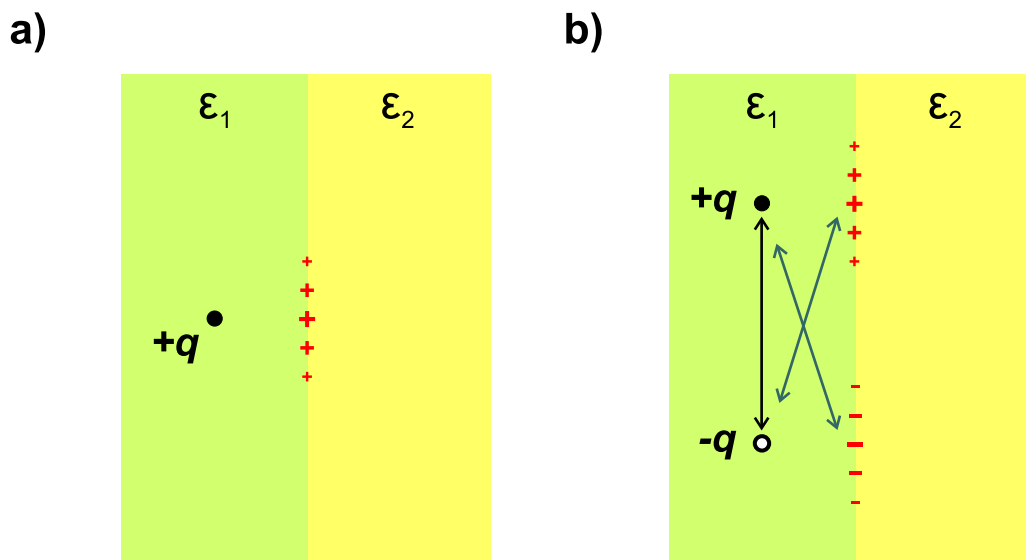


FIG. 1.2.17 – a) Charge positive au voisinage de l'interface entre deux milieux diélectriques de permittivités ϵ_1 et ϵ_2 telles que $\epsilon_1 > \epsilon_2$, b) Influence de l'interface sur l'interaction entre deux charges de signes opposés.

une distribution surfacique de charges comme représenté schématiquement par la figure 1.2.17 b). Pour évaluer l'interaction coulombienne qui existe entre les

deux charges, il faut, en plus de l'interaction attractive "directe" entre les deux charges (double flèche noire sur la figure 1.2.17 b)), tenir compte des interactions attractives existant entre chacune des deux charges et la distribution surfacique induite par la charge opposée (doubles flèches grises). Par rapport, au cas $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, ces interactions attractives supplémentaires tendent à renforcer l'interaction entre les deux charges. D'un point de vue théorique, les actions des distributions surfaciques de charges induites sur les charges $+q$ et $-q$, peuvent être assez facilement évaluées en mettant à profit la méthode des charges images [69].

Ce effet se produit également, voir figure 1.2.18, lorsqu'un trou et un électron sont confinés dans un puits quantique dont les barrières ont une permittivité diélectrique ε_b plus faible que celle du puits ε_p . Parce qu'il renforce l'attraction électrostatique entre le trou et l'électron, cet effet dit de "confinement diélectrique" (par analogie avec l'effet de confinement quantique) tend à accroître l'énergie de liaison des excitons confinés dans le puits quantique. Ceci offre alors une possibilité supplémentaire, pointée pour la première fois par L. V. Keldysh [70, 71], de rendre plus robuste les excitons. La description théorique de l'effet de confinement diélectrique [72–74] doit se faire en prenant en compte une infinité de charges images en raison de la présence des deux interfaces constituant le puits quantique.

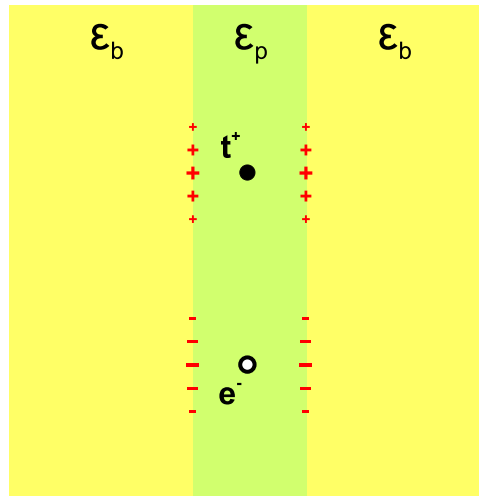


FIG. 1.2.18 – Interaction coulombienne entre un trou et un électron confinés dans un puits quantique dont les barrières ont une permittivité diélectrique ε_b plus faible que celle du puits ε_p .

La prise en compte de l'effet de confinement diélectrique est essentiel pour comprendre la robustesse des excitons dans les couches minces de pérovskites. En effet, les couches inorganiques dans lesquelles les excitons sont confinés (cf figure 1.2.16) présentent généralement une permittivité diélectrique bien supérieure à celle des couches organiques.

Prenons, pour illustrer ceci, l'exemple des pérovskites 2D à base de plomb et d'iode ($M=Pb$ et $X=I$). Ishihara *et al.* [59] ont montré, qu'il est tout à fait légitime de considérer l'iodure de plomb (PbI_2) comme le matériau massif correspondant à la structure en multi-puits quantiques formée par ce type de pérovskite 2D. Les excitons de ce matériau massif ont une énergie de liaison proche de 30 meV [75]. En présence d'un effet de confinement quantique seul, l'énergie de liaison des excitons dans les pérovskites 2D à base de plomb et d'iode ne devrait pas excéder $4 \times 30 = 120$ meV (cf paragraphe 1.1.2).

Or, selon les groupements carbonés $R-$ utilisés, des énergies de liaison comprises entre 220 meV et 320 meV ont été rapportées [59, 61, 76–78]. Maljarov *et al.* [74] ont développé un modèle théorique prenant en compte l'effet de confinement diélectrique qui permet de retrouver de manière remarquable les valeurs obtenues expérimentalement.

Excitons de Mott-Wannier ou de Frenkel ?

Le caractère hybride inorganique-organique des pérovskites en couches minces amène à s'interroger sur la nature (Mott-Wannier ou Frenkel, cf paragraphe 1.1.2) de leurs excitons. Étant localisés dans les couches inorganiques, il est naturel de penser a priori qu'il s'agit d'excitons "inorganiques", c'est-à-dire des excitons de Mott-Wannier, plutôt que des excitons de Frenkel que l'on trouve principalement dans des matériaux organiques. Cependant, de même que l'effet de confinement diélectrique, détaillé au paragraphe précédent, est responsable d'une part importante des grandes énergies de liaison des excitons des pérovskites 2D, il engendre également une réduction de leurs rayons de Bohr. Ainsi, il est légitime de se demander si l'effet de confinement diélectrique, associé à l'effet de confinement quantique, ne fait-il pas passer les excitons d'une description de type Mott-Wannier attendue à une description de type Frenkel ?

D'une manière générale, un faisceau d'indices tendent à répondre par la négative à la question posée. Premièrement, le modèle de Muljarov *et al.* [74] qui, en prenant en compte l'effet de confinement diélectrique, permet de retrouver d'une manière tout à fait remarquable les énergies de liaisons déterminées expérimentalement fait l'hypothèse que les excitons dans les pérovskites 2D sont de type Mott-Wannier. Toutefois, il faut noter que ce modèle conduit à des rayons de Bohr théoriques compris entre 13,0 et 14,2 Å pour les pérovskites 2D à base de plomb et iode ce qui correspond à seulement deux fois la distance entre deux atomes de plomb déterminée par diffraction X par Ishihara *et al.* sur ce type de pérovskite [59]. Bien que très fructueuse, l'hypothèse faite sur le caractère Mott-Wannier des excitons est donc en limite de validité.

Un second argument justifiant de la nature Mott-Wannier des excitons dans les pérovskites 2D est tiré du travail de N. Kitazawa [79–81]. Il a montré qu'il est possible de déposer des pérovskites contenant deux types d'halogènes et que

les spectres d'absorption de ces pérovskites, dites "mixtes", présentent un unique pic excitonique dont la position en énergie peut être changée de manière continue en ajustant les proportions relatives des deux halogènes dans le cristal. Des spectres de densité optique de pérovskites mixtes sont présentés au paragraphe 3.3 du chapitre 3 du présent manuscrit. Les études en diffraction X, faites par N. Kitazawa, des cristaux de pérovskites mixtes montrent que la structure de la figure 1.2.15 est conservée, la répartition des deux types d'halogènes dans le cristal se faisant de manière aléatoire. L'existence de cet unique pic excitonique dont la position varie continûment avec la proportion relative des deux types d'halogènes suggère que les excitons sont sensibles à une sorte de "moyenne spatiale" du réseau autour de leurs positions. Or ceci n'est possible que pour des excitons de Mott-Wannier dont la fonction d'onde est, par rapport aux excitons de Frenkel, relativement étendue.

À notre connaissance, les seuls éléments en contradiction directe avec le caractère Mott-Wannier des excitons dans les pérovskites 2D sont issus d'un article de Kataoka *et al.* daté de 1993 [82]. Cette publication présente des mesures d'absorption sous champ magnétique effectuées sur $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ qui, selon les auteurs, sont plus facilement interprétables à partir d'une description de Frenkel des excitons. Une dizaine d'années après cette première publication, la même équipe réalisa sur la même pérovskite 2D des mesures d'absorption sous champ électrique et à deux photons qui semblent contredire la première conclusion, puisqu'elles mettent en évidence le caractère Mott-Wannier des excitons en résolvant la série des états 1s, 2s, 2p et 3p [78].

Dans l'état actuel des connaissances sur le sujet, il semble raisonnable de penser que les excitons dans les couches minces de pérovskites sont de type Mott-Wannier malgré un rayon de Bohr de l'ordre de deux à trois paramètres de maille des couches inorganiques (selon la pérovskite 2D considérée).

1.2.3 Flexibilité spectrale et applications des pérovskites en couches minces

Les effets de confinement quantique et diélectrique inhérents à la structure des pérovskites 2D leur confèrent des propriétés excitoniques remarquables : robustesse (c'est-à-dire grande énergie de liaison), grande force d'oscillateur, grande efficacité de recombinaison radiative [83] et propriétés optiques non-linéaires importantes [62, 84]. Il s'agit donc de matériaux émetteurs de lumière particulièrement efficaces, mais aussi très attractifs en raison, d'une part, de leur synthèse très rapide et peu coûteuse, et, d'autre part, en raison d'une caractéristique qui leur est propre : la flexibilité spectrale. Il est, en effet, possible en changeant les éléments constitutifs M, X, et R de disposer de raies excitoniques sur une plage de longueurs d'ondes couvrant le domaine visible et le proche

ultraviolet [59, 61, 66, 85–91]. En fait, les excitons étant localisés dans les couches inorganiques, la longueur d’onde d’émission est, en pratique, principalement liée au choix de M et de X. L’influence du groupement carboné R est plus modeste. Ainsi, lorsqu’au plomb sont associés l’iode, le brome et le chlore, les pérovskites 2D synthétisées émettent globalement respectivement dans le vert, le violet et le proche ultraviolet. En associant l’étain et l’iode, on couvre également le domaine de l’orange-rouge.

À cette flexibilité spectrale qui peut être qualifiée de discrète puisqu’à chaque triplet (M,X,R) est associée une longueur d’onde d’émission bien définie, s’ajoute une flexibilité continue incarnée par les pérovskites mixtes proposées par Kitazawa [79–81] et introduites au paragraphe précédent. Ce type de pérovskites 2D dans lesquelles deux types d’halogènes sont présents offre, en effet, la possibilité de faire varier continûment la position spectrale de leur raie excitonique simplement en ajustant les proportions relatives des deux types d’halogènes.

L’intérêt suscité par les pérovskites en couches minces se retrouve dans les nombreuses publications scientifiques dont elles font l’objet, ainsi que dans les applications envisagées. Des dispositifs électroluminescents à haut rendement ont, tout d’abord, été proposés [63, 92, 93]. Malheureusement, à notre connaissance, l’émission de lumière n’est, pour le moment, vérifiée qu’aux températures cryogéniques. Par la suite, Ishi *et al.* ont rapporté, en 2000, la réalisation d’un convertisseur série/parallèle optique pouvant atteindre un taux de conversion de 140 GHz en mettant à profit les propriétés optiques non-linéaires d’une pérovskite 2D à base de plomb et d’iode [94]. Enfin, bien qu’il ne s’agisse pas à proprement parlé d’une application optique, citons également la réalisation par Kagan *et al.* d’un transistor à effet de champ utilisant les propriétés de conduction électrique dans les couches inorganiques d’une pérovskite à base d’étain et d’iode [65]. Une mobilité comparable à celle du silicium amorphe a pu être mesurée.

Conclusion du chapitre La première partie de ce chapitre a permis d’introduire successivement les notions de microcavités planaires, d’excitons dans les matériaux semiconducteurs, de polaritons de cavité, ainsi qu’une des applications principales de ce domaine de recherche, le laser à polaritons. La seconde partie a présenté, un matériau hybride inorganique-organique, les pérovskites en couches minces (ou pérovskite 2D), dont la structure cristalline engendre l’existence d’excitons aux propriétés remarquables : flexibilité spectrale, robustesse, grande force d’oscillateur, grande efficacité de recombinaison radiative et propriétés optiques non-linéaires importantes.

Leur synthèse technologiquement simple et leurs propriétés excitoniques par-

ticulières nous ont incité à utiliser les pérovskites en couches minces comme matériaux optiquement actifs dans la problématique des microcavités planaires en régime de couplage fort notamment dans l'optique de l'obtention du régime de couplage fort à température ambiante (chapitre 4) et du laser à polaritons (chapitres 5 et 6). Le chapitre suivant est consacré à la présentation des techniques de réalisations et de caractérisations optiques des échantillons étudiés dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 2

Réalisation et caractérisation des échantillons

La réalisation des échantillons étudiés durant ce travail de thèse repose sur deux savoir-faire développés depuis plusieurs années au LPQM et présentés dans les deux premières parties du présent chapitre : le dépôt par "spin-coating" des pérovskites¹ et leur insertion dans des microcavités planaires. La troisième partie décrit les dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser optiquement ces échantillons.

2.1 Dépôt des pérovskites par "spin-coating"

Bien qu'il existe d'autres méthodes pour déposer des cristaux de pérovskite (notamment par évaporation directe du solvant [4, 59–61]), nous avons opté, au LPQM, pour la méthode du "spin-coating" (ou dépôt à la tournette) principalement parce qu'elle est rapide et qu'elle permet d'obtenir des couches minces relativement homogènes.

2.1.1 Mise en solution des éléments constitutifs

La première étape consiste à mettre en solution, dans les proportions stoechiométriques, tous les constituants de la pérovskite que l'on souhaite déposer. Pour cela, nous disposons de deux types de cristaux ioniques en poudre dont les formules chimiques sont respectivement $R - NH_3X$ et MX_2 . Certains de ces cristaux comme, par exemple, PbI_2 , $PbBr_2$, $PbCl_2$ et $C_6H_5C_2H_4 - NH_3Cl$ sont disponibles commercialement. De nombreux autres cristaux du type $R - NH_3X$ peuvent être obtenus grâce à une méthode de synthèse réalisée dans le cadre d'une

¹Aucune confusion n'étant dorénavant possible, la précision "2D" est abandonnée.

collaboration mise en place entre le LPQM et le laboratoire de chimie de l'ENS de Cachan, le PPSM². Cette méthode est décrite en détail au paragraphe 3.2.2 du chapitre 3.

Le choix du solvant utilisé pour dissoudre les poudres de $R - NH_3X$ et de MX_2 est important puisque la concentration maximale pouvant être atteinte détermine l'épaisseur maximale du dépôt de pérovskite obtenue par "spin-coating" (cf paragraphe 2.1.4). Le N,N-diméthylformamide (ou DMF), de formule chimique $HCO - N(CH_3)_2$ se trouve être, à notre connaissance, le solvant le plus efficace pour dissoudre ces poudres : des concentrations massiques³ de l'ordre de 10 % à 20 % peuvent être atteintes pour de nombreuses pérovskites. Cependant, il s'agit d'un solvant relativement toxique et assez volatil qui nécessite d'être manipulé avec précaution sous hotte aspirante. Ainsi, lorsque la concentration massique nécessaire à l'épaisseur souhaitée n'est que de quelques pour cent, nous nous tournerons vers un solvant moins toxique comme l'acétonitrile (formule chimique $CH_3 - CN$).

2.1.2 Choix du substrat et traitement de surface

Le dépôt de couches minces de pérovskites par "spin-coating" nécessite une sorte d'auto-organisation de leur structure cristalline qui, à notre connaissance, n'est possible que pour certains types de substrats tels que le verre, la silice ou le quartz. Le silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif convient également.

Avant un dépôt par "spin-coating", les substrats sont successivement nettoyés à l'acétone, à l'éthanol et à l'isopropanol. Ils sont ensuite plongés, pendant au moins 10 minutes, dans un bain à ultrasons contenant une solution d'éthanol dans laquelle de l'hydroxyde de potassium (KOH) a été dissout, à raison d'un gramme pour 20 mL. L'expérience montre que le rôle de ce traitement au KOH dans l'auto-organisation des pérovskites est essentiel. En effet, en son absence, les raies excitoniques des spectres de densité optique (cf paragraphe 2.3.1) sont moins prononcées. Selon certaines sources, l'action du traitement au KOH serait de libérer des liaisons pendantes des atomes d'oxygène à la surface du substrat ce qui favoriserait l'auto-organisation de la structure cristalline des pérovskites [6].

2.1.3 Auto-organisation des cristaux de pérovskites

La technique du "spin-coating" consiste à placer sur une tournette le substrat préalablement traité au KOH. Quelques gouttes de la solution contenant les ions

²Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire.

³Cette concentration massique exprime, en pourcentage, la masse des éléments constitutifs de la pérovskite par rapport à la masse de solvant. D'autre part, comme dans la suite de ce manuscrit, toutes les concentrations de solutions données correspondent à cette définition, nous ne prendrons plus la peine de conserver l'indication "massique".

constitutifs de la pérovskite considérée sont ensuite déposées à sa surface. Puis, le substrat est mis en rotation par la tournette ce qui permet l'évaporation d'une partie du solvant et l'auto-organisation du cristal de pérovskite présenté par la figure 1.2.15 du chapitre 1. À l'arrêt de la tournette, l'échantillon est placé quelques instants sur une plaque chauffante réglée à 95° C pour évaporer le reste du solvant.

Le mécanisme de cette auto-organisation du cristal de pérovskite reste flou, aucun article portant sur le sujet n'ayant, à notre connaissance, été publié. Une des interrogations principales est probablement de savoir comment une structure cristalline peut émerger à partir d'un substrat amorphe ? Autrement dit, comment la jonction entre la répartition aléatoire des liaisons pendantes à la surface du substrat et l'arrangement cristallin peut-elle se faire ? Sans bien sûr apporter une réponse définitive à cette question, il semble vraisemblable qu'une couche de groupements $R - NH_3^+$ se fixe aux liaisons pendantes des atomes d'oxygène via leur fonction ammonium et que l'enchevêtrement des groupements carbonés $R-$ offre la souplesse nécessaire à la jonction entre le caractère amorphe du substrat et l'arrangement cristallin de la première couche inorganique.

2.1.4 Épaisseur du dépôt

L'épaisseur moyenne d'une couche mince de pérovskite déposée par "spin-coating" dépend de la concentration de la solution, du substrat utilisé, ainsi que de la vitesse de rotation et de la durée du dépôt⁴. Pour un substrat donné, elle est généralement proportionnelle à la concentration de la solution : une division par deux de la concentration conduit à diviser par deux l'épaisseur de la couche obtenue. La vitesse de rotation et la durée du dépôt ont en revanche une influence plus limitée : par exemple, doubler la vitesse de rotation conduit à une diminution de 10 à 20 % de l'épaisseur de la couche.

2.2 Mise en cavité des couches minces de pérovskites

2.2.1 Structure générale des microcavités réalisées

D'une manière générale, toutes les microcavités réalisées et caractérisées optiquement pendant le travail de thèse présenté par ce manuscrit ont une structure

⁴Le matériel à disposition permet également de fixer la valeur de l'accélération au démarrage. Nous mentionnerons pas, dans ce manuscrit, les valeurs données à ce paramètre, puisque pour tous les dépôts par "spin coating" réalisés, cette accélération est fixée de telle manière à ce que la vitesse de rotation choisie soit atteinte une seconde après la mise en route du plateau tournant.

illustrée de manière schématique par la figure 2.2.1. Le confinement du champ électrique est obtenu par l'association d'un miroir de Bragg déposé directement sur le substrat et d'un miroir métallique semi-transparent. La conception du miroir de Bragg, notamment vis-à-vis de la position en énergie de sa bande d'arrêt, et le choix du métal dépendent de la pérovskite considérée. Entre les deux miroirs la couche mince de pérovskite est insérée entre deux espaceurs transparents dont le rôle est double : leurs épaisseurs doivent être fixées de manière, d'une part, à ajuster l'énergie du mode de cavité à celle des excitons et, d'autre part, à positionner la couche de pérovskite au maximum de l'intensité du champ électrique intracavité. L'ordre de dépôt des différentes couches de la structure impose que le matériau utilisé comme espaceur inférieur permette l'auto-organisation de la couche mince de pérovskite déposée par "spin-coating" (cf paragraphe précédent) et que le dépôt de l'espaceur supérieur ne l'altère pas.

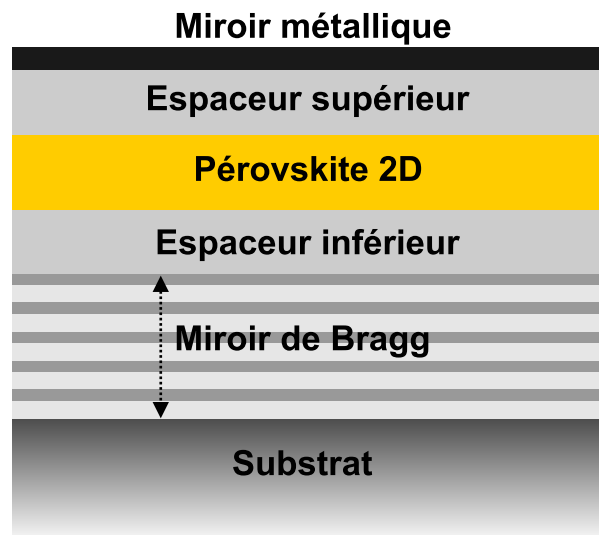


FIG. 2.2.1 – Schéma de la structure générale des microcavités réalisées.

Dans le cas des microcavités dites "hybrides" traitées au chapitre 6, une couche massive de nitrure de gallium ou d'oxyde de zinc est intercalée entre le miroir de Bragg et l'espaceur inférieur.

2.2.2 Miroirs de Bragg disponibles

Ce paragraphe décrit les trois types de miroirs de Bragg qui ont pu être utilisés dans la réalisation des différentes microcavités étudiées dans ce manuscrit.

Miroirs de Bragg Layertec™

Les miroirs de Bragg utilisés pour la mise en cavité des pérovskites à base de plomb et d'iode (raie excitonique dans le vert) ont été fabriqués sur commande par la société Layertec™. Ils se présentent sous la forme de pastilles circulaires de 12,7 mm de diamètre et de 1,0 mm d'épaisseur. Le cahier des charges de ces miroirs porte sur leur coefficient de réflexion en intensité. Sous incidence normale, il doit être de 98 % ± 1 % sur une plage de longueurs d'onde dans le vide allant de 460 à 570 nm (c'est-à-dire de 2,18 à 2,70 eV en énergie).

La structure proposée par la société Layertec™ pour satisfaire ce cahier des charges est présentée par la figure 2.2.2. Le miroir de Bragg est déposé sur un substrat de silice fondue, un matériau transparent sur une large plage de longueurs d'onde. Les deux matériaux⁵ utilisés ont pour indices optiques $n_H = 2,36$ et $n_L = 1,46$. Pour éviter de surcharger la figure 2.2.2, nous posons :

$$H = \frac{\lambda_0}{4n_H} \quad \text{et} \quad L = \frac{\lambda_0}{4n_L}, \quad (2.2.1)$$

avec $\lambda_0 = 515$ nm, la longueur d'onde dans le vide correspondant au centre de la bande d'arrêt, l'application numérique conduit à $H = 54,6$ nm et $L = 88,2$ nm.

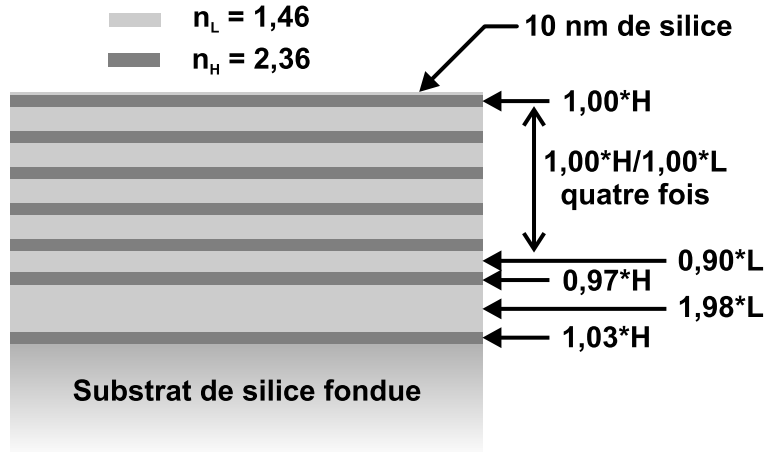


FIG. 2.2.2 – Structure d'un miroir de Bragg de la société Layertec™ utilisé pour la mise en cavité des pérovskites à base de plomb et d'iode.

L'alternance de couches minces vérifiant, pour la plupart, la condition de Bragg 1.1.4 énoncée au paragraphe 1.1.1 du chapitre 1 se termine par une couche de 10 nm de silice spécialement déposée pour permettre l'auto-organisation des pérovskites directement sur le miroir.

⁵La nature de ces deux matériaux est tenue secrète par la société Layertec™.

La figure 2.2.3 présente un spectre de réflectivité sous incidence normale d'un des miroirs expédiés par la société LayertecTM. Ce spectre a été obtenu en utilisant le dispositif expérimental de la figure 2.3.9 pour faire l'acquisition du spectre de transmission T du miroir sous incidence normale. L'absorption dans les matériaux composant le miroir étant quasiment nulle, le spectre de réflectivité R se déduit du spectre de transmission via la relation : $R = 1 - T$.

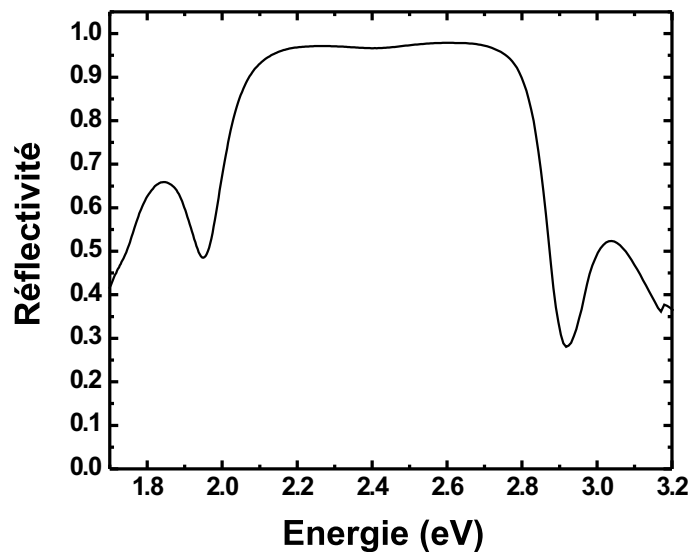


FIG. 2.2.3 – Spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg LayertecTM sous incidence normale.

Ces miroirs de Bragg sont conformes au cahier des charges initialement imposé. Ils présentent un niveau de réflectivité maximal de 98 % et leur réflectivité reste supérieure à 90 % sur une plage spectrale large de 720 meV. Leur bande d'arrêt relativement étendue rend leur utilisation dans la réalisation de microcavités relativement confortable.

Miroirs de Bragg pour le proche ultraviolet

Pour mettre en cavité les pérovskites à base de plomb et de chlore, il faut disposer de miroirs de Bragg dont la bande d'arrêt se situe dans le proche ultraviolet. Comme la réalisation de tels miroirs est délicate en raison de la difficulté de trouver, pour cette gamme de longueurs d'ondes, une paire de matériaux transparents présentant un fort contraste d'indice, elle a été confiée à Sophie Bouchoule, assistée au LPN⁶ par Xavier Lafosse.

⁶Laboratoire de photonique et de nanostructures.

Après avoir testé différentes paires de matériaux (notamment $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$), ainsi que différentes techniques de dépôt, le choix a été fait de travailler en associant le nitrure de silicium (Si_3N_4) à la silice (SiO_2), tous deux déposés par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). Cette technique consiste à placer les échantillons dans une chambre dans laquelle des gaz contenant les éléments constitutifs du matériau à déposer sont introduits. La création d'un plasma dans ce mélange de gaz par application d'un champ électromagnétique radio-fréquence ou par décharge électrique génère la dissociation des molécules en radicaux libres qui viennent former le matériau désiré à la surface de l'échantillon. La silice peut, par exemple, être déposée à partir d'un mélange de silane (SiH_4) et d'oxygène (O_2). Un dépôt de nitrure de silicium peut être obtenu en remplaçant l'oxygène par de l'ammoniac (NH_3) ou du diazote (N_2).

La structure choisie pour ces miroirs est très classique puisqu'il s'agit d'une alternance de couches de Si_3N_4 et de SiO_2 respectant la condition de Bragg 1.1.4. Le substrat utilisé est une lame de silice fondue en forme de carré de 1,5 cm de côté et de 0,5 mm d'épaisseur. La figure 2.2.4 présente la structure d'un miroir comportant 7,5 paires $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (à gauche) et son spectre de réflectivité sous incidence normale (à droite) obtenu via le spectre de transmission acquis par le dispositif expérimental de la figure 2.3.7.

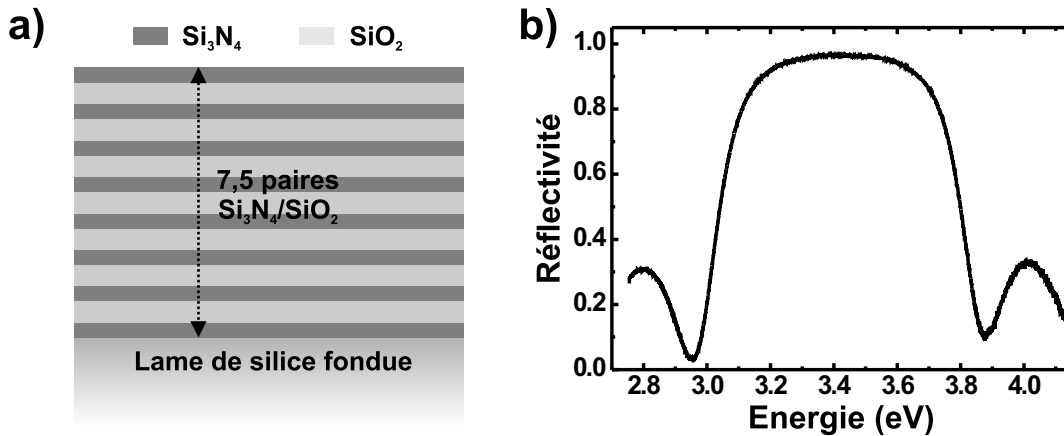


FIG. 2.2.4 – Structure d'un miroir de Bragg pour le proche ultraviolet réalisé au LPN a), et le spectre de réflectivité sous incidence normale correspondant b).

Pour une structure comportant 7,5 paires, le niveau de réflectivité au centre de la bande d'arrêt s'élève à 96 %, et reste supérieur à 90 % sur une plage d'énergie de largeur 520 meV. La bande d'arrêt est donc moins large que celle des miroirs LayertecTM en raison principalement de la différence de contrastes d'indice. En effet, ces derniers ont un contraste d'indice de 0,9 alors que celui des miroirs $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ déposés par PECVD s'élève seulement à 0,48 puisque les

indices optiques du nitrure de silicium et de la silice sont respectivement d'environ 1,96 et 1,48 dans le proche ultraviolet.

Miroirs de Bragg $\text{AlN}/\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ épitaxiés sur silicium (111)

Le principe des microcavités hybrides exposé au chapitre 6 nécessite qu'une couche massive de nitrure de gallium (GaN) ou d'oxyde de zinc (ZnO) puisse être insérée, dans la structure générale de la figure 2.2.1, entre le miroir de Bragg et l'espaceur inférieur. Or, la cristallisation de ces deux matériaux ne peut se faire que par "recopie" de l'arrangement cristallin du matériau sur lequel ils sont déposés. Ceci implique que le miroir de Bragg soit composé de deux matériaux aux arrangements cristallins semblables à ceux du GaN ou du ZnO et qu'il soit lui-même déposé sur un substrat d'arrangement cristallin semblable. Des informations plus quantitatives sur ce point sont données dans les manuscrits de thèse de N. Antoine-Vincent [9] et de F. Réveret [17].

Fabrice Semond a développé au CRHEA⁷ (Valbonne), un protocole basé sur l'épitaxie par jets moléculaires, permettant de déposer, sur substrat de silicium (111), un miroir de Bragg $\text{AlN}/\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ suivi d'une couche de GaN de relativement bonne qualité [95]. Pour être succinct, notons simplement que l'épitaxie sous jets moléculaires est une technique de croissance sous vide très poussée de matériaux cristallins. Les éléments constitutifs du cristal sont apportés à la surface de l'échantillon, porté à haute température, via l'évaporation contrôlée de sources solides (cas de l'aluminium et du gallium) ou via l'apport une phase gazeuse (cas de l'azote). L'agitation thermique augmente la mobilité des atomes adsorbés à la surface de l'échantillon ce qui leur permet de rejoindre leurs positions dans la structure cristalline du matériau.

Ces miroirs de Bragg $\text{AlN}/\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ déposés sur silicium (111) ont, tout d'abord, ouvert la voie à la réalisation des premières microcavités à base de GaN en régime de couplage fort [32, 96–98]. Jesús. Zúñiga Pérez (CRHEA) a par la suite montré qu'ils pouvaient également convenir à la mise en cavité du ZnO [99–101].

La croissance de ces empilements de couches étant longue et délicate, nous n'avons pas eu l'occasion de caractériser en réflectivité un miroir de Bragg $\text{AlN}/\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ seul. Seules des "demi-cavités" constituées du miroir de Bragg suivi de la couche de GaN ou de ZnO sont à notre disposition. La figure 2.2.5 présente, par exemple, la structure (à gauche) d'une demi-cavité GaN (échantillon A876) et un spectre de réflectivité sous incidence normale la caractérisant en un point donné de sa surface (à droite). Les spectres de réflectivité de ces demi-cavités évoluent en fonction du point sondé à leur surface en raison notamment de l'existence d'un gradient d'épaisseur des couches de GaN et de ZnO. Ce gradient

⁷Centre de recherche sur l'hétéro-épitaxie et ses applications

permet l'étude du régime de couplage fort des microcavités à base de GaN ou de ZnO en déplaçant simplement le point de mesure à la surface de l'échantillon.

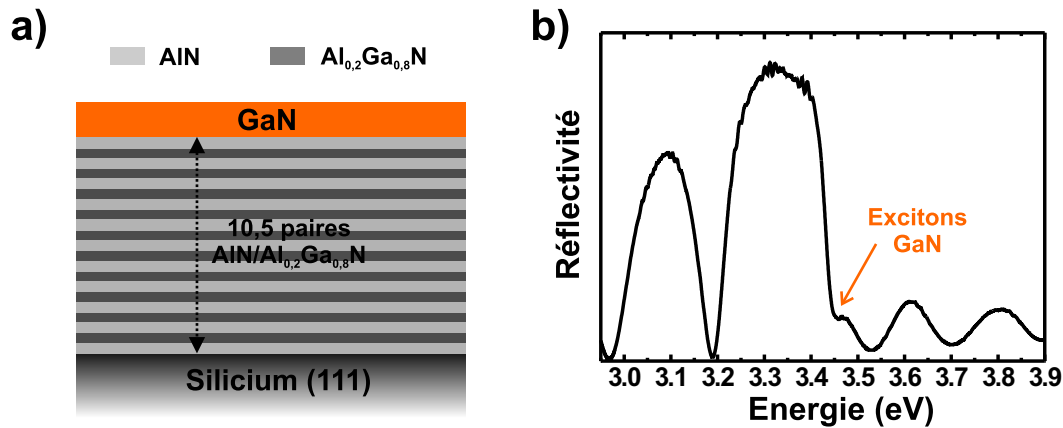


FIG. 2.2.5 – a) Structure de la demi-cavité GaN A876 épitaxiée au CHREA. b) Un spectre de réflectivité sous incidence normale la caractérisant en un point donné de sa surface.

La demi-cavité présentée est constituée de 10,5 paires AlN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N, chacune des couches vérifiant la condition de Bragg 1.1.4, suivies d'une couche de GaN d'épaisseur comprise entre 125 et 145 nm selon la position sur l'échantillon.

L'opacité du substrat de silicium ainsi que l'absorption non nulle de la couche de GaN ne permettent pas de déterminer le spectre de réflectivité de la demi-cavité présentée en suivant la méthode utilisée pour les miroirs de Bragg LayertecTM et proche ultraviolet. Un dispositif basé sur une lame semi-réfléchissante a donc été spécialement conçu. Malheureusement, la nécessité d'utiliser un miroir de référence non parfaitement réfléchissant rend non quantitative la mesure du coefficient de réflectivité. C'est pourquoi, l'axe des ordonnées du spectre de réflectivité de la figure 2.2.5 b) n'est pas gradué. Il permet toutefois d'évaluer la position spectrale de la bande d'arrêt même si sa partie "haute énergie" est masquée par l'absorption du GaN (exciton et absorption bande à bande).

Le protocole expérimental utilisé et la présence de la couche de GaN interdisent donc la détermination expérimentale du niveau de réflectivité maximum et de la largeur de la bande d'arrêt. Néanmoins, les simulations par matrices de transfert (cf paragraphe 1.1.3 du chapitre 1) peuvent donner un ordre d'idée des valeurs de ces deux grandeurs caractéristiques. En prenant respectivement 2,40 et 2,10 comme valeurs des indices optiques de Al_{0,2}Ga_{0,8}N et de AlN [9], ces simulations conduisent, pour 10,5 paires AlN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N déposées sur substrat de silicium (111), à un niveau de réflectivité maximum de 86 %, ainsi qu'à une largeur de bande d'arrêt d'approximativement 440 meV. Le contraste d'indice de seulement 0,3 entre Al_{0,2}Ga_{0,8}N et AlN conduit donc à une bande d'arrêt assez

peu étendue. Un bon contrôle des épaisseurs des couches de matériaux constituant les microcavités hybrides sera donc nécessaire pour placer convenablement le mode de cavité.

2.2.3 Matériaux "espaceurs"

Les critères de choix des matériaux pour les espaceurs inférieur et supérieur ne sont pas tout à fait identiques. Certes les deux espaceurs doivent être transparents dans le domaine spectral de travail, mais, vis-à-vis de la couche mince de pérovskite, les critères diffèrent. En effet, comme nous l'avons déjà noté au paragraphe 2.2.1, l'espaceur inférieur doit permettre l'auto-organisation de la pérovskite lors de son dépôt par "spin-coating", alors que l'espaceur supérieur doit pouvoir être déposé sans l'altérer.

Espaceur supérieur

Les premières microcavités à base de pérovskite réalisées au LPQM ont été mises au point en utilisant une couche mince de polyméthacrylate de méthyle (ou PMMA pour PolyMethyl MethAcrylate) déposée par "spin-coating". Le toluène ($C_6H_5CH_3$) a été choisi pour dissoudre le PMMA en vue de son dépôt par "spin-coating", parce qu'il s'agit d'un solvant dans lequel le PMMA est soluble alors que les ions constitutifs de la pérovskite ne le sont pas ou très peu. Ceci permet de déposer la couche mince de PMMA sans altérer par re-dissolution la pérovskite.

L'utilisation de la technique du "spin-coating" permet à la couche de PMMA d'être déposée, sans délai, à la suite du dépôt de la couche mince de pérovskite. L'espaceur de PMMA convient donc parfaitement aux pérovskites sensibles à l'exposition à l'air (cf paragraphe 3.1.4 du chapitre 3). En revanche, il nécessite souvent de nombreux essais pour déterminer les paramètres du dépôt par "spin-coating" (concentration de la solution, vitesse de rotation et durée du dépôt) qui correspondent à l'épaisseur désirée.

Par la suite, dans le cadre de la collaboration avec le LPN, nous avons montré que, malgré la relative fragilité des pérovskites, il est possible de déposer, sur certaines d'entre elles, une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) par pulvérisation cathodique (ou "sputtering" en anglais). Cette technique consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec des ions relativement énergétiques. Les éléments éjectés par l'impact des ions viennent ensuite se déposer sur l'échantillon pour former le dépôt souhaité. Il est alors possible de contrôler précisément l'épaisseur de la couche déposée. Les spectres de densité optique illustrant la résistance de certaines pérovskites au dépôt par pulvérisation cathodique de nitrure de silicium sont présentés au paragraphe 3.1.4 du chapitre 3.

Espaceur inférieur

Comme pour l'espaceur supérieur il a été montré qu'une couche de PMMA déposée par "spin-coating" peut être utilisée comme espaceur inférieur à condition de lui faire subir un recuit à 180° C juste avant le dépôt de la couche de pérovskite. Une microcavité comportant un espaceur inférieur en PMMA est présentée au paragraphe 4.2.1 du chapitre 4.

Toutefois, et ce malgré les précautions prises dans le protocole établi, il est possible que, lors du dépôt de la couche de la pérovskite, le DMF dissolve en surface la couche de PMMA. L'auto-organisation en multi-puits quantiques parallèles au substrat (cf figure 1.2.15) n'est donc pas assurée a priori. Avec la mise en place de la collaboration avec le LPN, il nous a semblé plus sûr et plus commode d'utiliser une couche de silice déposée par PECVD comme espaceur inférieur.

2.2.4 Dépôt du miroir métallique

Le miroir métallique semi-transparent complétant la microcavité est déposé sur l'espaceur supérieur par évaporation. Un schéma de principe du bâti d'évaporation Auto 306 de la société EdwardsTM utilisé au LPQM est représenté sur la figure 2.2.6. Les échantillons sont placés, dans une enceinte sous vide poussé, face à un creuset en tungstène (matériau réfractaire) dans lequel se trouve un morceau du métal à déposer. Le creuset est ensuite porté à une température permettant la liquéfaction du métal via le passage d'un courant électrique (effet Joule). Des atomes métalliques sont alors émis dans l'enceinte selon des trajectoires rectilignes puisqu'un vide poussé règne dans l'enceinte (de l'ordre 10^{-6} bar). Certains de ces atomes viennent se déposer sur l'échantillon et sur une balance piézoélectrique qui permet de contrôler l'épaisseur de la couche de métal déposée. Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 1.1.1 du chapitre 1, le coefficient de transmission d'un miroir métallique semi-réfléchissant est très sensible à l'épaisseur déposée. La calibration de la balance piézoélectrique doit donc être vérifiée régulièrement pour que la réflectivité et la transmission de la couche déposée correspondent bien à ce qui est attendu.

Seuls deux métaux, l'aluminium et l'argent, ont été utilisés dans la réalisation des différentes microcavités étudiées dans la suite de ce manuscrit. L'aluminium est celui des deux qui présente la fréquence plasma la plus élevée (cf paragraphe 1.1.1 du chapitre 1). Il pourrait donc être utilisé pour l'ensemble de nos microcavités. Toutefois, en raison de problèmes de mouillage sur le creuset en tungstène, le contrôle de son évaporation peut s'avérer difficile. Par conséquent, lorsque ce fut possible, c'est-à-dire lorsqu'un niveau de réflectivité élevé est nécessaire uniquement dans le domaine du visible, nous avons choisi d'utiliser l'argent dont l'évaporation peut être contrôlée plus facilement.

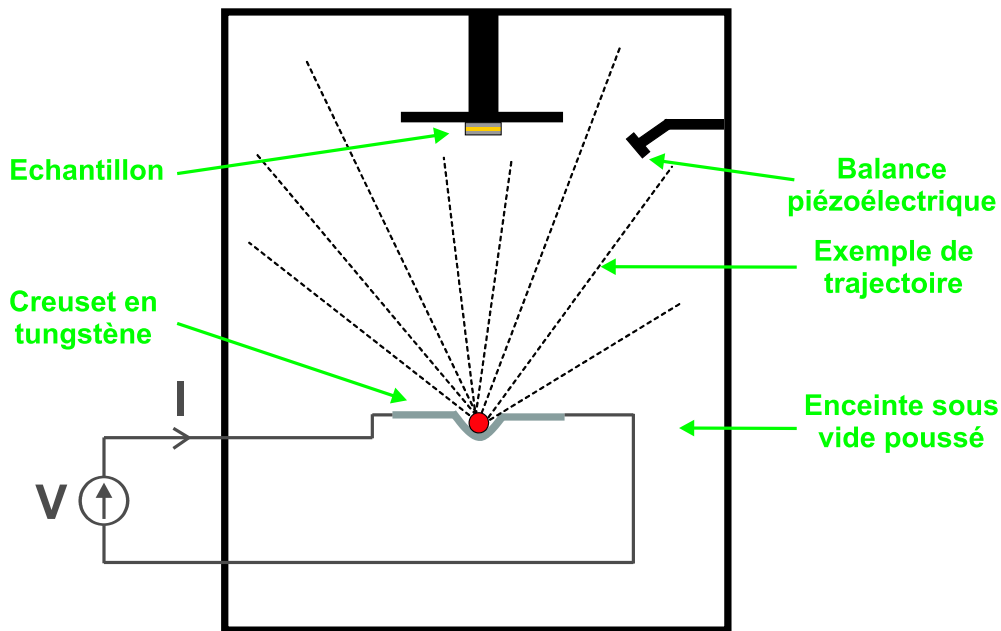


FIG. 2.2.6 – Schéma de principe du bâti d'évaporation Auto 306 de la société EdwardsTM.

Enfin, notons également que, par commodité dans les échanges des échantillons entre le LPN et le LPQM, certains miroirs d'aluminium ont été déposés au LPN par Sophie Bouchoule. La technique de dépôt alors utilisée est semblable à celle présentée précédemment hormis le fait que l'aluminium est évaporé grâce à un faisceau d'électrons.

2.3 Caractérisations optiques des échantillons

Cette section présente les différents dispositifs optiques qui sont systématiquement utilisés pour caractériser, en lumière continue, les différents échantillons à base de couches minces de pérovskite : dépôt de pérovskites, microcavités à base de pérovskites et microcavités hybrides.

2.3.1 Spectres de densité optique

La densité optique (DO) d'une lame d'un matériau quelconque est définie par rapport à son coefficient de transmission en intensité T par la relation :

$$DO = -\log T. \quad (2.3.2)$$

Ainsi, une densité optique de 1 (respectivement 2) correspond à un coefficient de transmission en intensité de 10 % (respectivement 1 %). Dans le cas d'une

couche mince de pérovskite déposée sur un substrat donné, l'habitude a été prise d'appeler "densité optique de la pérovskite" la différence entre la densité optique de l'ensemble pérovskite-substrat et celle du substrat seul.

L'acquisition des spectres de densité optique des couches minces de pérovskite est généralement faite en utilisant le spectrophotomètre UV/Visible Lambda 950 de la marque Perkin Elmer⁸. L'allure générale de ces spectres de densité optique est la suivante : ils présentent un pic marqué à l'énergie des excitons et des valeurs significatives à plus haute énergie reliées à l'absorption bande à bande dans les couches inorganiques des cristaux de pérovskite. De nombreux exemples de spectres de densité optique de différents types de pérovskites sont disponibles au chapitre 3.

L'acquisition du spectre de densité optique constitue bien souvent la première caractérisation d'une couche mince de pérovskite qui vient d'être déposée par "spin-coating", parce que l'analyse de la hauteur et de la position du pic lié à l'exciton permet, tout d'abord, de vérifier que l'auto-organisation de la pérovskite s'est déroulée comme attendu. Les spectres de densité optique sont également un moyen très rapide de vérifier si une pérovskite résiste ou non à un traitement particulier. Enfin, par comparaison avec des simulations obtenues via la méthode des matrices de transfert il est possible de déterminer l'épaisseur moyenne d'un dépôt lorsque la valeur du paramètre A du modèle de Lorentz (cf paragraphe 1.1.2 du chapitre 1) est connu pour la pérovskite considérée, ou réciproquement il est possible de déterminer A lorsque l'épaisseur du dépôt est connu.

2.3.2 Réflectivité résolue en angle

Problématique

Seule l'analyse des spectres d'absorption d'une microcavité permet de déterminer si elle est en régime de couplage fort ou faible [37]. Dans le cas général, il est donc nécessaire de faire l'acquisition des spectres de réflectivité R et de transmission T pour en déduire l'absorption A via la relation $A = 1 - R - T$ comme cela a déjà été évoqué au paragraphe 1.1.3 du chapitre 1.

Toutefois, les microcavités étudiées dans ce manuscrit présentent la particularité (cf figure 2.2.1) d'avoir leur miroir inférieur (miroir de Bragg) bien plus réfléchissants que leur miroir supérieur (miroir métallique semi-réfléchissant). Par conséquent, un photon se propageant dans une telle microcavité a une probabilité bien plus importante de s'échapper par le miroir supérieur que par le miroir inférieur. Très peu de photons arrivant du côté miroir métallique peuvent donc traverser la structure entière, ce qui se traduit, dans la bande d'arrêt du miroir de

⁸Les dispositifs de mesures de réflectivité résolues en angle décrits au paragraphe 2.3.2 peuvent également faire l'acquisition de spectres de densité optique, cependant l'utilisation du spectrophotomètre Perkin Elmer est bien plus commode et rapide.

Bragg, par un coefficient de transmission pratiquement nul : $T \simeq 0$. La réflectivité de ces microcavités est alors, dans la bande d'arrêt du miroir de Bragg, une image directe de l'absorption puisque $A \simeq 1 - R$ [102].

Les microcavités réalisées pendant ce travail de thèse ont donc été, en premier lieu, caractérisées par des mesures de réflectivité résolues en angle d'incidence pour permettre l'analyse des courbes de dispersion des polaritons de cavité. La conservation de l'énergie ainsi que la conservation de la composante du vecteur d'onde dans le plan des couches $\vec{k}_{//}$ permettent d'établir la correspondance entre l'angle d'incidence θ et $k_{//}$:

$$k_{//} = \frac{E}{c\hbar} \sin \theta, \quad (2.3.3)$$

avec E l'énergie du polariton de cavité considéré, \hbar la constante de Planck réduite et c la célérité de la lumière.

Deux dispositifs permettant l'acquisition de spectres de réflectivité résolus en angle ont été montés, l'un (dispositif A) par mon prédécesseur Antoine Bréhier et l'autre (dispositif B), par moi-même. Ils sont décrits dans les deux paragraphes qui suivent.

Dispositif A

Ce paragraphe présente le dispositif développé initialement par Antoine Bréhier pour l'étude en réflectivité des premières microcavités réalisées au LPQM. Un schéma de principe de ce dispositif est présenté par la figure 2.3.7.

Le spectre d'émission de la source lumineuse utilisée, une lampe xénon à décharge issue de la gamme Spotlight 5000 de marque EurosepTM, est donné par la figure 2.3.8. Cette source lumineuse éclaire un diaphragme D_1 placé dans le plan focal objet d'une lentille convergente L_1 . L'étude peut être menée selon les polarisations S ou P grâce à un polariseur placé sur le trajet du faisceau parallèle issu de la lentille L_1 . Un second diaphragme D_2 permet ensuite d'obtenir un faisceau plus fin qui tombe sur la microcavité étudiée selon un angle d'incidence θ .

Le faisceau réfléchi sur la microcavité est focalisé par la lentille L_2 sur l'entrée d'une fibre optique qui guide la lumière jusqu'à l'entrée d'un spectromètre SpectraPro 2500i de la marque Acton Research CorporationTM. À l'aide d'un réseau de 1200 traits/mm blazé à 300 nm, le spectromètre disperse la lumière sur une caméra CCD⁹ conçue par Princeton Instruments/ActonTM. Le contrôle du spectromètre et de la caméra CCD par un ordinateur permet l'acquisition du spectre de la lumière réfléchi sur des plages de longueurs d'onde étendues.

La microcavité et le bras de collection sur lequel la lentille L_2 et l'entrée de la fibre optique sont montées, peuvent tous deux tourner autour d'un axe vertical

⁹Charge coupled device.

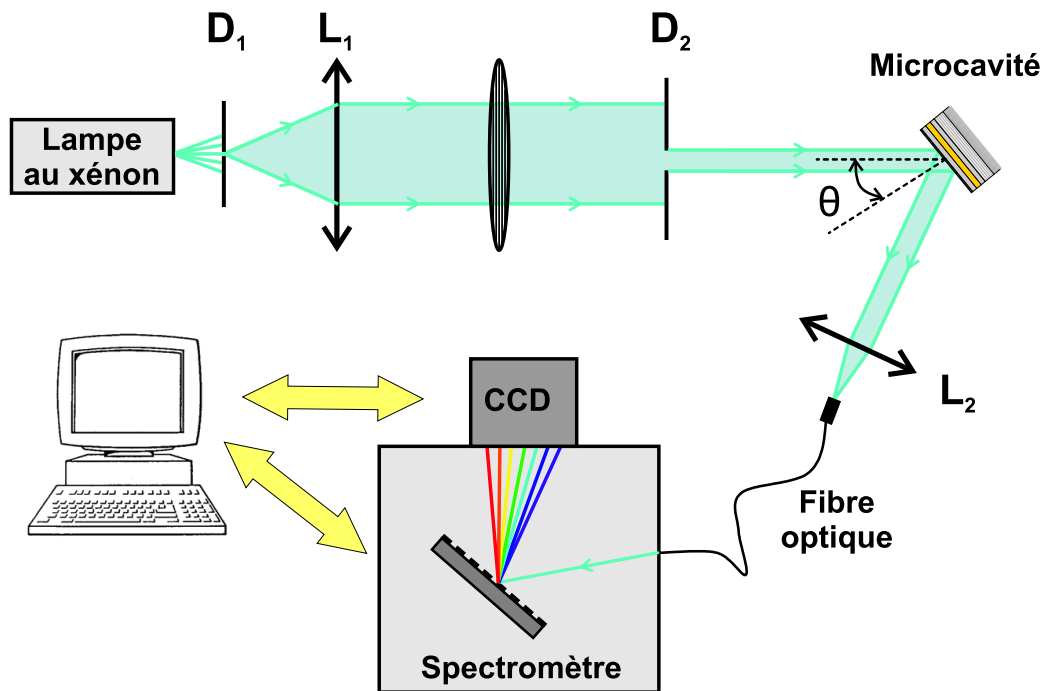


FIG. 2.3.7 – Schéma de principe du dispositif A.

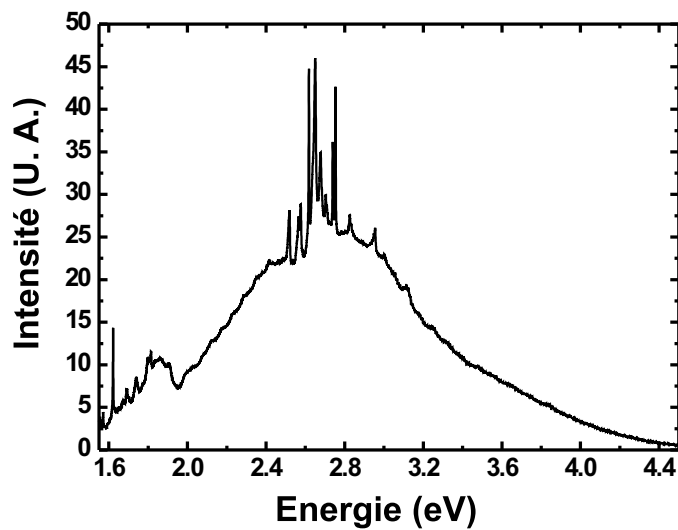


FIG. 2.3.8 – Spectre d'émission de la lampe.

situé sur le trajet du faisceau incident. Ce dispositif autorise l'acquisition du spectre de la lumière réfléchie sur la microcavité pour différents angles d'incidence θ . Les spectres de réflectivité s'obtiennent en normalisant les spectres de la lumière

réfléchi par le spectre d'émission de la lampe (cf figure 2.3.8). L'acquisition de ce dernier se fait en retirant la microcavité et en alignant le bras de collection avec le faisceau de lumière issu du diaphragme D_2 .

Ce dispositif expérimental s'est révélé être tout à fait adapté à l'étude des microcavités contenant des pérovskites émettant dans le domaine spectral du vert. Cependant, des problèmes sont apparus lors de la caractérisation de microcavités conçues pour le domaine du proche ultraviolet. La décroissance de l'intensité émise sur la plage d'énergies allant de 3,0 eV à 4,4 eV conduit, en effet, à la dégradation du rapport signal sur bruit sur la partie "haute énergie" des spectres (voir par exemple au chapitre 4 la figure 4.4.13), ainsi qu'à des difficultés dans l'étape de normalisation par le spectre de la lampe.

Dispositif B

Pour pallier les problèmes rencontrés dans le proche ultraviolet par le dispositif décrit précédemment, nous avons développé un second dispositif, basé sur l'utilisation de détecteurs sensibles dans le domaine du proche ultraviolet. Un schéma de principe de ce second dispositif est présenté par la figure 2.3.9.

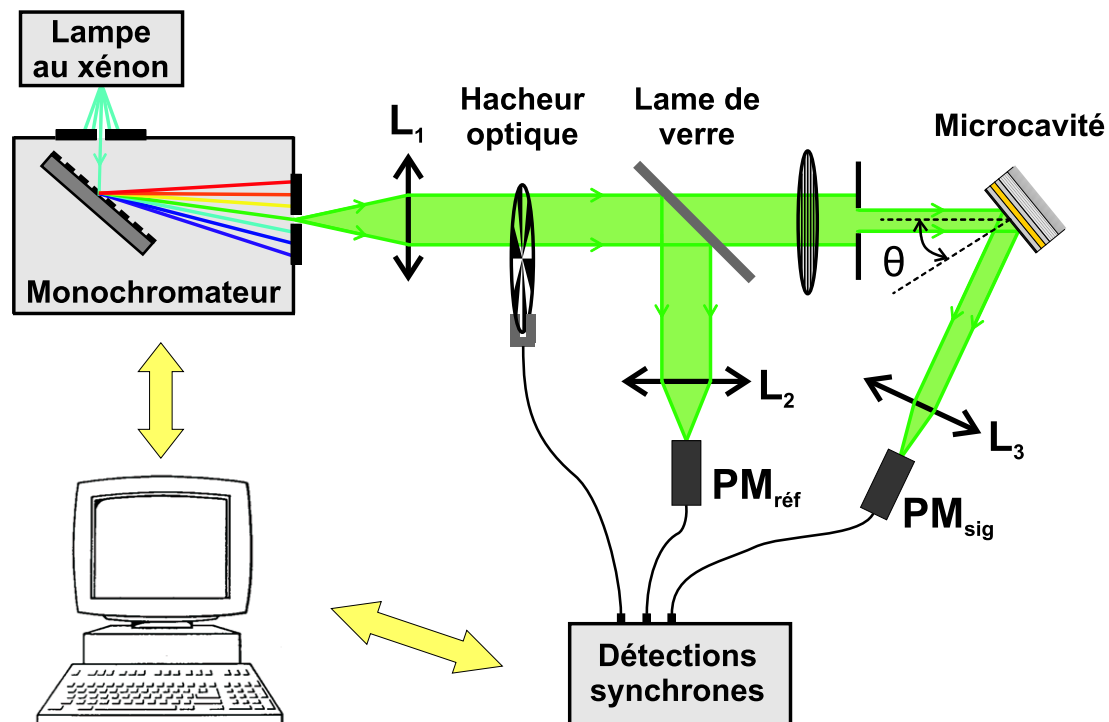


FIG. 2.3.9 – Schéma de principe du dispositif B.

La lampe au xénon éclaire cette fois la fente d'entrée d'un monochromateur

(SpectraPro 2150i conçu par Princeton Instruments/ActonTM) muni de deux réseaux : un blazé à 500 nm de 600 traits/mm (pour le visible), et un second blazé à 300 nm de 300 traits/mm (pour le proche ultraviolet). La fente de sortie de ce monochromateur est placée dans le plan focal objet d'une lentille convergente L_1 . Le faisceau parallèle de lumière monochromatique engendré est haché optiquement à environ 720 Hz dans le but de s'affranchir des bruits "basses fréquences". Le signal de synchronisation du hacheur optique est transmis à deux détecteurs synchrones SR830 DSP Look-In-Amplifier de marque Stanford research systemsTM.

Une lame de verre placée sur le trajet du faisceau permet de réfléchir quelques pour cent de l'intensité lumineuse incidente sur une seconde lentille convergente L_2 qui concentre le faisceau ainsi réfléchi sur la surface sensible d'un premier photomulticateur H9307-03 de la société HamamatsuTM, noté $PM_{réf}$ sur la figure 2.3.9. Le faisceau transmis par la lame de verre parcourt ensuite un trajet tout à fait similaire à celui-ci du dispositif A hormis le fait que la lentille de collection L_3 focalise le faisceau réfléchi par la microcavité sur un second photomulticateur PM_{sig} identique au premier. Chacune des sorties des deux photomulticateurs est connectée à une détection synchrone.

Le contrôle du monochromateur et des deux détecteurs synchrones par un ordinateur permet l'acquisition, longueur d'onde par longueur d'onde, des spectres des signaux issus des deux photomulticateurs, et ce pour différents angles d'incidence θ . Comme pour le dispositif A, une phase préliminaire est nécessaire à l'obtention des spectres de réflectivité de la microcavité considérée. Celle-ci consiste à faire l'acquisition des signaux issus des deux photomulticateurs lorsque la microcavité est retirée et que le bras de collection portant PM_{sig} est aligné sur le faisceau incident. Le coefficient de réflexion en intensité R est alors obtenu via la relation :

$$R = \frac{S^{sig}}{S_0^{sig}} * \frac{S_0^{réf}}{S^{réf}}, \quad (2.3.4)$$

où S^{sig} et $S^{réf}$ correspondent respectivement aux signaux issus de PM_{sig} et de $PM_{réf}$. L'indice 0 correspond aux signaux acquis lors de la phase préliminaire. Cette méthode basée sur l'utilisation d'un détecteur de référence $PM_{réf}$ permet de s'affranchir de l'influence, sur les spectres de réflectivité, d'éventuelles fluctuations temporelles du spectre d'émission de lampe.

Bien que l'acquisition des spectres de réflectivité soit plus longue qu'avec le dispositif A, ce dispositif a été principalement utilisé depuis son montage (fin 2008) en raison de sa facilité d'utilisation, et de son très bon rapport signal sur bruit qui permet de repérer des creux de réflectivité d'à peine quelques pour cent.

2.3.3 Photoluminescence résolue en angle

Les mesures de photoluminescence sous excitation continue, présentées dans ce dernier paragraphe, sont d'un grand intérêt à la fois pour les couches minces de pérovskite, et pour les microcavités dans lesquelles elles sont parfois insérées. En effet, dans le cas des couches minces de pérovskite, ces mesures permettent d'évaluer l'efficacité de la recombinaison radiative des excitons, et dans le cas des microcavités en régime de couplage fort ces mêmes mesures résolues en angle permettent d'étudier la répartition des populations de polaritons le long de leurs courbes de dispersion comme nous le verrons au paragraphe 4.2.4 du chapitre 4.

Le principe physique de la photoluminescence des couches minces de pérovskite est illustré de manière schématique sur la figure 2.3.10. Des paires électron-trou sont tout d'abord créées via l'absorption bande à bande de photons issus d'une excitation optique. L'énergie E de ces photons doit donc être supérieure à l'énergie de bande interdite des couches inorganiques de la pérovskite considérée. Très rapidement, une partie significative de ces paires électron-trou relaxent vers des états excitoniques de grands $k_{//}$ comme cela a déjà été évoqué au paragraphe 1.1.4 du chapitre 1.

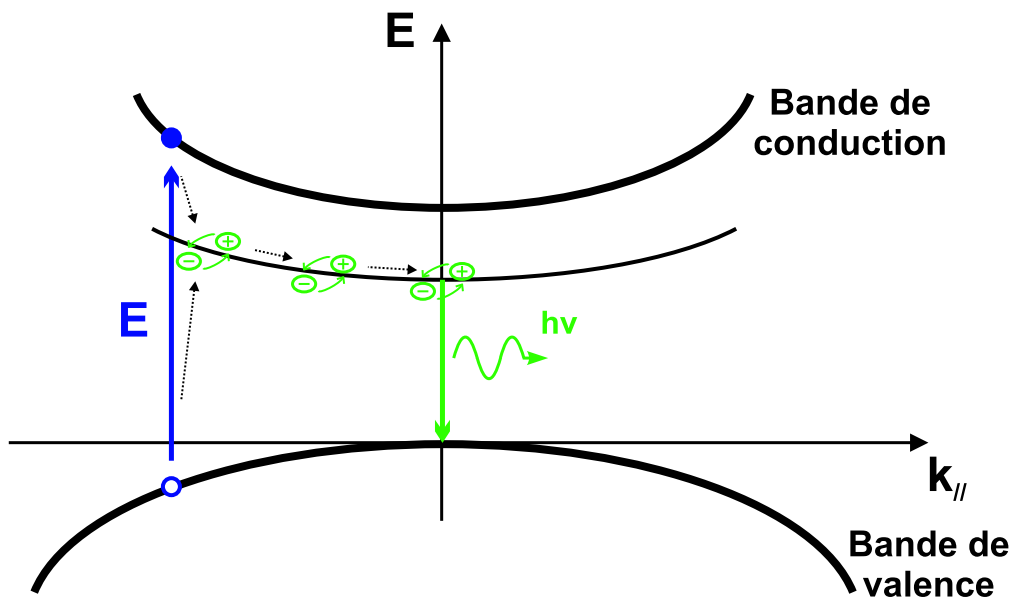


FIG. 2.3.10 – Principe de la photoluminescence des états excitoniques. Le trait fin dans la bande d'énergie interdite représente la courbe dispersion du niveau fondamental des excitons.

Les excitons de grands $k_{//}$ ainsi créés ne peuvent pas se recombiner radiativement. En effet, la règle de conservation du $k_{//}$ impose que, lors d'une recombinaison radiative, le photon émis et l'exciton recombiné aient le même vecteur d'onde

dans le plan. Or pour les énergies considérées, les photons ont un $k_{//}$ relativement petit, de sorte que seuls les excitons qui auront relaxé, via l'émission de phonons acoustiques, au voisinage de l'état $k_{//} = 0$ de leur courbe de dispersion, auront une probabilité non nulle de se recombiner en émettant un photon. La dispersion des excitons étant peu prononcée, les excitons qui se recombinent radiativement ont donc globalement tous la même énergie : le spectre d'émission d'une couche mince de pérovskite est donc constitué d'une raie d'émission¹⁰.

Le principe de la photoluminescence d'une microcavité en régime de couplage fort est assez similaire, puisque la formation et la relaxation des excitons de grands $k_{//}$ est identique à ce qui vient être présenté. Toutefois, en relaxant vers les états de faible $k_{//}$, les excitons viennent maintenant peupler les courbes de dispersion des polaritons de cavité. L'émission de la microcavité excitée optiquement provient alors de la recombinaison radiative des polaritons, c'est-à-dire l'échappement vers l'extérieur de la cavité de leur partie photon.

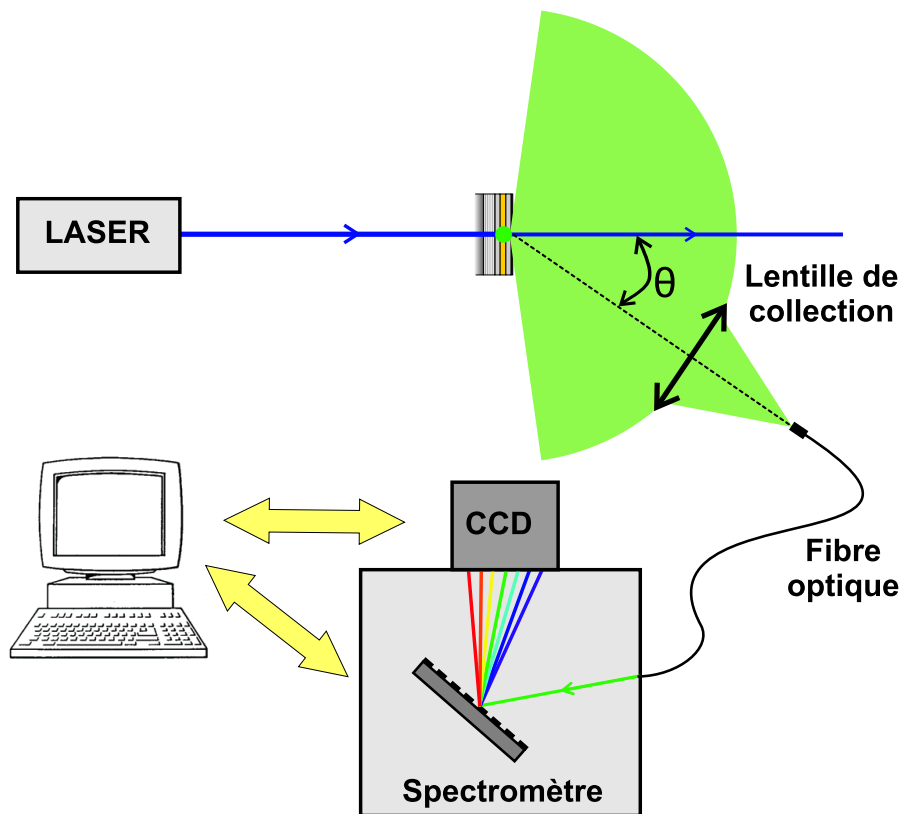


FIG. 2.3.11 – Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition des spectres de photoluminescence résolus en angle.

¹⁰Ce résultat s'applique également au cas de l'émission de couches massives de semiconducteurs possédant des états excitoniques.

La figure 2.3.11 présente de manière schématique le dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition des spectres de photoluminescence résolus en angle. L'excitation optique nécessaire à la photoluminescence est réalisée par un faisceau laser non focalisé. Selon la pérovskite considérée, une diode laser bleue (405 nm) de marque B&W Tek IncTM ou bien un laser hélium-cadmium (325 nm) de marque KimmonTM peuvent être utilisés. Il est également possible d'exciter suivant un angle d'incidence non nul pour permettre la collection selon la normale à l'échantillon, c'est ce qui est généralement fait lors de l'acquisition du spectre de photoluminescence d'une couche mince de pérovskite seule.

Une lentille permet de collecter les photons émis par l'échantillon dans un certain angle solide centré autour de son axe optique. La lumière ainsi collectée est focalisée à l'entrée d'une fibre optique qui guide les photons jusqu'à l'entrée de l'association spectromètre-caméra CCD déjà décrite au paragraphe 2.3.2 (dispositif A). La lentille de collection et l'entrée de la fibre optique sont montées sur un bras rigide pouvant tourner autour d'un axe de rotation vertical situé sur le trajet du faisceau laser d'excitation. Ce montage permet ainsi l'acquisition de spectres de photoluminescence pour différents angles de collection θ , angles formés par l'axe optique de la lentille de collection et la normale à l'échantillon.

Conclusion du chapitre Ce second chapitre a, tout d'abord, permis de présenter les détails du protocole suivi lors des dépôts par "spin-coating" des couches minces de pérovskites. Nous avons ensuite décrit la structure générale des microcavités dans lesquelles certaines de ces pérovskites ont été insérées, ainsi que l'influence de ces dernières dans le choix des matériaux et des techniques de dépôt entrant dans la conception de ces microcavités. Les dispositifs expérimentaux permettant l'acquisition des spectres de densité optique, de réflectivité résolue en angle et de photoluminescence résolue en angle ont enfin été présentés.

Le chapitre suivant est destiné à l'étude de quelques pérovskites d'un intérêt particulier vis-à-vis de la problématique des microcavités planaires en régime de couplage fort.

Chapitre 3

Étude de pérovskites particulières

Ce troisième chapitre regroupe les informations qui ont été accumulées durant ce travail de thèse sur des pérovskites qui vont, par la suite, jouer un rôle important dans la réalisation de microcavités fonctionnant en régime de couplage fort. Les trois parties qui composent ce chapitre traitent ainsi successivement des pérovskites du type PEPX, des pérovskites à couches organiques novatrices synthétisées en collaboration avec le PPSM et des pérovskites dites mixtes.

3.1 Pérovskites du type PEPX

Les couches minces de pérovskites du type PEPX, avec $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I , furent les premières à être étudiées au LPQM par R. Parashkov [91] et A. Bréhier [103]. Cette partie présente l'état actuel de nos connaissances concernant ces trois pérovskites.

3.1.1 Présentation et caractérisation des dépôts

Présentation Le type PEPX correspond aux pérovskites pour lesquelles le groupement carboné $\text{R}-$ et le métal divalent M sont respectivement le phénéthyle de formule chimique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4-$, et le plomb. La formule topologique de l'ion phénéthylammonium est représentée sur la figure 3.1.1. Au lieu de désigner ces pérovskites, de formule brute $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$, par leurs noms conventionnels, à savoir bi-(phénéthylammonium) tétrahalogéno-plombate, nous préférons, par commodité, utiliser dans ce manuscrit la désignation PEPX dans laquelle PE correspond à l'abréviation de phénéthyle, P signifie que le métal divalent est le plomb et X désigne l'halogène ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I respectivement pour le chlore, le brome et l'iode).

La mise en solution des éléments constitutifs des pérovskites PEPX (cf paragraphe 2.1.1 du chapitre 2) se fait à partir de cristaux ioniques d'halogénures de

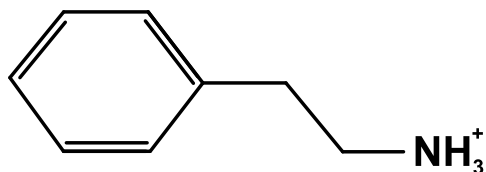


FIG. 3.1.1 – Formule topologique de l'ion phénéthylammonium.

plomb PbX_2 et de phénéthylammonium $C_6H_5C_2H_4 - NH_3X$. Parmi ces cristaux, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 et $C_6H_5C_2H_4 - NH_3Cl$ sont disponibles commercialement. Il est, par conséquent, possible de réaliser des dépôts de PEPC sans étape de chimie supplémentaire. En revanche, pour PEPI et PEPB, une étape de synthèse des halogénures de phénéthylammonium à partir de la phénéthylamine (disponible commercialement) est nécessaire. Une présentation détaillée d'un montage de chimie permettant cette synthèse est donnée au paragraphe 3.2.2.

Aspect des dépôts La figure 3.1.2 présente deux images AFM $10 \mu m$ par $10 \mu m$ de dépôts de pérovskite de type PEPX. La partie gauche (respectivement droite) de la figure correspond à une couche de PEPI (respectivement PEPC) déposée sur une lame de verre de $2 cm$ par $2 cm$ à partir d'une solution concentrée à 10% (respectivement 5%). La vitesse de rotation et la durée du dépôt par "spin-coating" sont respectivement de $1500 tr/min$ et de $30 s$, pour PEPI, et de $2000 tr/min$ et de $30 s$, pour PEPC.

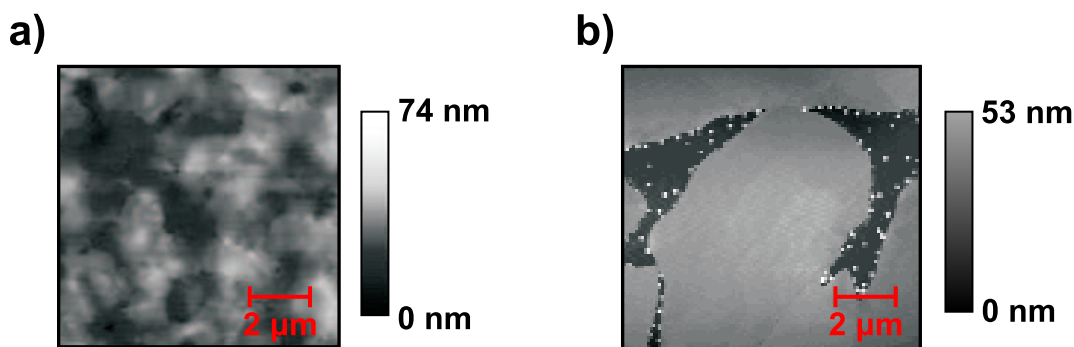


FIG. 3.1.2 – Images AFM $10 \mu m$ par $10 \mu m$ de dépôts de PEPI a), et de PEPC b).

Ces deux dépôts sont d'aspects différents. Le dépôt de PEPI est formé d'une juxtaposition de petits amoncellements de matière (zones claires), de 1 à $2 \mu m$ de dimensions caractéristiques, séparés par des zones moins pourvues (zones foncées). Ceci confère à une couche de PEPI une certaine rugosité. Le dépôt de PEPC semble, pour sa part, être constitué de zones, de 5 à $10 \mu m$ de

dimensions caractéristiques, où la matière s'est déposée de manière relativement uniforme (zones grises sur l'image AFM). Ces zones sont, cependant, séparées par des espaces sans pérovskite (zones foncées) dont la forme et les dimensions caractéristiques dépendent beaucoup de la concentration de la solution, des paramètres du dépôt par "spin-coating" (vitesse de rotation et durée du dépôt) et du substrat utilisé. Ces zones, où le substrat est nu, sont responsables d'une part importante de la rugosité de la couche mince de PEPC.

L'analyse de ces images AFM permet d'estimer l'épaisseur moyenne de ces deux dépôts : sur lame de verre, l'épaisseur moyenne d'un dépôt de PEPI (respectivement PEPC), obtenu à partir d'une solution à 10 % (respectivement 5 %) pour une vitesse de rotation de 1500 tr/min (respectivement 2000 tr/min) et une durée de dépôt de 30 s, est estimée à environ 50 nm (respectivement 30 nm).

Caractérisation de la structure cristalline Des mesures de diffraction X sur des couches minces de PEPI déposées au LPQM ont été effectuées au LPN par Ludovic Largeau et Olivia Mauguin. Les résultats tirés de ces mesures font partie d'une publication parue en 2010 dans le journal *Optics Express* [104].

Le principe de ces mesures consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X (de longueur d'onde $\lambda_X = 1,5418 \text{ \AA}$) sur l'échantillon suivant un angle α par rapport à sa surface (voir insert de la figure 3.1.3), et à mesurer l'intensité diffractée dans la direction correspondant à une déviation de 2α du faisceau incident. Un diffractogramme est ensuite obtenu en répétant ceci pour différentes valeurs de l'angle α .

Le diffractogramme d'une couche de PEPI de 50 nm d'épaisseur, obtenue par "spin-coating" sur une lame de quartz d'une solution concentrée à 10 %, est présenté par la figure 3.1.3. De nombreux pics de diffraction très prononcés dénotent du haut degré de cristallinité de ces dépôts, ainsi que de la grande périodicité de l'empilement des couches inorganique et organique (la structure cristalline généralement admise des couches minces de pérovskites est donnée par la figure 1.2.15 du chapitre 1). L'exploitation quantitative des positions angulaires de ces pics de diffraction montre que la période de cet empilement est de 16,4 Å. Cette valeur est cohérente avec ce qui a déjà rapporté puisqu'elle est, notamment, à peine 0,15 Å plus élevée que la valeur déterminée par Calabrese *et al.* [60] sur un cristal de PEPI obtenu par évaporation directe du solvant. Des mesures similaires concernant PEPB et PEPC ont été rapportées¹, leurs exploitations ont donné des périodicités d'empilements de 16,7 Å et de 16,9 Å respectivement pour PEPB [60, 67] et PEPC [60].

Calabrese *et al.* [60] ainsi que Ishihara *et al.* [59] ont effectué des mesures de diffraction X complémentaires sur des cristaux de pérovskite à base de plomb

¹Une périodicité de 16,3 Å a également été rapportée par Kagan *et al.* [65] pour PESI, la pérovskite à base d'étain analogue à PEPI.

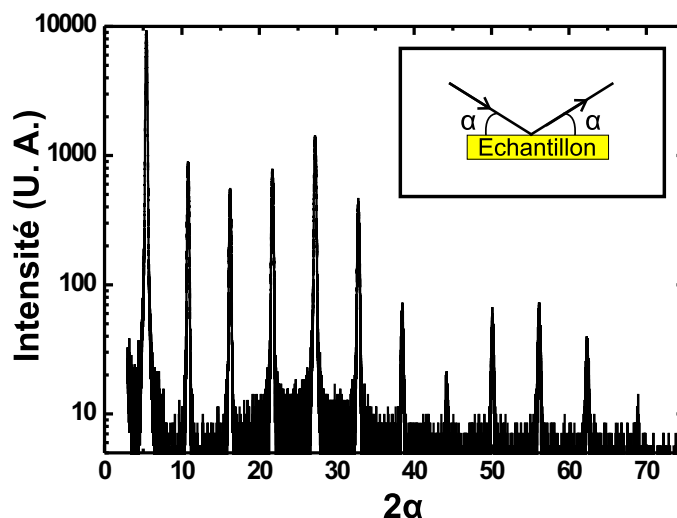


FIG. 3.1.3 – *Diffractogramme de rayons X d'un dépôt de 50 nm de PEPI sur lame de quartz.*

et d'iode obtenus par évaporation directe du solvant. Ces mesures établissent que la distance plomb-iode dans les couches inorganiques est de 3,20 Å. Par conséquent, si l'épaisseur de la couche inorganique est définie comme étant égale à deux fois cette distance (c'est-à-dire 6,4 Å), alors les mesures de diffraction X effectuées au LPN conduisent à estimer l'épaisseur des couches organiques de PEPI à 10,0 Å [104].

3.1.2 Densité optique et photoluminescence

Sur les figures 3.1.4 et 3.1.5 sont donnés les spectres de densité optique et de photoluminescence de dépôts correspondant à chacune des trois pérovskites de type PEPX. Les dispositifs permettant l'acquisition de ces spectres ont été décrits aux paragraphes 2.3.1 et 2.3.3 du chapitre 2.

Les spectres de densité optique de PEPI, PEPB et PEPC présentent des pics excitoniques marqués à 2,398 eV, 3,075 eV et 3,641 eV respectivement, de largeurs à mi-hauteur 66 meV, 71 meV et 92 meV respectivement. La densité optique de ces dépôts prend également des valeurs significatives à plus haute énergie. Par exemple pour le dépôt de PEPI, il apparaît que la densité optique augmente progressivement à partir de 2,6 eV environ, pour atteindre un maximum secondaire, relativement large spectralement, situé entre 3,2 et 3,4 eV. Ces valeurs de densité optique sont liées à l'absorption bande à bande dans les puits quantiques formés par la structure cristalline des pérovskites, mais également,

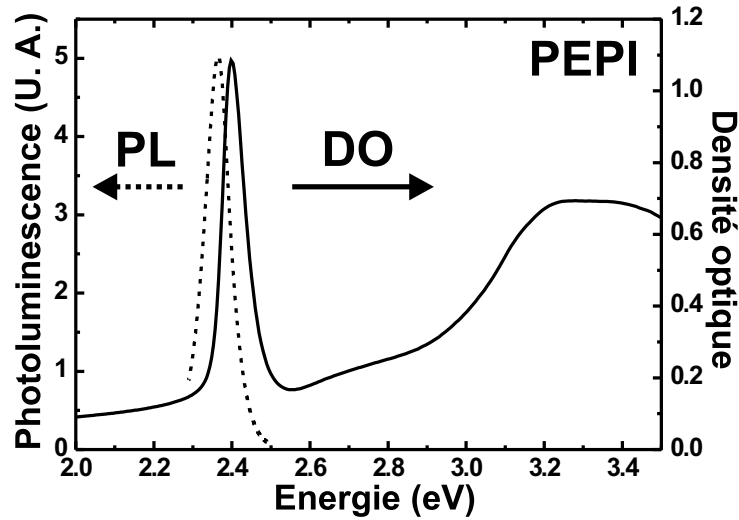


FIG. 3.1.4 – Spectres de densité optique et de photoluminescence d'un dépôt de 50 nm de PEPI sur lame de verre. La longueur d'onde d'excitation de la photoluminescence est de 405 nm.

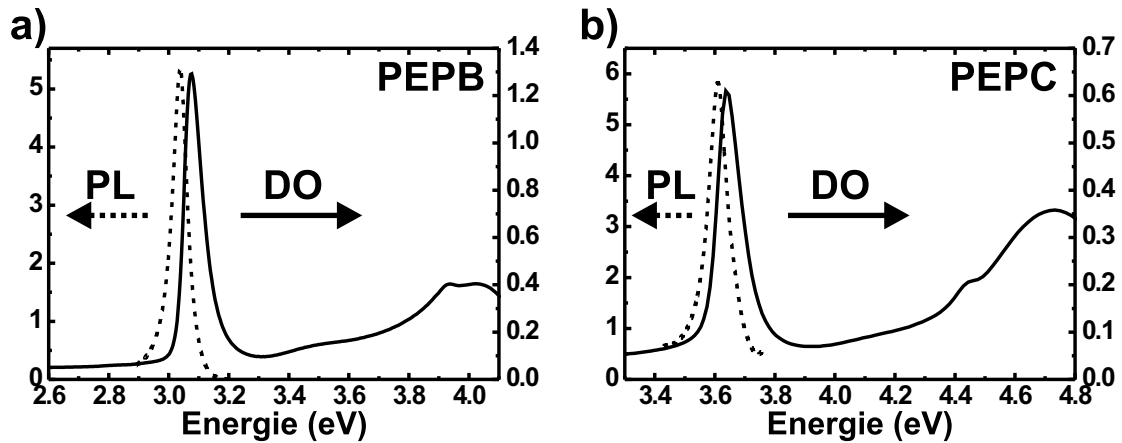


FIG. 3.1.5 – Spectres de densité optique et de photoluminescence de dépôts de PEPB a), et de PEPC b). Le dépôt de PEPB (respectivement PEPC) est obtenu par "spin-coating" (vitesse de rotation : 2000 tr/min, durée du dépôt : 30 s) d'une solution concentrée à 10 % (respectivement 5 %) sur une lame de verre (respectivement de quartz). L'intensité de la photoluminescence, excitée ici à 325 nm, est graduée en unités arbitraires.

pour les plus hautes énergies, à l'absorption de la lumière par le phénéthyle formant les couches organiques (cf figure 1.2.15 du chapitre 1).

Les spectres de photoluminescence, superposés aux spectres de densité optique sur les figures 3.1.4 et 3.1.5, sont constitués d'un pic d'émission. Pour PEPI, PEPB et PEPC, ce pic se situe respectivement à 2,365 eV, 3,038 eV et 3,609 eV, et possède une largeur à mi-hauteur de 76 meV, 59 meV et 72 meV respectivement. L'émission de lumière issue de la recombinaison radiative des excitons est donc légèrement décalée vers les basses énergies par rapport aux énergies des excitons déterminées par les spectres de densité optique. Pour PEPI, PEPB et PEPC, ce décalage en énergie, appelé décalage de Stokes, est respectivement de 33 meV, 37 meV et 32 meV. Bien que l'origine de ce décalage de Stokes dans les couches minces de pérovskite soit encore en discussion, il est vraisemblable qu'il provienne de la recombinaison radiative très efficace d'excitons liés à des défauts dans l'arrangement cristallin.

La figure 3.1.6 présente le spectre de densité optique d'un dépôt de PEPC porté à 10 K, obtenu au LPQM par Yi Wei et Sanjun Zhang à partir d'un dispositif expérimental non présenté dans ce manuscrit. Il apparaît clairement sur ce spectre une plage spectrale située du côté haute énergie du pic excitonique dans laquelle l'absorption de PEPC est quasiment nulle. Celle-ci se termine vers 4,1 eV par d'un front absorption correspondant à l'absorption bande à bande dans les puits quantiques formés par l'arrangement cristallin de PEPC. L'énergie de bande interdite dans les puits quantiques de PEPC est donc approximativement de 4,1 eV. Ceci permet d'évaluer l'énergie de liaison des excitons de PEPC à environ 470 meV puisque le pic excitonique du spectre de la figure 3.1.6 se situe

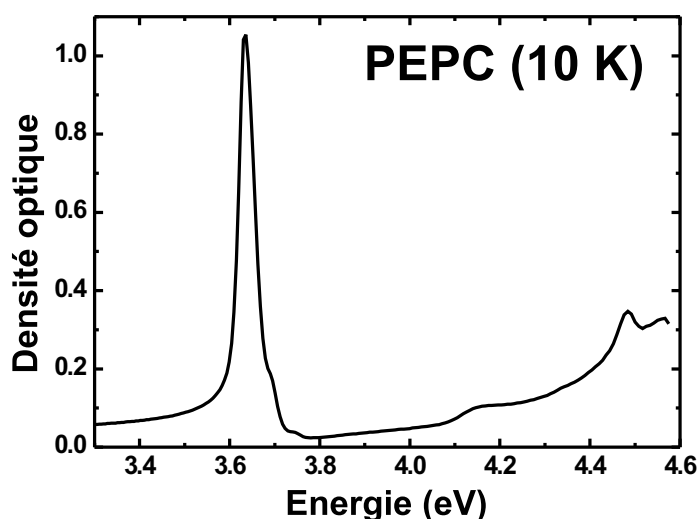


FIG. 3.1.6 – Spectres de densité optique d'un dépôt de PEPC à 10 K.

vers 3,63 eV.

De même, Hong *et al.* [61] et Kitazawa *et al.* [67] ont rapporté l'acquisition de spectres d'absorption de dépôts de PEPI et de PEPB à basse température qui permirent d'évaluer l'énergie de liaison des excitons de ces deux pérovskites respectivement à environ 220 meV et 290 meV. Des mesures d'excitation de la photoluminescence à basse température faites en collaboration avec le LPN ont permis de confirmer la valeur rapportée par Hong *et al.* sur les couches minces de PEPI déposées par "spin-coating" au LPQM. Ces mesures ont été publiées dans la référence [104].

3.1.3 Couplages exciton-phonon dans PEPI

En analysant les premiers résultats concernant l'insertion de couches minces de pérovskites en microcavité (cf chapitre 4), il nous est apparu comme étant très important de réunir des informations concernant les propriétés des phonons de la structure cristalline de ces matériaux. Nous avons entrepris en collaboration avec Karine Gauthron (LPN), d'effectuer des mesures de photoluminescence résolues en température sur des couches minces de PEPI déposées sur lame de quartz. Tout comme l'étude de PEPI en diffraction X présentées au paragraphe 3.1.1, les résultats issus de ces mesures ont été publiés dans la référence [104].

Les mesures de photoluminescence, présentées dans ce paragraphe, ont été faites au LPN sur une couche mince de PEPI d'environ 5 nm d'épaisseur déposée par "spin-coating" sur une lame de quartz (1 cm par 1 cm) d'une solution

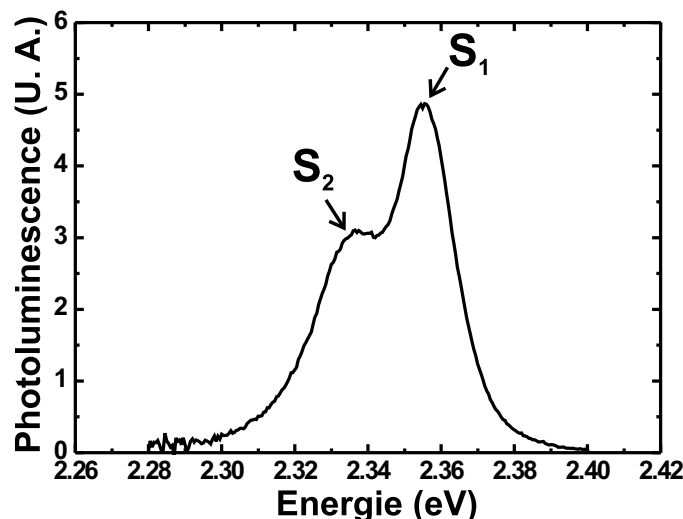


FIG. 3.1.7 – Spectre de photoluminescence à 2 K du dépôt de PEPI étudié.

concentrée à 1 %², la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 3000 tr/mn et de 60 s. La figure 3.1.7 présente le spectre de photoluminescence de ce dépôt de PEPI lorsqu'il est plongé dans un bain d'hélium superfluide à 2 K. Ce spectre est composé de deux raies d'émission : S_1 à 2,355 eV et S_2 à 2,337 eV dont les origines physiques sont encore en discussion (pour plus de détails voir la référence [104]).

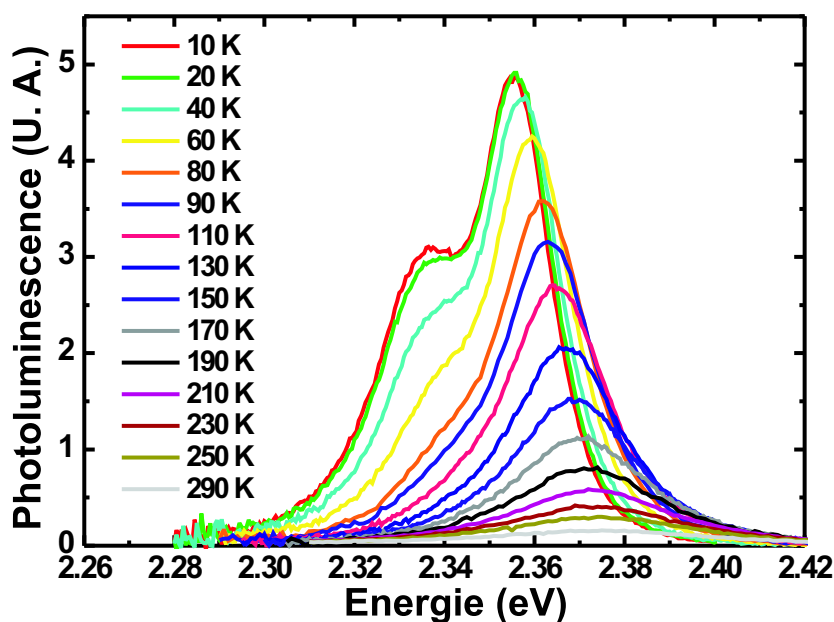


FIG. 3.1.8 – Spectres de photoluminescence du dépôt de PEPI étudié pour différentes températures comprises entre 10 K et 300 K. L'excitation est réalisée par une source laser à 405 nm.

Le dépôt de PEPI étudié a, par la suite, été placé sur le doigt froid d'un cryostat à hélium en circuit fermé ce qui a permis l'acquisition de ces spectres de photoluminescence pour différentes températures comprises entre 10 K et 300 K. L'ensemble de ses spectres sont regroupés sur le graphique de la figure 3.1.8. À mesure que la température diminue, l'intensité émise gagne en importance et se décale légèrement vers les basses énergies. En outre, à partir de 80 K, apparaît un épaulement sur la partie basse énergie de la raie d'émission principale S_1 qui s'identifie aux plus basses températures à la raie d'émission S_2 observée sur le spectre de photoluminescence à 2 K de la figure 3.1.7.

La déconvolution des deux raies d'émission S_1 et S_2 , à partir de deux

²Pour cette solution de concentration relativement faible, le DMF a pu être remplacé par l'acétonitrile, un solvant moins toxique.

gaussiennes, a permis d'établir l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission S_1 en fonction de la température (voir référence [104]). Cette évolution a ensuite été confrontée à un modèle phénoménologique utilisé habituellement pour les puits quantiques de semi-conducteurs inorganiques [105]. L'ajustement de ce modèle montre que, dans les couches minces de PEPI, les excitons présentent des valeurs de couplage avec les phonons acoustiques et optiques supérieures d'au moins un ordre de grandeur aux valeurs rapportées pour des puits quantiques de GaAs.

3.1.4 Stabilité des dépôts

Pendant ce travail de thèse, les dépôts de PEPI et de PEPC ont été beaucoup étudiés dans l'optique de leurs mises en cavité. De nombreuses informations concernant la stabilité de ces matériaux ont donc été accumulées au fil du temps. Il nous a semblé important de rapporter ici nos principales constatations.

Exposition à l'air Une couche mince de PEPI exposée directement à l'air se dégrade en seulement quelques jours en raison de l'oxydation, par le dioxygène atmosphérique, des atomes d'iode qui rentrent dans sa composition. Il est toutefois possible d'allonger à quelques mois la durée de vie d'un dépôt de PEPI en le protégeant par une couche mince de PMMA.

En revanche, le chlore étant très peu réactif avec le dioxygène et le diazote, l'exposition à l'air a peu d'influence sur un dépôt de PEPC.

Stabilité thermique Une partie de la cohésion de la structure cristalline des pérovskites est assurée par des interactions plutôt faibles : liaisons hydrogènes, forces de van der Waals et interactions $\pi - \pi$ (cf paragraphe 1.2.1 du chapitre 1). Par conséquent, ces matériaux peuvent subir une dégradation lorsqu'ils sont soumis à une agitation thermique trop importante. La figure 3.1.9 illustre ce point dans le cas de PEPC en présentant les résultats de deux tests de résistance thermique. Le spectre de densité optique en trait noir (respectivement rouge) correspond au dépôt avant (respectivement après) le test.

Dans le premier de ces deux tests (figure 3.1.9 a)), un dépôt de PEPC est placé dans une étuve à 130° pendant 10 minutes. La comparaison des spectres de densité optique avant et après le test atteste qu'un dépôt de PEPC n'est pas affecté par l'agitation thermique correspondant à 130° . En revanche, le second test (figure 3.1.9 b)) qui porte un dépôt de PEPC à 250° pendant 30 minutes engendre la disparition du pic excitonique et du continuum d'absorption bande à bande, les éléments caractéristiques de la structure en multi-puits quantiques des pérovskites. L'énergie thermique associée à cette température est donc suffisante pour détruire un dépôt de PEPC.

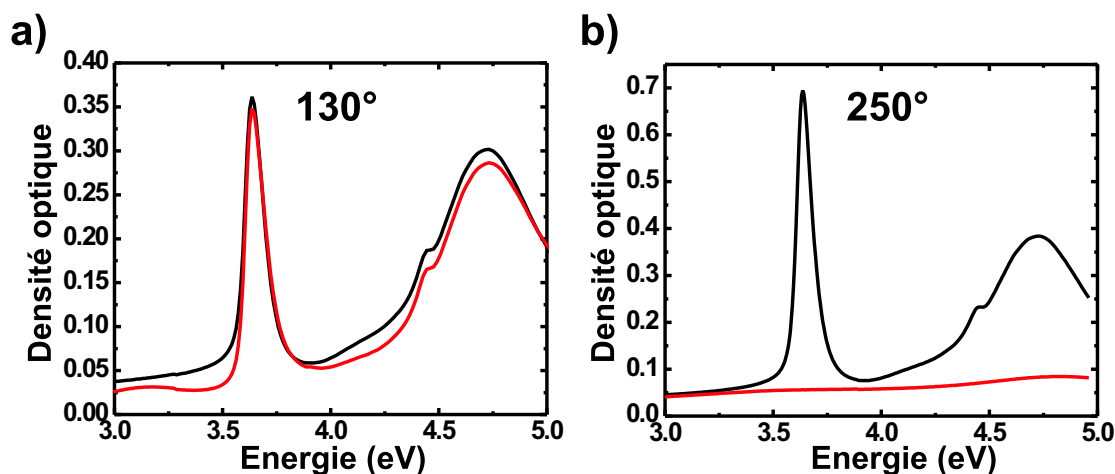


FIG. 3.1.9 – Tests de résistance thermique sur PEPC : 10 min à 130° a), 30 min à 250° b). Le spectre de densité optique en trait noir (respectivement rouge) correspond au dépôt avant (respectivement après) le test.

Dégradation sous excitation lumineuse La figure 3.1.10 présente la superposition de spectres de photoluminescence d'une couche mince de PEPC déposée sur une lame de quartz, la densité d'excitation est d'environ 0.04 W.cm^{-2} à 325 nm (laser He-Cd). L'excitation optique est maintenue pendant 30 minutes et l'enregistrement du spectre de photoluminescence du dépôt est réalisé toutes les 5 minutes.

Au fur et à mesure que le temps passe, la raie d'émission du dépôt de PEPC s'affaiblit, de sorte qu'en 30 minutes l'intensité de photoluminescence a diminué de moitié³. La décroissance dans le temps de l'amplitude du pic de photoluminescence est illustrée dans l'insert de la figure 3.1.10, celle-ci est d'autant plus rapide que la densité d'excitation est élevée. Précisons également qu'il s'agit d'un phénomène irréversible puisque le fait de couper l'excitation pendant un certain temps ne permet pas de retrouver le niveau de signal initial.

Tout porte donc à penser que l'affaiblissement de la raie d'émission est lié à la dégradation de la couche de pérovskite induite par l'excitation optique. Deux hypothèses peuvent alors être avancées pour expliquer cette dégradation. Tout d'abord, il est possible que l'excitation hors résonance engendre un apport d'énergie thermique qui tende à défaire l'arrangement cristallin comme présenté dans le paragraphe précédent. Il se peut également que des réactions chimiques photo-induites aient lieu au sein même de la couche de pérovskite ce qui aurait pour effet de dénaturer le matériau. Des études précises sur le sujet seront sans doute nécessaires pour répondre aux nombreuses questions qui, pour le moment,

³Des constatations similaires pour d'autres pérovskites et d'autres densités d'excitation sont rapportées dans le manuscrit de thèse de A. Bréhier [6] et dans la référence [106].

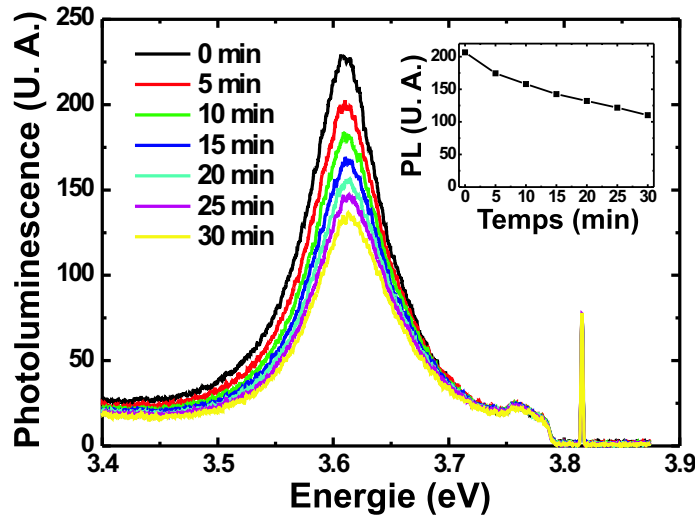


FIG. 3.1.10 – Dégradation sous excitation lumineuse d'un dépôt de PEPX, l'excitation est d'environ 0.04 W.cm^{-2} à 325 nm (laser He-Cd). En insert est représentée l'évolution dans le temps de l'amplitude du pic du photoluminescence.

restent ouvertes.

Résistance aux dépôts de Si_3N_4 par pulvérisation cathodique Dans le cadre de la mise en cavité des dépôts de pérovskite, nous avons été amenés à rechercher des matériaux inorganiques pouvant être utilisés comme espaceur supérieur (voir structure générale des microcavités réalisées, figure 2.2.1 du chapitre 2) en remplacement du PMMA.

La technique de dépôt du matériau recherché doit nécessairement être compatible avec la sensibilité thermique des couches minces de pérovskites. Ainsi, une technique comme la PECVD qui soumet les échantillons à des températures relativement élevées ne peut convenir. Il a donc été décidé de tester des techniques de dépôt alternatives. Parmi celles-ci, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique s'est révélée être particulièrement intéressante puisque des tests ont montré (cf figure 3.1.11) qu'elle permet de préserver des couches minces de PEPI et de PEPX lors d'un dépôt de quelques dizaines de nanomètres de nitrure de silicium (Si_3N_4).

Bien que les constatations présentées dans ce paragraphe concernent, en premier lieu, les dépôts de PEPI et de PEPX, des constatations tout à fait similaires peuvent être faites sur la stabilité thermique et la dégradation

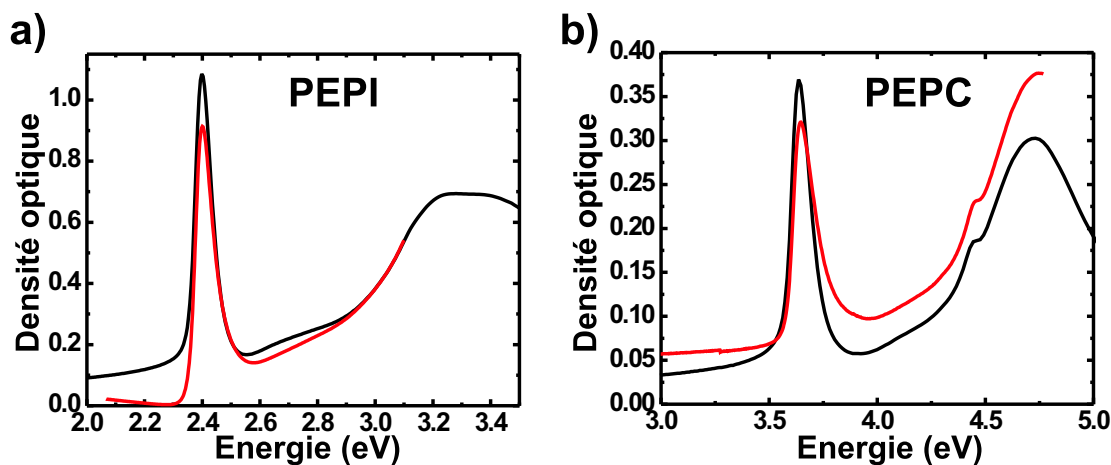


FIG. 3.1.11 – Tests de résistance au dépôt de Si_3N_4 par pulvérisation pour PEPI a), et PEPC b). Le spectre de densité optique en trait noir (respectivement rouge) correspond au dépôt avant (respectivement après) le test.

sous excitation lumineuse des autres pérovskites introduites dans la suite de ce chapitre.

3.2 Pérovskites à couches organiques novatrices

Un travail de recherche portant sur des pérovskites à couches organiques novatrices a été lancé en 2007 dans le cadre d'une collaboration entre le LPQM et le PPSM, le laboratoire de chimie de l'ENS de Cachan. Les nombreux résultats issus de ce travail ont été publiés dans le journal *Acta Materialia* en 2009 [106]. Cette section présente quelques unes des pérovskites testées ainsi que leur caractérisation optique.

3.2.1 Motivations

L'analyse des pérovskites en couches minces du type $(\text{R} - \text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ qui ont fait l'objet d'une publication fait état d'une diversité de groupements carbonés R— extrêmement limitée. En effet, à notre connaissance, la mise en œuvre de seulement deux types de groupements carbonés a été rapportée : le groupement phénéthyle, présenté dans la section précédente, et les chaînes carbonées linéaires comportant de 4 à 12 atomes de carbone. Cette diversité apparaît encore plus restreinte lorsqu'elle est comparée aux nombreuses amines disponibles commercialement. Pierre Audebert (PPSM) proposa alors de synthétiser des sels d'halogénures d'ammonium du type $\text{R} - \text{NH}_3\text{X}$ (avec $\text{X} = \text{I}$ ou Br) à partir des

amines correspondantes dans le but de tester le dépôt de pérovskites présentant des couches organiques novatrices⁴.

Ces tests ont permis de préciser les caractéristiques générales des groupements R– compatibles avec l’auto-organisation de la structure cristalline des pérovskites, ainsi que d’évaluer l’influence des couches organiques sur les propriétés de la couche de pérovskite : qualité du dépôt, énergie et force d’oscillateur des excitons, efficacité de photoluminescence, stabilité sous excitation lumineuse, *etc.*

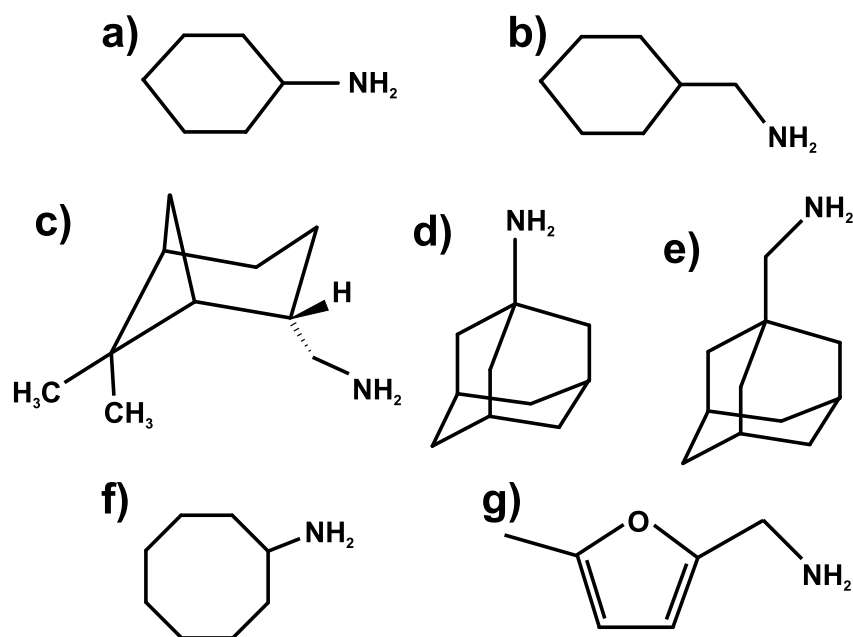


FIG. 3.2.12 – Formules topologiques des amines utilisées : cyclohexylamine a), cyclohexaneméthylamine b), myrtanylamine c), adamantylamine d), adamantaneméthylamine e), cyclooctylamine f), et 5-méthyl-2-furanméthanamine g).

La figure 3.2.12 présente les formules topologiques de quelques unes des amines à partir desquelles la synthèse de nouvelles pérovskites a été testée : la cyclohexylamine, la cyclohexaneméthylamine, la myrtanylamine, l’adamantylamine, l’adamantaneméthylamine, la cyclooctylamine, et la 5-méthyl-2-furanméthanamine.

Le paragraphe suivant décrit le montage de chimie qui permet de synthétiser les sels d’halogénure d’ammonium à partir des amines présentées par la figure 3.2.12.

⁴Des pérovskites chlorées ont été étudiées plus tardivement par Sanjun Zhang et Yi Wei [107]

3.2.2 Synthèse des sels d'halogénures d'ammonium

Le principe de la synthèse des sels d'halogénure d'ammonium du type $R - NH_3X$ est de mettre en solution l'amine $R - NH_2$ et l'acide HX dans un solvant, tel que l'éther, dans lequel les sels d'halogénure d'ammonium ne sont pas solubles. Ces derniers précipitent alors selon la réaction :



Au laboratoire, les acides iodhydrique (HI) et bromhydrique (HBr) sont disponibles sous forme de solutions aqueuses concentrées à 57 % et 48 % respectivement. Or, l'eau est un solvant dans lequel les sels d'halogénure d'ammonium sont solubles. Il faut donc mettre l'acide HX au contact de l'amine dissoute dans l'éther, tout en évitant d'y ajouter de l'eau. Le montage proposé par Pierre Audibert et mis en œuvre par Laurent Galmiche permet de résoudre ce problème. La figure 3.2.13 représente de manière schématique ce montage.

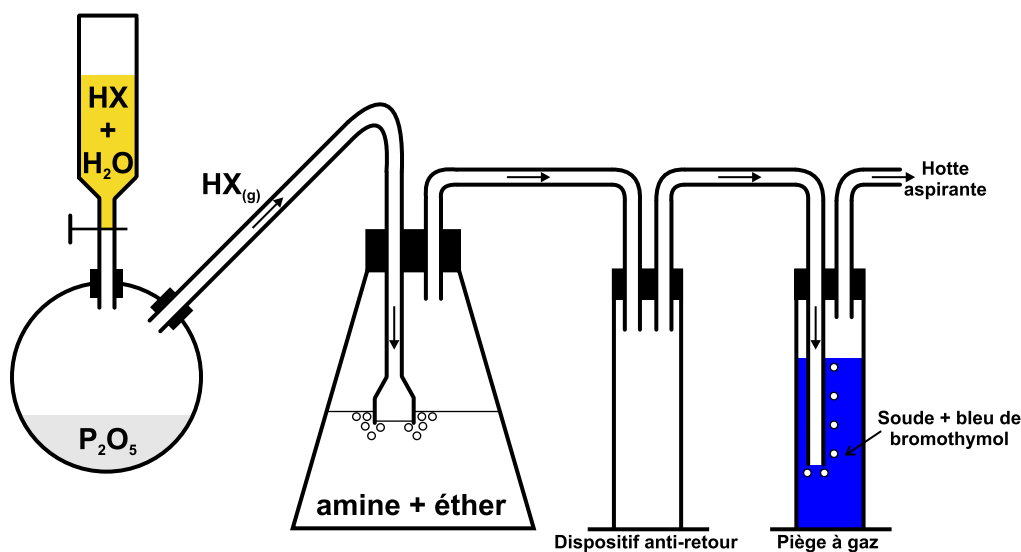


FIG. 3.2.13 – Représentation schématique du montage de chimie permettant la synthèse des sels d'halogénure d'ammonium.

Initialement, le montage comporte une burette graduée dans laquelle se trouve la solution aqueuse d'acide HX : acide iodhydrique à 57 % ou acide bromhydrique à 48 %. Sous cette burette est placé un ballon contenant de l'oxyde de potassium (P_2O_5), un composé très hydrophile. Ce ballon est en contact avec un bain de glace (non représenté sur la figure 3.2.13) car la réaction qui a lieu entre l'oxyde de potassium et l'eau est exothermique. L'atmosphère du ballon est reliée

par un tuyau à un bulleur plongé dans la solution d'éther contenue dans la fiole erlenmeyer, et dans laquelle l'amine est dissoute. Un agitateur magnétique (non représenté sur la figure 3.2.13) permet l'homogénéisation de cette solution. L'atmosphère de la fiole erlenmeyer est reliée par l'intermédiaire d'un dispositif anti-retour à un piège à gaz. Ce piège à gaz contient une solution de soude très concentrée dont la couleur violette est due au bleu de bromothymol utilisé pour s'assurer du caractère basique de cette solution.

La synthèse est lancée lorsque la solution aqueuse d'acide HX est introduite au goutte à goutte dans le ballon. L'oxyde de potassium piège alors l'eau contenue initialement dans la solution et l'acide se vaporise. La pression dans le ballon augmente. Le gaz d'acide se dirige alors dans la fiole erlenmeyer où il bulle dans la solution d'éther. La réaction entre l'amine et l'acide a lieu, ce qui engendre le blanchiment de la solution d'éther en raison de la précipitation du sel d'halogénure d'ammonium. Le surplus de gaz d'acide est dirigé dans le piège à gaz où il réagit avec la soude. La solution d'éther est ensuite filtrée pour récupérer le sel d'halogénure d'ammonium.

3.2.3 Préparation et dénomination des dépôts

Comme décrit au paragraphe 2.1.1 du chapitre 2, les ions constitutifs des différentes pérovskites à tester sont mis en solution dans du DMF à partir des sels d'halogénure d'ammonium synthétisés et des sels d'halogénure de plomb (PbI_2 et PbBr_2) disponibles commercialement. Les dépôts sont ensuite obtenus par "spin-coating" sur lame de verre suivant le protocole décrit dans les paragraphes 2.1.2 et 2.1.3 du chapitre 2 : les solutions sont concentrées à 10 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt sont respectivement de 1500 tr/min et de 30 s.

De la même manière que nous avons adopté au paragraphe 3.1 l'appellation simplifiée PEPX au lieu de biphénéthylammonium tétrahalogéno-plombate, un nom simplifié est attribué à chacune des pérovskites testées. Le tableau de la figure 3.2.14 présente les appellations simplifiées choisies.

3.2.4 Aspect des dépôts

Les dépôts obtenus ne sont pas tous d'aspects équivalents. Des images AFM des dépôts de MPI, MFMPB, CMPI et CPB sont présentées par les figures 3.2.15 et 3.2.16. Ces 4 pérovskites sont représentatives de la diversité des dépôts obtenus pour les 13 pérovskites testées.

Le dépôt obtenu pour MFMPB est de bonne qualité : l'ensemble du substrat est recouvert de façon homogène malgré l'existence de fissures qui morcellent la couche en domaines de 2 à 3 μm de dimensions caractéristiques. CMPI semble également s'être déposée de manière satisfaisante. Le dépôt correspondant

R – NH ₃ ⁺	Nom complet	Nom simplifié
cyclohexyl- ammonium	bicyclohexylammonium tétraiodoplombate	CPI
	bicyclohexylammonium tétrabromoplombate	CPB
cyclohexaneméthyl- ammonium	bicyclohexaneméthylammonium tétraiodoplombate	CMPI
	bicyclohexaneméthylammonium tétrabromoplombate	CMPB
myrtanyl- ammonium	bimyrtanylammonium tétraiodoplombate	MPI
	bimyrtanylammonium tétrabromoplombate	MPB
adamantyl- ammonium	biadamantylammonium tétraiodoplombate	API
	biadamantylammonium tétrabromoplombate	APB
adamantaneméthyl- ammonium	biadamantaneméthylammonium tétraiodoplombate	AMPI
	biadamantaneméthylammonium tétrabromoplombate	AMPB
cyclooctyl- ammonium	bicyclooctylammonium tétraiodoplombate	COPI
	bicyclooctylammonium tétrabromoplombate	COPB
5-méthyl-2-furan- méthylammonium	bi-5-méthyl-2-furanméthylammonium tétrabromoplombate	MFMPB

FIG. 3.2.14 – Désignation des dépôts.

ressemble à celui de PEPC (cf figure 3.1.2 b)) en raison d'espaces sans pérovskite qui séparent des cristaux juxtaposés de formes circulaires dont le diamètre est compris entre 5 et 10 μm .

Par opposition à MFMPB et CMPI, MPI et CPB ne correspondent pas à des dépôts de qualité intéressante. Le dépôt de MPI se présente sous la forme de petits îlots, de 0,5 à 1 μm de dimensions caractéristiques, bien séparés les uns des autres. Enfin, CPB est peut être la pérovskite testée qui s'est le moins bien déposée, puisqu'après dépôt, il ne subsiste que des gros îlots d'environ 5 μm de diamètre très espacés les uns des autres. Il est donc difficile de parler de couches minces pour désigner ces deux dépôts.

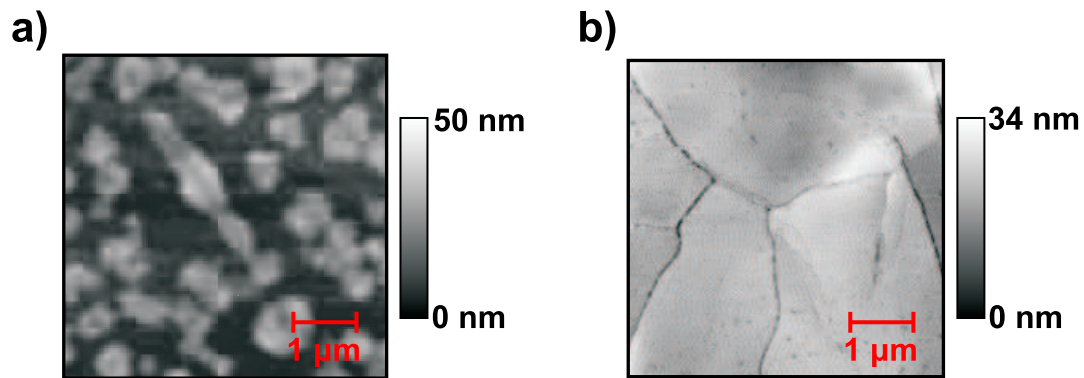


FIG. 3.2.15 – Images AFM $5 \mu\text{m}$ par $5 \mu\text{m}$ des dépôts de MPI a), et de MFMPB b).

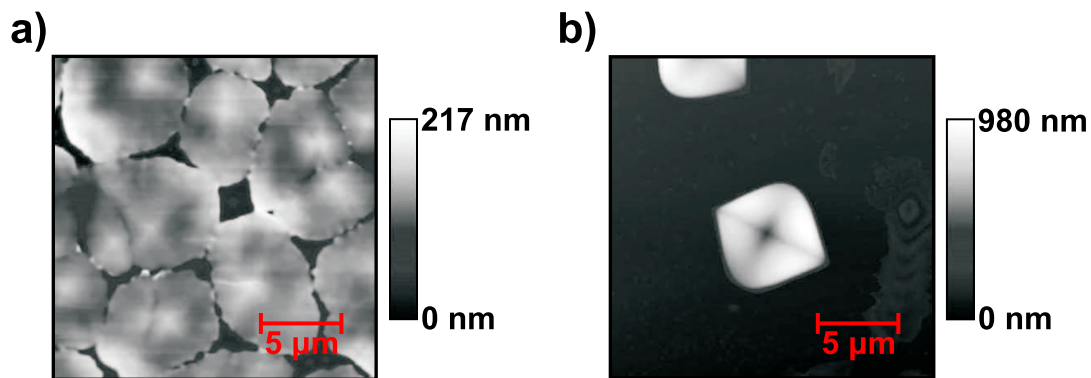


FIG. 3.2.16 – Images AFM $20 \mu\text{m}$ par $20 \mu\text{m}$ des dépôts de CMPI a), et de CPB b).

3.2.5 Caractérisations optiques

La figure 3.2.17 (respectivement 3.2.18) présente les spectres de densité optique des pérovskites testées pour lesquelles $X = \text{I}$ (respectivement $X = \text{Br}$) : la partie a) de ces figures correspond aux pérovskites testées comportant un groupement $-\text{CH}_2-$ entre le cycle et la fonction ammonium, la partie b) correspond aux pérovskites pour lesquelles la fonction ammonium est reliée directement au cycle.

Les spectres des dépôts de CMPI, AMPI, CMPB et MFMPB sont tout a fait similaires aux spectres de densité optique des pérovskites du type PEPX décrites au paragraphe 3.1. Ils présentent, en effet, des pics excitoniques prononcés à 2,419 eV, 2,483 eV, 3,076 eV et 3,235 eV respectivement, de largeurs à mi-hauteur 94 meV, 89 meV, 123 eV et 75 meV respectivement. Ces pics sont en outre suivis, à plus haute énergie, de continus d'absorption. Ces similitudes avec

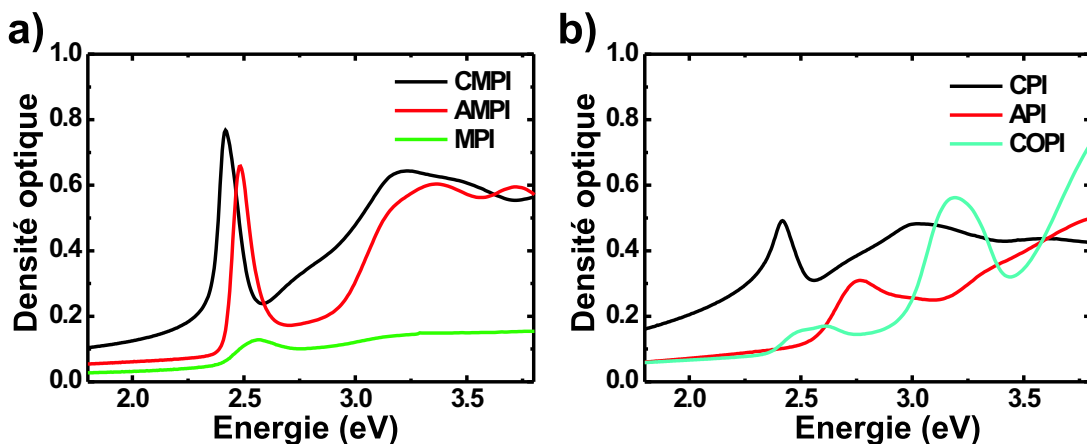


FIG. 3.2.17 – Spectres de densité optique des dépôts correspondant aux pérovskites iodées testées : a) pérovskites comportant un groupement $-\text{CH}_2-$ entre le cycle et la fonction ammonium, et b) pérovskites pour lesquelles la fonction ammonium est reliée directement au cycle.

les pérovskites du type PEPX conduisent à penser que ces 4 dépôts possèdent la structure cristalline des couches minces de pérovskites (cf figure 1.2.15).

Les spectres de densité optique des autres pérovskites testées, à savoir MPI, CPI, API, COPI, AMPB, MPB, CPB, APB et COPB, ne présentent pas de pic suffisamment prononcé permettant de confirmer une éventuelle auto-organisation

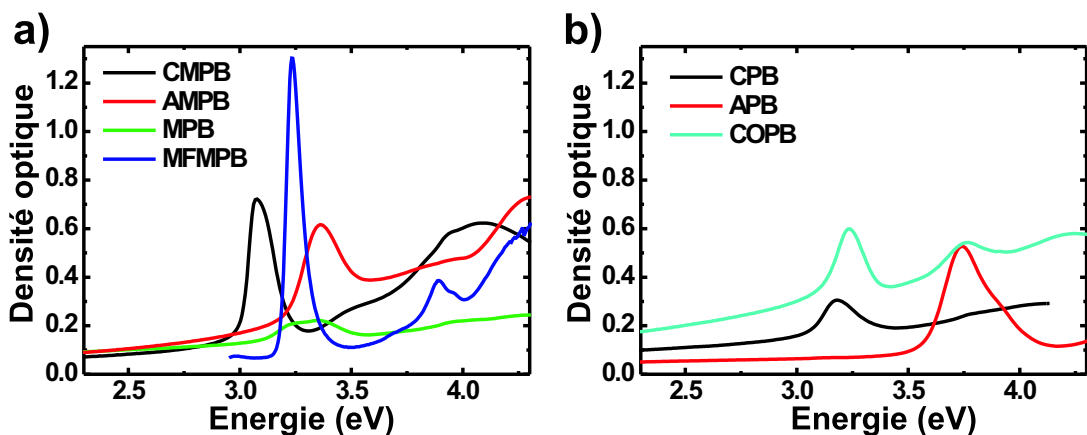


FIG. 3.2.18 – Spectres de densité optique des dépôts correspondant aux pérovskites bromées testées : a) pérovskites comportant un groupement $-\text{CH}_2-$ entre le cycle et la fonction ammonium, et b) pérovskites pour lesquelles la fonction ammonium est reliée directement au cycle.

de la structure en multi-puits quantiques caractéristique des pérovskites. En ce qui concerne MPI et MPB, il est probable que le volume stérique important du cycle soit néfaste à l'auto-organisation. En effet, les dimensions dans les directions perpendiculaires à la liaison C – N de l'ion myrtanylammonium sont plus grandes que le paramètre de maille des couches inorganiques.

L'étude des couples CMPI/CPI, AMPI/API et CMPB/CPB apporte également un élément important concernant les caractéristiques que doivent satisfaire les groupements carbonés R– pour autoriser l'auto-organisation du cristal de pérovskite. Seule la présence d'un groupement –CH₂– entre le cycle et la fonction ammonium différencie les deux éléments de chacun de ces trois couples. Or, d'après les spectres de densité optique, l'auto-organisation ne se produit que lorsque ce groupement –CH₂– est présent. Il semble donc que son rôle dans la structure cristalline des pérovskites soit important. D'autres pérovskites ont été, par la suite, synthétisées par Laurent Galniche et Sanjun Zhang pour établir, pour différents types de cycle, le nombre optimum de groupements –CH₂– qu'un ion ammonium R – NH₃⁺ doit comporter entre son cycle et sa fonction ammonium pour conférer au dépôt de pérovskites les propriétés les plus intéressantes. Les résultats correspondants ont été publiés dans la référence [106].

Les spectres de photoluminescence de CMPI et AMPI⁵, superposés aux spectres de densité optique correspondants, sont donnés par la figure 3.2.19 : les pics d'émission correspondant à la recombinaison radiative des excitons se situent respectivement à 2,394 eV et 2,432 eV, ils ont une largeur à mi-hauteur respectivement de 71 meV et 119 meV. CMPI et AMPI présentent donc des décalages de Stokes respectivement de 25 meV et 51 meV.

Pour ces deux pérovskites, la position en énergie, la largeur à mi-hauteur et le décalage de Stokes correspondant aux pics d'émission sont, comme les caractéristiques associées aux spectres de densité optique, très similaires aux valeurs obtenues pour les pérovskites de type PEPX. Il est également intéressant de comparer ces nouvelles pérovskites à PEPI du point de vue de leur efficacité de photoluminescence, un paramètre proportionnel au pourcentage des paires électron/trou créées par l'excitation qui vont conduire à l'émission d'un photon par recombinaison radiative d'un exciton. Si la valeur de ce paramètre est fixée conventionnellement à 1 pour PEPI, alors on montre que CMPI et AMPI ont des efficacités de photoluminescence de 0,58 et 0,09 respectivement.

L'étude en photoluminescence des pérovskites à base de brome réalisée au LPQM par Sanjun Zhang a montré que l'efficacité de photoluminescence de CMPB est deux fois plus élevée que celle de PEPB [106].

⁵Aucun signal de photoluminescence correspondant à la recombinaison radiative d'éventuels excitons n'a pu être observé pour les dépôts de MPI, API et COPI. Un signal très peu intense a, cependant, pu être détecté vers 2,4 eV pour CPI.

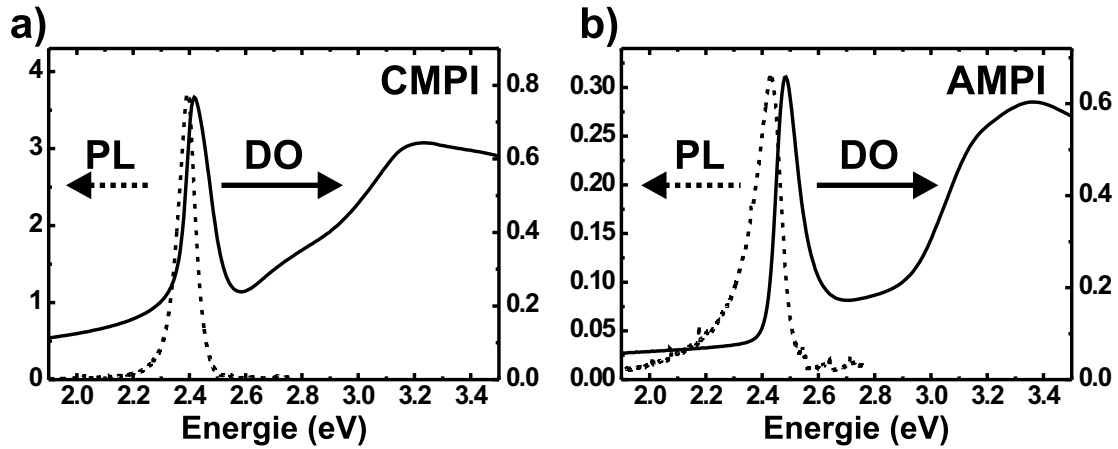


FIG. 3.2.19 – Spectres de densité optique et de photoluminescence des dépôts de CMPI a), et de AMPI b). L'intensité de la photoluminescence, excitée ici à 405 nm, est graduée en unités arbitraires.

Cette section a permis de confirmer, via l'étude des dépôts de CMPI, AMPI, CMPB et MFMPB, la grande diversité des pérovskites en couches minces, la suivante présente une dimension supplémentaire de cette diversité : les pérovskites mixtes.

3.3 Pérovskites mixtes

L'objectif de ce troisième et dernier paragraphe est d'introduire les pérovskites mixtes qui permettent d'ajuster de manière continue la position spectrale de leur raie d'absorption excitonique.

3.3.1 Principe

Les travaux de N. Kitazawa [79–81] ont montré qu'il est possible de déposer des pérovskites en couches minces en associant deux halogènes différents. Cette association conduit à des pérovskites de formule générale : $(R - NH_3)_2MX_{4-x}Y_x$, avec X et Y deux halogènes différents pris parmi le chlore, le brome et l'iode. R et M gardent la signification qui leur a été attribuée au paragraphe 1.2.1 du chapitre 1. La proportion relative des deux halogènes est quantifiée via le paramètre x, un nombre réel compris entre 0 et 4. Ce type de pérovskite est désigné sous le nom de "pérovskite mixte" dans ce manuscrit.

Comme les pérovskites "classiques", les dépôts de pérovskites mixtes sont obtenus par "spin-coating" d'une solution contenant, dans les proportions stœchiométriques, tous leurs éléments constitutifs. Les détails du protocole ont été

présentés au paragraphe 2.1 du chapitre 2. Pour x compris entre 0 et 2, les proportions stœchiométriques sont réalisées en mettant en solution $x/2$ mol de MY_2 et $1-x/2$ mol de MX_2 pour 2 mol de $R - NH_3X$. Et lorsque x est compris entre 2 et 4, elles sont réalisées en mettant en solution $x/2-1$ mol de MY_2 et $2-x/2$ mol de MX_2 pour 2 mol de $R - NH_3Y$. Les études en diffraction X, faites par N. Kitazawa, montrent que les pérovskites mixtes conservent la structure cristalline qui a été introduite au chapitre 1 (cf figure 1.2.15), l'occupation des nœuds du cristal réservés aux halogènes se faisant de manière aléatoire par X ou Y.

L'intérêt de ces pérovskites mixtes est qu'elles présentent des états excitoniques dont la position spectrale dépend linéairement du paramètre x . Deux exemples illustrant ce point sont traités dans les deux paragraphes suivants.

3.3.2 PEPBr_{4-x}Cl_x

Dans le cadre de la problématique des microcavités hybrides présentées au chapitre 6, il est très intéressant de disposer d'un matériau dont la position spectrale des états excitoniques peut être contrôlée précisément. C'est dans cette optique qu'une partie des résultats rapportés par Kitazawa ont été reproduits au LPQM. La figure 3.3.20 présente les spectres de densité optique des dépôts de PEPBr_{4-x}Cl_x, pour $x = 0$ (PEPB), 1, 1,5, 2, 3 et 4 (PEPC), obtenus par "spin-coating" sur lame de verre d'une solution concentrée à 1%, le solvant utilisé étant le DMF, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 2000 tr/min et de 30 s.

Sur la figure 3.3.21 sont reportées, en fonction du paramètre x , la position spectrale (à gauche) et la largeur à mi-hauteur (à droite) du pic excitonique de chacun de ces spectres. La régression linéaire (trait en pointillés rouge) de la figure 3.3.21 a) montre que l'énergie des excitons de ces pérovskites dépend de façon linéaire du paramètre x . Toutefois, il apparaît que le pic de densité optique observé est d'autant moins prononcé et d'autant plus large que x est proche de 2. La figure 3.3.21 b) montre que, pour $x = 2$, le pic excitonique de densité optique est deux fois plus large que les pics correspondant à PEPB ou PEPC. Cet élargissement dont les spectres de photoluminescence (réalisés par Sanjun Zhang) font également état, est à relier au désordre cristallin engendré par la répartition spatiale de deux types d'halogènes dans les couches inorganiques de la structure des pérovskites.

Pour clore ce paragraphe, la figure 3.3.22 présente une image AFM $40 \mu\text{m}$ par $40 \mu\text{m}$ (à gauche) et le spectre de densité optique (à droite) d'un dépôt sur lame de verre de PEPBr_{2,2}Cl_{1,8}, la pérovskite mixte qui sera retenue au chapitre 6 pour être associée au GaN dans une microcavité hybride. Le dépôt correspondant est obtenu par "spin-coating" sur lame de verre d'une solution concentrée à 10%, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 2000 tr/min et de 30 s.

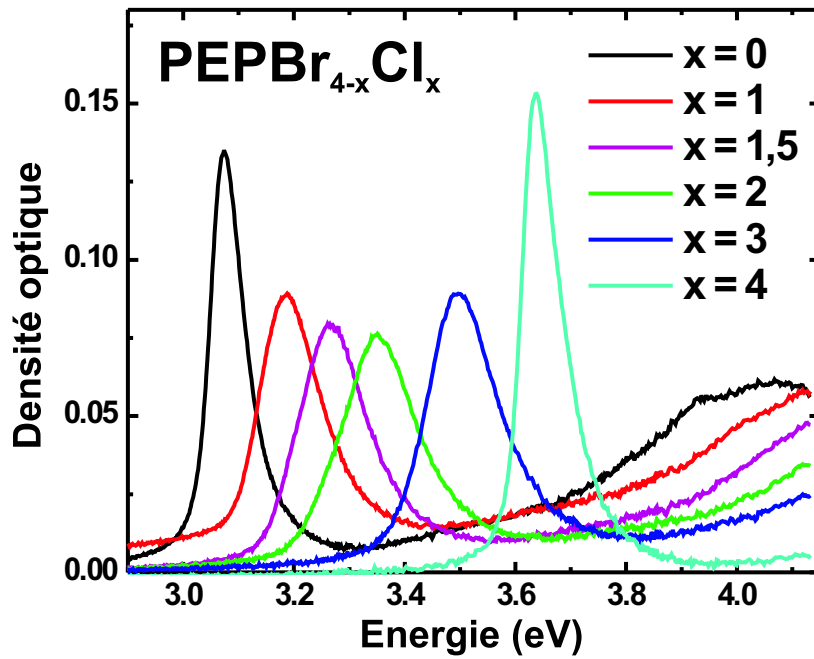


FIG. 3.3.20 – Spectres de densité optique de la pérovskite mixte $\text{PEPBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ pour $x = 0$ (PEPB), $x = 1$, $x = 1,5$, $x = 2$, $x = 3$ et $x = 4$ (PEPC).

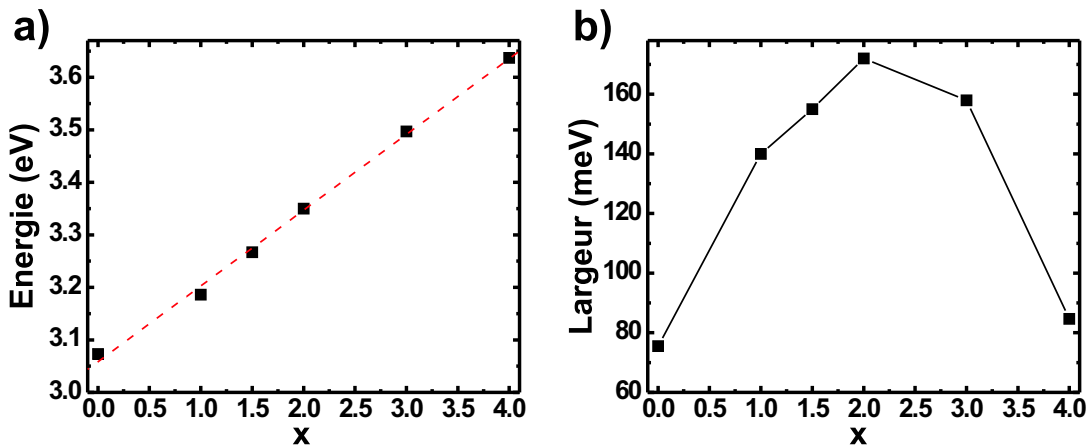


FIG. 3.3.21 – Position spectrale a) et largeur à mi-hauteur b) du pic excitonique de $\text{PEPBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ en fonction de x . Le trait en pointillés rouges correspond à la régression linéaire des positions spectrales.

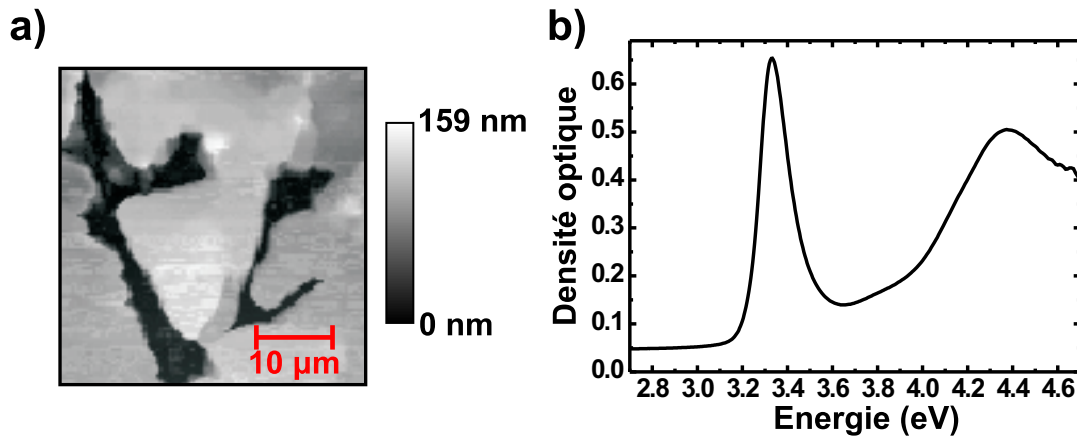


FIG. 3.3.22 – Image AFM 40 μm par 40 μm a) et spectre de densité optique b) d'un dépôt de $\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ sur lame de verre.

La couche mince obtenue, d'épaisseur moyenne évaluée à environ 100 nm, apparaît comme étant relativement rugueuse en raison de zones sans pérovskite relativement importantes (zones foncées sur l'image AFM). Son spectre de densité optique présente un pic excitonique à 3,331 eV dont la largeur à mi-hauteur est de 158 meV.

3.3.3 MFMPBr_{4-x}Cl_x

Dans le but d'évaluer les possibilités offertes par les pérovskites mixtes, le dépôt de MFMPBr_{4-x}Cl_x a été testé pour $x = 0$ (MFMPB, cf figure 3.2.18 a)), $x = 1$, $x = 2$, $x = 3$ et $x = 4$ (MFMPC). Les spectres de densité optique de ces dépôts, réalisés dans les mêmes conditions que les dépôts de PEPBr_{4-x}Cl_x, sont présentés par la figure 3.3.23. La position spectrale et la largeur à mi-hauteur des pics excitoniques sont reportées, en fonction de x , sur les figures 3.3.24 a) et 3.3.24 b) respectivement.

Des tendances similaires à celles observées pour PEPBr_{4-x}Cl_x se retrouvent dans le cas de la pérovskite mixte MFMPBr_{4-x}Cl_x. Toutefois, le groupement carboné 5-méthyl-2-furanméthyle (MFM) semble moins adapté que le groupement phénéthyle (PE) à la réalisation de pérovskites mixtes puisque le dépôt correspondant à $x = 2$ ne présente pas la structure cristalline des pérovskites (absence de pic excitonique dans son spectre de densité optique).

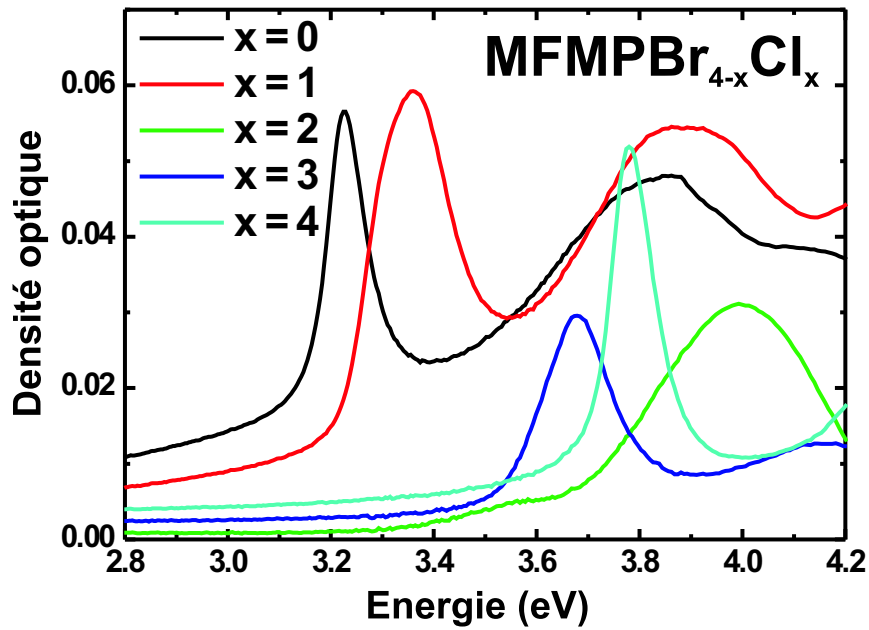


FIG. 3.3.23 – Spectres de densité optique de la pérovskite mixte $MFMPBr_{4-x}Cl_x$ pour $x = 0$, $x = 1$, $x = 2$, $x = 3$ et $x = 4$.

Conclusion du chapitre Ce chapitre a proposé une vue d'ensemble des différentes pérovskites étudiées au LPQM : les pérovskites du type PEPX dont

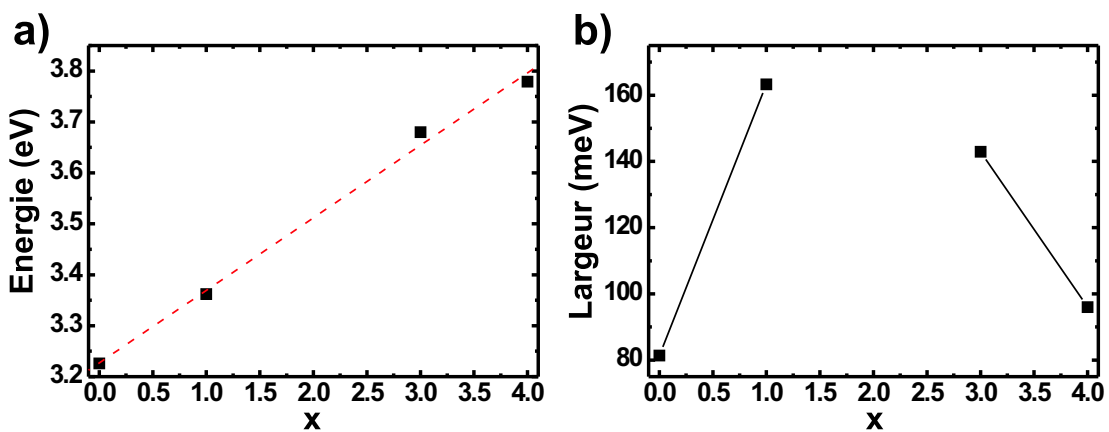


FIG. 3.3.24 – Position spectrale a) et largeur à mi-hauteur b) du pic excitonique de $MFMPBr_{4-x}Cl_x$ en fonction de x . Le trait en pointillés rouge correspond à la régression linéaire des positions spectrales.

les propriétés optiques intéressantes avaient déjà fait l'objet de publications, les pérovskites à couches organiques novatrices dont la synthèse est rendue possible grâce à une collaboration entre le PPSM et le LPQM, et les pérovskites mixtes dont l'idée originale a été tirée des travaux de Nobuaki Kitazawa. Pour chacun de ces types de pérovskites, l'aspect des dépôts et les caractérisations optiques ont été présentés. En plus de regrouper les informations accumulées pendant ce travail de thèse sur ces pérovskites, cette vue d'ensemble a permis d'appréhender, de façon plus concrète, la flexibilité spectrale de ces matériaux. Tout d'abord, sous son aspect "discret" en déterminant la position spectrale des excitons pour différents triplets (M,X,R), puis sous son aspect "continu" en présentant l'évolution du pic excitonique de pérovskites mixtes en fonction des proportions relatives des deux halogènes.

Les informations regroupées dans ce chapitre et la flexibilité spectrale des pérovskites sont, dans le cadre de la mise en cavité de ces dernières, largement exploitées dans les chapitres qui suivent.

Chapitre 4

Microcavités à base de pérovskites

Dans ce quatrième chapitre, le potentiel de PEPI et de PEPC vis-à-vis de la problématique du régime de couplage fort en microcavité planaire est exploré. Ainsi, après avoir justifié dans une première partie l'intérêt porté à ces matériaux, les caractérisations optiques de microcavités à base de PEPI et de PEPC sont présentées et commentées. La dernière partie s'attache à discuter des possibilités d'accroissement du facteur de qualité des microcavités réalisées.

4.1 Les pérovskites vis-à-vis du régime de couplage fort

Les matériaux dont la mise en microcavité a conduit au régime de couplage fort peuvent être répertoriés selon deux catégories différentes.

La première de ces deux catégories est constituée de semi-conducteurs inorganiques issus de l'optoélectronique : le régime de couplage fort a, en effet, été rapporté pour des microcavités à puits quantiques de GaAs [30], de InGaAs [37], de ZnCdSe [108], de CdTe [109–111], de InGaN [112, 113] et de GaN [113], mais également pour des microcavités massives de GaAs [31], de GaN [32, 96–98] et de ZnO [33, 100, 101]. Ces matériaux sont tous cristallins et leurs excitons sont de type Mott-Wannier (cf paragraphe 1.1.2 du chapitre 1).

En 1998, Lidzey *et al.* [114] ont montré qu'il est possible de mettre à profit les propriétés excitoniques de certaines molécules organiques pour réaliser, de manière relativement simple, des microcavités présentant, à température ambiante, le régime de couplage fort : ce dernier a ainsi été rapporté pour des microcavités à base de porphyrines [114–117], d'agrégats J de cyanines [118–131], de polymères conjugués [132, 133], de dérivés du naphthalène [134] et de cristaux d'anthracène [55, 135]. Ces matériaux sont très différents des semi-conducteurs inorganiques, tout d'abord, en raison du caractère Frenkel de leurs excitons : ces derniers sont pourvus d'une grande force d'oscillateur et d'une énergie de

liaison de l'ordre de l'électron-volt, c'est-à-dire 2 à 3 ordres de grandeur plus importante que les excitons de Mott-Wannier des semi-conducteurs inorganiques. Ils se présentent également généralement sous une forme amorphe dans laquelle les différentes molécules sont relativement isolées les unes des autres. Les excitons dans ces matériaux sont, par conséquent, souvent localisés sur une molécule unique.

L'intérêt porté aux couches minces de pérovskites vis-à-vis de la problématique des microcavités en régime de couplage fort réside dans le fait qu'elles constituent un matériau intermédiaire entre les semi-conducteurs inorganiques et les matériaux organiques. Comme ces derniers, elles sont déposées suivant une méthode relativement simple et peu onéreuse (cf paragraphe 2.1 du chapitre 2), et présentent des excitons dont la force d'oscillateur et l'énergie de liaison sont suffisamment importantes pour permettre la réalisation de microcavités en régime de couplage fort à température ambiante. Les pérovskites se rapprochent également des semi-conducteurs inorganiques par leur structure cristalline dont les couches inorganiques se comportent comme des puits quantiques dans lesquels des excitons de type Mott-Wannier sont confinés (cf paragraphe 1.2 du chapitre 1).

Leur nature intermédiaire matériaux organiques/semi-conducteurs inorganiques, leur flexibilité spectrale (cf chapitre 3), leur grande efficacité de recombinaison radiative [83], leurs non-linéarités optiques importantes [62,84] sont autant de raisons qui légitiment l'évaluation des possibilités des pérovskites vis-à-vis de la problématique des microcavités en régime de couplage fort. Les deux sections suivantes présentent les résultats de la mise en microcavité de PEPI et de PEPC.

4.2 Microcavités PEPI

4.2.1 Structures "conventionnelle" et "améliorée"

La figure 4.2.1 a) représente de manière schématique la structure des premières microcavités à base de pérovskites mises au point par Antoine Bréhier en 2005. Ces microcavités, dites "conventionnelles", sont constituées d'une couche mince de PEPI déposée directement sur un miroir de Bragg LayertecTM dont la description est donnée au paragraphe 2.2.2 du chapitre 2. Le protocole du dépôt de la couche de PEPI est présenté en détail au paragraphe 2.1 du chapitre 2 : une épaisseur d'environ 50 nm est obtenue par "spin-coating" d'une solution concentrée à 10 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 3000 tr/min et de 60 s. Un espaceur supérieur de PMMA d'environ 100 nm d'épaisseur est ensuite déposé également par "spin-coating" sur la couche de PEPI. Cette épaisseur est obtenue pour une solution de PMMA concentrée à 4 % et pour une vitesse de rotation et une durée de dépôt de 2200 tr/min et de 40 s

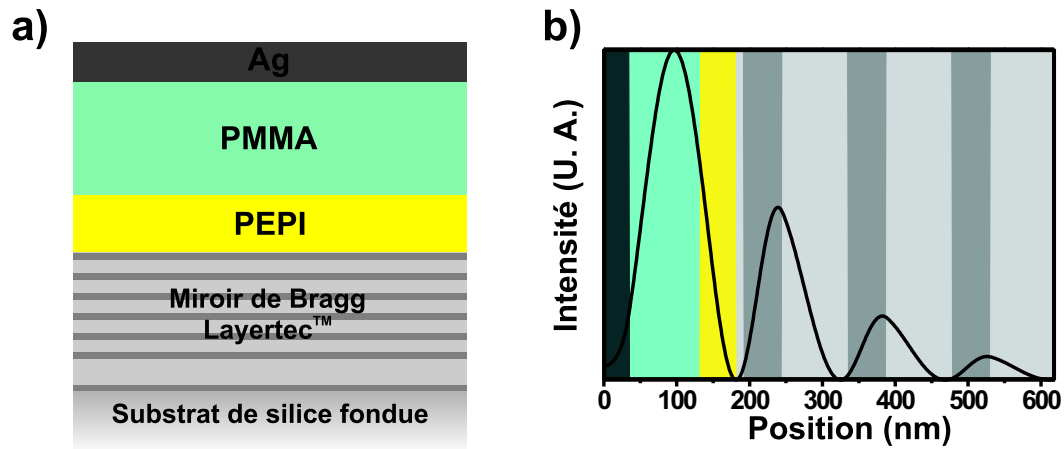


FIG. 4.2.1 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité PEPI "conventionnelle".

respectivement¹. Un miroir semi-transparent d'argent d'environ 35 nm, déposé par évaporation (cf paragraphe 2.2.4 du chapitre 2), complète la structure ces microcavités.

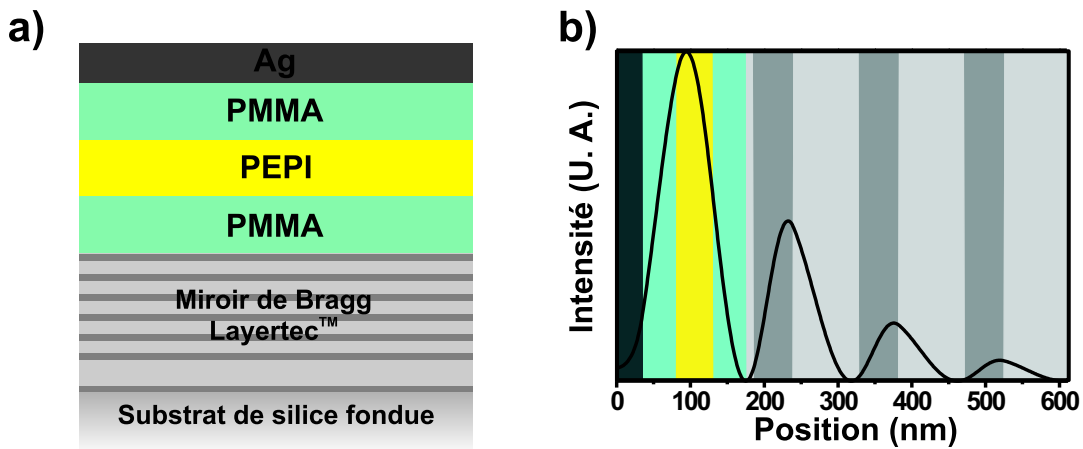


FIG. 4.2.2 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité PEPI "améliorée".

La figure 4.2.1 b) montre que, dans la structure des microcavités "conventionnelles", la couche de PEPI se trouve au voisinage d'un nœud du champ électrique intracavité. Ce type de microcavités ne permet donc pas un couplage optimal entre les excitons de PEPI et le mode de cavité. Il nous est, par conséquent,

¹Lors du dépôt de la couche de PMMA, un capot est appliqué au dessus de l'échantillon en rotation. Celui-ci permet l'obtention de couches de PMMA peu épaisses.

apparu intéressant d'introduire un espaceur inférieur pour déplacer la couche de PEPI vers le centre de la cavité où le champ intracavité est le plus intense. L'utilisation d'une couche de PMMA recuite à 180° C comme espaceur inférieur a permis d'aboutir à la réalisation de microcavités "améliorées" dont la structure et l'intensité du champ intracavité sont présentées par la figure 4.2.2.

Les caractérisations optiques d'une microcavité "conventionnelle" et d'une microcavité "améliorée" sont exposées dans les deux paragraphes suivants. Les résultats concernant la microcavité "améliorée" ont fait l'objet d'une publication dans la revue *New Journal of Physics* en 2008 [136].

4.2.2 Réflectivité résolue en angle

Ce paragraphe présente l'étude en réflectivité, réalisée à partir du dispositif A décrit au paragraphe 2.3.2 du chapitre 2, de deux microcavités PEPI : l'une étant "conventionnelle", l'autre étant "améliorée". Comme détaillé au chapitre 2, la structure déséquilibrée de ces microcavités (miroir inférieur beaucoup plus réfléchissant que le miroir supérieur) autorise à considérer les spectres de réflectivité comme une image directe des spectres d'absorption, la seule grandeur physique permettant de faire, sans ambiguïté, la distinction entre les couplages faible et

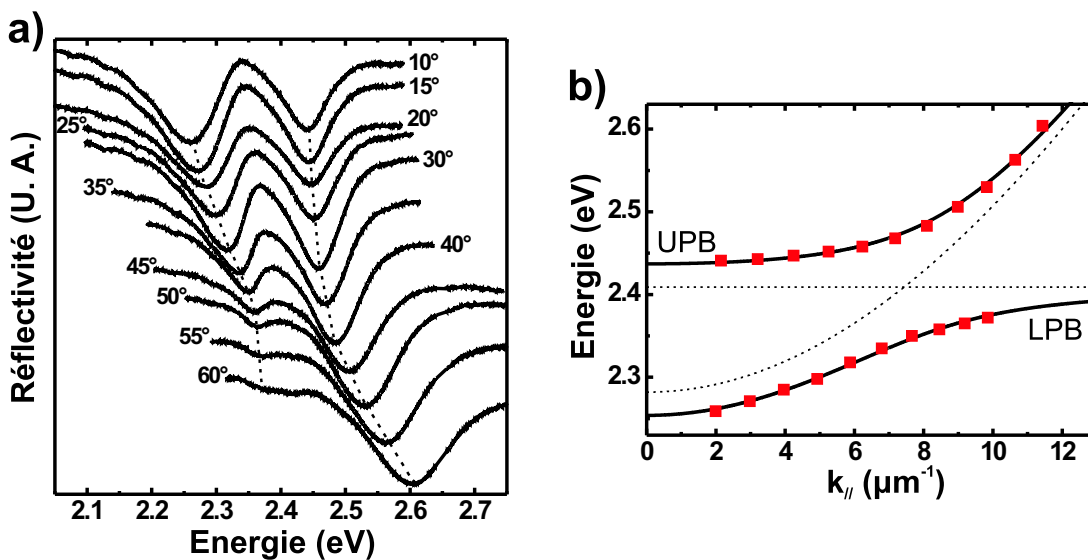


FIG. 4.2.3 – a) Spectres de réflectivité en polarisation *S* pour différents angles d'incidence de la microcavité "conventionnelle" étudiée, b) Diagramme d'anti-croisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.

fort [37].

Les spectres de réflectivité pour différents angles d'incidence des deux microcavités étudiées sont donnés par les figures 4.2.3 a) et 4.2.4 a). Les deux séries de spectres sont d'allures assez semblables : chaque spectre comprend deux creux de réflectivité positionnés de part et d'autre de l'énergie des excitons de PEPI. Lorsque l'angle d'incidence augmente, le creux de basse énergie se décale vers le creux de haute énergie dont la position reste, dans un premier temps, pratiquement inchangée. Une fois atteint le voisinage inférieur de l'énergie des excitons, la position du creux de basse énergie se stabilise et le décalage en énergie est transmis au creux de haute énergie, ce qui est caractéristique d'un anticroisement.

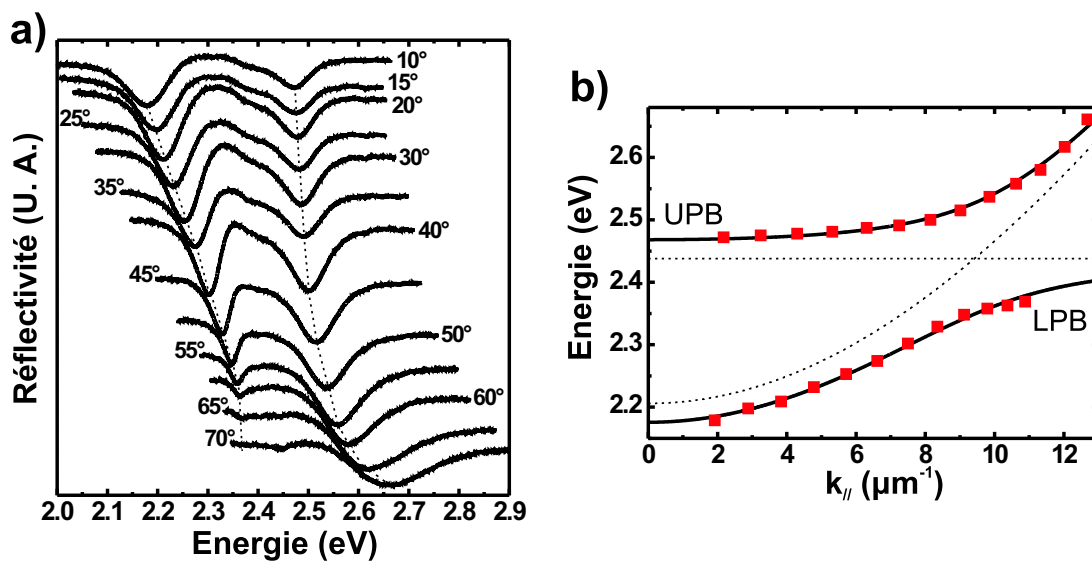


FIG. 4.2.4 – a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité "améliorée" étudiée, b) Diagramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.

Pour chacune des deux microcavités étudiées, il apparaît qu'aux petits angles d'incidence, le creux de basse énergie est plus marqué que celui de haute énergie. Lorsque l'angle d'incidence augmente, cette constatation s'inverse puisque le creux de basse énergie perd en intensité à mesure qu'il tend vers l'énergie des excitons de PEPI, alors que dans le même temps le creux de haute énergie gagne en intensité. De manière concomitante à l'anticroisement, il se produit donc un transfert d'intensité entre le creux de basse énergie et celui de haute énergie.

L'anticroisement et le transfert d'intensité observés entre les deux creux de réflectivité sont deux signatures du régime de couplage en microcavité qui a

été décrit dans le paragraphe 1.1.3 du chapitre 1. En effet, l'anticroisement provient de la levée de dégénérescence engendrée par le couplage entre les excitons de PEPI et les photons du mode de cavité, alors que le transfert d'intensité correspond aux évolutions des parts photon des deux polaritons de cavités (cf figure 1.1.12 b)). L'élargissement aux grands angles d'incidence du creux de réflectivité correspondant au polariton de haute énergie est, pour sa part, dû à l'absorption bande à bande de la couche de PEPI (voir le paragraphe intitulé "Élargissement des modes de cavité" de la section 1.1.1 du chapitre 1).

Les positions en énergie des deux polaritons sont reportées (carrés rouges), pour chacune des deux microcavités, sur les diagrammes $(E, k_{//})$, dits diagrammes d'anticroisement, des figures 4.2.3 b) et 4.2.4 b). Le lien entre l'angle d'incidence et le vecteur d'onde dans le plan d'un polariton est donné par la relation 2.3.3 du chapitre 2. À ces données expérimentales est ajusté un modèle à deux niveaux (cf paragraphe 1.1.3 du chapitre 1) dans lequel la dispersion du mode de cavité est de la forme :

$$E_{\text{ph}}(k_{//}) = \sqrt{(E_0)^2 + \left(\frac{c\hbar k_{//}}{n_{\text{eff}}}\right)^2}, \quad (4.2.1)$$

avec E_0 , l'énergie du mode de cavité pour $k_{//} = 0$ et n_{eff} , un indice effectif prenant en compte de manière globale les indices optiques des différentes couches de matériaux expérimentées par le champ électrique. E_0 et n_{eff} , ainsi que l'énergie de couplage V et l'énergie des excitons E_{ex} sont pris comme paramètres d'ajustement du modèle. Les courbes de dispersion des deux polaritons (respectivement de l'exciton et du mode de cavité) issues du modèle à deux niveaux sont tracées en traits continus noirs (respectivement en pointillés) sur les figures 4.2.3 b) et 4.2.4 b).

Pour la microcavité "conventionnelle" étudiée, l'ajustement du modèle fournit $E_0 = 2,28$ eV, $n_{\text{eff}} = 1,90$, $V = 66$ meV et $E_{\text{ex}} = 2,41$ eV. L'énergie de couplage obtenue correspond à un dédoublement de Rabi d'environ 130 meV. Notons également que la valeur obtenue pour E_{ex} est tout a fait cohérente puisqu'elle est proche de 2,398 eV, la position en énergie du pic excitonique du spectre de densité optique de PEPI présenté au chapitre 3 (cf figure 3.1.4).

Dans le cas de la microcavité "améliorée", l'ajustement donne $E_0 = 2,21$ eV, $n_{\text{eff}} = 1,79$, $V = 89$ meV et $E_{\text{ex}} = 2,44$ eV. Cette énergie de couplage correspond à un dédoublement de Rabi d'environ 180 meV. L'amélioration du positionnement de la couche de PEPI a donc permis d'augmenter d'environ 40 % le couplage entre les excitons et les photons du mode de cavité. Notons en outre que, pour cette microcavité, la valeur de E_{ex} obtenue est approximativement 40 meV plus élevée que la valeur issue des spectres de densité optique de dépôts de PEPI². Ce décalage en énergie peut provenir de l'utilisation d'une couche de PMMA comme espaceur inférieur. En effet, il est possible que, lors du dépôt de la couche de PEPI, le DMF

²La même constatation a été faite sur d'autres microcavités "améliorées".

ait dissout en surface la couche de PMMA, perturbant alors l'auto-organisation de la pérovskite sous sa forme en multi-puits quantiques parallèles au substrat de la figure 1.2.15.

Dans les générations d'échantillons qui ont suivi (microcavités PEPC et hybrides), l'espaceur inférieur est une couche de silice déposée par PECVD.

4.2.3 Photoluminescence résolue en angle

Les spectres de photoluminescence résolus en angle des deux microcavités étudiées sont donnés sur les figures 4.2.5 et 4.2.6, en échelle linéaire (à gauche) et logarithmique (à droite). La partie supérieure de chacun des 4 graphiques présente le spectre de photoluminescence acquis avant que la microcavité ne soit complétée par le miroir d'argent. Le dispositif permettant l'acquisition de ces spectres est décrit au paragraphe 2.3.3 du chapitre 2 : la longueur d'onde d'excitation est de 405 nm et la densité d'excitation est choisie suffisamment faible pour limiter la

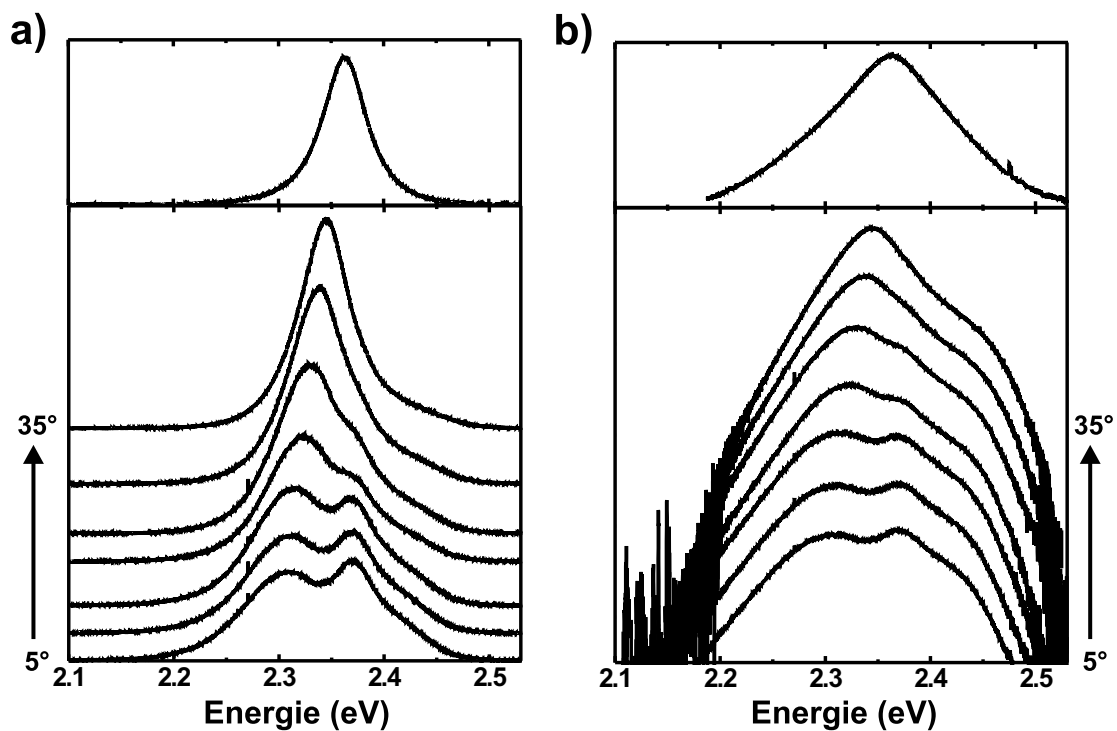


FIG. 4.2.5 – Spectres de photoluminescence de la microcavité "conventionnelle" étudiée pour différents angles de collection. L'échelle est linéaire en a) et logarithmique en b). Sur les parties supérieures des deux graphiques est présenté le spectre de photoluminescence acquis avant que la microcavité ne soit complétée par le miroir d'argent.

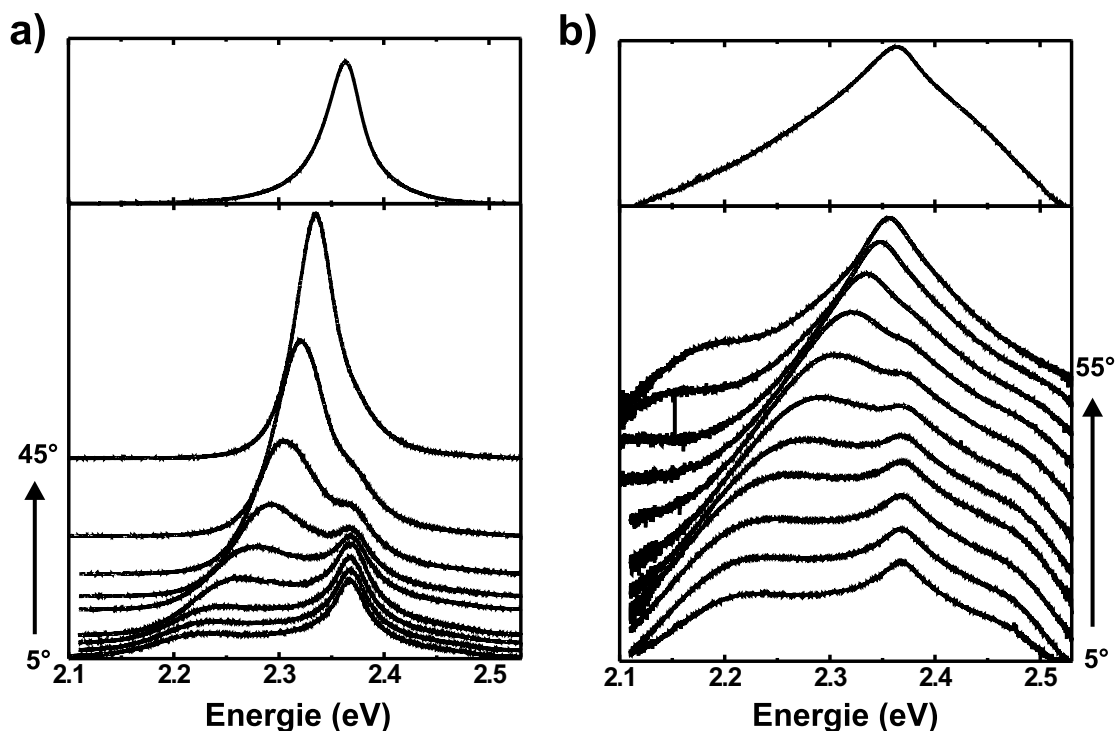


FIG. 4.2.6 – Spectres de photoluminescence de la microcavité "améliorée" pour différents angles de collection. L'échelle est linéaire en a) et logarithmique en b). Sur les parties supérieures des deux graphiques est présenté le spectre de photoluminescence acquis avant que la microcavité ne soit complétée par le miroir d'argent.

dégradation de la couche de PEPI (cf chapitre 3, paragraphe 3.1.4).

Aux petits angles, les spectres de photoluminescence des microcavités sont composés du pic d'émission du polariton de basse énergie et d'un second pic dont la position spectrale coïncide, à tout angle, avec celle du pic d'émission de la microcavité non refermée³. Ce second pic de photoluminescence qui ne correspond à aucun creux dans les spectres de réflectivité est appelé "pic de pérovskite non couplée" dans la suite de ce manuscrit. Il est également possible de distinguer, en échelle logarithmique (cf figure 4.2.5 b) et 4.2.6 b)), un très léger épaulement, du côté haute énergie du pic de pérovskite non couplée, qui n'apparaît pas sur les spectres d'émission des microcavités sans miroir d'argent. Il semble cohérent d'attribuer cet épaulement à l'émission du polariton de haute énergie.

Au paragraphe 3.1.2 du chapitre 3, nous avons suggéré que le décalage de Stokes observé entre le pic de photoluminescence et le pic de densité optique des

³Des constatations similaires ont été faites à la fois pour des microcavités à base de matériaux organiques [123,124] et pour des microcavités à base de semi-conducteurs inorganiques [98,137].

dépôts de pérovskite trouve son origine physique dans le fait que l'émission de ces dépôts se fait principalement via la recombinaison radiative très efficace d'excitons liés à des défauts dans l'arrangement cristallin. En raison de leur fonction d'onde relativement localisée autour du défaut auquel ils sont liés, il est possible que certains de ces excitons ne soient pas en couplage fort avec le mode de cavité. Il est donc tout à fait vraisemblable que le pic de pérovskite non couplée corresponde à la recombinaison radiative de ces excitons liés, l'émission de lumière se faisant à travers le miroir métallique semi-transparent. Ces états excitoniques liés étant beaucoup moins nombreux que les états "libres", ils n'apparaissent ni dans les spectres de densité optique des dépôts de pérovskite, ni dans les spectres de réflectivité des microcavités.

Au fur et à mesure que l'angle de collection augmente, l'épaule correspondant au polariton de haute énergie semble disparaître (cf figure 4.2.6 b)), alors que l'émission du polariton de basse énergie se renforce à mesure que celui-ci tend vers le pic de pérovskite non couplée. Ainsi, à partir d'un certain angle dépendant du désaccord en $k_{//} = 0$ de la microcavité considérée, les spectres de photoluminescence ne présentent plus qu'un unique pic d'émission.

Sur la figure 4.2.7, les positions spectrales du polariton de basse énergie en émission sont superposées aux courbes de dispersion tirées de l'étude en réflectivité des deux microcavités. L'incertitude engendrée par la présence du pic de pérovskite non couplée est matérialisée par des barres d'erreur verticales. Pour les deux microcavités étudiées ici et, plus généralement, pour l'ensemble des microcavités PEPI réalisées durant ce travail de thèse, il apparaît qu'en émission, la courbe de dispersion du polariton de basse énergie se trouve globalement à plus haute énergie qu'en réflectivité. Nous ne disposons, pour le moment, d'aucune

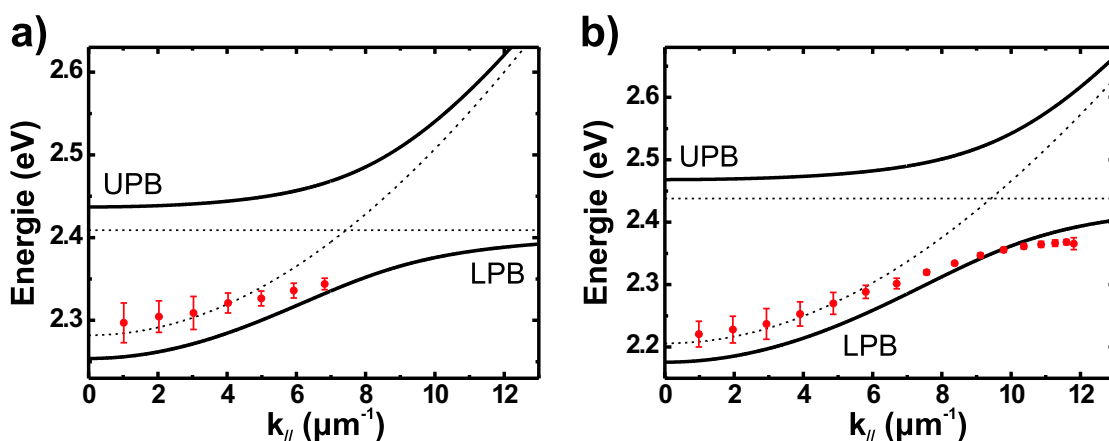


FIG. 4.2.7 – Positions spectrales en émission du polariton de basse énergie (points rouges) des microcavités "conventionnelle" a) et "améliorée" b), superposées aux courbes de dispersion tirées de l'étude en réflectivité.

explication à ce décalage en énergie qui ne correspond pas à ce qui est attendu, à savoir la superposition des branches polaritoniques observées en réflectivité et en émission [138].

4.2.4 Goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons

À partir des spectres de photoluminescence résolus en angle d'une microcavité en régime de couplage fort, il est possible d'obtenir une image de la population des polaritons le long des courbes de dispersion (LPB et UPB). En effet, pour une courbe de dispersion donnée, l'intensité lumineuse $dI(k_{//})$, émise dans la plage de vecteurs d'ondes dans le plan comprise entre $k_{//}$ et $k_{//} + dk_{//}$, est égale au nombre de polaritons $dN(k_{//})$, contenu dans cette plage, divisé par leur temps de vie radiatif $\tau_{\text{pol}}(k_{//})$ [43, 47, 137] :

$$dI(k_{//}) = \frac{dN(k_{//})}{\tau_{\text{pol}}(k_{//})}. \quad (4.2.2)$$

Or, lorsqu'il est possible de négliger les diverses causes d'absorption au sein de la microcavité autres que l'absorption de la raie excitonique (miroir métallique, matériaux non parfaitement transparent), le temps de vie radiatif d'un polariton s'identifie au temps de vie des photons τ_{ph} dans le mode de cavité⁴ divisé par sa part photon. Ainsi, pour la branche polaritonique de basse énergie (LPB), ceci s'écrit :

$$\tau_{\text{pol}}(k_{//}) = \frac{\tau_{\text{ph}}}{\beta^2(k_{//})}, \quad (4.2.3)$$

avec $\beta^2(k_{//})$, la part photon des polaritons de basse énergie dont le vecteur d'onde dans le plan est $k_{//}$ (cf paragraphe 1.1.3, chapitre 1). En combinant les deux relations précédentes, il vient, pour le polariton de basse énergie :

$$dN(k_{//}) = \tau_{\text{ph}} \frac{dI(k_{//})}{\beta^2(k_{//})}. \quad (4.2.4)$$

Il est, par conséquent, possible d'obtenir une image de la population de polaritons le long de la LPB en formant le rapport entre l'intensité intégrée du pic de photoluminescence correspondant et la part photon $\beta^2(k_{//})$ issue de l'ajustement du modèle à deux niveaux.

Les résultats de ce travail, mené à partir des spectres de photoluminescence de la microcavité PEPI "améliorée" (cf figure 4.2.6), sont présentés par la figure 4.2.8. Les barres d'erreur verticales sont dues aux incertitudes dans l'évaluation de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence du polariton de basse énergie en raison de la présence du pic de pérovskite non couplée.

⁴Voir paragraphe intitulé "Élargissement des modes de cavité" de la section 1.1.1 du chapitre 1.

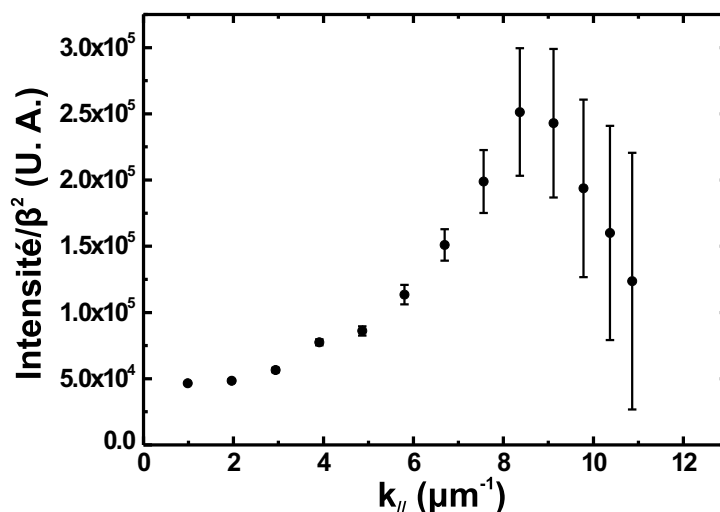


FIG. 4.2.8 – Évolution, en fonction de $k_{||}$, du rapport de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence correspondant à la LPB par la part photon $\beta^2(k_{||})$. L'incertitude dans l'évaluation de l'intensité intégrée est matérialisée par les barres d'erreur verticales.

Malgré les incertitudes importantes, notamment aux grands angles, il apparaît clairement que la population des polaritons le long de la LPB n'est pas maximale en $k_{||} = 0$, mais plutôt vers $8,5 \mu\text{m}^{-1}$. Les polaritons en $k_{||} = 0$ sont approximativement 5 fois moins nombreux qu'en $k_{||} = 8,5 \mu\text{m}^{-1}$. Cette évolution de la population des polaritons le long de la LPB est caractéristique d'un goulet d'étranglement dans leur relaxation observé classiquement dans les microcavités à base de semi-conducteurs inorganiques. L'interprétation de ce goulet d'étranglement a été donnée au chapitre 1 (paragraphe 1.1.4).

Ce goulet d'étranglement signifie que, pour la densité d'excitation utilisée, le temps de relaxation des polaritons du réservoir excitonique vers l'état $k_{||} = 0$ est plus long que leur temps de vie. Pour atteindre le régime de laser à polaritons avec ce type de microcavité, il sera donc nécessaire d'augmenter la densité d'excitation pour réduire ce temps de relaxation par le biais des interactions polariton-polariton. Comme la dégradation de la couche de PEPI est un facteur limitant sous excitation continue, des tests ont été menés sous excitation impulsionnelle (cf chapitre 5).

Pour finir notons que l'observation d'un goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée au sujet d'une microcavité organique. Ceci prouve que la physique des polaritons dans les microcavités à base de pérovskites est proche de celle régissant les polaritons dans les microcavités à base de semi-conducteurs inorganiques.

4.3 Microcavités PEPC

Après PEPI, nous avons poursuivi l'évaluation des possibilités des pérovskites vis-à-vis du régime de couplage fort en microcavité en testant la mise en cavité d'un dépôt de PEPC (cf chapitre 3) dont la raie d'absorption excitonique se situe dans le proche ultraviolet, un domaine spectral difficile à atteindre avec les matériaux organiques.

4.3.1 Structure

La structure des microcavités à base de PEPC est représentée schématiquement sur la figure 4.3.9 a). Les miroirs de Bragg utilisés sont constitués de 7,5 paires $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ déposées par PECVD sur une lame de silice fondue. La description détaillée de ces miroirs réalisés au LPN est donnée au paragraphe 2.2.2 du chapitre 2. Les épaisseurs des couches de silice et de nitrure de silicium constituant ces miroirs sont respectivement de 61 nm et 46 nm, de sorte que la bande d'arrêt soit, pour un angle d'incidence de 40° , centrée vers 3,6 eV.

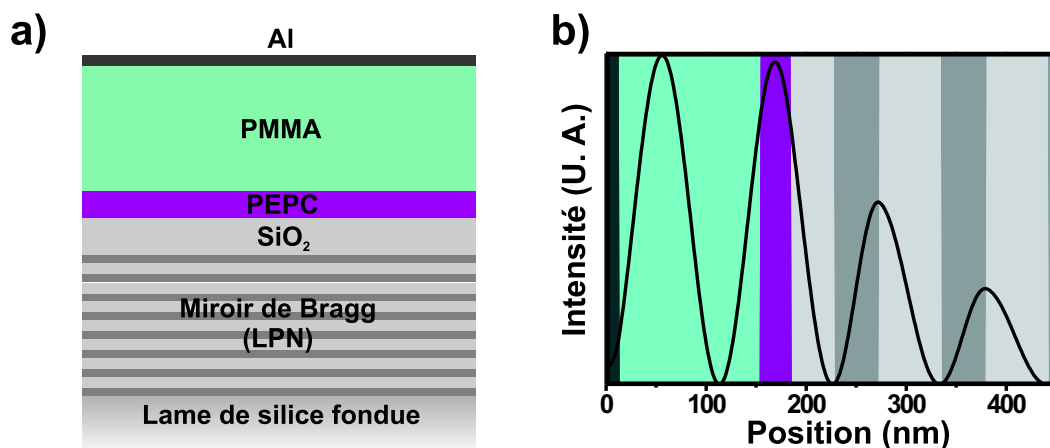


FIG. 4.3.9 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) des microcavités PEPC réalisées.

À la suite du miroir de Bragg, est déposée, également par PECVD, un espaceur inférieur en silice d'approximativement 40 nm d'épaisseur qui permet, comme le montre la partie b) de la figure 4.3.9, de placer le dépôt de PEPC, d'environ 30 nm d'épaisseur, au voisinage d'un maximum de l'intensité du champ intracavité. Ce dépôt est obtenu par "spin-coating" d'une solution concentrée à 5 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 2000 tr/min et de 30 s. Un espaceur supérieur de PMMA, d'approximativement 140 nm d'épaisseur, est ensuite déposé par "spin-coating" (solution à 6 %, vitesse de rotation de 500 tr/min et durée du dépôt de 40 s) dans le but d'accorder, pour un angle

d'incidence de 40° , le mode 2 de la cavité à l'énergie des excitons de PEPC. Les microcavités sont ensuite refermées via le dépôt d'un miroir semi-transparent d'aluminium de 13 nm d'épaisseur.

4.3.2 Caractérisations optiques

Dans ce paragraphe sont présentées les caractérisations optiques (réflectivité et photoluminescence résolues en angle) d'une microcavité PEPC qui a fait l'objet d'une publication dans la revue *Applied Physics Letters* en 2008 [139]. La partie gauche de la figure 4.3.10 donne les spectres de réflectivité de cette microcavité obtenus à partir du dispositif A représenté schématiquement sur la figure 2.3.7 (chapitre 2).

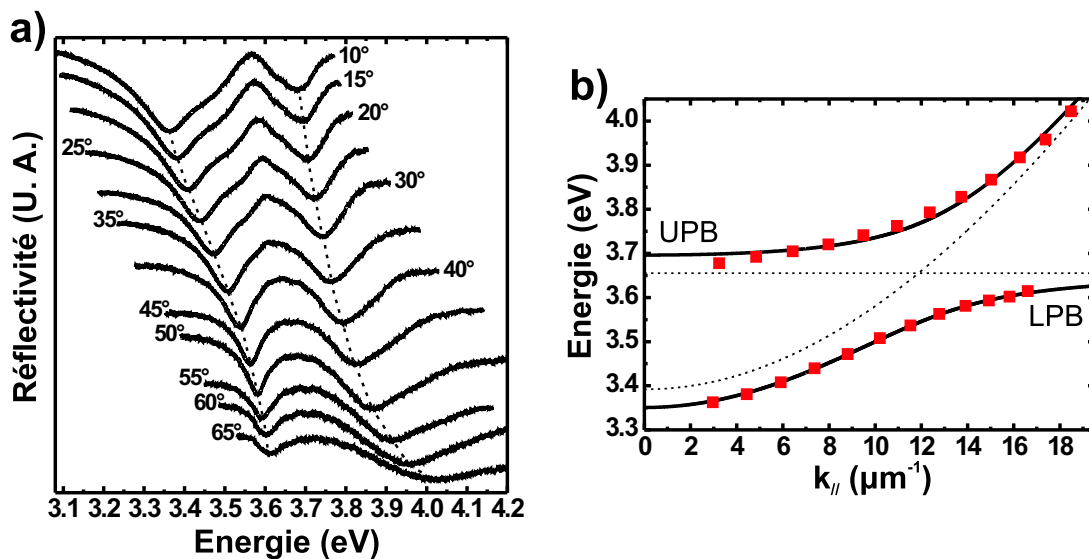


FIG. 4.3.10 – a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité PEPC étudiée, b) Diagramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.

Comme dans le cas des microcavités PEPI, l'existence d'un anticroisement et d'un transfert d'intensité entre le creux de basse énergie et celui de haute énergie démontre que la microcavité est en régime de couplage fort. Le diagramme d'anticroisement correspondant est présenté sur la figure 4.3.10 b) : l'ajustement du modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) aux positions spectrales des deux polaritons (carrés rouges) conduit à $E_0 = 3.39$ eV, $n_{\text{eff}} = 1,72$, $V = 112$ meV et $E_{\text{ex}} = 3,65$ eV. La valeur de E_{ex} obtenue est en bon accord avec

la position spectrale du pic excitonique (3,641 eV) du spectre de densité optique présenté sur la figure 3.1.5 b) au chapitre 3. L'énergie de couplage V correspond à un dédoublement de Rabi d'environ 220 meV, ce qui est 30 meV plus important que la valeur obtenue pour la microcavité PEPI "améliorée" décrite dans le paragraphe précédent. L'origine de cette différence est difficilement identifiable en raison des disparités existant entre les deux microcavités : longueur de la cavité, positionnement de la couche active par rapport au champ intracavité, niveau de réflectivité des miroirs, ...

La figure 4.3.11 présente, en échelle linéaire (à gauche) et logarithmique (à droite), les spectres de photoluminescence résolus en angle de la microcavité étudiée, obtenus à partir du dispositif décrit au paragraphe 2.3.3 du chapitre 2 : la longueur d'onde d'excitation est de 325 nm et la densité d'excitation est d'environ $0,08 \text{ W.cm}^{-2}$ ce qui est suffisamment faible pour limiter la dégradation de la couche de PEPC. La partie supérieure des deux graphiques de cette figure correspond au spectre de photoluminescence d'un dépôt de PEPC sur lame de quartz.

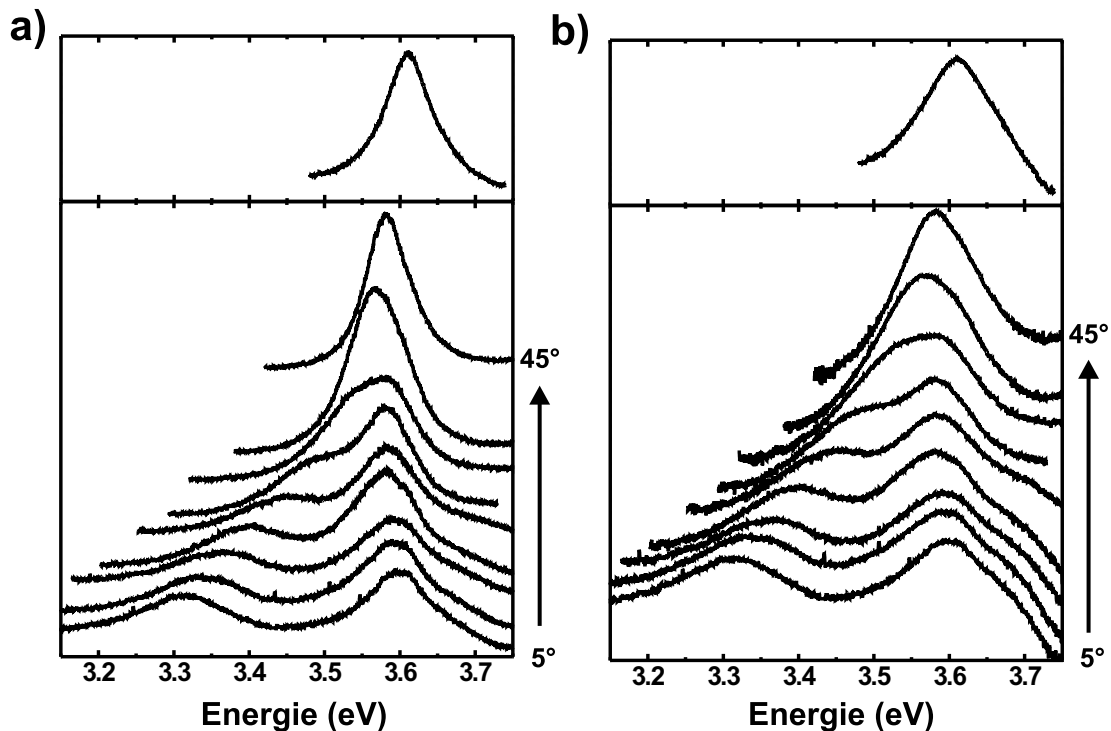


FIG. 4.3.11 – Spectres de photoluminescence de la microcavité PEPC étudiée pour différents angles de collection. L'échelle est linéaire en a) et logarithmique en b). Sur les parties supérieures des deux graphiques est présenté le spectre de photoluminescence d'un dépôt de PEPC sur lame de quartz.

Les caractéristiques observées dans le cas des microcavités PEPI se retrouvent sur ces spectres de photoluminescence. En effet, ces derniers sont constitués d'un pic de pérovskite non couplé et de l'émission du polariton de basse énergie qui se décale vers les hautes énergies à mesure que l'angle de collection augmente. Aux petits angles, il est également possible de distinguer, en échelle logarithmique, un léger épaulement du côté haute énergie du pic de pérovskite non couplée qui peut correspondre à l'émission du polariton de haute énergie. Toutefois, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la microcavité PEPI améliorée (cf figure 4.2.8), l'évaluation de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence correspondant au polariton de basse énergie ne permet pas de mettre en évidence un goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons le long de la LPB.

Les positions en énergie du polariton de basse énergie tiré des spectres de photoluminescence résolus en angle sont, sur la figure 4.3.12, superposés aux courbes de dispersion issues de l'étude en réflectivité de la microcavité. Les barres d'erreur verticales matérialisent l'incertitude engendrée par le pic de pérovskite non couplée.

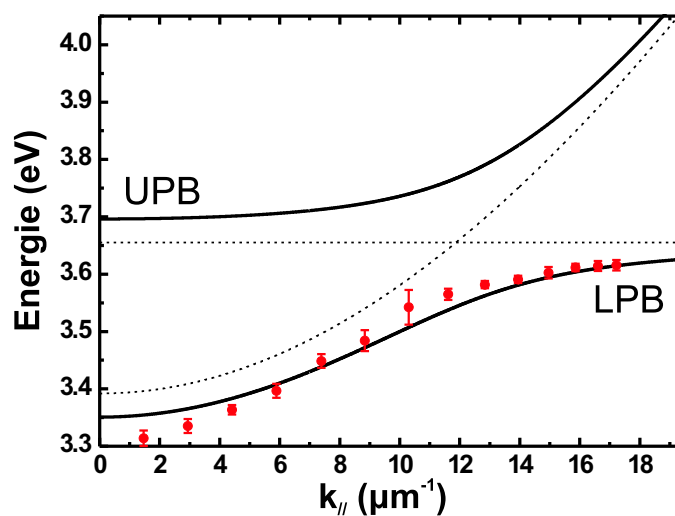


FIG. 4.3.12 – Positions spectrales en émission du polariton de basse énergie (points rouges) superposées aux courbes de dispersion tirées de l'étude en réflectivité.

Contrairement à ce qui a été constaté dans le cas des microcavités PEPI, la position du polariton de basse énergie en émission se superpose de façon tout à fait convenable à la LPB issue de l'étude en réflectivité.

4.4 Accroissement du facteur de qualité

À partir des creux de réflectivité correspondant au polariton de basse énergie aux petits angles d'incidence, il est possible d'évaluer les facteurs de qualité des microcavités PEPC et PEPI "améliorée" à approximativement 15 et 25 respectivement. Dans le but de mettre à profit ces microcavités pour atteindre le régime du laser à polaritons (cf paragraphe 1.1.4 du chapitre 1), il est intéressant d'envisager des solutions pour accroître leur facteur de qualité dans le but d'augmenter le temps de vie des polaritons. Cette dernière section présente différentes considérations visant à améliorer le facteur de qualité des microcavités PEPC⁵.

4.4.1 Réalisation d'une microcavité vide à miroir métallique épais

L'accroissement du facteur de qualité de ces microcavités passe en premier lieu par le renforcement du coefficient de réflectivité du miroir supérieur (cf figure 2.2.1 au chapitre 2).

La première des deux solutions technologiques envisagées consiste, dans le cadre de la collaboration entre le LPQM et le LPN, à remplacer le miroir métallique semi-transparent par un miroir de Bragg. Bien que différentes techniques de dépôt aient été testées, les nombreux tests réalisés n'ont, jusqu'à présent, pas permis de déposer un nombre de paires suffisamment élevé pour permettre une amélioration du facteur de qualité de la microcavité PEPC. En effet, à partir d'un certain nombre de paires, il apparaît des craquements dans les couches déposées qui rendent la microcavité inexploitable. Des tests basés sur l'utilisation de miroirs de Bragg reportés sont actuellement en cours.

En parallèle à ce travail, nous avons voulu évaluer le potentiel de microcavités PEPC comportant un miroir métallique épaissi. Pour ce faire, une microcavité qualifiée de "vide" car ne contenant que du PMMA a, tout d'abord, été réalisée. Sa structure est présentée sur la partie gauche de la figure 4.4.13. Le miroir métallique épais interdisant l'existence d'un couplage entre le mode de cavité et l'extérieur, les caractérisations optiques sont faites à travers le substrat transparent de silice fondue.

La structure à miroir métallique épais semble intéressante puisque les simulations par matrices de transfert (spectre en trait noir sur la figure 4.4.13 b)) conduisent à un facteur de qualité supérieur d'un facteur 3 à ce qui est obtenu en simulation pour la structure à miroir d'aluminium semi-transparent. Toutefois, en raison d'un élargissement inhomogène du mode de cavité engendré par la rugosité

⁵Bien que ces considérations portent sur les microcavités PEPC, les conclusions de cette section sont, en grande partie, transposables aux microcavités PEPI.

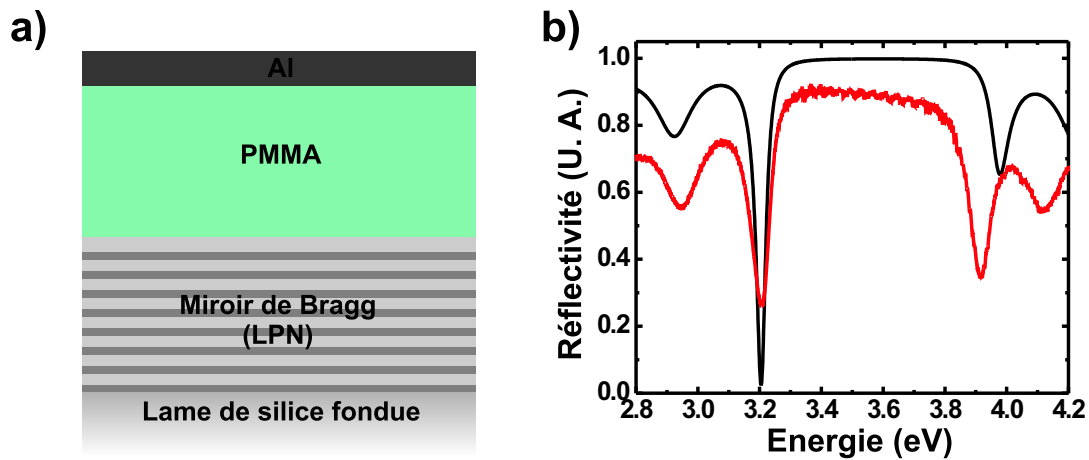


FIG. 4.4.13 – a) Structure de la microcavité vide réalisée, b) Spectres de réflectivité en polarisation S pour un angle d'incidence de 10° : la courbe rouge correspond à une acquisition réalisée par le dispositif A, la noire correspond à une simulation par matrice de transfert.

de la couche de PMMA, le spectre de réflectivité (spectre en trait rouge) de la microcavité vide réalisée fait état d'un facteur de qualité de seulement 60. La couche de PMMA des microcavités PEPC postérieures à ce test a donc été remplacée par une couche de nitrure de silicium déposée par pulvérisation cathodique. Le paragraphe suivant présente l'étude en réflectivité d'une telle microcavité PEPC.

4.4.2 Microcavité PEPC à espaceur supérieur en Si_3N_4

Au vu des constatations faites sur la microcavité vide étudiée au paragraphe précédent, il nous a semblé intéressant, avant de réaliser une structure à miroir épais, d'évaluer l'effet du remplacement de l'espaceur de PMMA par une couche de nitrure de silicium déposée par pulvérisation cathodique. Nous avons ainsi réalisé une microcavité PEPC de structure identique à celle présentée par la figure 4.3.9 a), hormis le fait que la couche de 140 nm de PMMA est remplacée par une couche de nitrure de silicium de 115 nm.

La figure 4.4.14 a) donne les spectres de réflectivité résolus en angle de la microcavité réalisée, obtenus à partir du dispositif B (cf figure 2.3.9 du chapitre 2). Cette série de spectres de réflectivité présente les caractéristiques (existence d'un anticroisement et d'un transfert d'intensité entre les deux creux de réflectivité) démontrant que cette microcavité est, comme celle présentée au paragraphe 4.3, en régime de couplage fort. Le creux de basse énergie du spectre de réflectivité correspondant à un angle d'incidence de 10° permet d'évaluer le facteur de qualité à environ 20 ce qui représente une augmentation de 33 % par rapport à la

microcavité pour laquelle une couche de PMMA est utilisée comme espaceur supérieur.

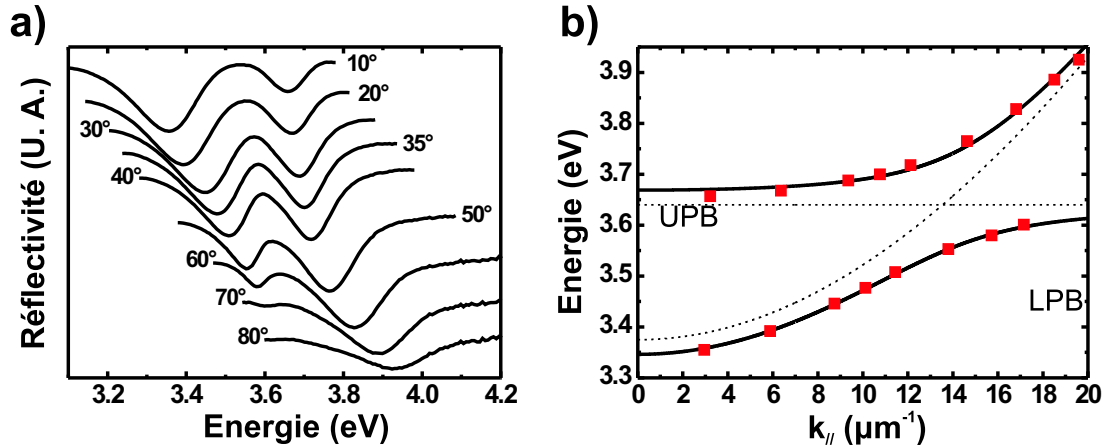


FIG. 4.4.14 – a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence d'une microcavité PEPC pour laquelle une couche de nitrure de silicium constitue l'espaceur supérieur, b) Diagramme d'anticroisement correspondant : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle.

La figure 4.4.14 b) présente le diagramme d'anticroisement de la microcavité PEPC considérée. Les courbes de dispersion des deux polaritons (courbes en traits continus noirs) sont issues de l'ajustement du modèle à deux niveaux aux positions spectrales des creux de réflectivité (carrés rouges). Les paramètres d'ajustement obtenus sont $E_0 = 3.38$ eV, $n_{\text{eff}} = 1,96$, $V = 92$ meV et $E_{\text{ex}} = 3,64$ eV. Les valeurs des paramètres E_0 et E_{ex} sont, comme attendu, quasiment identiques aux valeurs correspondant à la microcavité PEPC étudiée au paragraphe 4.3. La valeur obtenue pour n_{eff} est également conforme à ce qui est attendu. En effet, cette microcavité présente un indice effectif plus grand (1.96 au lieu de 1.72) en raison de l'indice optique du nitrure de silicium qui est plus élevé que celui du PMMA. En revanche, pour une raison encore non clairement identifiée, il apparaît que l'énergie de couplage de cette microcavité est 20 meV moins importante que celle obtenue pour la microcavité PEPC utilisant le PMMA comme espaceur supérieur.

4.4.3 Absorption résiduelle dans la couche de pérovskite

Sur les figures 4.4.15 a) et 4.4.15 b) sont tracés en rouge les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe d'un dépôt de PEPC, déterminé par des

mesures ellipsométriques [6]. Sur ces figures, l'indice complexe issu du modèle de l'oscillateur de Lorentz (cf paragraphe 1.1.2 du chapitre 1) se rapprochant le plus de l'indice complexe mesuré est également représenté (courbes noires).

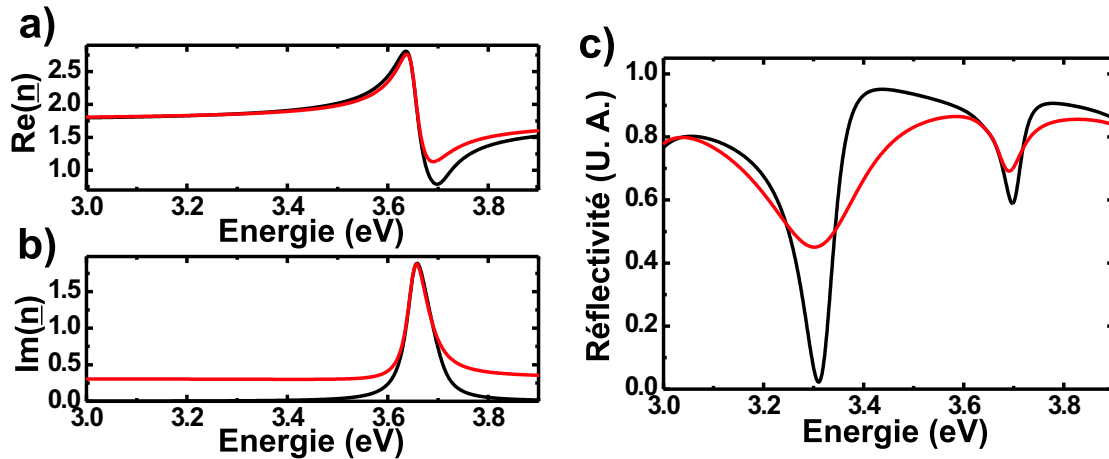


FIG. 4.4.15 – Parties réelle a) et imaginaire b) de l'indice complexe d'un dépôt de PEPC : les courbes en trait rouge correspondent à l'indice complexe déterminé par des mesures ellipsométriques, celles en trait noir correspondent à l'indice complexe issu du modèle de l'oscillateur de Lorentz se rapprochant le plus des mesures ellipsométriques, c) Simulations par matrice de transfert du spectre de réflectivité de la microcavité PEPC considérée en polarisation S et pour un angle d'incidence de 10° : la courbe noire (respectivement rouge) correspond à une simulation prenant en compte l'indice complexe issu du modèle de l'oscillateur de Lorentz (respectivement issu des mesures ellipsométriques).

En dehors du pic excitonique, la partie imaginaire de l'indice complexe mesuré présente une valeur résiduelle d'environ 0,25 qui ne peut être décrite par le modèle de l'oscillateur de Lorentz. L'origine physique de cette constatation n'est pas a priori évidente. En effet, celle-ci peut tirer son origine soit d'une absorption résiduelle dans le dépôt de PEPC, soit d'un artefact dans les mesures ellipsométriques lié à la diffusion de la lumière par la rugosité de la couche, ou bien encore des deux à la fois.

Lorsque les excitons sont décrits par l'indice optique complexe de la couche de PEPC issu du modèle de l'oscillateur de Lorentz, les spectres de réflectivité simulés par matrice de transfert présentent des creux relativement peu larges et profonds qui ne semblent pas correspondre aux spectres réels. À titre d'exemple, le spectre de réflectivité, simulé de cette manière en polarisation S et pour un angle d'incidence de 10° , est tracé (courbes en trait noir) sur le graphique de la partie droite de la figure 4.4.15. La profondeur du creux de basse énergie correspond à environ 95 % du niveau de réflectivité maximum alors que, pour le spectre de la

microcavité réalisée (cf figure 4.4.14 a)), la profondeur de ce creux est seulement de 45 %. De même, l'évaluation de sa largeur à mi-profondeur conduit à un facteur de qualité d'environ 40, c'est-à-dire le double de ce qui est obtenu en pratique.

En revanche, lorsque la valeur résiduelle de la partie imaginaire de l'indice complexe issu des mesures ellipsométriques est supposée être liée à l'absorption de la couche de PEPC et qu'elle est prise en compte dans les simulations par matrice de transfert, les spectres de réflectivité simulés sont plus conformes à ce qui est obtenu en pratique⁶. Par exemple pour un angle d'incidence de 10° en polarisation S, le spectre ainsi simulé présente un creux de basse énergie dont la profondeur est en pourcentage quasiment identique à celle correspondant au spectre de la microcavité réalisée. L'estimation du facteur de qualité à partir de la largeur à mi-profondeur du creux de réflectivité conduit un facteur de qualité de 17, ce qui, aux incertitudes près, est tout à fait cohérent avec ce qui est obtenu pour la microcavité réelle.

Ce qui vient être fait semble montrer que la valeur résiduelle de la partie imaginaire de l'indice complexe de PEPC, obtenu par ellipsométrie, n'est pas simplement un artefact de mesure, mais correspond plutôt à une absorption "parasite" du dépôt. Cette dernière constitue un facteur limitant à l'accroissement du facteur de qualité des microcavités à base de pérovskite. Le paragraphe qui suit propose un chemin à suivre pour augmenter le facteur de qualité en dépit de ce facteur limitant.

4.4.4 Vers une diminution du nombre de puits

Pour réduire l'absorption "parasite" de la couche de PEPC mise en cavité, il est nécessaire d'en réduire l'épaisseur. Certes l'amincissement de la couche active conduit à une diminution du dédoublement de Rabi, mais la microcavité reste en régime de couplage fort en raison, d'une part, de la force d'oscillateur importante des excitons dans PEPC et, d'autre part, de l'affinement des creux de réflectivité dû à l'augmentation du facteur de qualité de la microcavité.

La figure 4.4.16 présente, à titre d'exemple, la simulation, par la méthode des matrices de transfert, des spectres de réflectivité résolus en angle d'une microcavité à miroir métallique épais contenant une couche de 5 nm d'épaisseur de PEPC centrée sur un maximum de l'intensité du champ électrique intracavité.

À partir du spectre simulé pour un angle d'incidence de 40°, le dédoublement de Rabi est évalué à environ 110 meV. Par rapport à la microcavité PEPC étudiée au paragraphe 4.3, il apparaît donc qu'une réduction d'un facteur 6 du nombre de puits quantiques constituant la couche de PEPC conduit à une réduction de

⁶En effet, comme cela a été précisé au chapitre 1 (paragraphe intitulé "Élargissement des modes de cavité" de la section 1.1.1), l'introduction d'un matériau non parfaitement transparent dans une cavité conduit à l'élargissement des modes de cavité et donc à une réduction des facteurs de qualité correspondants.

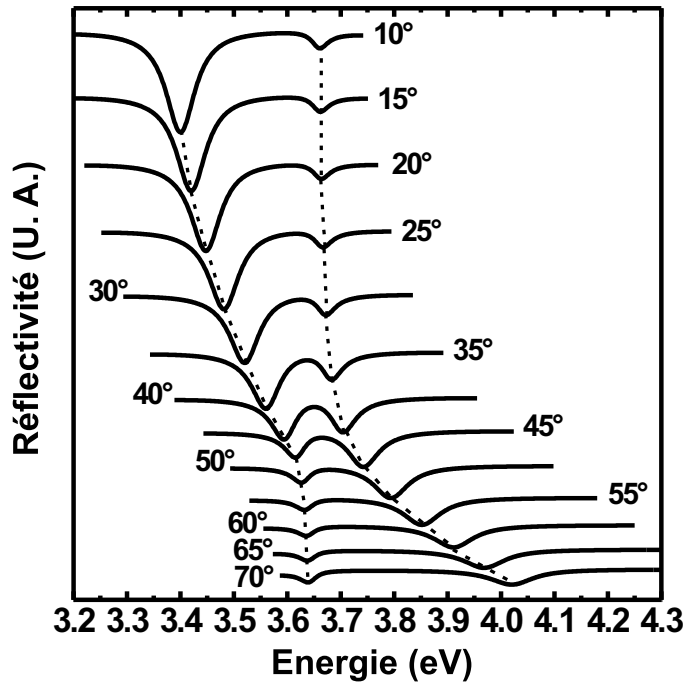


FIG. 4.4.16 – Simulation par la méthode des matrices de transfert, pour différents angles d'incidence, des spectres de réflectivité d'une microcavité à miroir métallique épais contenant une couche de 5 nm d'épaisseur de PEPC.

moitié du dédoublement de Rabi. Cette constatation est cohérente avec l'évolution théorique du dédoublement de Rabi en fonction du nombre de puits quantiques insérés dans une microcavité : évolution qui, en première approximation, se fait suivant la racine carrée du nombre de puits (cf paragraphe intitulé "Microcavité à N puits quantiques" de la section 1.1.3 du chapitre 1).

Pour évaluer de manière quantitative la qualité de la signature spectrale du régime de couplage fort en microcavité, il est intéressant de former le rapport entre le dédoublement de Rabi et l'élargissement des deux polaritons lorsque le mode de cavité est en résonance avec les excitons⁷. Ce rapport, appelé "facteur de mérite" de la microcavité, est autant plus élevé que la signature spectrale du régime de couplage fort est claire. Pour les microcavités PEPC présentées respectivement aux paragraphes 4.3 et 4.4.2, ce facteur vaut approximativement 1,8 et 1,2.

À partir des simulations de la figure 4.4.16, le facteur de mérite d'une microcavité à miroir métallique épais contenant 5 nm de PEPC est évalué à

⁷Lorsque le mode de cavité est en résonance avec les excitons, les deux polaritons présentent des élargissements identiques.

environ 2,5. Cette valeur est significativement plus élevée que celles obtenues pour les microcavités PEPC contenant une couche active de 30 nm d'épaisseur. Le spectre de réflectivité simulé pour un angle d'incidence de 10° permet d'évaluer le facteur de qualité de cette microcavité à environ 55, ce qui représente une augmentation pratiquement d'un facteur 3 du facteur de qualité des microcavités à base de PEPC.

La réduction de l'épaisseur de la couche de PEPC mise en cavité apparaît donc comme étant doublement bénéfique. En effet, elle permet d'accroître le facteur de qualité des microcavités tout en améliorant la qualité de la signature spectrale du régime de couplage fort.

Conclusion du chapitre Ce chapitre a permis de montrer que les pérovskites en couches minces constituent un matériau intermédiaire entre les semi-conducteurs inorganiques et les matériaux organiques avec lequel l'obtention du régime de couplage fort est relativement simple techniquement. En effet, les parties 2 et 3 ont montré, pour PEPI et PEPC, que la réalisation de microcavités présentant un facteur de qualité de l'ordre de la dizaine suffit à obtenir, à température ambiante, le régime de couplage fort en absorption et en émission avec des dédoublements de Rabi semblables à ceux obtenus pour des microcavités à base de matériaux organiques. Les spectres de photoluminescence des microcavités réalisées présentent un pic d'émission dit "de pérovskite non couplée" qui se superpose à l'émission des polaritons. Pour la microcavité PEPI "améliorée", il a en outre été possible, malgré la présence de ce pic de pérovskite non couplée, de mettre clairement en évidence un goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons le long de la LPB. Enfin, la dernière partie de ce chapitre a permis de montrer l'existence, dans les dépôts de pérovskites, d'une absorption résiduelle (c'est-à-dire en dehors du pic d'absorption excitonique) responsable d'un élargissement du mode de cavité. Nous avons montré à l'aide de simulations par la méthode des matrices de transfert qu'il est toutefois possible, à l'aide d'une structure à miroir métallique épais et d'une réduction de l'épaisseur de la couche de pérovskite, d'accroître de manière significative le facteur de qualité des microcavités à base de pérovskites.

Dans le chapitre suivant, des mesures sous excitation impulsionnelle sont menées, à la fois sur des dépôts de PEPI et sur des microcavités PEPI, dans le but d'évaluer les possibilités de relaxation stimulée des polaritons du réservoir excitonique vers l'état $k_{//} = 0$ de la LPB.

Chapitre 5

Étude dynamique par mesure pompe-sonde

Les études sous forte excitation des microcavités à puits quantiques de semi-conducteurs inorganiques ont permis de démontrer l'existence de nombreux effets non-linéaires liés à la nature bosonique des polaritons (condensation de Bose-Einstein, laser à polaritons, amplification paramétrique optique, ...). Les pérovskites en couches minces étant par leur structure cristalline relativement proches des puits quantiques inorganiques, il apparaît plausible que de tels effets puissent avoir lieu dans les microcavités à base de pérovskites étudiées au chapitre précédent. Un dispositif expérimental de type pompe-sonde a donc été monté au LPQM dans le but de tester l'existence de ces effets sur la microcavité PEPI.

La première partie de ce chapitre est ainsi destinée à présenter le dispositif réalisé, ainsi que les études préalables nécessaires à l'exploitation temporelle et spectrale des mesures pompe-sonde acquises. La seconde partie est pour sa part consacrée à la présentation et à l'analyse des études pompe-sonde menées durant ce travail de thèse sur des couches minces de PEPI déposées sur lame de verre. Enfin la troisième et dernière partie expose les résultats préliminaires de l'étude consistant à tester l'existence d'une amplification paramétrique optique dans les microcavités PEPI.

5.1 Caractérisations optiques résolues en temps

Cette première partie est consacrée à la présentation du dispositif expérimental de type pompe-sonde qui permet au LPQM la caractérisation optique résolue en temps des échantillons à base de couches minces de pérovskites.

5.1.1 Principe de la mesure

L'introduction d'une population de paires électron-trou ou d'excitons dans un échantillon de semi-conducteur engendre des modifications de la raie d'absorption excitonique de ce dernier. Ces modifications peuvent porter sur la force d'oscillateur de la transition excitonique, sur sa position, ou bien sur sa largeur spectrale [140]. Les spectres de réflectivité et de transmission de l'échantillon sont modifiés en conséquence.

Avec l'avènement, à la fin des années 1980, des laser à impulsions ultra-courtes il fut possible de déterminer la dynamique de ces variations spectrales par des mesures dites "pompe-sonde" [141, 142]. Le principe de ce type de mesure consiste à créer une population de paires électron-trou ou d'excitons dans l'échantillon via une impulsion de pompe quasi-monochromatique et relativement intense. Les propriétés spectrales de l'échantillon, en présence de cette population, sont ensuite sondées via une seconde impulsion blanche et peu intense. Le passage d'une des deux impulsions dans une ligne à retard permet de répéter la mesure pour différentes valeurs du retard entre les impulsions de pompe et de sonde, dans le but d'établir l'évolution temporelle des propriétés spectrales de l'échantillon étudié. Les variations spectrales de l'échantillon de semi-conducteur étant étroitement liées aux populations de paires électron-trou et d'excitons, les traces temporelles ainsi enregistrées fournissent une image de l'évolution temporelle de ces populations [143, 144].

Le dispositif expérimental de type pompe-sonde, mis en œuvre au LPQM durant ce travail de thèse, est présenté en détail dans le paragraphe suivant.

5.1.2 Dispositif expérimental

La figure 5.1.1 présente le schéma de principe du dispositif pompe-sonde conçu pendant ce travail de thèse. Un laser impulsionnel de marque Spectra – PhysicsTM (modèle : Hurricane) génère, à 800 nm, des impulsions femtosecondes suivant une cadence de 1 kHz. Ces dernières sont dirigées vers l'entrée d'un amplificateur optique paramétrique¹ OPA-800C également de la marque Spectra – PhysicsTM qui, via l'utilisation d'un cristal non-linéaire de BBO (β – BaB₂O₄ : β -borate de barium), permet de former, à partir des impulsions à 800 nm :

- une impulsion de pompe quasi-monochromatique, centrée spectralement autour d'une longueur d'onde réglable λ_p ,
- et une impulsion de sonde blanche, c'est-à-dire une impulsion dont le spectre couvre une plage fréquentielle étendue.

L'intensité de l'impulsion de sonde générée est beaucoup plus faible que celle de l'impulsion de pompe.

¹Il est désigné, sur la figure 5.1.1, par le sigle OPA signifiant "Optical Parametric Amplifier".

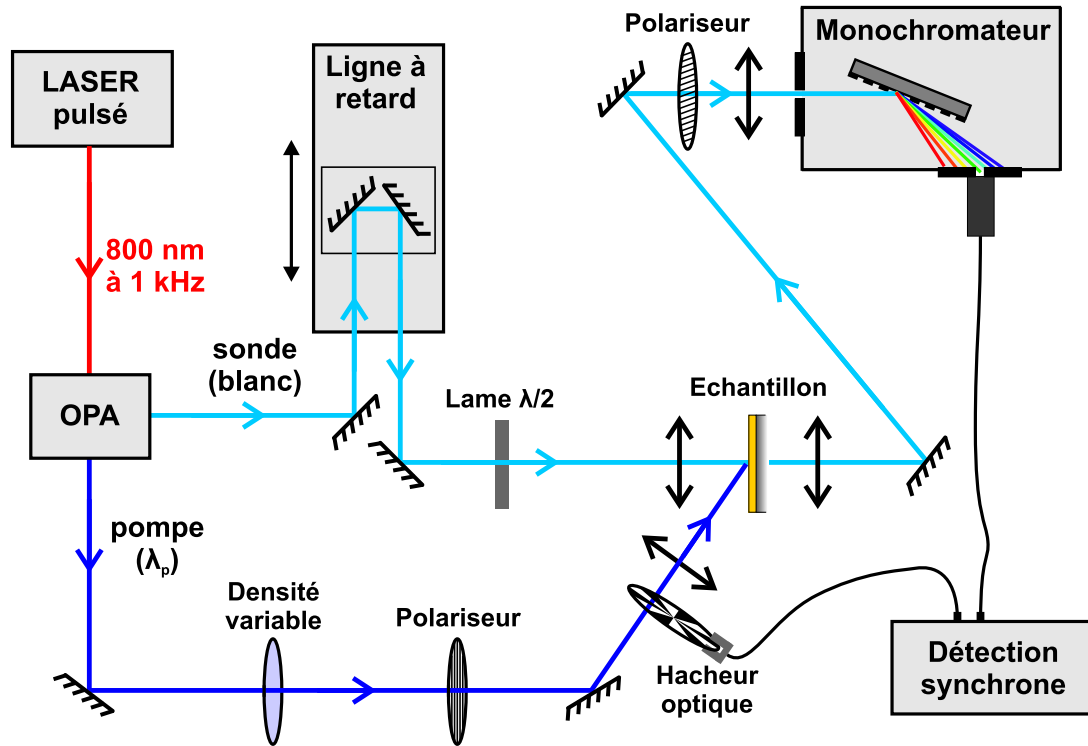


FIG. 5.1.1 – Schéma de principe du dispositif pompe-sonde réalisé.

Après avoir parcouru des chemins optiques équivalents, les faisceaux de sonde et de pompe sont focalisés au même point sur l'échantillon dont on souhaite mener l'étude en dynamique. Une densité variable placée sur le trajet du faisceau de pompe permet de régler la puissance de l'excitation. L'impulsion de sonde passe par une ligne à retard de marque NewportTM qui, par l'intermédiaire du déplacement d'un coin de cube, permet de faire varier le retard entre les impulsions de sonde et de pompe. Le déplacement du coin de cube est contrôlé à $0,1 \mu\text{m}$, ce qui, en terme de retard pompe-sonde, correspond à environ $0,66 \text{ fs}$ ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Cette sensibilité temporelle est tout à fait suffisante pour mener l'étude en dynamique des échantillons réalisés au LPQM.

Le faisceau de sonde transmis à travers le dépôt de pérovskite est ensuite dirigé vers l'entrée d'un monochromateur SpectraPro 2150i (société Princeton Instruments/ActonTM) muni d'un réseau de 300 traits/mm blazé à 500 nm . En sortie de ce dernier se trouve un photomultiplicateur H9307-03 de la société HamamatsuTM.

Les variations de transmission engendrées par l'excitation sont généralement assez faibles, de l'ordre du pour cent, voire moins. Pour extraire ces variations des signaux globaux, un hacheur optique est placé sur le trajet de la pompe. Ce dernier module la série de pulse de pompe, selon une loi en tout ou rien, à une fréquence

d'environ 85 Hz. Le signal de synchronisation de ce hacheur optique, ainsi que le signal de sortie du photomulticateur sont transmis à une détection synchrone SR830 DSP Look-In-Amplifier de marque Stanford research systemsTM. Cette dernière permet de détecter, dans le signal issu du photomulticateur, les variations associées à une fréquence de 85 Hz. Ainsi, la détection synchrone délivre une tension image de la différence entre le signal transmis en présence de la pompe et le signal transmis en son absence. Cette différence est notée ΔT dans la suite de ce manuscrit.

Un ordinateur (non représenté sur le schéma de la figure 5.1.1) associé à un logiciel spécialement conçu sous LabwindowsTM, permet de faire l'acquisition de la tension issue de la détection synchrone. Le hacheur optique est monté sur un rail pour qu'il puisse également être placé sur le trajet du faisceau de sonde, dans le but de faire l'acquisition de la tension image du signal transmis T en absence de la pompe. Ceci permet de former le rapport $\Delta T/T$, la seule grandeur qui peut être reliée aux populations d'excitons et de paires électron-trou [143]. Comme cet ordinateur contrôle également la ligne à retard et le monochromateur, il permet d'enregistrer des traces temporelles et des spectres en $\Delta T/T$.

Les faisceaux de pompe et de sonde, issus de l'association du laser impulsionnel et de l'OPA, sont globalement polarisés suivant la verticale au plan du dispositif expérimental. Un premier polariseur placé sur le trajet de la pompe permet de renforcer cette polarisation pour l'excitation. Le faisceau de sonde traverse, pour sa part, une lame $\lambda/2$ qui induit une rotation de 90° de sa direction de polarisation. Croiser ainsi les polarisations de la sonde et de la pompe permet, en plaçant à l'entrée du monochromateur un second polariseur de direction de polarisation parallèle au plan du dispositif, de réduire les signaux parasites indépendants du retard pompe-sonde.

Notons enfin, qu'à condition de couper la sonde et d'accroître la sensibilité de la détection², ce dispositif permet également l'acquisition, sous excitation impulsionnelle, des spectres de photoluminescence des échantillons étudiés. Ce point est mis à profit dans le paragraphe 5.2.1.

5.1.3 Corrélation croisée

L'allure des traces temporelles obtenues via un dispositif expérimental de type pompe-sonde dépend des propriétés de relaxation des excitons et des paires électron-trou de l'échantillon étudié, mais également des enveloppes temporelles des impulsions de pompe et de sonde utilisées. Plus précisément, les traces obtenues sont le résultat de la convolution temporelle entre l'impulsion de pompe, l'impulsion de sonde et la réponse impulsionnelle du matériau considéré. Ceci peut s'écrire :

$$s(t) = (CC \otimes R)(t), \quad (5.1.1)$$

²La sensibilité du photomultiplicateur est ajustable via une tension de contrôle.

où $s(t)$ correspond à la trace temporelle issue de la mesure pompe-sonde, $R(t)$ désigne la réponse impulsionnelle de l'échantillon étudié, et $CC(t)$ correspond à la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde, c'est-à-dire le produit de convolution entre les enveloppes temporelles des impulsions de pompe et de sonde. La corrélation croisée est étroitement liée à la résolution temporelle du dispositif pompe-sonde réalisé puisque les temps caractéristiques inférieurs à son extension temporelle ne pourront être résolus lors de l'étude des traces temporelles.

Les informations sur les propriétés de relaxation des excitons et des paires électron-trou que l'on cherche à déterminer se trouvent uniquement dans la réponse impulsionnelle $R(t)$. Pour extraire ces informations des traces temporelles obtenues, il est alors nécessaire de réaliser l'ajustement d'un modèle de relaxation (mono ou bi-exponentiel) prenant en compte la corrélation croisée $CC(t)$ des impulsions de pompe et de sonde. La largeur temporelle de $CC(t)$ est, par la suite, considérée comme un paramètre d'ajustement de ces modèles puisqu'elle peut légèrement varier suivant les réglages du laser impulsionnel et de l'OPA.

Toutefois, pour éviter les erreurs d'interprétation lors de l'extraction des temps caractéristiques des traces temporelles, il est nécessaire de disposer d'une valeur approchée de ce paramètre. Ceci est obtenu en faisant l'acquisition d'une trace temporelle associée à un signal pompe-sonde dont le phénomène physique sous-jacent présente un temps caractéristique très court devant la largeur temporelle de la corrélation croisée $CC(t)$ que l'on cherche à déterminer. La réponse impulsionnelle du phénomène physique peut alors être assimilée à une impulsion de Dirac, et la trace temporelle $s(t)$ s'identifie alors à la corrélation croisée $CC(t)$.

L'amplification de l'impulsion de sonde par diffusion Raman stimulée correspond à la description précédente [145, 146]. Lorsque la pompe est séparée spectralement de la sonde d'une énergie E_v correspondant à un mode vibrationnel du matériau dans lequel les deux impulsions sont superposées temporellement et spatialement, des photons de la pompe peuvent, par absorption ou par émission (selon l'ordre en énergie de la pompe et de la sonde) du quanta d'énergie E_v , être transférés sur l'impulsion de sonde. Ce phénomène met en jeu le caractère bosonique des photons puisqu'il s'agit d'une diffusion stimulée par les photons présents dans l'impulsion de sonde. Cette amplification de l'impulsion de sonde se traduit dans la trace temporelle mesurée par un signal pompe-sonde positif (c'est-à-dire en phase avec le signal de synchronisation du hacheur optique) dont l'allure temporelle reproduit celle de la corrélation croisée.

L'évaluation de la largeur temporelle de la corrélation croisée a été menée en utilisant la diffusion Raman de l'eau dont le spectre Raman présente un pic à 422 meV (E_v). Par conséquent, pour obtenir une amplification de la sonde, par diffusion Raman stimulée, à l'énergie des excitons de PEPI ($\simeq 2,40\text{eV}$, soit environ 517 nm) avec l'eau, la pompe doit être placée à $2,40 \pm 0,422\text{eV}$. Pour des raisons pratiques liées à l'utilisation de l'OPA, nous avons choisi de placer la pompe au voisinage de 2,822 eV, ce qui correspond à $\lambda_p \simeq 440\text{ nm}$.

La trace temporelle (carrés noirs) correspondant à l'amplification à 517 nm de la sonde par diffusion Raman stimulée dans l'eau est donnée par la figure 5.1.2. Bien qu'elle présente, comme attendu, une partie positive significative, il apparaît également du côté des retards pompe-sonde positifs un signal négatif. Ce dernier est dû à la modulation de phase croisée de l'impulsion de pompe sur l'impulsion de sonde (cf paragraphe 5.1.4) [146].

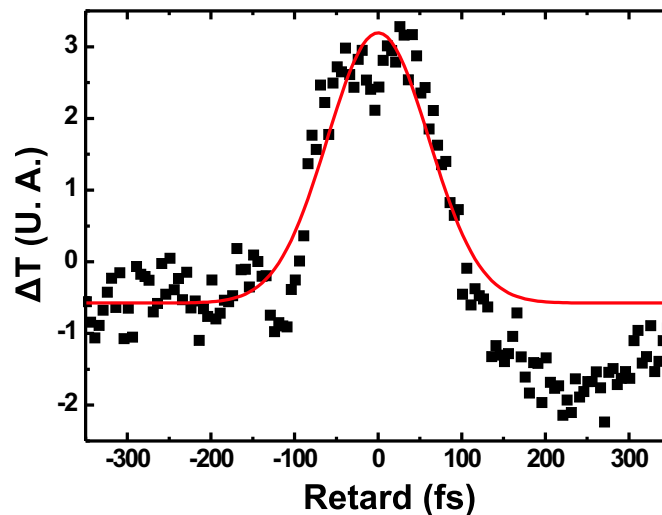


FIG. 5.1.2 – Trace temporelle correspondant à l'amplification à 517 nm de l'impulsion de sonde par diffusion Raman stimulée dans l'eau : le monochromateur est réglé à 517 nm et $\lambda_p \simeq 440$ nm.

Pour effectuer l'ajustement de la corrélation croisée, les enveloppes temporelles des deux impulsions sont supposées de formes gaussiennes. Ceci implique que la corrélation croisée soit également gaussienne. L'expression mathématique d'une gaussienne centrée et d'aire unité est rappelée en annexe B. L'ajustement de cette expression à la partie positive de la trace temporelle obtenue conduit à la courbe en trait continu rouge de la figure 5.1.2. En dépit du rapport signal sur bruit plutôt faible, l'accord entre le modèle gaussien et la corrélation croisée obtenue expérimentalement est tout à fait satisfaisant.

La largeur à mi-hauteur de la gaussienne ajustée est de 145 fs. Cette valeur est prise, par la suite, comme référence pour vérifier la pertinence de l'ajustement des modèles de relaxation, notamment vis-à-vis des temps de montée.

5.1.4 Décalage du "zéro" avec λ_s

La position de la ligne à retard correspondant à la superposition temporelle des impulsions de pompe et de sonde est appelée "zéro". En raison du caractère

dispersif des matériaux utilisés pour concevoir les éléments d'optique (lentilles, filtres, densités, *etc.*) traversés par l'impulsion de sonde, le "zéro" dépend de la longueur d'onde λ_s sélectionnée par le monochromateur. En effet, l'indice de ces matériaux variant selon la longueur d'onde considérée, les différentes longueurs d'ondes constituant l'impulsion de sonde ne se propagent pas à la même vitesse.

Le logiciel contrôlant l'acquisition des spectres en $\Delta T/T$ doit être en mesure de compenser ce décalage du "zéro" pour maintenir le retard pompe-sonde constant lors de l'acquisition d'un spectre. Ceci nécessite de mesurer au préalable ce décalage pour différentes longueurs d'ondes λ_s . Nous avons, pour ce faire, utilisé l'effet de modulation de phase croisée de l'eau observé sur la trace temporelle de la figure 5.1.2 qui, contrairement à l'amplification Raman stimulée, se produit quelque que soit l'écart en énergie entre la pompe et la sonde.

Lorsque l'impulsion de pompe traverse l'échantillon étudié, elle engendre, par effet Kerr, une modification transitoire de l'indice optique de ce dernier. Cette modification de l'indice optique se traduit pour l'impulsion de sonde, superposée temporellement et spatialement à l'impulsion de pompe, par une modification de la répartition en fréquence des photons qui la constituent. Une description complète et rigoureuse de ce phénomène est donnée par Lorenc *et al.* dans la référence [146]. La figure 5.1.3 présente un exemple de trace temporelle pompe-sonde correspondant à un effet de modulation de phase croisée se produisant dans l'eau. Cette trace est conforme à la signature temporelle attendue [146].

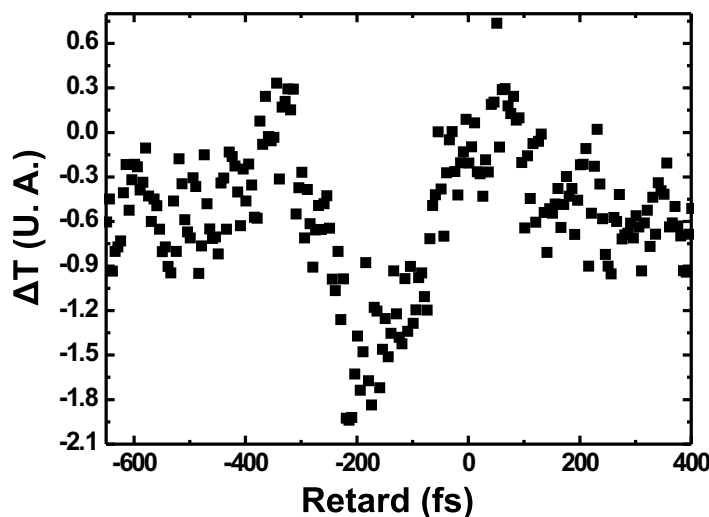


FIG. 5.1.3 – Trace temporelle pompe-sonde correspondant à une modulation de phase croisée se produisant dans l'eau. La longueur d'onde de pompe est fixée à 440 nm, le monochromateur est réglé à 505 nm.

Des traces temporelles pompe-sonde comportant la signature de la modulation

de phase croisée de l'eau ont été enregistrées pour différentes longueurs d'ondes λ_s couvrant une plage allant de 470 à 650 nm. La longueur d'onde de pompe λ_p reste pour sa part fixée à 440 nm. La figure 5.1.4 a) présente les traces obtenues pour λ_s comprise entre 501 et 519 nm. Les positions temporelles de la signature de la modulation de phase croisée sont reportées sur le graphique de la figure 5.1.4 b) (carrés rouges).

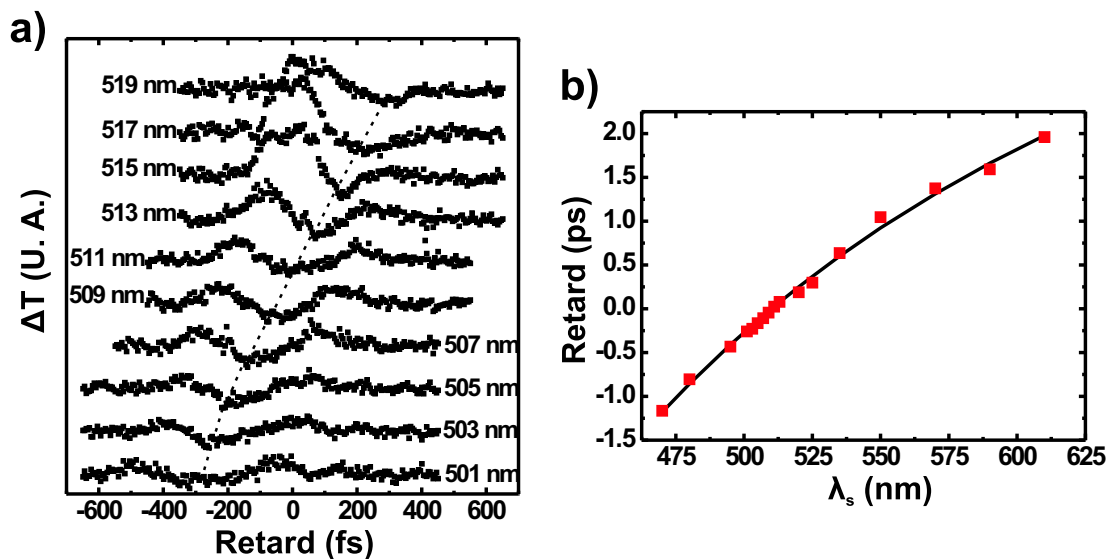


FIG. 5.1.4 – a) Traces pompe-sonde comportant la signature de la modulation de phase croisée de l'eau obtenues pour différentes valeurs de λ_s . La longueur d'onde de pompe est fixée à 440 nm. b) Positions temporelles (carrés rouges) de la signature de la modulation de phase croisée reportées en fonction de λ_s . La courbe noire correspond à l'ajustement du modèle décrit dans le texte.

Soit Δt le décalage du "zéro" engendré par le passage d'une longueur d'onde de référence $\lambda_{s,0}$ à une longueur d'onde λ_s . En faisant l'hypothèse que tous les éléments optiques dispersifs traversés par la sonde sont constitués du même matériau, ce décalage s'écrit :

$$\Delta t = \frac{L}{c} (n(\lambda_{s,0}) - n(\lambda_s)), \quad (5.1.2)$$

avec c , la célérité de la lumière, L l'épaisseur de matériau dispersif, et $n(\lambda)$ son indice optique pour la longueur d'onde λ . En se référant à la loi de Cauchy qui donne une bonne approximation des variations d'indice des matériaux transparents dans le domaine du visible, nous pouvons écrire :

$$n(\lambda) \simeq n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}, \quad (5.1.3)$$

avec n_0 , A et B, trois constantes dépendant du matériau considéré. Le décalage Δt s'écrit alors :

$$\Delta t = A' \left(\frac{1}{\lambda_{s,0}^2} - \frac{1}{\lambda_s^2} \right) + B' \left(\frac{1}{\lambda_{s,0}^4} - \frac{1}{\lambda_s^4} \right). \quad (5.1.4)$$

Les constantes A' et B' sont prises comme variables pour effectuer l'ajustement de cette expression aux décalages mesurés via la modulation de phase croisée de l'eau. La courbe noire de la figure 5.1.4 b) correspond à l'ajustement réalisé.

L'expression mathématique du décalage du "zéro" ainsi obtenue est programmée dans le logiciel d'acquisition des spectres en $\Delta T/T$ pour permettre sa compensation via le déplacement de la ligne à retard.

5.2 Étude de PEPI sous excitation impulsionnelle

Dans cette partie, le dispositif expérimental, représenté schématiquement sur la figure 5.1.1, est mis à profit pour compléter, par des mesures de photoluminescence sous excitation impulsionnelle et des mesures pompe-sonde résolues en puissance, la caractérisation optique de la pérovskite PEPI. Les échantillons étudiés sont des dépôts sur lame de verre de 50 nm d'épaisseur obtenus par "spin-coating" d'une solution concentrée à 10 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 1500 tr/min et de 30 s. Une couche de PMMA recouvre ces dépôts de PEPI dans le but de les protéger d'une exposition à l'air (cf paragraphe 3.1.4 du chapitre 3). Les résultats présentés ici n'ont, à notre connaissance, pas d'équivalent dans les publications relatant des pérovskites en couches minces.

5.2.1 Photoluminescence sous excitation impulsionnelle

Sous excitation impulsionnelle, l'échantillon est sollicité uniquement pendant la durée des impulsions ce qui réduit d'autant sa photo-dégradation. Il est alors possible dans ce régime d'excitation d'atteindre des densités d'excitation bien supérieures à celles atteintes sous excitation continue.

Le dispositif pompe-sonde de la figure 5.1.1 a été utilisé pour mener, sous excitation impulsionnelle, l'étude de la photoluminescence résolue en puissance d'excitation de PEPI. L'étude est faite au même point sur l'échantillon avec une longueur d'onde de pompe λ_p fixée à 440 nm. Pour chaque puissance d'excitation expérimentée, la quasi-absence de photo-dégradation a été soigneusement contrôlée par répétition de l'acquisition. Les spectres de photoluminescence obtenus sont donnés sur la figure 5.2.5. En insert à cette figure, l'intensité intégrée du pic de photoluminescence est tracée en fonction de la puissance de l'excitation.

L'examen de ces spectres de photoluminescence montre, tout d'abord, que la croissance du pic de photoluminescence est sous-linéaire à partir d'une densité

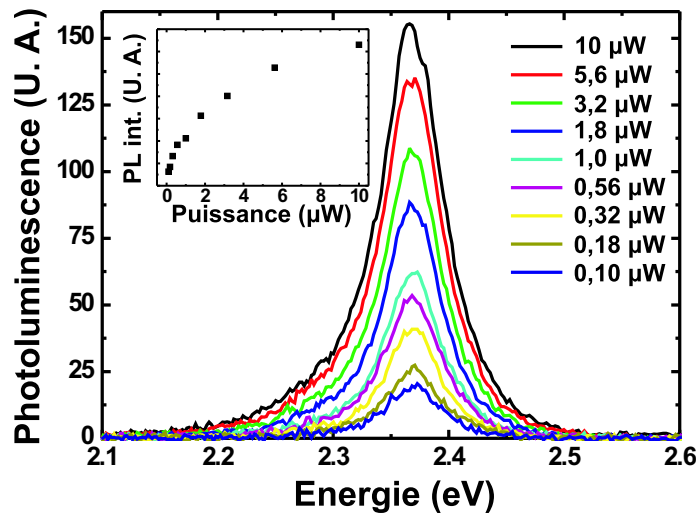


FIG. 5.2.5 – Spectres de photoluminescence résolus en puissance d’excitation d’un dépôt de PEPI de 50 nm d’épaisseur. L’excitation est réalisée via des impulsions femtosecondes quasi-monochromatiques centrées spectralement autour de 440 nm. L’évolution, en fonction de la puissance d’excitation, de l’intensité intégrée du pic de photoluminescence est présentée en insert.

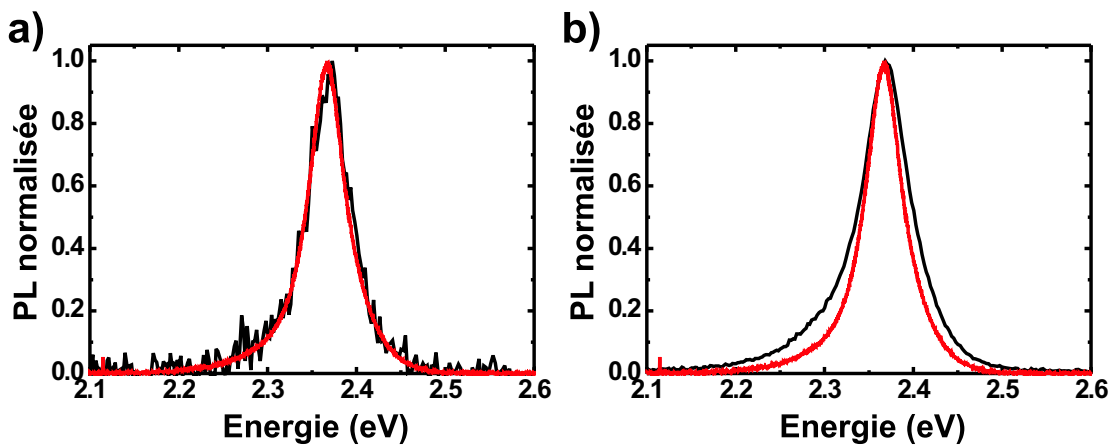


FIG. 5.2.6 – Superposition des spectres de photoluminescence normalisés à l’unité sous excitations impulsionnelle (courbes noires) et continue (courbes rouges). La puissance de l’excitation impulsionnelle est de 0,10 μW (à gauche) et de 10 μW (à droite). Le spectre sous excitation continue correspond à celui présenté par la figure 3.1.4 du chapitre 3.

d'excitation correspondant à une puissance de $1,0 \mu\text{W}$. Il apparaît également un élargissement du pic de photoluminescence à mesure que la puissance d'excitation augmente. Ce point est illustré par la figure 5.2.6. Sur cette dernière, le spectre de photoluminescence sous excitation continue (courbes rouges) est superposé aux spectres obtenus sous excitation impulsionnelle pour des puissances d'excitation de $0,10 \mu\text{W}$ (à gauche) et de $10 \mu\text{W}$ (à droite). Pour permettre une comparaison des largeurs des pics de photoluminescence correspondants, ces spectres ont été normalisés à l'unité.

Pour une puissance d'excitation de $0,10 \mu\text{W}$, ce qui correspond à environ 10^{11} paires électron/trou photo-crées par centimètre carré et par impulsion de pompe, le spectre de photoluminescence obtenu sous excitation impulsionnelle se superpose parfaitement au spectre correspondant à une excitation continue. Ceci démontre que, pour cette puissance d'excitation, le mécanisme de recombinaison radiatif des excitons se trouve dans le même régime que celui correspondant à l'excitation continue. En revanche, l'élargissement observé, pour une puissance d'excitation de $10 \mu\text{W}$ correspondant à environ 10^{13} paires électron/trou photo-crées par centimètre carré et par impulsion de pompe, suggère un changement de régime associé à une réduction du temps de vie des excitons [10].

Bien qu'aucune interprétation de ces observations ne soient, à l'heure actuelle, certaine, il est intéressant de remarquer que l'évolution sous-linéaire de l'intensité intégrée de photoluminescence et la réduction du temps de vie des excitons à mesure que la puissance d'excitation augmente, sont tout à fait compatibles avec l'existence d'un processus de recombinaison de type Auger des excitons de PEPI. Dans un tel processus de recombinaison, l'exciton se recombine en transférant son énergie à un second exciton, sans engendrer l'émission d'un photon. Comme il nécessite la rencontre de deux excitons, ce mécanisme est d'autant plus efficace que la densité d'excitons est importante. Ainsi, à mesure que la puissance d'excitation augmente, la densité d'excitons s'accroît de sorte que la recombinaison Auger entre en compétition avec le processus de recombinaison radiatif. Ceci engendre donc une évolution sous-linéaire de l'intensité de photoluminescence et une réduction du temps de vie des excitons qui se traduit par un élargissement du pic de photoluminescence.

Cette interprétation sera à nouveau évoquée, au paragraphe suivant, lors de la discussion concernant l'interprétation des traces temporelles pompe-sonde.

5.2.2 Traces temporelles pompe-sonde résolues en puissance d'excitation

Dans ce paragraphe, les traces temporelles pompe-sonde, obtenues en configuration quasi-dégénérée (c'est-à-dire $\lambda_p = \lambda_s$), d'un dépôt de PEPI de 50 nm d'épaisseur sont présentées et commentées.

Protocole

La longueur d'onde λ_s , sélectionnée par le monochromateur, est fixée à 517 nm (soit 2,40 eV), ce qui correspond à la position spectrale du pic excitonique du spectre de densité optique de PEPI, présenté par la figure 3.1.4 du chapitre 3. L'OPA est réglé de sorte que l'impulsion de pompe soit également à l'énergie des excitons de PEPI. Nous avons donc :

$$\lambda_p = \lambda_s = 517 \text{ nm.} \quad (5.2.5)$$

Le signal pompe-sonde étant plus sensible à la dégradation de PEPI que le signal de photoluminescence, nous avons dû réaliser des tests de "fatigue" spécifiquement pour ce type de mesures. Pour chaque puissance d'excitation considérée, nous avons déterminé le temps d'exposition à l'excitation conduisant à une réduction du signal pompe-sonde à retard nul de 10 % de sa valeur initiale. La durée d'acquisition d'une trace temporelle en un point sur l'échantillon est ensuite strictement contrôlée pour qu'elle reste inférieure à ce temps d'exposition. Le pas temporel et le nombre de traces moyennées sont ajustés en conséquence.

Le protocole suivi, lors de ces mesures pompe-sonde résolues en puissance, consiste à enregistrer pour chaque puissance d'excitation deux traces temporelles : une sur un temps relativement court, l'autre sur un temps de 200 ps. Ces deux traces, réalisées en deux points distincts sur l'échantillon, sont ensuite recollées informatiquement pour obtenir une trace temporelle unique précise aux temps courts et couvrant 200 ps.

Résultats

Les traces temporelles obtenues, pour des puissances d'excitation comprises³ entre 0,10 et 10 μW sont présentées en échelle logarithmique sur la figure 5.2.7.

Ce graphique montre qu'aux temps longs les traces temporelles tendent en échelle logarithmique vers des droites. Cela signifie que, pour les retards pompe-sonde importants, la décroissance du signal se fait de manière exponentielle. La détermination du coefficient directeur de chacune de ces droites permet d'évaluer le temps caractéristique de décroissance correspondant. Ces temps, appelés par la suite "temps caractéristiques longs", sont reportés sur la figure 5.2.8 en fonction de la puissance d'excitation. Cette dernière montre clairement que le temps caractéristique long croît linéairement avec la puissance d'excitation.

Aux temps courts, il apparaît une décroissance plus rapide que ce qui est observé aux temps longs. Ce phénomène semble d'autant plus marqué et d'autant

³Par des manipulations complémentaires, nous nous sommes assurés que les impulsions de pompe restent beaucoup plus intenses que les impulsions de sonde (condition nécessaire aux mesures de type pompe-sonde) sur toute la gamme de puissance étudiée.

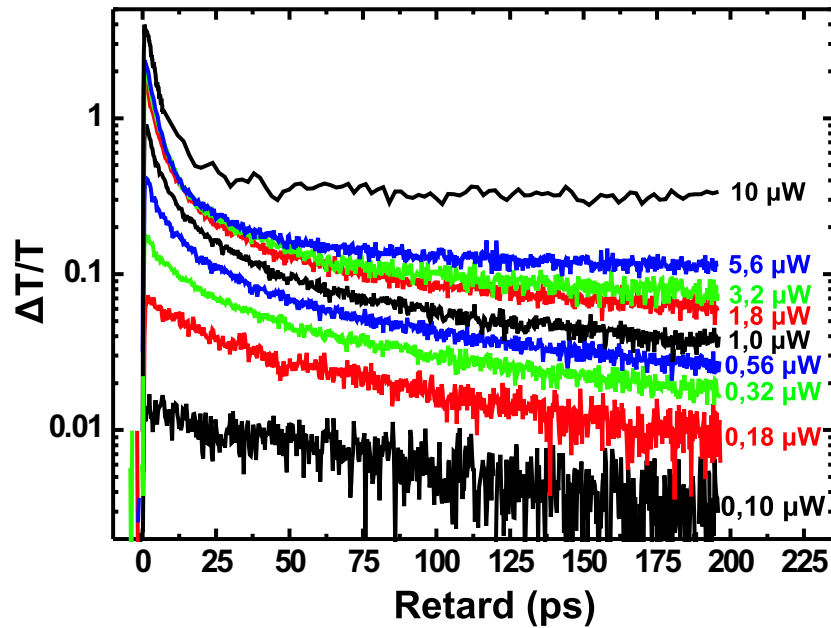


FIG. 5.2.7 – Représentation logarithmique des traces temporelles pompe-sonde résolues en puissance d'excitation du dépôt de PEPI étudié.

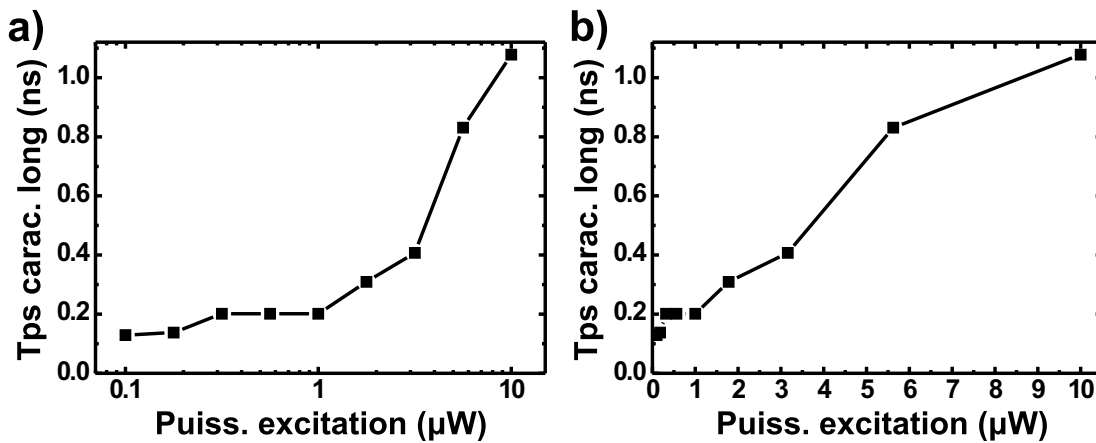


FIG. 5.2.8 – Évolution des temps caractéristiques longs en fonction de la puissance d'excitation. L'échelle de puissance est logarithmique à gauche, linéaire à droite.

plus rapide que la puissance d'excitation est importante. Pour rendre plus quantitatives ces observations, un modèle de décroissance bi-exponentiel est ajusté à chacune de ces traces temporelles. L'expression mathématique associée à ce modèle de décroissance est donnée dans l'annexe B de ce manuscrit. Les

paramètres d'ajustement sont les poids A_{court} et A_{long} des deux exponentielles, le temps caractéristique court τ_{court} et la largeur w de la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde. Le temps caractéristique long τ_{long} est fixé à sa valeur déterminée précédemment. Pour chaque ajustement réalisé, nous avons vérifié la cohérence de la valeur obtenue pour w par rapport à la largeur à mi-hauteur de la corrélation croisée déterminée au paragraphe 5.1.3. À titre d'exemple, la figure 5.2.9 présente le résultat de l'ajustement du modèle de décroissance bi-exponentiel à la trace temporelle correspondant à une puissance d'excitation de $0,32 \mu\text{W}$.

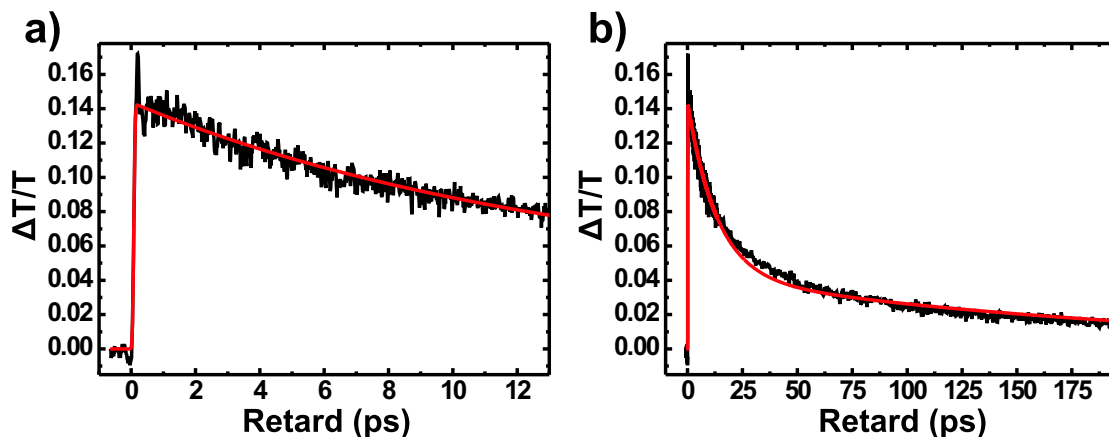


FIG. 5.2.9 – Superposition, en échelle linéaire, de la trace temporelle obtenue pour une puissance d'excitation de $0,32 \mu\text{W}$ (courbe noire) et du modèle de décroissance bi-exponentiel ajusté (courbe rouge). Cette superposition est présentée sur une échelle de temps court, à gauche, et sur une échelle de temps long, à droite.

Les résultats des ajustements effectués sur les traces temporelles de la figure 5.2.7 sont regroupés sur la figure 5.2.10 : la partie gauche de cette figure présente l'évolution, en fonction de la puissance d'excitation, du temps caractéristique court, la partie droite présente l'évolution du rapport des poids $A_{\text{court}}/A_{\text{long}}$.

Ces deux graphiques montrent clairement que le phénomène de relaxation aux temps courts est d'autant plus rapide et d'autant plus important par rapport au phénomène de relaxation aux temps longs que la puissance d'excitation est élevée. En effet, le temps caractéristique court est évalué à environ 15 ps à $0,18 \mu\text{W}$, ce qui est approximativement 4 fois plus grand que la valeur obtenue pour une puissance d'excitation de $10 \mu\text{W}$. De même la valeur obtenue pour le rapport $A_{\text{court}}/A_{\text{long}}$ est environ de 1 à $0,18 \mu\text{W}$, et de 16 pour $5,6 \mu\text{W}$. Notons toutefois que la monotonie de l'évolution de ce rapport est brisée par la valeur obtenue pour une puissance d'excitation de $10 \mu\text{W}$.

Avant de discuter de l'interprétation physique de ces résultats, le paragraphe

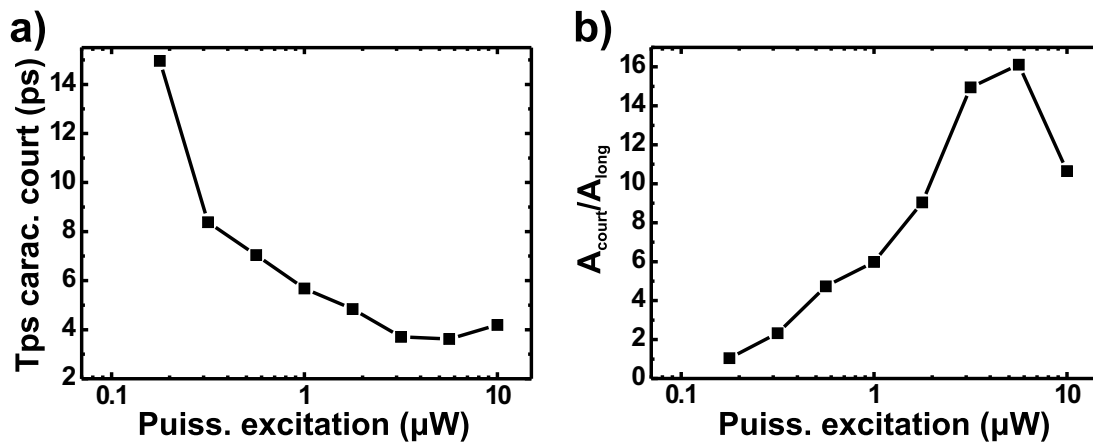


FIG. 5.2.10 – Évolutions, en fonction de la puissance d'excitation, du temps caractéristique court (à gauche) et du rapport des poids A_{court}/A_{long} (à droite).

suivant expose les résultats obtenus via des mesures de types pompe-sonde sur les puits quantiques inorganiques.

Observations rapportées concernant les puits quantiques inorganiques

Temps caractéristiques courts Des mesures pompe-sonde, similaires à celles réalisées au LPQM sur les dépôts de PEPI, ont été menées sur des puits quantiques de semiconducteurs inorganiques [2, 147–149]. Ces mesures ont conduit à des traces temporelles présentant, comme celles concernant PEPI, une décroissance rapide aux temps courts. À titre d'exemple, la figure 5.2.11 présente la trace temporelle pompe-sonde d'une structure en multi-puits quantiques InGaAs/InAlAs, tirée de la référence [2].

L'interprétation généralement admise de ce phénomène [140] repose sur le fait qu'à densité comparable les excitons écrantent plus la raie excitonique que ne le font les paires électron/trou. Ainsi, lorsque les excitons sont créés en résonance, la force d'oscillateur de la transition excitonique est réduite de façon importante en raison de l'écrantage d'un grand nombre d'excitons non thermalisés⁴. Après passage de l'impulsion de pompe, les excitons sont progressivement ionisés en paires électron/trou par absorption de phonons optiques suivant un temps caractéristique appelé "temps d'ionisation des excitons". Selon le semi-conducteur considéré, des temps d'ionisation de 100 à 300 fs ont été rapportés. Pour les retards supérieurs au temps d'ionisation des excitons, la raie excitonique se trouve moins écrantée que ce qu'elle était aux retards courts, en raison de la différence de pouvoir d'écrantage existant entre les excitons et les paires électron-trou.

⁴L'origine physique de cet écrantage est donnée dans la référence [140]

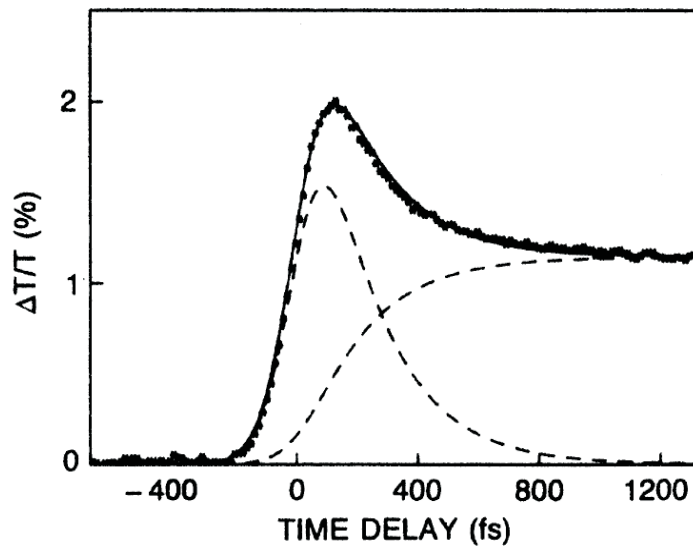


FIG. 5.2.11 – Trace temporelle pompe-sonde d'une structure en multipuits quantiques InGaAs/InAlAs, tirée de la référence [2]. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement d'un modèle basé sur l'ionisation des excitons. Les courbes en pointillés correspondent aux contributions des excitons et des paires électron/trou dans l'écrantage de la raie excitonique.

Temps caractéristiques longs L'étude de la décroissance aux temps longs de la trace temporelle pompe-sonde d'un puits quantique de GaAs de 4 nm d'épaisseur, porté à une température de 10 K, a été menée par Fernandez-Alonso *et al.* [149]. Leurs constatations sont très similaires à celles faites sur les traces temporelles correspondant à PEPI. Ils trouvent, en effet, un temps caractéristique long de l'ordre de quelques centaines de picosecondes qui croît linéairement avec la puissance d'excitation. Il est donc assez vraisemblable qu'il existe, aux temps longs, des similitudes entre les mécanismes de recombinaison des excitons dans PEPI et dans les puits quantiques de GaAs.

Discussion

Au vu des similitudes entre les traces temporelles, il est légitime de se demander si les interprétations proposées dans le cas des puits quantiques de semi-conducteurs inorganiques peuvent également s'appliquer au cas de PEPI.

Tout d'abord, il faut noter que les temps caractéristiques courts, issus de l'ajustement du modèle de relaxation bi-exponentiel aux traces temporelles de PEPI, sont de l'ordre de la picoseconde, voire de la dizaine de picosecondes (cf figure 5.2.10 a)). Ces temps caractéristiques sont donc 10 à 100 fois plus longs que les temps d'ionisation obtenus pour les puits quantiques inorganiques [2, 147–149].

Toutefois, cette constatation ne suffit pas pour éliminer, sans ambiguïté, l'ionisation des excitons des processus pouvant expliquer l'apparition de ce temps caractéristique court dans les traces temporelles de PEPI. En effet, dans le cas des puits quantiques inorganiques l'énergie de liaison des excitons est généralement plus petite que l'énergie des phonons optiques. Par exemple, pour les puits quantiques à base de semi-conducteurs III-V, l'énergie de liaison des excitons est de l'ordre de 1 à 10 meV, alors que l'énergie des phonons optiques est comprise entre 30 et 40 meV [2]. La situation est complètement différente pour PEPI, pour laquelle l'énergie de liaison des excitons est d'environ 220 meV [61], alors que l'énergie des phonons optiques est vraisemblablement de 13,7 meV [104]. Ainsi dans PEPI, l'ionisation d'un exciton en une paire électron/trou ne peut se faire que par absorption de plusieurs phonons optiques. Ceci pourrait justifier un temps d'ionisation des excitons plus long dans PEPI que dans les puits quantiques de semi-conducteurs inorganiques.

Pour trancher cette question, nous avons repris l'acquisition des traces temporelles en plaçant l'impulsion de pompe dans le continuum d'absorption bande à bande de PEPI (configuration non-dégénérée). Dans cette configuration, l'absorption de l'impulsion de pompe par le dépôt de PEPI génère une population de paires électron/trou qui, par la suite, vont relaxer vers les états excitoniques. Les excitons n'étant pas créés initialement, il ne peut exister, aux temps courts, une décroissance rapide du signal pompe-sonde due à l'ionisation de ces derniers.

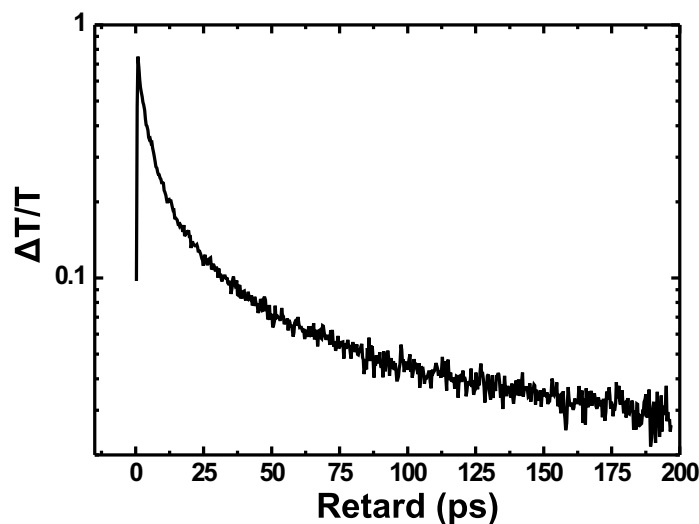


FIG. 5.2.12 – Trace temporelle obtenue en configuration non-dégénérée : $\lambda_s = 517$ nm et $\lambda_p = 440$ nm. La puissance d'excitation correspondante est de $0,32 \mu W$.

Bien qu'il n'ait pas été possible de couvrir une gamme de puissance d'excita-

tion aussi large que pour les mesures en configuration quasi-dégénérée, en raison d'une dégradation plus marquée de PEPI⁵, nous avons tout de même pu mettre en évidence l'existence d'une décroissance rapide du signal pompe-sonde aux temps courts. À titre d'exemple, la figure 5.2.12 présente la trace temporelle obtenue pour une puissance d'excitation de $0,32 \mu\text{W}$, l'OPA étant réglé de manière à ce que la longueur d'onde de pompe (λ_p) soit de 440 nm, et la longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur (λ_s) est maintenue à 517 nm.

Le fait que la décroissance rapide aux temps courts soit également observée dans les traces temporelles obtenues en configuration non-dégénérée, interdit de l'interpréter comme l'ionisation thermique des excitons.

Une interprétation, plus vraisemblable selon nous, est celle basée sur l'éventuel processus de recombinaison Auger des excitons déjà évoqué au paragraphe 5.2.1. À supposer que le signal pompe-sonde mesuré soit une image directe de la population d'excitons dans le dépôt de PEPI, il semble alors tout à fait possible que l'apparition, dans les traces temporelles des figures 5.2.7 et 5.2.12, du temps caractéristique court lors de l'accroissement de la puissance d'excitation, soit lié à un processus de recombinaison Auger des excitons.

Tout d'abord, la décroissance mono-exponentielle d'environ 130 ps de temps caractéristique, observée sur la trace temporelle correspondant à une puissance d'excitation de $0,10 \mu\text{W}$ en configuration quasi-dégénérée, est très certainement à attribuer à la recombinaison radiative des excitons. Des mesures de photoluminescence résolues en temps, réalisées en collaboration avec le LPN en 2006 sous faible densité d'excitation, tendent à confirmer cette interprétation. En effet, des décroissances mono-exponentielles présentant des temps caractéristiques de 110 à 130 ps ont été observées.

Ensuite, à mesure que la densité d'excitons à retard nul augmente via l'accroissement de la puissance d'excitation, le processus de recombinaison non-radiatif de type Auger entre en compétition avec le processus radiatif. Il engendre aux temps courts, lorsque la densité d'excitons est élevée, une réduction de la population excitonique qui se traduit par la réduction rapide du signal pompe-sonde des traces temporelles. Aux temps plus longs, la densité d'excitons retrouve un niveau où la recombinaison Auger redevient négligeable devant la recombinaison radiative des excitons, et les traces temporelles reprennent alors une décroissance mono-exponentielle.

Cette interprétation qui reste pour le moment supposée, est compatible à la fois avec la diminution du temps caractéristique court observée lorsque la puissance d'excitation augmente (cf figure 5.2.10 a)), et avec l'observation de ce phénomène de décroissance rapide en configuration non-dégénérée (cf figure 5.2.12).

⁵Dégradation accentuée probablement en raison de l'excès d'énergie relâché par les paires électron-trou photo-crées lors de leur relaxation.

Notons qu'il est aussi possible, bien que cela soit très hypothétique, que les excitons rejetés à haute énergie dans le processus de recombinaison Auger soient impliqués dans l'accroissement du temps caractéristique long (cf figure 5.2.8). Ces excitons pourraient, en effet, constituer un réservoir qui alimenterait sur une échelle de temps plus longue les états excitoniques et conduirait donc à une décroissance moins rapide du signal pompe-sonde aux temps longs.

Pour confirmer l'interprétation basée sur le processus de recombinaison Auger, nous devons vérifier que ce qui est observé en pompe-sonde est réellement un image directe des populations d'excitons. Pour cela des mesures de photoluminescence résolue en temps et en puissance d'excitation semblent être particulièrement indiquées. Notons, pour information, que Fujita *et al.* [83] ont déjà rapporté une mesure de photoluminescence résolue en temps sur un échantillon de PEPI. La trace temporelle correspondante présente un temps caractéristique de décroissance d'approximativement 10 ps. Bien que la densité d'excitation utilisée par Fujita *et al.* ne soit pas précisée, ce temps peut être rapproché des temps caractéristiques courts obtenus, lors des mesures pompe-sonde en configuration quasi-dégénérée, pour des puissances d'excitation comprises entre 0,18 et 0,32 μW .

5.2.3 Étude spectrale du signal pompe-sonde

Le signal pompe-sonde mesuré sur les dépôts de PEPI considérés, via le dispositif expérimental de la figure 5.1.1, est dans ce paragraphe étudié d'un point de vue spectral.

Spectres en $\Delta T/T$ typiques

Comme mentionné au paragraphe 5.1.1 pour introduire les mesures de type pompe-sonde, l'excitation du dépôt de PEPI par l'impulsion de pompe modifie les propriétés de la transition excitonique. Celui-ci peut modifier la position spectrale, la force d'oscillateur, ou bien la largeur de cette dernière [140].

Avant d'interpréter les résultats des mesures effectuées sur PEPI, il est très instructif d'évaluer via des simulations l'effet sur les spectres en $\Delta T/T$ de la variation de chacun de ces trois paramètres engendrée par l'impulsion de pompe. Pour ce faire, le spectre de densité optique du dépôt de PEPI étudié est tout d'abord simulé par la méthode des matrices de transfert en utilisant un modèle de Lorentz (cf paragraphe 1.1.2 du chapitre 1) pour décrire la transition excitonique. Le spectre simulé est ensuite ajusté au mieux au spectre de densité optique déterminé expérimentalement en utilisant, comme paramètres d'ajustement, la position spectrale E_{ex} , la force d'oscillateur A et la largeur spectrale Γ de l'oscillateur de Lorentz.

Le résultat de l'ajustement du spectre de densité simulé (courbe rouge) au

spectre expérimental (carrés noirs) est présenté par la figure 5.2.13 a). Les paramètres d'ajustement correspondants sont :

$$E_{\text{ex}} = 2,396 \text{ eV} \quad A = 1,405 \text{ eV}^2 \quad \text{et} \quad \Gamma = 58 \text{ meV}. \quad (5.2.6)$$

La simplicité du modèle utilisé pour décrire la transition excitonique de PEPI interdit une correspondance parfaite entre la simulation et le spectre expérimental, notamment en dehors du voisinage de la position spectrale des excitons E_{ex} .

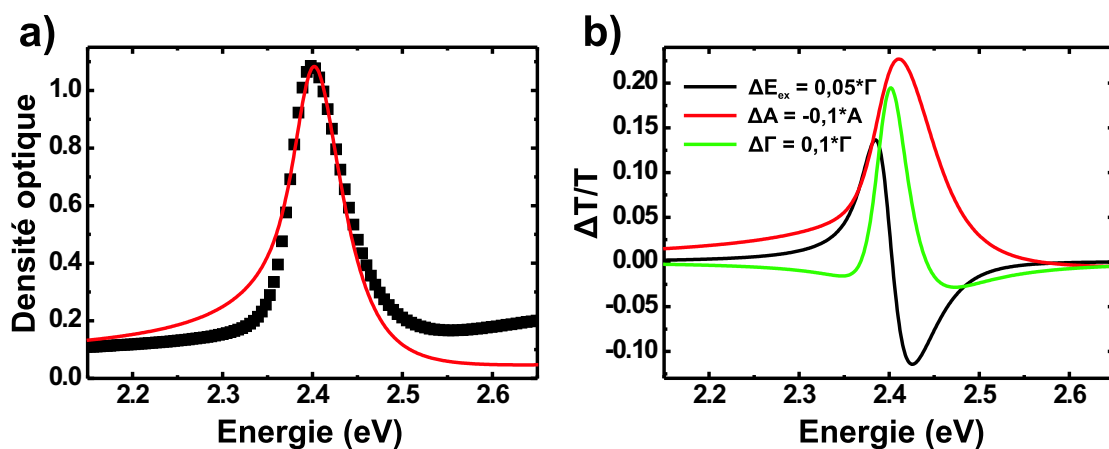


FIG. 5.2.13 – a) Spectres expérimental (carrés noirs) et simulé par la méthode des matrices de transfert (courbe rouge) de la densité optique du dépôt de PEPI étudié, b) Spectres en $\Delta T/T$ simulés résultant : d'un décalage vers les hautes énergies de E_{ex} correspondant à 5 % de Γ (courbe noire), d'une réduction de 10 % de A (courbe rouge) et d'une augmentation de 10 % de Γ (courbe verte).

La figure 5.2.13 b) illustre, via des simulations par matrices de transfert, l'influence sur les spectres en $\Delta T/T$ d'une variation, engendrée par l'impulsion de pompe, de chacun des trois paramètres E_{ex} , A et Γ du modèle de Lorentz ajusté précédemment. La courbe noire correspond à un décalage vers les hautes énergies de la position spectrale de la raie excitonique de 5 % de Γ , la courbe rouge correspond à une réduction de sa force d'oscillateur de 10 %, enfin, la courbe verte montre l'effet d'un élargissement spectral de 10 %. Seul le décalage en énergie ΔE_{ex} engendre un spectre en $\Delta T/T$ asymétrique, la réduction de la force d'oscillateur ΔA et l'élargissement $\Delta \Gamma$ de la transition excitonique engendrent pour leur part des spectres symétriques. Notons également qu'un pic de $\Delta T/T$ plus fin spectralement que la transition excitonique elle-même et entouré par deux zones correspondant à des valeurs de $\Delta T/T$ négatives, est caractéristique d'un élargissement spectral de la raie excitonique en présence de l'excitation.

Analyse des spectres en $\Delta T/T$ obtenus

L'acquisition du spectre en $\Delta T/T$ du signal pompe-sonde a été effectuée, en configuration non-dégénérée ($\lambda_p = 440$ nm) avec une puissance d'excitation de $1 \mu\text{W}$, pour trois retards pompe-sonde différents : 0, 1 et 10 ps. Les trois spectres obtenus sont donnés sur la figure 5.2.14 : les carrés rouges correspondent au spectre à retard nul, les verts correspondent au spectre obtenu pour un retard de 1 ps, enfin les carrés bleus sont associés au spectre obtenu pour un retard de 10 ps. Pour assurer la clarté de la figure, les spectres correspondant à un retard de 0 et 1 ps ont été décalés verticalement respectivement de 0,10 et 0,05 unité. En insert à cette figure est présentée la trace temporelle correspondant à la puissance d'excitation considérée et à une longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur λ_s de 517 nm. Le temps caractéristique court de cette trace temporelle est évalué à environ 3 ps. Les flèches de couleurs matérialisent les trois retards pour lesquels les acquisitions du spectre en $\Delta T/T$ ont été faites.

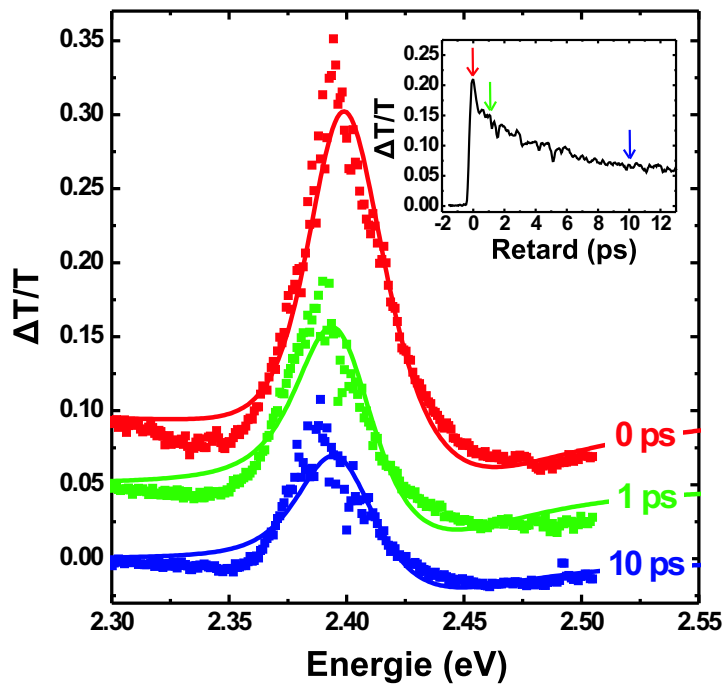


FIG. 5.2.14 – Spectres en $\Delta T/T$ du signal pompe-sonde (carrés) obtenus en configuration non-dégénérée, pour une puissance d'excitation de $1 \mu\text{W}$, et pour trois retards pompe-sonde différents : 0 ps (couleur rouge), 1 ps (couleur verte) et 10 ps (couleur bleue). Les courbes en trait continu correspondent à l'ajustement, aux spectres expérimentaux, des spectres simulés par la méthode des matrices de transfert. En insert est donnée la trace temporelle pour $\lambda_s = 517$ nm.

Ces spectres en $\Delta T/T$ sont d'allures semblables à ceux rapportés par Becker *et al.* [148] pour des puits quantiques de CdZnTe. La comparaison entre leur forme et celles des spectres types de la figure 5.2.13 b) suggère que la raie excitonique subit principalement un élargissement spectral lorsque l'échantillon est excité par l'impulsion de pompe. En effet, les pics de $\Delta T/T$ sont tout d'abord plus fins spectralement que la raie excitonique elle-même : par exemple, le pic de $\Delta T/T$ à retard nul présente une largeur à mi-hauteur de 40 meV, il est donc environ 25 meV moins large que le pic excitonique du spectre de densité optique du dépôt de PEPI étudié (cf figure 3.1.4 au chapitre 3). D'autre part, il apparaît également, pour chaque spectre, des valeurs négatives de $\Delta T/T$ de part et d'autre du pic principal.

Pour confirmer ceci, nous avons réalisé l'ajustement, aux spectres en $\Delta T/T$ expérimentaux, des spectres simulés par la méthode des matrices de transfert, en utilisant comme paramètres d'ajustement les variations ΔE_{ex} , ΔA et $\Delta \Gamma$ des paramètres du modèle de Lorentz engendrées par l'impulsion de pompe. Les spectres simulés correspondants sont tracés en trait continu sur la figure 5.2.14. La correspondance entre les spectres expérimentaux et simulés n'est pas parfaite, vraisemblablement en raison de la simulation par matrice de transfert basée sur le modèle de Lorentz qui ne reproduit pas fidèlement le spectre de densité optique du dépôt de PEPI étudié (cf figure 5.2.13 a)). Toutefois les paramètres d'ajustement obtenus, regroupés dans le tableau de la figure 5.2.15, indiquent les principales tendances.

Retard (ps)	ΔE_{ex} (meV; % Γ)	ΔA (10^{-3} eV ² ; % A)	$\Delta \Gamma$ (meV; % γ)
0 ps	0,8 ; 1,4 %	-3,0 ; -0,21 %	5,7 ; 9,8 %
1 ps	1,1 ; 1,9 %	-6,2 ; -0,44 %	2,3 ; 4,0 %
10 ps	0,7 ; 1,2 %	-3,2 ; -0,23 %	1,6 ; 2,8 %

FIG. 5.2.15 – Valeurs des paramètres d'ajustement pour les trois retards pompe-sonde considérés.

Tout d'abord il apparaît que, quelque soit le retard pompe-sonde considéré, l'application de l'impulsion de pompe n'affecte pas significativement la force d'oscillateur de la transition excitonique de PEPI. En effet, les réductions constatées du paramètre A sont de l'ordre du pour mille. De même, le décalage en énergie reste assez limité puisqu'il s'établit, selon le retard considéré, entre 1 et 2 % de la largeur de la transition excitonique en absence d'excitation Γ . En revanche, comme suggéré précédemment, l'élargissement spectral de cette transition apparaît comme la cause principale du signal pompe-sonde mesuré. En effet, on trouve des variations de la largeur Γ de 9,8 %, 4,0 % et 2,8 % respectivement pour les retards de 0, 1 et 10 ps.

La présence de cet élargissement supplémentaire et le fait qu'il soit d'autant

plus petit que le retard par rapport au zéro est important concordent avec le mécanisme avancé pour interpréter l'élargissement du pic de photoluminescence sous excitation pulsée (cf paragraphe 5.2.1) et l'apparition des temps courts dans les traces temporelles résolues en puissance d'excitation (cf paragraphe 5.2.2). En effet, selon l'interprétation proposée, aux temps courts la densité d'excitons est suffisamment importante pour que le mécanisme de recombinaison Auger des excitons devienne prédominant par rapport au processus de recombinaison radiatif. Ceci engendre donc une diminution du temps de vie des excitons qui se traduit d'un point de vue spectral par un élargissement de la transition excitonique [10]. À mesure que le retard considéré par rapport au zéro augmente, la densité d'excitons est moins importante, de sorte que le mécanisme de recombinaison Auger des excitons est moins efficace. Le temps de vie des excitons est alors moins réduit et l'élargissement supplémentaire constaté spectralement (cf 4^e colonne du tableau de la figure 5.2.15) est moindre.

Dans la troisième et dernière partie de ce chapitre, le dispositif de mesure pompe-sonde de la figure 5.1.1 est modifié pour permettre l'étude en réflectivité des microcavités PEPI.

5.3 Étude pompe-sonde des microcavités PEPI

Les microcavités PEPI "conventionnelles" étudiées au chapitre 4 sont reprises, dans cette dernière partie, dans le but d'évaluer, par une étude pompe-sonde menée en réflectivité, leur potentiel vis-à-vis des phénomènes non-linéaires associés à la relaxation des polaritons le long de la LPB.

5.3.1 Motivations

L'étude de la photoluminescence résolue en puissance d'excitation d'une microcavité PEPI "conventionnelle", similaire à celle étudiée au paragraphe 5.3.3, a été menée en utilisant le dispositif expérimental de la figure 5.1.1. Ces mesures sont actuellement en attente de confirmation sur d'autres microcavités PEPI. Toutefois, elles semblent montrer que, pour la gamme de densité d'excitation compatible avec l'absence de photo-dégradation de la couche de PEPI, l'intensité émise par les polaritons de basse énergie en $k_{//} = 0$ est une fonction linéaire de la densité d'excitation. Cette constatation signifie que, pour ces densités d'excitation, la relaxation des polaritons le long de la LPB se fait par émission de phonons acoustiques [43]. Les densités d'excitation atteintes ne permettent donc pas d'engendrer des interactions polariton-polariton suffisamment importantes pour supprimer le goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons (cf paragraphe 4.2.4 du chapitre 4) et permettre à la microcavité PEPI d'atteindre

le régime du laser à polariton (cf paragraphe 1.1.4 du chapitre 1).

Cependant, même dans des microcavités ne pouvant prétendre au régime du laser à polaritons, il est possible, comme l'ont montré expérimentalement Savvidis *et al.* [3] via une microcavité à base de puits quantique de InGaAs en 1999, de mettre à profit la relaxation stimulée des polaritons pour réaliser des amplificateurs paramétriques optiques. Le principe de cette amplification optique est donné par la figure 5.3.16 a). Deux impulsions lumineuses sont envoyées simultanément sur la microcavité : une impulsion de pompe vient exciter en résonance la branche polaritonique de basse énergie pour y générer une population importante de polaritons, et une impulsion de sonde arrive sous incidence normale sur la microcavité. Cette impulsion de sonde crée une population de polaritons dans l'état $k_{//} = 0$ de la LPB. Si le facteur d'occupation correspondant à cette population est supérieur à l'unité, alors ces polaritons vont stimuler la relaxation des polaritons créés par la pompe vers l'état $k_{//} = 0$ de la LPB. Le spectre de l'impulsion de sonde présente alors, après réflexion sur la microcavité, un pic marqué correspondant à la recombinaison radiative d'une partie des polaritons créés par la pompe qui ont relaxé dans l'état de plus basse énergie de la LPB. Ce point est illustré par la figure 5.3.16 b) qui présente les spectres, rapportés par Savvidis *et al.* [3], de l'impulsion de sonde réfléchi sur la microcavité étudiée en présence, mais également en absence (spectre inférieur), de l'impulsion de pompe. En absence de l'impulsion de pompe, le spectre de l'impulsion de sonde présente, comme attendu, deux creux de réflectivité correspondant aux deux polaritons de cavité. En revanche, lorsque l'impulsion de pompe excite la microcavité, il apparaît, comme décrit précédemment un pic très marqué au niveau du polariton de basse énergie⁶.

Lorsqu'un polariton créé par la pompe relaxe vers l'état $k_{//} = 0$ de la LPB, il transmet par interaction polariton-polariton son vecteur d'onde et son excédent d'énergie à un second polariton (cf figure 5.3.16 a)). Pour que ce mécanisme puisse avoir lieu, les règles de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde doivent être satisfaites. Il est possible de montrer que ces dernières sont satisfaites lorsque l'impulsion de pompe excite la LPB au niveau de son point d'inflexion. L'angle d'incidence correspondant à ce point d'inflexion est appelé "angle magique" [43]. Le gain optique obtenu est donc par conséquent maximum lorsque l'excitation de la microcavité par la pompe se fait suivant l'angle magique de cette dernière.

Saba *et al.* [150] ont montré que la température maximale à laquelle cette amplification optique peut avoir lieu est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison des excitons du matériau actif utilisé est grande. Par exemple, pour des microcavités à base de puits quantiques de GaAlAs (respectivement CdTe) dans lesquels les excitons ont une énergie de liaison de 13,5 meV (respectivement

⁶En réalité, le pic correspondant à l'amplification optique est toujours légèrement décalé vers les hautes énergies par rapport au polariton de basse énergie en raison des interactions polariton-polariton dans l'état $k_{//} = 0$ de la LPB [150]

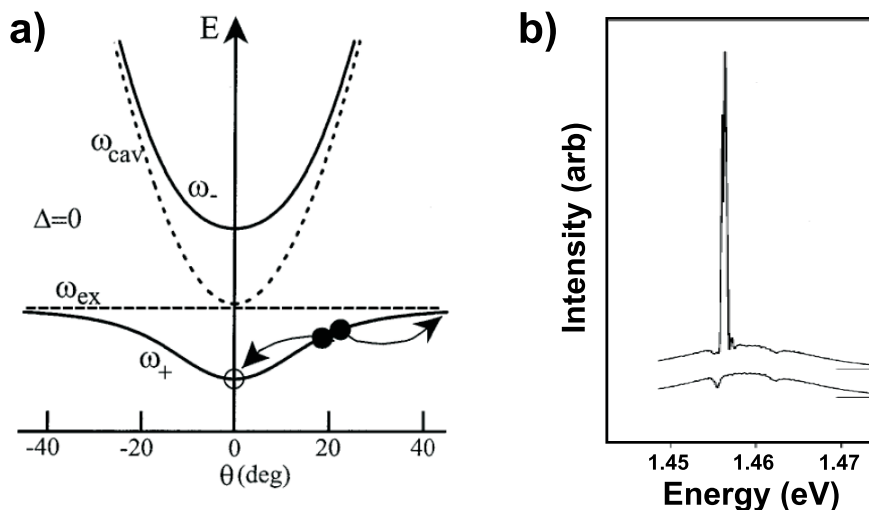


FIG. 5.3.16 – a) Principe de l'amplification optique dans une microcavité en régime de couplage fort (schéma tiré de la référence [3]). b) Spectres, rapportés par Savvidis *et al.* [3], de l'impulsion de sonde réfléchi sur la microcavité étudiée en présence (spectre supérieur) et en absence (spectre inférieur) de l'impulsion de pompe.

25 meV), cette température maximale est de 125 K (respectivement 220 K).

Si l'évolution linéaire conjecturée par Saba *et al.* s'applique également à la structure en multi-quantiques de PEPI dans laquelle les excitons ont une énergie de liaison est de 220 meV [61], les microcavités PEPI étudiées au chapitre 4 devraient être le siège d'une amplification optique à température ambiante. Nous avons entrepris de vérifier cette prédiction en modifiant le dispositif pompe-sonde présenté dans la première partie de ce chapitre.

5.3.2 Modifications du dispositif expérimental

Pour conserver le savoir-faire expérimental acquis lors de l'étude des dépôts de PEPI, nous avons décidé de concevoir un dispositif expérimental permettant d'évaluer une éventuelle amplification optique des microcavités PEPI, en modifiant étape par étape le dispositif pompe-sonde de la figure 5.1.1. Comme l'étude des microcavités PEPI réalisées au LPQM ne peut se faire qu'en réflectivité en raison du déséquilibre entre les niveaux de réflectivité du miroir de Bragg et du miroir semi-transparent d'argent (cf paragraphe 2.3.2 du chapitre 2), la première étape a été de placer une lame 50/50 sur le trajet du faisceau de sonde de façon à ce que les impulsions de sonde soient renvoyées, après réflexion sur la microcavité étudiée, à l'entrée du monochromateur. La figure 5.3.17 présente le schéma de principe du dispositif pompe-sonde ainsi modifié.

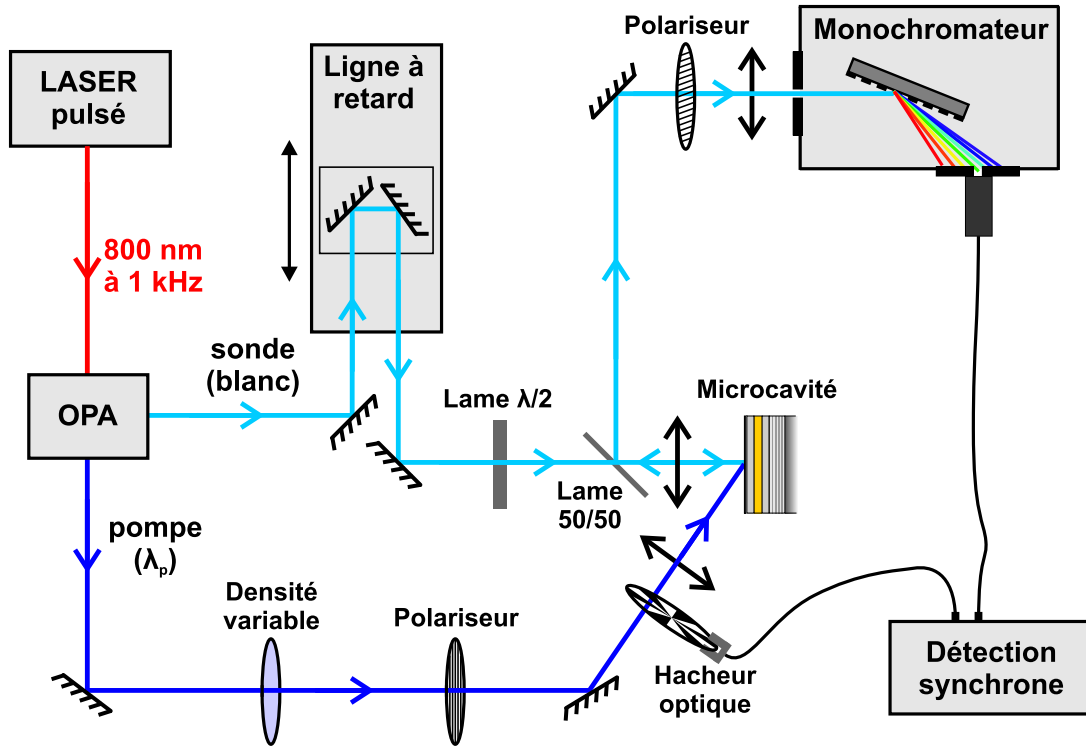


FIG. 5.3.17 – Schéma de principe du dispositif pompe-sonde modifié pour l'étude des microcavités.

Selon que le hacheur optique se trouve sur le trajet de la sonde ou sur celui de la pompe, la tension issue de la détection synchrone est une image soit de R le signal réfléchi par la microcavité, ou bien de ΔR la variation de signal réfléchi engendrée par la pompe. La caractérisation spectrale du signal pompe-sonde d'une microcavité se fait en formant le rapport $\Delta R/R$ pour s'affranchir des fluctuations spectrales de la sonde.

5.3.3 Résultats préliminaires

Le diagramme d'anticroisement de la microcavité PEPI "conventionnelle" considérée dans ce paragraphe est donné sur la partie gauche de la figure 5.3.18. Celui-ci est issu de l'étude en réflectivité de la microcavité menée avec le dispositif expérimental B (cf figure 2.3.9 au chapitre 2). De manière identique à ce qui a été fait au chapitre 4, un modèle à deux niveaux (courbes en trait continu) est ajusté aux positions spectrales des creux de réflectivité (carrés rouges) associés aux deux polaritons. Les courbes de dispersion du mode de cavité et des excitons de PEPI (courbes en pointillés) montrent que le désaccord en $k_{//} = 0$ de la microcavité considérée est quasiment nul.

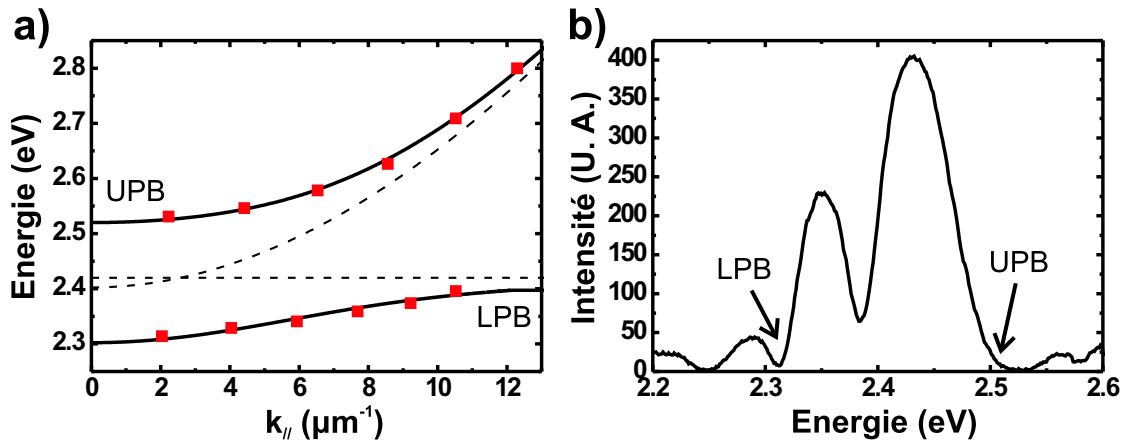


FIG. 5.3.18 – a) Diagramme d'anticroisement de la microcavité considérée : un modèle à deux niveaux (LPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges), les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion de l'exciton et du mode de cavité issues du modèle. b) Spectre du faisceau de sonde réfléchi sur la microcavité étudiée, sous incidence normale et en absence de la pompe.

La partie droite de la figure 5.3.18 présente le spectre du faisceau de sonde après réflexion sur la microcavité, sous incidence normale et en absence de la pompe. Malgré l'aspect irrégulier de ce spectre, le creux de réflectivité du polariton de basse énergie apparaît clairement vers 2,3 eV. En revanche, le creux de réflectivité associé au polariton de haute énergie est masqué par un creux d'intensité dans le spectre de la sonde.

Sur la figure 5.3.19 sont donnés, pour différentes puissances d'excitation et pour un retard pompe-sonde nul, les spectres en $\Delta R/R$ de la microcavité PEPI considérée. Ces spectres sont obtenus à partir du dispositif pompe-sonde modifié (cf figure 5.3.17), la longueur d'onde de pompe λ_p étant fixée à 440 nm. Pour assurer la clarté de la figure, chacun de ces spectres (hormis celui correspondant à 10 μW) a été décalé de 0,5 unité par rapport au spectre de puissance d'excitation juste inférieure.

À mesure que la puissance d'excitation augmente, il apparaît d'une part un pic symétrique de $\Delta R/R$ à l'énergie du polariton de haute énergie⁷, et un pic très étroit spectralement qui semble correspondre au polariton de basse énergie. Du côté haute énergie de ce pic étroit, se trouve une plage d'énergie d'autant plus étendue que la puissance d'excitation est élevée, dans laquelle les valeurs de $\Delta R/R$ obtenues sont négatives.

⁷Les signaux parasites qui apparaissent vers 2,25 eV et vers 2,53 eV, c'est-à-dire à l'énergie du polariton de haute énergie, correspondent à des minimums d'intensité dans le spectre de l'impulsion de sonde qui entraînent une diminution conséquente du rapport signal sur bruit.

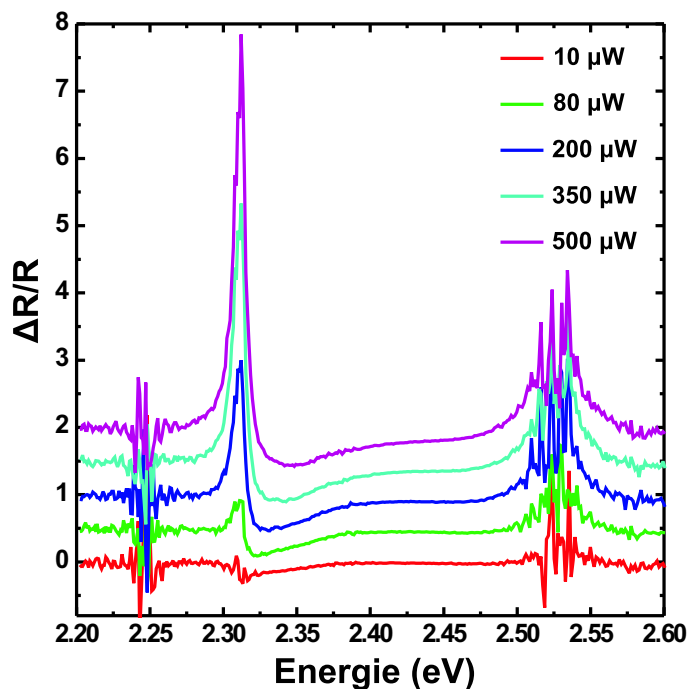


FIG. 5.3.19 – Spectres en $\Delta R/R$ à retard nul de la microcavité PEPI considérée pour différentes puissances d'excitation. Chaque spectre (hormis celui correspondant à $10 \mu\text{W}$) est décalé verticalement de $0,5$ unité par rapport au spectre de puissance d'excitation juste inférieure

La forme symétrique du pic de $\Delta R/R$ correspondant au polariton de haute énergie suggère que celui-ci correspond à une réduction de l'intensité du creux de réflectivité en présence de l'impulsion de pompe. La correspondance dans le spectre de réflectivité de la microcavité du pic étroit et asymétrique semblant correspondre au polariton de basse énergie est moins évidente. Une méthode permettant de répondre à cette question est de reconstituer, pour les différentes puissances d'excitation considérées, les spectres de la sonde après réflexion sur la microcavité en présence de l'impulsion de pompe. Pour cela, il faut remarquer que le $\Delta R/R$ mesuré s'écrit :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{S_{\text{pompe}} - S}{S}, \quad (5.3.7)$$

avec S (respectivement S_{pompe}) le spectre de la sonde après réflexion sur la microcavité en absence (respectivement en présence) de la pompe. En inversant cette relation, on obtient :

$$S_{\text{pompe}} = S \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right). \quad (5.3.8)$$

Cette relation permet donc de reconstituer S_{pompe} à partir des mesures de $\Delta R/R$ (cf figure 5.3.19) et de S (cf figure 5.3.18 b)). Les spectres S (mesure) et S_{pompe} (reconstitutions à partir des mesures de S et de $\Delta R/R$) sont tracés sur la figure 5.3.20. La plage d'énergie choisie correspond au voisinage de la position du polariton de basse énergie.

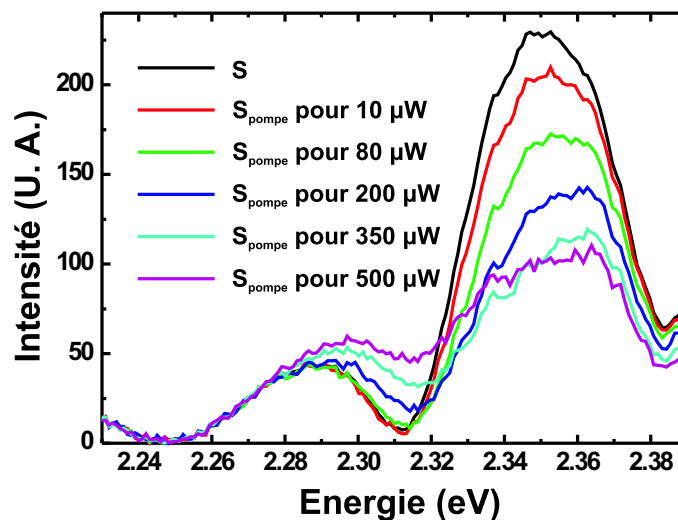


FIG. 5.3.20 – Spectres de la sonde après réflexion sur la microcavité étudiée : S correspond au spectre mesuré en absence de la pompe, et S_{pompe} est une reconstitution de ce spectre en présence de la pompe.

Ces reconstitutions des spectres de sonde après réflexion sur la microcavité en présence de l'impulsion de pompe montrent clairement que le pic étroit et asymétrique observé à l'énergie du polariton de basse énergie dans les spectres en $\Delta R/R$ ne doit pas être attribué à une amplification optique de la sonde. Il semble plutôt que l'impulsion de pompe engendre un décalage vers les hautes énergies, ainsi qu'une perte d'intensité, du creux de réflectivité correspondant au polariton de basse énergie.

Pour le moment la question de l'origine physique de ces constatations restent ouverte. Des mesures de traces temporelles sur chacun des deux polaritons pour différentes puissances d'excitation devraient permettre, par comparaison avec les traces temporelles correspondant aux dépôts de PEPI (cf paragraphe 5.2.2), de déterminer si ces modifications spectrales sont liées à des modifications de la transition excitonique de PEPI, ou bien s'il s'agit plutôt de l'effet d'une population de polaritons relaxant vers l'état $k_{//} = 0$.

5.3.4 Perspectives

Les mesures pompe-sonde sur des microcavités PEPI sont, au moment où ce manuscrit est écrit, très récentes au LPQM. Un travail important est à réaliser pour confirmer les résultats préliminaires présentés dans le paragraphe précédent, ainsi que pour collecter des mesures de traces temporelles résolues en puissance d'excitation et des spectres en $\Delta R/R$ pour différents retards pompe-sonde.

Ensuite, pour tester l'amplification optique dans ces microcavités, le dispositif de la figure 5.3.17 devra être modifié à nouveau pour permettre l'ajustement de l'angle d'incidence du faisceau de pompe. Les microcavités pourront alors être excitées suivant leur angle magique⁸, condition nécessaire à l'obtention d'un gain optique [3].

Sur une échelle de temps plus longue, le travail technologique actuellement en cours devrait conduire à la réalisation de microcavités PEPI présentant des facteurs de qualité plus importants (cf paragraphe 4.4 du chapitre 4). L'étude de cette nouvelle génération d'échantillons devrait permettre d'évaluer, avec plus de précision, le potentiel des pérovskites vis-à-vis du laser à polaritons.

Conclusion du chapitre La première partie de ce chapitre a permis de présenter en détail le dispositif pompe-sonde réalisé au LPQM durant ce travail de thèse. La largeur à mi-hauteur de la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde a pu être évaluée à environ 145 fs, et l'évolution du "zéro" avec λ_s , la longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur, a également été déterminée pour permettre sa compensation lors de l'acquisition des spectres en $\Delta T/T$. Dans la seconde partie, nous avons mis en œuvre ce dispositif pompe-sonde pour compléter la caractérisation optique des dépôts de PEPI sur lame de verre par des mesures de photoluminescence sous excitation impulsionnelle, et par l'étude du signal pompe-sonde d'un point de vue temporel et spectral. Les constatations faites sur les résultats de ces mesures ont été interprétées comme étant des manifestations d'un processus de recombinaison Auger des excitons dans la couche de PEPI. Enfin, la troisième partie a permis de présenter un résultat préliminaire concernant un projet destiné à tester le processus d'amplification paramétrique optique dans les microcavités PEPI.

Le chapitre suivant présente la réalisation de microcavités hybrides à base de couches minces de pérovskite qui pourraient revêtir un intérêt particulier vis-à-vis de la problématique du laser à polaritons.

⁸Des tests préliminaires d'excitation à l'angle magique de microcavités PEPI ont été déjà effectués via un positionnement manuel du dernier miroir rencontré par le faisceau de pompe. Aucun signal pompe-sonde n'a pu être détecté par cette méthode. C'est pourquoi nous pensons qu'il est nécessaire d'améliorer le dispositif réalisé pour permettre par exemple l'ajustement, à retard pompe-sonde constant, de l'angle d'incidence de l'excitation.

Chapitre 6

Microcavités hybrides

Dans ce sixième et dernier chapitre, nous utilisons le terme "hybride" pour désigner des microcavités dans lesquelles sont insérés un semi-conducteur inorganique et un matériau organique. La première partie expose l'intérêt de réaliser de telles microcavités et montre que les propriétés des pérovskites en couches minces correspondent parfaitement à ce qui est attendu de la part du matériau organique. Les trois parties qui suivent présentent trois microcavités hybrides à base de pérovskites qui ont été réalisées et étudiées durant ce travail de thèse.

6.1 Intérêt des microcavités hybrides

6.1.1 Problématique du laser à polaritons

Les conditions théoriques de l'obtention du laser à polaritons dans une microcavité en régime de couplage fort ont été évoquées au paragraphe 1.1.4 du chapitre 1. Pour obtenir une émission de lumière cohérente, le temps de vie des polaritons¹ doit être plus long que le temps mis par ces derniers pour relaxer du réservoir excitonique à l'état $k_{//} = 0$ de la LPB, ceci s'écrit :

$$\tau_{\text{vie}} > \tau_{\text{relax}}. \quad (6.1.1)$$

Le terme de gauche de cette inégalité est étroitement lié aux caractéristiques de la microcavité. En effet, le temps de vie des polaritons est d'autant plus grand que le facteur de qualité de cette dernière est élevée (voir équations 4.2.3 et 1.1.6 respectivement aux chapitres 4 et 1). Le terme de droite est, pour sa part, plutôt lié aux propriétés des phonons du matériau dans lequel les excitons sont créés et à la densité d'excitation mise en œuvre.

¹Pour simplifier certaines justifications, nous omettons le fait qu'en raison des variations de leur part photon avec $k_{//}$, le temps de vie des polaritons varie selon leur position sur la LPB (cf equation 4.2.3 du chapitre 4).

Lorsque la microcavité est soumise à une densité d'excitation faible, les polaritons ne peuvent relaxer le long de la LPB qu'en émettant des phonons acoustiques. Comme expliqué au paragraphe 1.1.4 du chapitre 1, ce type de relaxation conduit, en raison de la courbure de la LPB, à l'existence d'un goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons qui ne permet pas à l'inégalité précédente d'être vérifiée. Toutefois, pour certains matériaux aux états excitoniques robustes (CdTe, GaN, ...), c'est-à-dire ayant une énergie de liaison importante, il est possible d'augmenter, sans perte du régime de couplage fort, la densité d'excitation pour engendrer l'existence d'interactions polariton-polariton qui permettent de supprimer le goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons vers l'état $k_{//} = 0$ de la LPB. Ainsi, il est possible de réaliser, pour ces matériaux, des microcavités en régime de couplage fort pour lesquelles la condition d'obtention du laser à polaritons 6.1.1 est satisfaite à partir d'une certaine densité d'excitation.

Pour d'autres matériaux pour lesquels les états excitoniques sont moins robustes, l'augmentation de la densité d'excitation ne permet pas l'obtention du laser à polaritons en raison d'une perte du régime de couplage fort par écrantage de la transition excitonique [48]. Pour ces matériaux, deux solutions sont envisageables. La première d'entre elles consiste à travailler sur la conception des microcavités pour accroître leur facteur de qualité et ainsi allonger le temps de vie des polaritons, pour permettre à la condition 6.1.1 d'être satisfaite à partir d'une densité d'excitation compatible avec l'existence du régime de couplage fort. À titre d'exemple, Wertz *et al.* [54] ont récemment porté le facteur de qualité des microcavités à puits quantiques de GaAs à plus de 12000 pour atteindre le régime du laser à polaritons.

Toutefois cette solution n'est pas sans inconvénient. Tout d'abord, l'augmentation du facteur de qualité rend la réalisation des échantillons plus complexe puisqu'il faut souvent accroître de manière considérable le nombre de paires des miroirs de Bragg formant la microcavité. D'autre part, un facteur de qualité élevé n'est a priori pas compatible avec l'obtention d'une puissance lumineuse importante en sortie du laser à polaritons réalisé. En effet, les photons émis par un laser à polaritons proviennent de la recombinaison radiative des polaritons du condensat de Bose-Einstein (cf paragraphe 1.1.4, chapitre 1), c'est-à-dire de l'échappement de leur part photon à travers un des miroirs de la microcavité. La puissance lumineuse disponible en sortie d'un laser à polaritons est donc d'autant plus faible que le coefficient de réflectivité des miroirs est proche de l'unité, c'est-à-dire que le facteur de qualité de la microcavité est élevé.

Pour pallier cet inconvénient, une seconde voie peut être explorée. Il s'agit de rendre plus efficace la relaxation des polaritons du réservoir excitonique vers l'état $k_{//} = 0$ de la LPB, dans le but de raccourcir τ_{relax} et ainsi satisfaire l'inégalité 6.1.1. C'est dans cette optique que Malpuech *et al.* [151] proposèrent en 2002 d'injecter un gaz d'électrons dans une microcavité à puits quantiques de GaAs

pour faciliter la relaxation des polaritons en mettant à profit l'efficacité de l'interaction polariton-électron. Conformément à ce qui est attendu, les réalisations expérimentales [152–156] ont montré que l'introduction du gaz d'électrons dans la microcavité conduit à une réduction du goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons le long de la LPB, sans pour autant permettre l'établissement du laser à polaritons.

Le paragraphe qui suit présente une proposition théorique mettant à profit les microcavités hybrides pour également rendre plus efficace la relaxation des polaritons vers l'état de plus basse énergie de la LPB.

6.1.2 La proposition théorique d'Agranovich *et al.* [1]

Simultanément à la prédiction théorique du goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons par Tassone *et al.* [45], et une année avant la première réalisation d'une microcavité organique en régime de couplage fort par Lidzey *et al.* [114], Agranovich *et al.* [1] proposèrent en 1997 d'insérer, dans une même microcavité, un semi-conducteur inorganique et un matériau organique dans le but de créer, pour les polaritons, un canal de relaxation très efficace vers l'état de plus basse énergie de la LPB. Pour que ce canal de relaxation puisse exister, les deux types d'excitons doivent être en régime de couplage fort avec le mode de cavité. Comme nous l'avons indiqué en introduction à ce chapitre, ces microcavités sont appelées "microcavités hybrides" dans la suite de ce manuscrit. La figure 6.1.1 présente le diagramme d'anticroisement de la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.*

Le mode de cavité étant en couplage fort avec deux types d'excitons, le diagramme d'anticroisement présenté comporte trois courbes de dispersion : la LPB, la UPB et la courbe de dispersion du polariton d'énergie intermédiaire notée MPB, pour "Middle Polariton Branch". Les deux matériaux mis en cavité sont choisis de sorte qu'aux grands $k_{//}$, la LPB tende vers la courbe de dispersion des excitons du matériau organique et que la MPB tende vers celle des excitons du semi-conducteur inorganique.

D'une manière générale les états excitoniques des matériaux organiques disposent d'une force d'oscillateur bien supérieure à celle des excitons des semi-conducteurs inorganiques. Ceci se traduit, dans le diagramme d'anticroisement de la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.*, par une courbe de dispersion du polariton d'énergie intermédiaire (MPB) relativement plate. Les polaritons peuvent donc relaxer efficacement depuis le réservoir d'excitons du semi-conducteur inorganique par émission de phonons acoustiques (cf figure 6.1.1). À mesure qu'ils relaxent vers le bas de la MPB, les polaritons voient leur part relative à la transition excitonique du matériau organique prendre de l'importance, ce qui les autorise à passer sur la branche de basse énergie (LPB) par émission de phonons optiques dans le matériau organique. Le canal de relaxation, ainsi

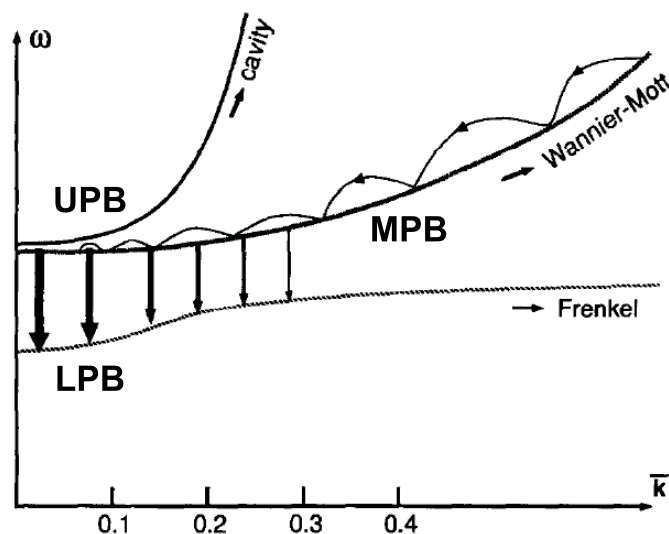


FIG. 6.1.1 – Diagramme d'anticroisement de la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.* (schéma tiré de la référence [1]). La relaxation des polaritons depuis le réservoir excitonique de la MPB est symboliquement représentée. Les flèches verticales symbolisent le passage des polaritons de la MPB à la LPB par émission de phonons optiques dans le matériau organique.

décrit, est potentiellement très efficace puisque, dans les matériaux organiques, le couplage entre les excitons et les phonons optiques est généralement important. D'après Agranovich *et al.*, il pourrait conduire à une réduction d'au moins un facteur 10 des temps de relaxation des polaritons, par rapport au cas de la microcavité contenant uniquement le semi-conducteur inorganique.

Notons enfin qu'en raison des possibilités offertes par les semi-conducteurs inorganiques, le réservoir excitonique de la MPB peut potentiellement être alimenté à partir d'un courant électrique. Ceci procure à la structure d'Agranovich *et al.* un intérêt particulier en vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques éventuels.

Plusieurs publications ont rapporté la réalisation de microcavités dans lesquelles un mode de cavité est en régime de couplage fort avec deux types d'excitons. En 1998, Wainstain *et al.* [157] rapportent la réalisation d'une microcavité contenant deux séries de puits quantique de GaAs d'épaisseurs différentes. Au début des années 2000, Lidzey *et al.* [119, 128] démontraient qu'il est possible d'obtenir le régime de couplage fort entre un mode de cavité et deux types de cyanines formant des agrégats J. Enfin plus récemment, une collaboration entre le LPQM et l'université de Sheffield a permis la réalisation d'une microcavité en régime de couplage fort contenant une porphyrine de zinc et la pérovskite PEPB (cf paragraphe 3.1 du chapitre 3) [117]. Toutefois, à notre connaissance, aucune

microcavité hybride mettant en œuvre la structure proposée par Agranovich *et al.* n'a pour le moment été rapportée.

Le paragraphe suivant montre que les pérovskites en couches minces apparaissent comme de bons candidats pour remplacer le matériau organique de la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.*

6.1.3 Microcavités hybrides à base de pérovskites

Nous avons souligné dans la première partie du chapitre 4 que les couches minces de pérovskites n'appartiennent pas à la catégorie des matériaux organiques. Elles doivent, en effet, plutôt être considérées comme un matériau intermédiaire entre ces derniers et les semi-conducteurs inorganiques. Cependant, elles présentent toutes les caractéristiques nécessaires pour remplacer le matériau organique de la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.* : leurs états excitoniques disposent d'une force d'oscillateur importante [103], ainsi que d'une grande énergie de liaison (de l'ordre de quelques centaines de meV), et le couplage entre ces états excitoniques et les phonons optiques apparaît comme étant relativement élevé (cf paragraphe 3.1 du chapitre 3 et référence [104]). Les pérovskites disposent également d'une flexibilité spectrale discrète et continue qui permet en changeant les différents éléments constitutifs (R, M, ou X, cf chapitre 1) ou par le biais des pérovskites mixtes d'adapter la position spectrale de leurs excitons par rapport à celle des excitons d'un semi-conducteur inorganique donné. Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de tester la réalisation de la structure suggérée par Agranovich *et al.* en utilisant les couches minces de pérovskites en remplacement du matériau organique.

Le choix de la pérovskite à utiliser pour réaliser une microcavité hybride avec un semi-conducteur inorganique donné est très important. Tout d'abord, pour éviter un élargissement parasite des creux de réflectivité de la MPB et de la UPB, le pic excitonique du semi-conducteur inorganique doit se situer spectralement sous le front d'absorption bande à bande de la pérovskite. Ceci se traduit par la relation :

$$E_{\text{inorg}} - E_{\text{péro}} < E_{\text{L,péro}}, \quad (6.1.2)$$

avec $E_{\text{péro}}$ (respectivement E_{inorg}) l'énergie des excitons de la pérovskite (respectivement du semi-conducteur inorganique), et $E_{\text{L,péro}}$ l'énergie de liaison des excitons de la couche mince de pérovskite.

La deuxième condition à satisfaire est liée au canal de relaxation des polaritons prédit par Agranovich *et al.* En effet, l'efficacité du passage des polaritons de la MPB à la LPB par émission de phonons optiques est d'autant plus grande que le produit des parts relatives à la transition excitonique de la pérovskite de ces deux branches est important. Or ce produit est intimement lié à la différence $E_{\text{inorg}} - E_{\text{péro}}$, notée δ dans la suite de ce manuscrit.

Pour illustrer ce point, la figure 6.1.2 donne, en fonction de $k_{//}$ et pour différentes valeurs de δ , l'évolution du produit des parts relatives à la transition excitonique de la pérovskite de la MPB et de la LPB. Ces simulations sont obtenues à partir d'un modèle à trois niveaux dans lequel les énergies de couplage correspondant à la pérovskite et au semi-conducteur sont respectivement de 100 et 40 meV. Ces valeurs correspondent approximativement à ce qui est obtenu lors de la mise en cavité des pérovskites (cf chapitre 4, ou références [103, 136, 139]) et des semi-conducteurs inorganiques à grandes énergies de bandes interdites tels que le GaN [32,96] ou le ZnO [100,101]. L'insert de la figure présente les courbes de dispersion du mode de cavité et des deux types d'excitons. Le mode de cavité étant en résonance, en $k_{//} = 0$, avec l'exciton de plus basse énergie.

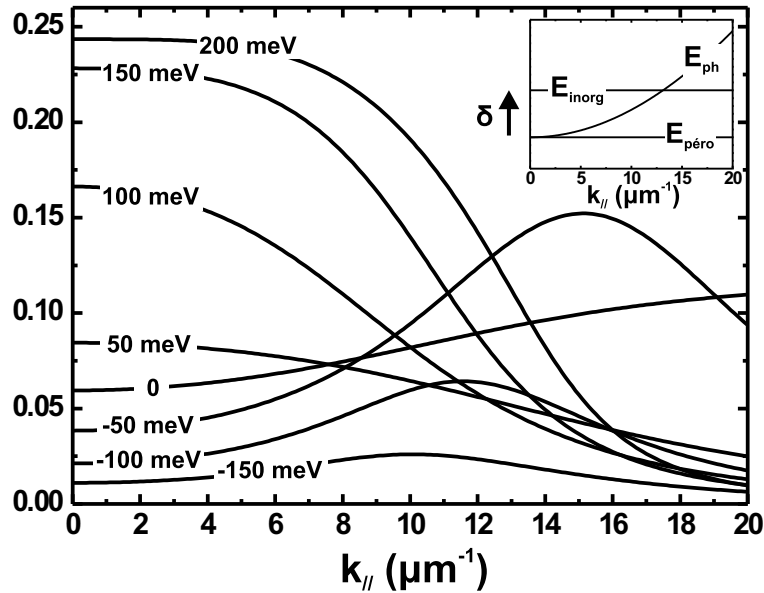


FIG. 6.1.2 – Évolution, en fonction de $k_{//}$, du produit des parts de la MPB et de la LPB, relatives à la transition excitonique de la pérovskite, pour différentes valeurs de δ . En insert sont données les courbes de dispersion du mode de cavité et des deux types d'excitons, le mode de cavité étant en résonance, en $k_{//} = 0$, avec l'exciton de plus basse énergie.

Ces simulations montrent que les produits des parts relatives à la transition excitonique de la pérovskite ne sont significatifs, au voisinage de $k_{//} = 0$, qu'à partir d'une valeur de δ de 100 meV. Au delà de 200 meV, accroître δ n'a plus d'intérêt puisque la valeur maximale de ce produit tend vers 0,25, la valeur correspondant au cas d'une microcavité ne contenant que la couche de pérovskite. Il apparaît donc qu'une valeur de 150 meV pour δ est un bon compromis puisqu'elle permet, en effet, de satisfaire la condition 6.1.2 tout en assurant une relaxation efficace des polaritons de la MPB à la LPB.

Dans la suite de ce chapitre, les différentes microcavités hybrides à base de pérovskites réalisées durant ce travail de thèse sont présentées.

6.2 Microcavités hybrides GaN/PEPC

La pérovskite PEPC, décrite dans la première partie du chapitre 3, dispose d'états excitoniques relativement proches spectralement de ceux du nitrure de gallium (GaN), un semi-conducteur à grande énergie de bande interdite dont la mise en cavité a conduit à l'obtention du régime de couplage fort à température ambiante [96]. Cette pérovskite étant bien connue, il nous a paru intéressant de tester, dans le cadre d'une collaboration entre le LPQM et le CRHEA, la réalisation d'une microcavité hybride GaN/PEPC. Toutefois, il faut d'ores et déjà noter que cette association ne correspond pas à la structure hybride proposée par Agranovich *et al.* [1] puisque les excitons dans PEPC ont une énergie plus élevée que ceux du GaN (3,64 eV contre $\simeq 3,5$ eV).

6.2.1 Demi-cavités GaN disponibles

Les demi-cavités GaN ont été présentées en détail au chapitre 2 (cf paragraphe 2.2.2). Elles sont composées d'un miroir de Bragg de 10,5 paires AlN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N déposées par épitaxie sur un substrat de silicium (111). La couche de GaN est épitaxiée à la suite de ce miroir de Bragg.

Pour réaliser les microcavités hybrides à partir du GaN, nous disposons, tout d'abord, de deux anciens échantillons, le A890 et le A876, qui ont été précédemment épitaxiés au CHREA dans le but de réaliser la mise en cavité d'une couche de GaN massive [17]. Ces deux demi-cavités présentent une couche active dont l'épaisseur correspond à environ une longueur d'onde dans le GaN à l'énergie des excitons de ce dernier.

Nous disposons, en outre, de deux autres échantillons (le A1425 et le A1427) qui ont été spécialement conçus pour la réalisation des microcavités hybrides GaN/pérovskites. J'ai pu assister Fabrice Semond lors de la croissance de ces deux demi-cavités. Ces quelques jours passés au CRHEA à Valbonne m'ont permis d'apprécier la complexité des équipements et des protocoles expérimentaux associés à l'épitaxie de ce type d'échantillon.

Dans la suite de cette partie, la structure et l'étude en réflectivité de la microcavité hybride GaN/PEPC réalisée à partir de la demi-cavité GaN A876 sont présentées.

6.2.2 Structure de la microcavité réalisée à partir de la demi-cavité GaN A876

La structure d'une microcavité hybride GaN/PEPC réalisée à partir de la demi-cavité A876 est donnée sur la partie gauche de la figure 6.2.3. Un espaceur inférieur de silice d'environ 90 nm d'épaisseur est déposé par PECVD au LPN sur l'échantillon A876. En plus de la fonction d'espaceur inférieur, cette couche de silice permet d'éviter un éventuel couplage entre les excitons de PEPC et ceux du GaN. Une couche de PEPC d'environ 30 nm d'épaisseur est ensuite déposée au LPQM en suivant le même protocole que celui mis en œuvre dans le cas des microcavités PEPC présentées au chapitre 4. Une couche de PMMA dont l'épaisseur est également proche de 30 nm est utilisée comme espaceur supérieur. Cette épaisseur réduite est obtenue à partir du "spin-coating" d'une solution concentrée à 1,6 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 1000 tr/min et de 40 s. La microcavité est enfin refermée via le dépôt par évaporation (cf paragraphe 2.2.4 du chapitre 2) d'un miroir semi-transparent d'aluminium d'environ 15 nm d'épaisseur.

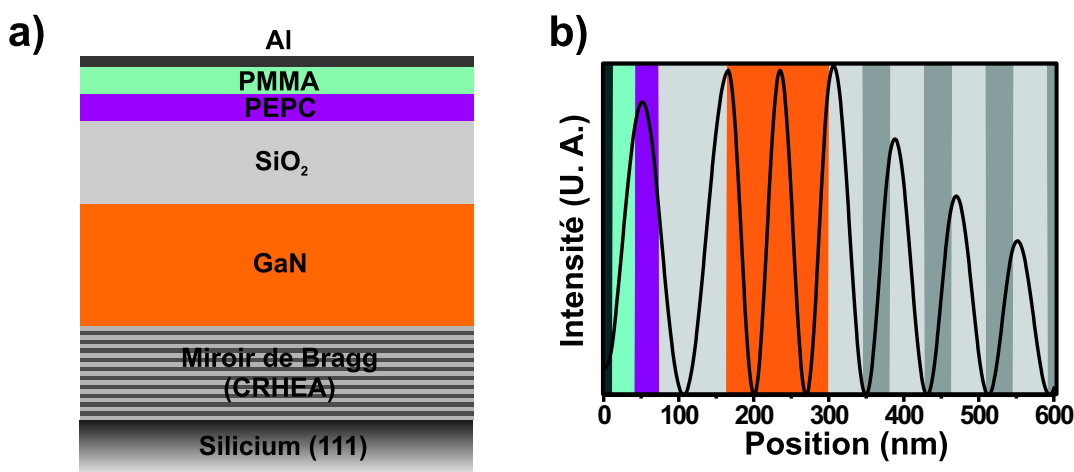


FIG. 6.2.3 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité hybride GaN/PEPC réalisée à partir de la demi-cavité A876.

L'intensité du champ intracavité, donnée sur la partie droite de la figure 6.2.3, permet de vérifier que les épaisseurs des espaceurs permettent bien de positionner le dépôt de PEPC au voisinage d'un des maximums de celle-ci.

6.2.3 Étude en réflectivité

L'étude en réflectivité à température ambiante de la microcavité hybride GaN/PEPC présentée au paragraphe précédent a été menée en utilisant le

dispositif A représenté schématiquement sur la figure 2.3.7 du chapitre 2. Les spectres obtenus en polarisation S pour différents angles d'incidence sont portés sur la figure 6.2.4 a).

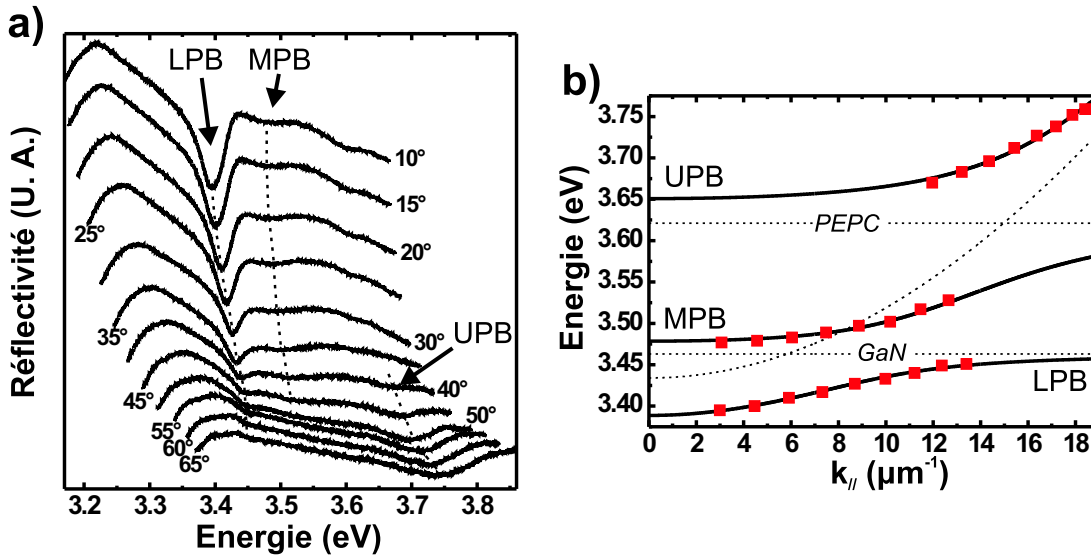


FIG. 6.2.4 – a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité hybride GaN/PEPC réalisée à partir de la demi-cavité A876, b) Diagramme d'anticroisement correspondant : un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges). Les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion des deux types d'exciton et du mode de cavité issues du modèle à trois niveaux.

Aux petits angles d'incidence, un creux de réflectivité bien marqué est visible vers 3,40 eV. À mesure que l'angle d'incidence augmente, ce creux perd en intensité et sa position spectrale tend vers celle des excitons du GaN. Ces deux constatations correspondent tout à fait avec la signature spectrale attendue du polariton de basse énergie dans l'étude en réflectivité.

Le spectre de réflectivité à 10° présente également un creux assez peu marqué situé vers 3,48 eV pouvant correspondre au polariton d'énergie intermédiaire². Bien que, comme attendu, ce creux de réflectivité se décale légèrement vers les hautes énergies à mesure que l'angle d'incidence augmente, il ne semble pas gagner en intensité. Ce dernier point ne correspond pas a priori à la description quantique du couplage fort entre un mode de cavité et deux types d'excitons. En effet, le modèle à trois niveaux prévoit que le creux correspondant au polariton d'énergie

²L'élargissement thermique à température ambiante ne permet pas de résoudre les excitons A et B du GaN dans ces spectres de réflectivité [97].

intermédiaire soit le plus marqué des trois creux de réflectivité lorsque le mode de cavité se situe à mi-chemin entre les énergies des deux types d'excitons. Il est possible, sans que cela soit une certitude, que cette apparente contradiction entre la théorie et l'expérience soit due à l'élargissement des creux de réflectivité engendré par l'absorption bande à bande de la couche épaisse de GaN³.

Pour sa part, le polariton de haute énergie apparaît dans ces spectres de réflectivité uniquement à partir de 45°, lorsque sa part photon devient significative. Le léger épaulement, observé vers 3,60 eV aux petits angles d'incidence, ne peut correspondre à la UPB puisqu'il se situe spectralement en dessous de l'énergie des excitons de PEPC, et parce qu'il ne s'inscrit pas dans la continuité de l'évolution du creux de réflectivité observé aux grands angles. Son origine reste pour le moment indéterminée.

Les positions spectrales des différents creux de réflectivité associés aux polaritons sont reportées (carrés rouges), en fonction de $k_{//}$, sur le graphique de la figure 6.2.4 b). De manière similaire à ce qui été fait pour les microcavités à base de pérovskites présentées au chapitre 4, un modèle à trois niveaux est ajusté à ces positions : les courbes de dispersion des trois polaritons (LPB, MPB et UPB) sont tracées sur la figure 6.2.4 b) en trait continu, les courbes de dispersion des deux excitons et du mode de cavité sont tracées en pointillés. Les paramètres d'ajustement sont l'énergie du mode de cavité en $k_{//} = 0$, l'indice effectif de la microcavité, l'énergie de couplage entre les excitons de PEPC et le mode de cavité, l'énergie des excitons de PEPC, l'énergie de couplage entre les excitons du GaN et le mode de cavité, et l'énergie des excitons du GaN. Ces paramètres sont notés respectivement E_0 , n_{eff} , V_{PEPC} , E_{PEPC} , V_{GaN} et E_{GaN} . L'énergie de couplage entre les excitons du GaN et ceux de PEPC est supposée nulle. L'ajustement de ce modèle aux positions spectrales des creux de réflectivité conduit à :

$$E_0 = 3,43 \text{ eV}, \quad n_{\text{eff}} = 2,57, \quad V_{\text{PEPC}} = 79 \text{ meV},$$

$$E_{\text{PEPC}} = 3,62 \text{ eV}, \quad V_{\text{GaN}} = 37 \text{ meV}, \quad \text{et} \quad E_{\text{GaN}} = 3,47 \text{ eV}.$$

L'indice effectif obtenu est plus élevé que celui obtenu pour les microcavités à base de pérovskites en raison de l'indice relativement élevé du GaN (2,60) et des matériaux constituant le miroir de Bragg (respectivement 2,10 et 2,40 pour le AlN et le $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$) [9].

Les énergies obtenues pour les deux types d'excitons sont, compte tenu des incertitudes dans la mesure des positions spectrales des creux de réflectivité, conformes à ce qui est attendu. En effet, l'ajustement du modèle à trois niveaux

³Pour la demi-cavité GaN A1425 spécialement conçue pour la réalisation de microcavités hybrides GaN/PEPC, nous avons opté pour une épaisseur de GaN réduite de moitié par rapport à l'échantillon A876, dans le but de rendre la MPB plus visible en réflectivité. Malheureusement, l'étude des microcavités hybrides réalisées avec cette demi-cavité GaN a montré que cette épaisseur réduite de GaN n'est pas suffisante pour observer, à température ambiante, le régime de couplage fort entre les excitons du GaN et le mode de cavité.

fournit, pour E_{PEPC} , une valeur de seulement 20 meV en dessous de l'énergie à laquelle le pic excitonique est repéré sur le spectre de densité optique de PEPC présenté au chapitre 3. La valeur obtenue pour E_{GaN} est pour sa part quasiment identique à l'énergie à laquelle les excitons du GaN sont localisés sur le spectre de réflectivité de la demi-cavité A876 (cf figure 2.2.5 b) du chapitre 2). Notons également que cette valeur est conforme à ce qui est attendu pour l'énergie des excitons du GaN, à température ambiante et dans l'état de contrainte correspondant à la couche de l'échantillon A876 [17, 158].

Enfin, bien qu'il soit difficile de faire des comparaisons précises en raison des différences entre les microcavités réalisées (longueur de la cavité, efficacité du confinement du champ électrique, épaisseur de la couche active, positionnement de la couche active par rapport aux maximums de l'intensité du champ intracavité, ...), les énergies de couplage V_{PEPC} et V_{GaN} , issues du modèle à trois niveaux, sont en accord avec les valeurs obtenues lors de la mise en cavité "classique" de chacun de ces deux matériaux (voir le chapitre 4 pour PEPC, et voir les références [96–98] pour le GaN).

Cette première microcavité hybride GaN/PEPC montre que l'obtention, à température ambiante, du régime de couplage fort entre le mode de cavité et les excitons de PEPC et du GaN est possible. Toutefois, comme nous l'avons noté en début de paragraphe, elle ne correspond pas à la structure proposée par Agranovich *et al.* [1]. Pour pallier ce problème nous avons remplacé PEPC par une pérovskite mixte dont la position spectrale des états excitoniques peut être ajustée de manière continue. La microcavité hybride correspondante est présentée au paragraphe suivant.

6.3 Microcavité hybride GaN/PEPBr_{2,2}Cl_{1,8}

D'après les simulations proposées au paragraphe 6.1.3, nous devons, pour mettre en œuvre la structure hybride proposée par Agranovich *et al.* [1], disposer d'une pérovskite dont les états excitoniques se situent 150 meV plus bas en énergie que les états excitoniques du semi-conducteur inorganique considéré. Ainsi, pour réaliser une microcavité hybride basée sur l'utilisation de la demi-cavité GaN A876, il est nécessaire de disposer d'une pérovskite présentant des états excitoniques situés vers 3,32 eV.

Aucune pérovskite classique présentant des états excitoniques dans le proche voisinage de cette énergie n'ayant été synthétisée, nous nous sommes tournés vers les pérovskites mixtes de type PEPBr_{4-x}Cl_x dont l'étude a été menée au paragraphe 3.3.2 du chapitre 3. En utilisant le graphique de la figure 3.3.20 a) sur lequel sont portées les positions spectrales des excitons de PEPBr_{4-x}Cl_x pour différentes valeurs du paramètre x, il est possible de prédire que pour obtenir un

pic excitonique à 3,32 eV, x doit être fixé à 1,8. Le spectre de densité optique d'un dépôt sur lame de verre de $\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ (cf figure 3.3.22 b) du chapitre 3) permet de vérifier cette prédiction. Le travail de stage de Pauline Bouleaux-Binot, effectué durant l'été 2010, a permis de montrer que la mise en cavité de cette pérovskite mixte permet, comme pour PEPI et PEPC, l'obtention du régime de couplage fort à température ambiante.

Sur la figure 6.3.5 sont données la structure (à gauche) et l'intensité du champ intracavité (à droite) de la microcavité hybride $\text{GaN}/\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ réalisée à partir de la demi-cavité A876. Pour compenser la force d'oscillateur réduite de $\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ par rapport à PEPC, l'épaisseur de pérovskite pour cette microcavité a été portée à 100 nm, au lieu de 30 nm pour les microcavités à base de PEPC. Cette épaisseur est obtenue par "spin-coating" d'une solution concentrée à 10 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 2000 tr/min et de 30 s. Pour maintenir le mode de cavité au voisinage de l'énergie des excitons de $\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ en $k_{//} = 0$, l'épaisseur de l'espaceur inférieur de silice a été réduite de moitié par rapport à celle de la microcavité hybride GaN/PEPC .

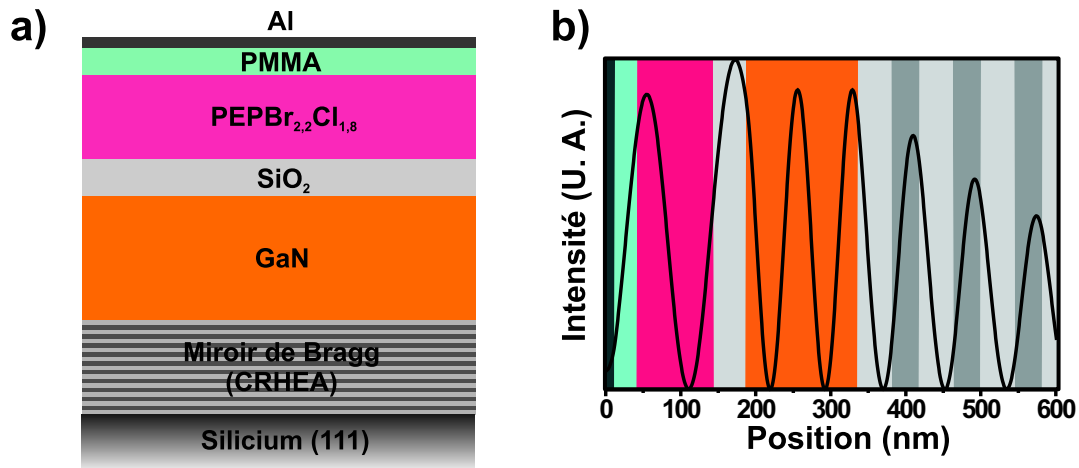


FIG. 6.3.5 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité hybride $\text{GaN}/\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}$ réalisée.

L'étude en réflectivité de cette microcavité a été menée avec le dispositif B décrit en détail au paragraphe 2.3.2 du chapitre 2. Les spectres de réflectivité en polarisation S sont présentés, pour différents angles d'incidence, sur la partie gauche de la figure 6.3.6. Les signatures spectrales des trois branches polaritoniques sont clairement identifiables sur cette série de spectres. Toutefois, en raison des élargissements relativement importants des différents creux de réflectivité, la microcavité apparaît comme étant en limite du régime de couplage faible en ce qui concerne le mode de cavité et les excitons du GaN.

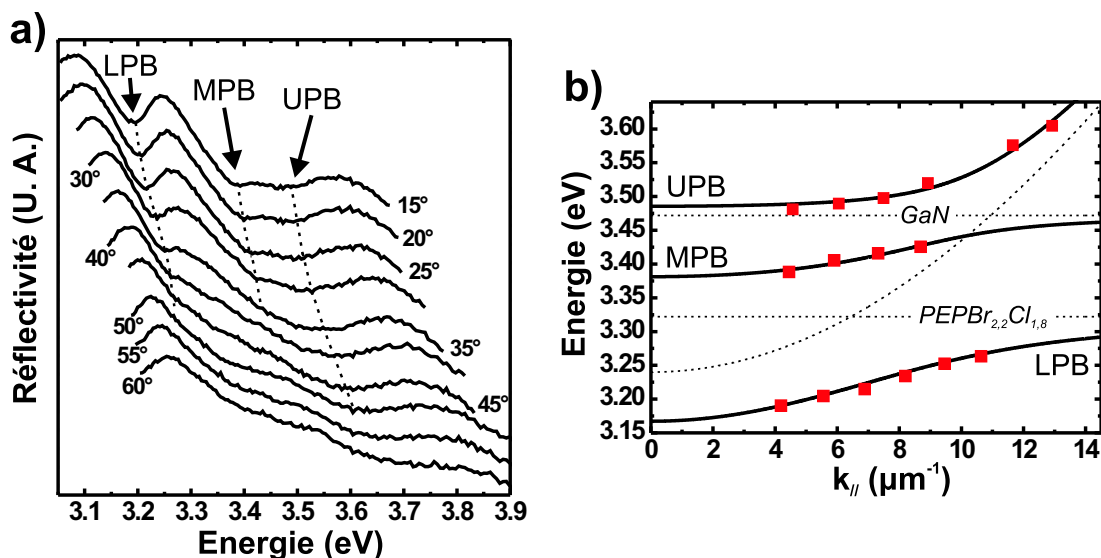


FIG. 6.3.6 – a) Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité hybride GaN/PEPBr_{2,2}Cl_{1,8} étudiée, b) Digramme d'anticroisement correspondant : un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges). Les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion des deux types d'exciton et du mode de cavité issues du modèle à trois niveaux.

En suivant la méthode utilisée pour les microcavités présentées précédemment, nous avons reporté la position spectrale de chacun des creux de réflectivité sur le digramme d'anticroisement de la figure 6.3.6 b), et effectué l'ajustement du modèle à trois niveaux. En raison du nombre relativement peu élevé de creux clairement identifiables, ainsi que de leurs élargissements importants, l'ajustement du modèle à trois niveaux est pour cette microcavité plus incertain que ceux réalisés pour les autres microcavités présentées dans ce manuscrit. Toutefois, ce dernier permet de retrouver les positions spectrales des excitons des deux matériaux et fournit une estimation des énergies de couplage V_{GaN} et $V_{\text{PEPBr}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}}$ de 50 meV et 100 meV respectivement.

Cette microcavité hybride GaN/PEPBr_{2,2}Cl_{1,8} correspond à la structure proposée par Agranovich *et al.*, cependant le couplage entre le mode de cavité et les excitons du GaN est moins bien marqué que ce qui a été observé sur la microcavité hybride GaN/PEPC présentée au paragraphe précédent. Il est très vraisemblable que ceci soit dû à l'élargissement des creux de réflectivité correspondant aux trois polaritons, lui-même engendré par l'élargissement important des états excitoniques de PEPBr_{2,2}Cl_{1,8} (cf paragraphe 3.3.2 du chapitre 3). Dans le paragraphe qui suit nous présentons une autre microcavité hybride correspondant à la structure d'Agranovich *et al.*

6.4 Microcavité hybride ZnO/MFMPB

6.4.1 Le couple ZnO/MFMPB

Comme le GaN, l'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à grande énergie de bande interdite dont les états excitoniques se situent vers 3,38 eV. Ces excitons sont d'ailleurs encore plus robustes que ceux du GaN puisqu'ils disposent d'une énergie de liaison de 60 meV ce qui correspond à plus de deux fois celle des excitons du GaN [18]. Jesús Zúñiga Pérez a récemment montré qu'il est possible d'utiliser les miroirs de Bragg AlN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N, épitaxiés sur silicium (111) par Fabrice Semond au CRHEA, pour réaliser des microcavités massives de ZnO fonctionnant en régime de couplage fort à température ambiante [99–101].

Réaliser une microcavité hybride à partir du ZnO est d'un intérêt particulier puisque nous avons synthétisé, au cours de la recherche de pérovskites à couches organiques novatrices (cf paragraphe 3.2 au chapitre 3), une pérovskite dont le pic excitonique de densité optique (cf figure 3.2.18) se situe à 3,235 eV, c'est-à-dire environ 145 meV en dessous de l'énergie des excitons du ZnO. Le pic excitonique de cette pérovskite que nous avons nommée MFMPB, est tout à fait équivalent, en terme d'amplitude et de largeur à mi-hauteur, à ceux des pérovskites du type PEPX. Le couple ZnO/MFMPB doit donc théoriquement permettre la réalisation d'une microcavité hybride en régime de couplage fort vis-à-vis des deux types d'excitons, et correspondant à la structure proposée par Agranovich *et al.*

6.4.2 Structure de la microcavité réalisée

Pour réaliser une microcavité hybride ZnO/MFMPB, nous disposons d'un morceau d'une demi-cavité ZnO (échantillon Z537) fourni par Jesús Zúñiga Pérez. Cette demi-cavité se compose de 7 paires AlN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N, épitaxiées sur un substrat de silicium (111), à la suite desquelles une couche de ZnO d'environ 45 nm d'épaisseur a été épitaxiée. La structure de la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée à partir de la demi-cavité Z537 est représentée schématiquement sur la partie gauche de la figure 6.4.7.

La demi-cavité Z537 est complétée par le dépôt par PECVD au LPN d'un espaceur inférieur de silice de 95 nm d'épaisseur. Une couche de MFMPB est ensuite déposée par "spin-coating" au LPQM. Une épaisseur de 40 nm est obtenue à partir d'une solution concentrée à 10 %, la vitesse de rotation et la durée du dépôt étant respectivement de 2000 tr/min et de 30 s. Pour cette microcavité l'espaceur supérieur est une couche de nitrure de silicium déposée par pulvérisation cathodique au LPN. Son épaisseur est de 20 nm. La microcavité est enfin refermée via le dépôt par évaporation d'un miroir semi-transparent d'aluminium de 13 nm d'épaisseur.

L'intensité du champ intracavité de cette microcavité (cf figure 6.4.7 b))

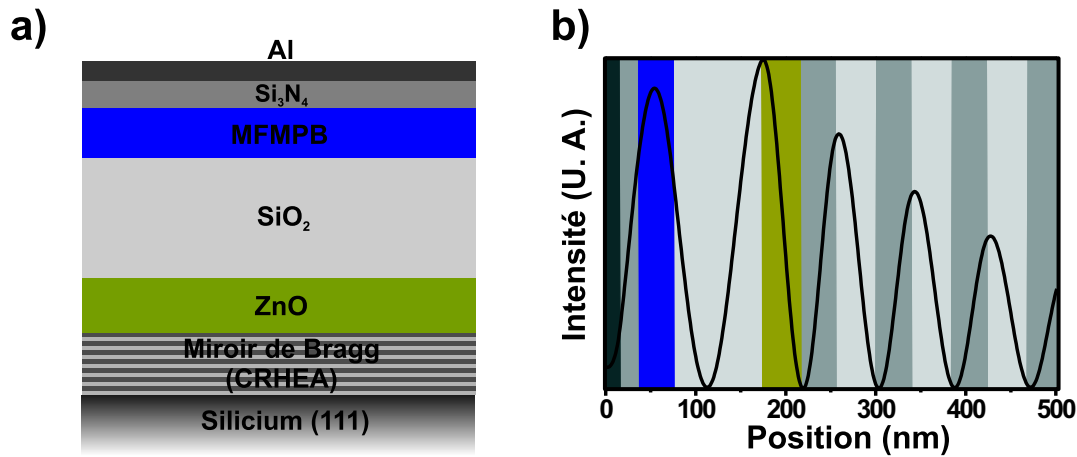


FIG. 6.4.7 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) de la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée.

montre que les épaisseurs choisies pour chacun des deux espaceurs permettent de centrer la couche de MFMPB sur un ventre du champ électrique. Ceci n'a pas pu être réalisé pour la couche de ZnO puisque l'échantillon Z537 n'a pas été conçu spécifiquement pour la microcavité hybride ZnO/MFMPB.

6.4.3 Étude en réflectivité à basse température

L'étude en réflectivité de cette microcavité hybride, effectuée à température ambiante, montre l'absence de couplage fort entre le mode de cavité et les excitons du ZnO. Nous avons ensuite décidé de mener cette étude à basse température où les pics excitoniques des deux matériaux actifs sont affinés, ce qui facilite l'obtention du régime de couplage fort (voir les conditions d'obtention du régime de couplage fort établies au paragraphe 1.1.3 du chapitre 1). Ce travail a été mené en collaboration avec l'équipe de Joël Leymarie au LASMEA⁴ où un dispositif expérimental permet de faire l'acquisition de spectres de réflectivité résolus en angle en portant l'échantillon à la température de l'hélium liquide, soit environ 5 K. Pendant une semaine en juillet 2010, j'ai donc travaillé avec Delphine Lagarde pour mener ce type d'étude sur la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée à partir de l'échantillon Z537. Les spectres obtenus en polarisation⁵ S sont présentés sur la figure 6.4.8.

Bien que le polariton de haute énergie soit proche de la limite supérieure de la bande d'arrêt du miroir de Bragg, les trois branches polaritoniques apparaissent, aux petits angles d'incidence, de façon claire et conforme à ce qui est prévu par la

⁴Laboratoire des sciences et matériaux pour l'électronique et d'automatique.

⁵Des spectres tout à fait analogues ont été obtenus en polarisation P.

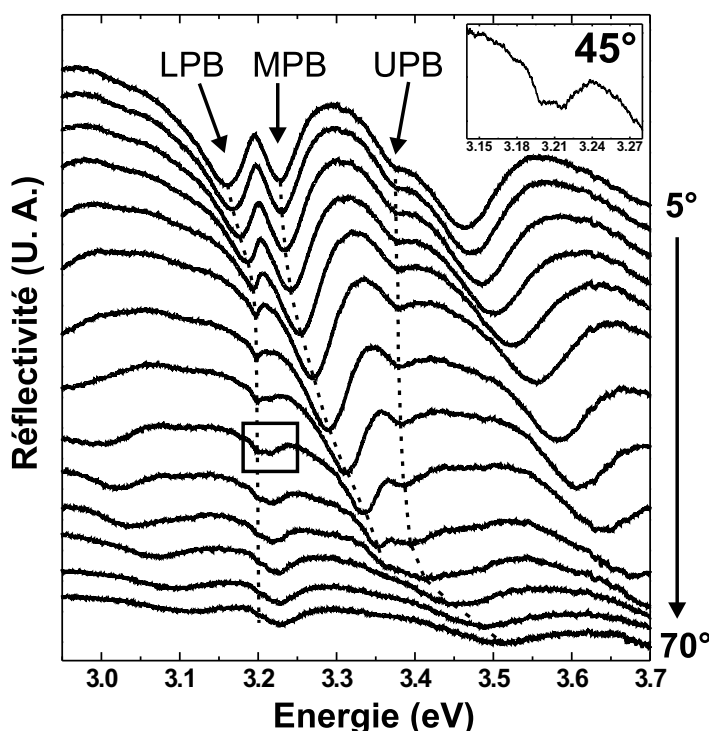


FIG. 6.4.8 – Spectres de réflectivité en polarisation S pour différents angles d'incidence de la microcavité hybride $ZnO/MFMPB$ portée à 5 K. Un zoom sur le double creux de réflectivité du spectre correspondant à 45° d'angle d'incidence est présenté en insert.

description quantique du régime de couplage fort entre un mode de cavité et deux types d'excitons. En revanche, à partir de 35° , la LPB présente un comportement singulier puisque le creux de réflectivité correspondant semble se dédoubler : un premier creux restant à l'énergie des excitons de MFMPB, un second gagnant en intensité, tout en se décalant légèrement vers les hautes énergies, à mesure que l'angle d'incidence augmente.

L'origine de ce second creux de réflectivité peut s'expliquer par l'existence d'un couplage fort entre le LPB et le mode de Bragg⁶ situé entre 3,0 et 3,1 eV aux grands angles. En revanche, l'origine du creux de réflectivité qui subsiste à l'énergie des excitons de MFMPB est moins bien comprise. Des creux de réflectivité similaires, présents quelque soit l'angle d'incidence, ont également été rapportés par l'équipe de Joël Leymarie sur des microcavités massives de

⁶On désigne par "modes de Bragg" tous les creux de réflectivité dans les spectres de la microcavité qui correspondent à des minimums dans les spectres du miroir de Bragg seul. Ces modes de Bragg sont également associés à un champ électrique intracavité.

ZnO [100]. Selon l'interprétation proposée, ces creux résultent de l'absorption très élevée de la couche de ZnO à l'énergie des états excitoniques qui provoque l'annihilation de l'effet de cavité en empêchant les photons d'atteindre le miroir inférieur de la microcavité. Le creux de réflectivité observé correspond alors à la signature en réflectivité des excitons du ZnO, ce qui explique que sa position en énergie soit indépendante de l'angle d'incidence considéré. Toutefois cette interprétation ne semble pas pouvoir se transposer au cas de la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée puisque le creux de réflectivité subsistant à l'énergie des excitons de MFMPB n'est pas observé aux petits angles d'incidence. Son origine physique est donc à ce jour encore en discussion.

Les positions spectrales des creux de réflectivité associés aux différents polaritons sont reportées (carrés rouges "pleins") sur le diagramme d'anticroisement de la figure 6.4.9. Comme pour les deux microcavités hybrides étudiées précédemment dans ce chapitre, un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté à ces données expérimentales. Les valeurs des paramètres issues de l'ajustement du modèle sont, avec des notations similaires à celles utilisées pour les deux microcavités hybrides étudiées précédemment :

$$E_0 = 3,19 \text{ eV}, \quad n_{\text{eff}} = 2,30, \quad V_{\text{MFMPB}} = 26 \text{ meV},$$

$$E_{\text{MFMPB}} = 3,200 \text{ eV}, \quad V_{\text{ZnO}} = 22 \text{ meV}, \quad \text{et} \quad E_{\text{ZnO}} = 3,375 \text{ eV}.$$

Le choix du nitrure de silicium déposé en pulvérisation cathodique comme espaceur supérieur a permis un contrôle précis de son épaisseur. Nous retrouvons ainsi le mode de cavité quasiment en résonance en $k_{//} = 0$ avec les excitons de MFMPB comme cela est le cas sur le diagramme d'anticroisement suggéré par Agranovich *et al.* [1].

L'indice effectif de 2,30 est, comme pour la microcavité hybride GaN/PEPC, conforme à ce qui est attendu au vu des indices relativement élevés du ZnO et des deux matériaux constituant le miroir de Bragg. La valeur obtenue pour E_{ZnO} est en très bon accord avec la position spectrale attendue des excitons dans ZnO. De même, bien que décalée d'environ 30 meV vers les basses énergies par rapport à la valeur attendue à température ambiante, la valeur issue du modèle à trois niveaux pour E_{MFMPB} correspond tout à fait à la position du pic excitonique du spectre de densité optique d'un dépôt de MFMPB à basse température⁷.

En revanche, le fait que les deux énergies de couplage, V_{MFMPB} et V_{ZnO} , soient très semblables n'est pas conforme à ce qui est attendu au vu de la force d'oscillateur des excitons de MFMPB évaluée à partir du spectre de densité optique correspondant. En fait, nous avons montré par la suite que MFMPB se dégrade lors d'une exposition prolongée à l'air libre, de la même manière que PEPI (voir paragraphe 3.1.4 du chapitre 3). Cette dégradation conduit à une diminution

⁷Mesure effectuée par Yi Wei au LPQM via un dispositif expérimental non présenté dans ce manuscrit.

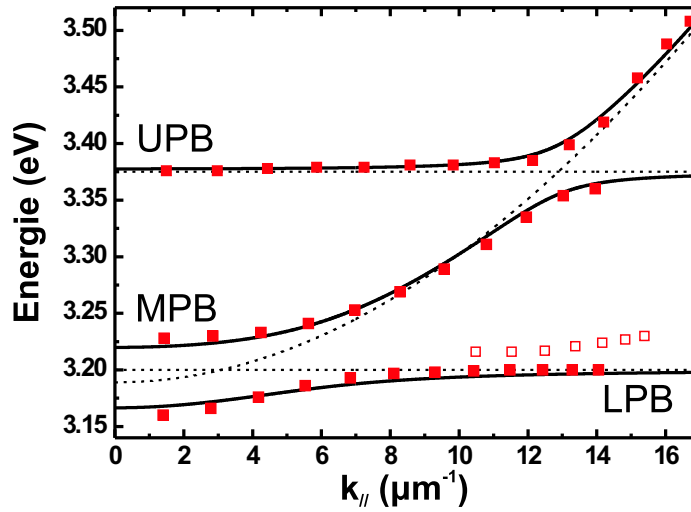


FIG. 6.4.9 – Diagramme d'anticroisement de la microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée. Un modèle à trois niveaux (LPB, MPB et UPB en traits continus noirs) est ajusté aux données expérimentales (carrés rouges pleins). Les traits en pointillés correspondent aux courbes de dispersion des deux types d'exciton et du mode de cavité issues du modèle à trois niveaux. Les carrés rouges "vides" correspondent aux creux de réflectivité observés en raison du couplage avec le mode de Bragg inférieur.

de la force d'oscillateur de la transition excitonique d'autant plus importante que le dépôt est exposé à l'air longtemps. Il est donc très vraisemblable que la couche de MFMPB ait été altérée lors de son exposition à l'air libre entre son dépôt au LPQM et le dépôt de l'espaceur supérieur quelques jours plus tard au LPN.

Notons enfin que la MPB de la microcavité hybride ZnO/MFMPB refroidie à 5 K est relativement pentue contrairement à ce qui est attendu pour la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.* Cette constatation résulte d'une part de l'énergie de couplage entre les excitons de MFMPB et le mode de cavité qui est moins importante que prévu, mais également du décalage de 30 meV vers les basses énergies de E_{MFMPB} lorsque le dépôt de MFMPB est porté à basse température.

6.4.4 Perspectives

Les résultats concernant cette première microcavité hybride ZnO/MFMPB représente une réelle avancée en vue de la réalisation de la structure d'Agranovich *et al.* Toutefois, il apparaît clairement que cette microcavité n'exploite

pas pleinement le potentiel du couple ZnO/MFMPB. Pour en profiter pleinement, la prochaine microcavité hybride ZnO/MFMPB devra être conçue à partir d'une demi-cavité ZnO spécialement épitaxiée pour améliorer le positionnement en énergie de la bande d'arrêt du miroir de Bragg, mais surtout pour insérer une couche d'AlN supplémentaire entre le miroir de Bragg et la couche de ZnO, dans le but de placer cette dernière au niveau d'un ventre du champ électrique intracavité. La figure 6.4.10 montre que ceci est réalisé lorsqu'une couche d'AlN de 30 nm d'épaisseur est intercalée entre le miroir de Bragg et la couche de ZnO. Ce meilleur positionnement de la couche de ZnO devrait accroître l'énergie de couplage entre le mode de cavité et les excitons du ZnO, et conduire à l'obtention du régime de couplage fort à température ambiante.

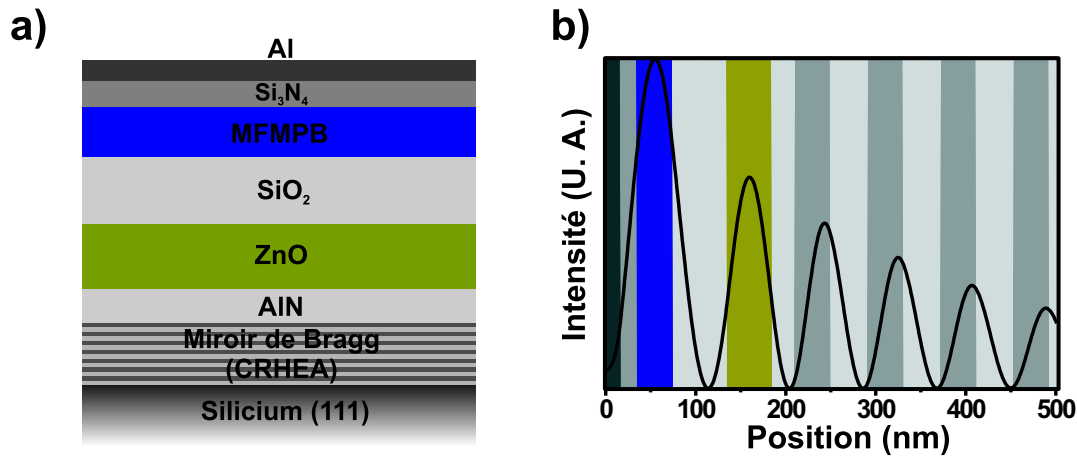


FIG. 6.4.10 – Structure a) et intensité du champ intracavité b) d'une microcavité hybride ZnO/MFMPB présentant une couche d'AlN de 30 nm d'épaisseur intercalée entre le miroir de Bragg et la couche de ZnO. L'épaisseur de la couche de silice est en contrepartie réduite de 40 nm par rapport à la microcavité étudiée précédemment.

Les étapes de fabrication de cette microcavité hybride devront également être réorganisées pour réduire au maximum le temps d'exposition à l'air libre de la couche de MFMPB. La grande différence de force d'oscillateur existant entre la pérovskite MFMPB et le ZnO devrait conduire à une courbe de dispersion du polariton d'énergie intermédiaire relativement peu pentue, comme attendu pour la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.*

À plus long terme, nous envisageons, à l'aide d'une étude portant sur l'évolution temporelle de la population de polaritons dans l'état $k_{//} = 0$ de la LPB, de tester, pour la microcavité hybride ainsi réalisée, l'existence du canal de relaxation des polaritons prédit par Agranovich *et al.* L'étude sera menée par comparaison avec une microcavité de référence ne contenant pas de pérovskite.

Conclusion du chapitre Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que dans le cadre de la problématique du laser à polaritons les microcavités hybrides peuvent, selon la proposition théorique développée par Agranovich *et al.*, constituer une alternative à l'augmentation du facteur de qualité des microcavités. En raison de leur flexibilité spectrale, de leur propriétés excitoniques et phononiques, les pérovskites en couches minces apparaissent comme des matériaux tout a fait adaptés pour être associés à des semi-conducteurs inorganiques dans une microcavité hybride. Des microcavités hybrides, réalisées durant ce travail de thèse à partir de couples de matériaux tels que GaN/PEPC, GaN/PEPBr_{2,2}Cl_{1,8} et ZnO/MFMPB, ont été présentées et caractérisées en réflectivité. Des trois couples testés, l'association ZnO/MFMPB apparaît comme la meilleure solution pour réaliser à température ambiante la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.* Une microcavité hybride ZnO/MFMPB réalisée à partir d'une demi-cavité ZnO spécialement conçue devrait selon toute vraisemblance conduire au diagramme d'anticroisement attendu, ainsi qu'à l'obtention du régime de couplage fort en émission.

Conclusion générale

Le travail de recherche qui est rapporté dans ce manuscrit porte sur les couches minces de pérovskites. Ces dernières apparaissent, vis-à-vis de la problématique des microcavités en régime de couplage fort, comme un matériau intermédiaire entre les semi-conducteurs inorganiques issus de l'optoélectronique et les matériaux organiques issus de la chimie. En effet, comme ces derniers, elles sont déposées suivant une méthode relativement simple et peu onéreuse, et présentent, grâce aux effets de confinement quantique et diélectrique, des états excitoniques dont la force d'oscillateur et l'énergie de liaison sont suffisamment importantes pour permettre la réalisation de microcavités en régime de couplage fort avec des facteurs de mérite, à température ambiante, relativement élevés. Les pérovskites se rapprochent également des semi-conducteurs inorganiques par leur caractère cristallin, et par leur structure en multi-puits quantiques dans lesquels des excitons de type Mott-Wannier sont confinés. Nous pensons que ce caractère intermédiaire semi-conducteurs inorganiques/matériaux organiques légitime l'évaluation des possibilités des pérovskites vis-à-vis de la problématique des microcavités en régime de couplage fort.

Durant ces quatre années de recherche, nos investigations se sont portées simultanément sur deux axes différents. Les couches minces de pérovskites étant un type de matériau relativement nouveau et donc assez mal connu, un premier axe de travail a consisté à collecter des informations sur leur propriétés. C'est ainsi que nous avons tout d'abord validé le caractère universel de leur structure cristalline en testant les dépôts de pérovskites à couches organiques novatrices et de pérovskites mixtes.

Ensuite, plus particulièrement sur la pérovskite PEPI, des mesures de diffraction X sont venues confirmées la périodicité de la structure cristalline suivant la normale au substrat. L'exploitation de mesures de photoluminescence résolues en température ont ensuite montré que, dans les couches minces de PEPI, les excitons présentent des valeurs de couplage avec les phonons acoustiques et optiques supérieures d'au moins un ordre de grandeur aux valeurs rapportées pour des puits quantiques de GaAs. Le dispositif pompe-sonde, décrit au chapitre 5, a par la suite été mis en œuvre pour compléter la caractérisation optique de PEPI par des mesures de photoluminescence sous excitation impulsionnelle, et par l'étude

du signal pompe-sonde d'un point de vue temporel et spectral. Les constatations faites sur les résultats de ces mesures ont été interprétées comme étant des manifestations d'un processus de recombinaison Auger des excitons dans la couche de PEPI.

Enfin, bien qu'aucune étude de grande envergure n'ait été menée dans ce but, nous avons collecté, au cours du temps, des informations importantes concernant la stabilité des couches de pérovskites, leur dégradation sous excitation lumineuse et sur leur résistance aux dépôts de différents matériaux inorganiques.

Le deuxième axe de travail que nous avons suivi fut de mettre en cavité des couches de certaines pérovskites pour évaluer leur potentiel vis-à-vis de la problématique des microcavités en régime de couplage fort. Ainsi, avec les pérovskites PEPI et PEPC, nous avons montré que la réalisation de microcavités présentant un facteur de qualité de l'ordre de la dizaine suffit à obtenir, à température ambiante, le régime de couplage fort en absorption et en émission avec des dédoublements de Rabi semblables à ceux obtenus pour des microcavités à base de matériaux organiques.

L'étude en photoluminescence résolue en angle de ces microcavités a révélé l'existence d'un pic d'émission dit "de pérovskite non couplée" qui se superpose à l'émission des polaritons. L'origine de ce pic est actuellement interprétée comme l'émission issue de la recombinaison radiative d'excitons liés à des défauts dans l'arrangement cristallin. Pour les microcavités à base de PEPI, il a en outre été possible, malgré la présence de ce pic de pérovskite non couplée, de mettre clairement en évidence un goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons le long de la LPB.

Des mesures de photoluminescence sous excitation impulsionnelle ont montré que les densités d'excitation compatibles avec la non dégradation de la couche de PEPI ne sont pas suffisantes pour supprimer le goulet d'étranglement dans la relaxation des polaritons et atteindre le régime du laser à polaritons avec ce type de microcavités. Des mesures de type pompe-sonde visant à mettre en évidence un éventuel processus d'amplification optique basé sur la relaxation stimulée des polaritons sont actuellement en cours.

Enfin, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons montré qu'en raison de leur flexibilité spectrale et de leur propriétés excitoniques et phononiques, les pérovskites en couches minces apparaissent comme des matériaux tout à fait adaptés pour être associés à des semi-conducteurs inorganiques dans des microcavités dites "hybrides". Selon la proposition théorique développée par Agranovich *et al.*, ces microcavités hybrides pourraient, dans le cadre de la problématique du laser à polaritons, constituer une alternative à l'augmentation du facteur de qualité des microcavités. Des trois couples de matériaux testés, nous pensons que l'association ZnO/MFMPB apparaît comme la meilleure solution pour réaliser à température ambiante la microcavité hybride proposée par Agranovich *et al.*

Les perspectives qui s'ouvrent à l'issue de ce travail de thèse sont nombreuses et variées. Il apparaît tout d'abord nécessaire de poursuivre l'étude des pérovskites en elles-mêmes pour comprendre d'avantage l'influence des différents éléments constitutifs (M, X et R) sur l'auto-organisation de leur structure cristalline et sur les propriétés de leur états excitoniques. D'autre part, des mesures de photoluminescence résolues en temps et en puissance d'excitation devraient permettre de confirmer ou d'infirmier l'existence, sous forte densité d'excitation, d'un processus de recombinaison Auger des excitons dans les dépôts de PEPI.

Un travail important est également à réaliser pour poursuivre l'évaluation des possibilités d'amplification optique des microcavités PEPI. Pour ce faire, le dispositif expérimental pompe-sonde utilisé devra à nouveau être modifié pour permettre l'ajustement de l'angle d'incidence du faisceau de pompe, et ainsi permettre l'excitation des microcavités suivant leur angle magique, condition nécessaire à l'obtention d'un gain optique.

En suivant les recommandations faites en fin de chapitre 6, il apparaît tout a fait de possible de réaliser, à relativement court terme, une microcavité hybride ZnO/MFMPB correspondant à température ambiante à la proposition théorique de Agranovich *et al.* À l'aide d'une étude portant sur l'évolution temporelle de la population des polaritons dans l'état $k_{//} = 0$ de la LPB, il sera alors possible, par comparaison avec une microcavité de référence ne contenant pas de pérovskite, de confirmer ou non l'existence du canal de relaxation des polaritons prédit par Agranovich *et al.*

Sur une échelle de temps plus longue, le travail technologique actuellement en cours dans le cadre d'une collaboration entre le LPQM et le LPN, devrait conduire à la réalisation de microcavités PEPI présentant des facteurs de qualité plus importants. L'étude des spectres de photoluminescence sous excitation impulsionnelle de cette nouvelle génération d'échantillons devrait permettre d'évaluer, avec plus de précision, le potentiel des pérovskites vis-à-vis du laser à polaritons.

Annexe A

Charges à l'interface entre deux diélectriques

La figure A.0.1 a) représente de façon schématique une distribution volumique de dipôles électriques délimitée par la surface fermée Σ et caractérisée par un vecteur polarisation $\vec{P}(M)$ défini en tout point du volume délimité par Σ . En calculant, le potentiel créé par cette distribution de dipôles en un point O quelconque, on montre [159] qu'elle est équivalente à une distribution volumique de charges fictives définies par une densité volumique de charges $\rho(M) = -\text{div} \vec{P}(M)$

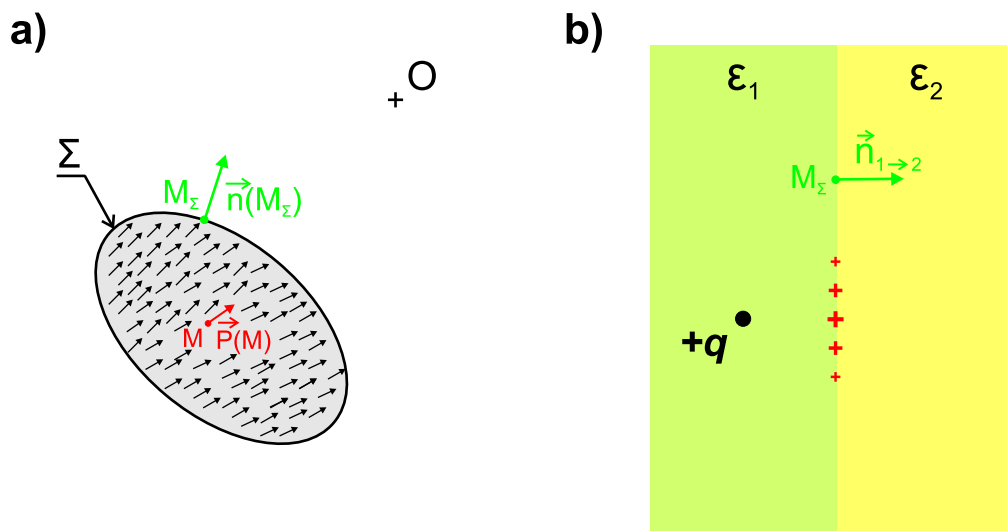


FIG. A.0.1 – a) Représentation d'une distribution volumique de dipôles électriques caractérisée par un vecteur polarisation $\vec{P}(M, t)$, b) Charge positive au voisinage de l'interface entre deux milieux diélectriques de permittivités ϵ_1 et ϵ_2 telles que $\epsilon_1 > \epsilon_2$.

et à une distribution surfacique de charges de densité $\sigma(M_\Sigma) = \vec{P}(M_\Sigma) \cdot \vec{n}(M_\Sigma)$ avec $\vec{n}(M_\Sigma)$ un vecteur unitaire porté par la normale à Σ au point M_Σ .

Reprenons le cas de l'interface entre deux milieux diélectriques traité au paragraphe 1.2.2 et présenté par la figure A.0.1 b). Lorsqu'une charge électrique est placée dans le milieu 1, elle engendre la polarisation des deux milieux. Le milieu 1 (respectivement 2) est siège d'une distribution de dipôles électriques décrite par le vecteur polarisation $\vec{P}_1(M)$ (respectivement $\vec{P}_2(M)$). D'après ce qui précède, la distribution de dipôles dans le milieu 1 (respectivement 2) engendre en un point M_Σ de l'interface, l'apparition d'une densité de surfacique de charge $\sigma_1(M_\Sigma) = \vec{P}_1(M_\Sigma) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ (respectivement $\sigma_2(M_\Sigma) = \vec{P}_2(M_\Sigma) \cdot \vec{n}_{2 \rightarrow 1}$) avec $\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ (respectivement $\vec{n}_{2 \rightarrow 1} = -\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$) le vecteur unitaire normal à l'interface et orienté du milieu 1 vers le milieu 2 (respectivement du milieu 2 vers le milieu 1). La densité surfacique de charges totale au point M_Σ s'écrit donc :

$$\sigma(M_\Sigma) = (\vec{P}_1(M_\Sigma) - \vec{P}_2(M_\Sigma)) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2}. \quad (\text{A.0.1})$$

En exprimant les vecteurs polarisations $\vec{P}_1(M_\Sigma)$ et $\vec{P}_2(M_\Sigma)$ en fonction du vecteur déplacement électrique $\vec{D}(M_\Sigma)$ qui est continu à l'interface, il vient :

$$\sigma(M_\Sigma) = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} \right) \vec{D}(M_\Sigma) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2}. \quad (\text{A.0.2})$$

Cette formule est, tout d'abord, cohérente avec le fait qu'une égalité entre les constantes diélectriques des deux milieux conduise à l'absence de charge surfacique. Elle suggère, ensuite, que la densité surfacique de charge est d'autant plus grande en valeur absolue que la différence entre ε_1 et ε_2 est importante. Enfin, si $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ (cas illustré par la figure A.0.1 b), le signe de $\sigma(M_\Sigma)$ est donné par celui du produit scalaire $\vec{D}(M_\Sigma) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$. Ainsi, si la charge considérée est positive (respectivement négative), le champ $\vec{D}(M)$ est centrifuge (respectivement centripète) et $\sigma(M_\Sigma)$ est alors également positive (respectivement négative).

Pour résumer, lorsqu'une charge électrique est placée du côté de grande permittivité d'une interface entre deux milieux de permittivités différentes, elle engendre l'apparition, à l'interface, d'une distribution surfacique de charges de même signe et ce d'une manière d'autant plus significative que l'écart entre les deux permittivités est grand.

Annexe B

Modèles de relaxation mono et bi-exponentiel

Dans un modèle de relaxation de type mono-exponentiel, la réponse impulsionnelle $R(t)$ du matériau est de la forme :

$$R(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)u(t), \quad (\text{B.0.1})$$

avec $u(t)$ la fonction de Heaviside, A et τ respectivement l'amplitude et le temps caractéristique associés. Comme cela a été précisé au paragraphe 5.1.3 du chapitre 5, les traces temporelles pompe-sonde correspondant à cette relaxation sont le résultat du produit de convolution entre la réponse impulsionnelle $R(t)$ et de la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde $CC(t)$:

$$s(t) = (CC \otimes R)(t). \quad (\text{B.0.2})$$

Si les enveloppes des impulsions de pompe de sonde sont supposées gaussiennes, alors la corrélation croisée $CC(t)$ est elle même une fonction gaussienne dont l'expression mathématique est donnée par :

$$CC(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w} \exp\left(-\frac{2t^2}{w^2}\right), \quad (\text{B.0.3})$$

avec w un paramètre associée à sa largeur. La largeur à mi-hauteur de cette fonction gaussienne est reliée à w par la relation $\sqrt{2 \ln 2}w$.

En utilisant les expressions mathématiques de $R(t)$ et de $C(t)$ données par les relations B.0.1 et B.0.2, la trace temporelle pompe-sonde s'écrit :

$$s(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A}{w} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right)u(x) \exp\left[-\frac{2(t-x)^2}{w^2}\right] dx. \quad (\text{B.0.4})$$

Puis, quelques lignes de calculs permettent d'aboutir à l'expression simplifiée suivante :

$$s(t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{w^2}{8\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_{\frac{w}{2\tau} - \frac{2t}{w}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx. \quad (\text{B.0.5})$$

Enfin, en mettant à profit la fonction d'erreur $\text{erf}(t)$, définie par :

$$\text{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \exp(-u^2) du, \quad (\text{B.0.6})$$

et disponible dans tous les logiciels de traitement de données, on obtient :

$$s(t) = \frac{A}{2} \exp\left(\frac{w^2}{8\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{w}{2\sqrt{2}\tau} - \frac{\sqrt{2}t}{w}\right)\right). \quad (\text{B.0.7})$$

La généralisation de ce résultat au cas du modèle de décroissance bi-exponentiel est immédiate :

$$\begin{aligned} s(t) = & \frac{A_{\text{court}}}{2} \exp\left(\frac{w^2}{8\tau_{\text{court}}^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{court}}}\right) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{w}{2\sqrt{2}\tau_{\text{court}}} - \frac{\sqrt{2}t}{w}\right)\right) \\ & + \frac{A_{\text{long}}}{2} \exp\left(\frac{w^2}{8\tau_{\text{long}}^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{long}}}\right) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{w}{2\sqrt{2}\tau_{\text{long}}} - \frac{\sqrt{2}t}{w}\right)\right). \end{aligned} \quad (\text{B.0.8})$$

A_{court} et τ_{court} (respectivement A_{long} et τ_{long}) correspondent à l'amplitude et au temps caractéristique du phénomène de relaxation rapide (respectivement lent).

Bibliographie

- [1] V. AGRANOVICH, H. BENISTY et C. WEISBUCH : Organic and inorganic quantum wells in a microcavity : Frenkel – Wannier – Mott excitons hybridization and energy transformation. *Solid State Commun.*, 102(8):631–636, juillet 1997.
- [2] M. WEGENER, I. BAR-JOSEPH, G. SUCHA, M. N. ISLAM, N. SAUER, T. Y. CHANG et D. S. CHEMLA : Femtosecond dynamics of excitonic absorption in the infrared $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, 39(17):12794–12801, Jun 1989.
- [3] P. G. SAVVIDIS, J. J. BAUMBERG, R. M. STEVENSON, M. S. SKOLNICK, D. M. WHITTAKER et J. S. ROBERTS : Angle-resonant stimulated polariton amplifier. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1547–1550, Feb 2000.
- [4] H. AREND, W. HUBER, F. H. MISCHGOFKY et G. K. Richter-Van LEEUWEN : Layer perovskites of the $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ and $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3\text{MX}_4$ families with $\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn},$ or Pd and $\text{X} = \text{Cl}$ or Br : Importance, solubilities and simple growth techniques. *J. Cryst. Growth*, 43:213–223, 1978.
- [5] J.-P. PÉREZ, R. CARLES et R. FLECKINGER : *Électromagnétisme*, chapitre 29, pages 567–571. Dunod (Paris), 2002.
- [6] A. BRÉHIER : *Puits quantiques hybrides organique-inorganique de pérovskites pour le couplage fort à température ambiante*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan, 2007.
- [7] S. OLIVIER : *Physique des ondes*, chapitre 7, pages 230–234. Technique et Documentation - LAVOISIER (Paris), 1996.
- [8] A. V. KAVOKIN, J. J. BAUMBERG, G. MALPUECH et F. P. LAUSSY : *Microcavities*, chapitre 2, pages 52–57. Oxford University Press (New York, United States), 2007.
- [9] N. ANTOINE-VINCENT : *Recherche du couplage fort lumière-matière dans des microcavités nitrurées*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2003.
- [10] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique quantique II*, chapitre XIII, pages 1337–1349. HERMANN (Paris), 1973.

- [11] V. SAVONA, L. C. ANDREANI, P. SCHWENDIMANN et A. QUATTROPANI : Quantum well excitons in semiconductor microcavities : unified treatment of weak and strong coupling regimes. *Solid State Commun.*, 93:733–739, 1995.
- [12] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*, chapitre 7 et 8, pages 159–211. Dunod (Paris), 1998.
- [13] L. COUTURE et R. ZITOUN : *Physique statistique*, chapitre 2, pages 39–40. Ellipses (Paris), 1992.
- [14] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique quantique I*, chapitre VII, pages 784–813. HERMANN (Paris), 1973.
- [15] E. ROSENCHER et B. VINTER : *Optoélectronique*, chapitre 8.B, pages 304–309. Masson (Paris), 1998.
- [16] A. V. KAVOKIN, J. J. BAUMBERG, G. MALPUECH et F. P. LAUSSY : *Microcavities*, chapitre 4, pages 117–167. Oxford University Press (New York, United States), 2007.
- [17] F. RÉVERET : *Étude du couplage fort par spectroscopie optique dans des microcavités GaN élaborées sur silicium*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008.
- [18] S. FAURE : *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 Montpellier II, 2009.
- [19] E. ROSENCHER et B. VINTER : *Optoélectronique*, chapitre 8, pages 273–301. Masson (Paris), 1998.
- [20] G. BASTARD : *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, chapitre IV, pages 119–154. Les éditions de Physique (Les Ulis), 1988.
- [21] M. FOX : *Optical Properties of solids*, chapitre 2, pages 25–48. Oxford University Press (New York), 2001.
- [22] L. C. ANDREANI : *Optical transitions, excitons, and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures dans Confined electrons and photons*, chapitre 1, pages 57–112. Plenum Press (New York), 1995.
- [23] E. M. PURCELL : Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.*, 69:681, 1948.
- [24] R. G. HULET, E. S. HILFER et D. KLEPPNER : Inhibited spontaneous emission by a Rydberg atom. *Phys. Rev. Lett.*, 55(20):2137–2140, Nov 1985.
- [25] P. GOY, J. M. RAIMOND, M. GROSS et S. HAROCHE : Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission. *Phys. Rev. Lett.*, 50(24):1903–1906, Jun 1983.

- [26] F. BERNARDOT, P. NUSSENZVEIG, M. BRUNE, J. M. RAIMOND et S. HAROCHE : Vacuum Rabi splitting observed on a microscopic atomic sample in a microwave cavity. *Europhys. Lett.*, 17:33, 1992.
- [27] R. J. THOMPSON, G. REMPE et H. J. KIMBLE : Observation of normal-mode splitting for an atom in an optical cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 68(8):1132–1135, Feb 1992.
- [28] H. YOKOYAMA, K. NISHI, T. ANAN, H. YAMADA, S. D. BRORSON et E. P. IPPEN : Enhanced spontaneous emission from GaAs quantum wells in monolithic. *Appl. Phys. Lett.*, 57:2814, 1990.
- [29] T. YAMAUCHI, Y. ARAKAWA et M. NISHIOKA : Enhanced and inhibited spontaneous emission in GaAs/AlGaAs vertical microcavity lasers with two kinds of quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 58:2339, 1991.
- [30] C. WEISBUCH, M. NISHIOKA, A. ASHIKAWA et Y. ARAKAWA : Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, 69:3314–3317, décembre 1992.
- [31] A. TREDICUCCI, Y. CHEN, V. PELLEGRINI, M. BÖRGER, L. SORBA, F. BELTRAM et F. BASSANI : Controlled exciton-photon interaction in semiconductor bulk microcavities. *Phys. Rev. Lett.*, 75(21):3906–3909, Nov 1995.
- [32] N. ANTOINE-VINCENT, F. NATALI, D. BYRNE, A. VASSON, P. DISSEIX, J. LEYMARIE, M. LEROUX, F. SEMOND et J. MASSIES : Observation of Rabi splitting in a bulk GaN microcavity grown on silicon. *Phys. Rev. B*, 68(15):153313, Oct 2003.
- [33] R. SCHMIDT-GRUND, B. RHEINLÄNDER, C. CZEKALLA, G. BENNDORF, H. HOCHMUTH, M. LORENZ et M. GRUNDMANN : Exciton polariton formation at room temperature in a planar ZnO resonator structure. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 93:331–337, mai 2008.
- [34] Y. ZHU, D. J. GAUTHIER, S. E. MORIN, Q. WU, H. J. CARMICHAEL et T. W. MOSSBERG : Vacuum Rabi splitting as a feature of linear-dispersion theory : Analysis and experimental observations. *Phys. Rev. Lett.*, 64(21):2499–2502, May 1990.
- [35] R. M. A. AZZAM et N. M. BASHARA : *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland publishing company (Amsterdam), 1977.
- [36] V. M. AGRANOVICH, M. LITINSKAIA et D. G. LIDZEY : Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 67(8):085311, Feb 2003.
- [37] R. HOUDRÉ, R.P. STANLEY, U. OESTERLE, M. ILEGEMS et C. WEISBUCH : Room temperature exciton-photon Rabi splitting in a semiconductor microcavity. *Journal de Physique IV*, 3:51–58, octobre 1993.
- [38] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique quantique II*, chapitre IV, pages 384–412. HERMANN (Paris), 1973.

- [39] T. B. NORRIS : *Strong coupling in semiconductor microcavities*, chapitre 3, pages 503–521. Plenum Press (New York), 1995.
- [40] R. HOUDRÉ : Early stages of continuous wave experiments on cavity-polaritons. *Phys. Stat. Sol. b*, 242(11):2167–2196, juillet 2005.
- [41] A. IMAMOGLU, R. J. RAM, S. PAU et Y. YAMAMOTO : Nonequilibrium condensates and lasers without inversion : Exciton-polariton lasers. *Phys. Rev. A*, 53(6):4250–4253, Jun 1996.
- [42] A. V. KAVOKIN, J. J. BAUMBERG, G. MALPUECH et F. P. LAUSSY : *Microcavities*, chapitre 8, pages 279–343. Oxford University Press (New York, United States), 2007.
- [43] J. BLOCH : Les polaritons de cavité dans les semiconducteurs, 2009. Habilitation à diriger des recherches.
- [44] J. KASPRZAK, M. RICHARD, S. KUNDERMANN, A. BAAS, P. JEAMBRUN, J. M. J. KEELING, F. M. MARCHETTI, M. H. SZYMAŃSKA, R. ANDRÉ, J. L. STAEHLI, V. SAVONA, P. B. LITTLEWOOD, B. DEVEAUD et Le Si DANG : Bose – Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(28):409–414, Sep 2006.
- [45] F. TASSONE, C. PIERMAROCCHI, V. SAVONA, A. QUATTROPANI et P. SCHWENDIMANN : Bottleneck effects in the relaxation and photoluminescence of microcavity polaritons. *Phys. Rev. B*, 56(12):7554–7563, Sep 1997.
- [46] M. MÜLLER, J. BLEUSE, R. ANDRÉ et H. ULMER-TUFFIGO : Observation of bottleneck effects on the photoluminescence from polaritons in II – VI microcavities. *Physica B*, 272:476–479, 1999.
- [47] A. I. TARTAKOVSKII, M. EMAM-ISMAIL, R. M. STEVENSON, M. S. SKOLNICK, V. N. ASTRATOV, D. M. WHITTAKER, J. J. BAUMBERG et J. S. ROBERTS : Relaxation bottleneck and its suppression in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, 62(4):R2283–R2286, Jul 2000.
- [48] R. HOUDRÉ, J. L. GIBERNON, P. PELLANDINI, R. P. STANLEY, U. OESTERLE, C. WEISBUCH, J. O’GORMAN, B. ROYCROFT et M. ILEGEMS : Saturation of the strong-coupling regime in a semiconductor microcavity : Free-carrier bleaching of cavity polaritons. *Phys. Rev. B*, 52(11):7810–7813, Sep 1995.
- [49] S. CHRISTOPOULOS, G. Baldassarri Höger von HÖGERSTHAL, A. J. D. GRUNDY, P. G. LAGODAKIS, A. V. KAVOKIN, J. J. BAUMBERG, G. CHRISTMANN, R. BUTTÉ, E. FELTIN, J.-F. CARLIN et N. GRANDJEAN : Room-temperature polariton lasing in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. Lett.*, 98(12):126405, Mar 2007.

- [50] J. J. BAUMBERG, A. V. KAVOKIN, S. CHRISTOPOULOS, A. J. D. GRUNDY, R. BUTTÉ, G. CHRISTMANN, D. D. SOLNYSHKOV, G. MALPUECH, G. Baldassarri Höger von HÖGERSTHAL, E. FELTIN, J.-F. CARLIN et N. GRANDJEAN : Spontaneous polarization buildup in a room-temperature polariton laser. *Phys. Rev. Lett.*, 101(13):136409, Sep 2008.
- [51] G. CHRISTMANN, R. BUTTÉ, J. F. CARLIN et N. GRANDJEAN : Room temperature polariton lasing in a GaN/AlGaIn multiple quantum well microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 93(5):051102, Jul 2009.
- [52] H. DENG, G. WEIHS, C. SANTORI, J. BLOCH et Y. YAMAMOTO : Condensation of semiconductor microcavity exciton polaritons. *Science*, 298:199–202, Oct 2002.
- [53] R. BALILI, V. HARTWELL, D. SNOKE, L. PFEIFFER et K. WEST : Bose – Einstein condensation of microcavity polaritons in a trap. *Science*, 316:1007–1010, May 2007.
- [54] E. WERTZ, L. FERRIER, D. D. SOLNYSHKOV, P. SENELLART, D. BAJONI, A. MIARD, A. LEMAÎTRE, G. MALPUECH et J. BLOCH : Spontaneous formation of a polariton condensate in a planar GaAs microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 95(5):051108, Jul 2009.
- [55] S. KÉNA-COHEN et S. R. FORREST : Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, 4:371–375, Apr 2010.
- [56] T. ISHIHARA : *Optical Properties of Low Dimensional Materials*, chapitre 6, page 288. World Scientific (Singapore), 1995.
- [57] G. C. PAPAVALASSILOU : Three- and low-dimensional inorganic semiconductors. *Prog. Solid St. Chem.*, 25:125–270, 1997.
- [58] D.B. MITZI, K. CHONDROUDIS et C.R. KAGAN : Organic-inorganic electronics. *IBM J.Res. & Dev.*, 45(1):29–45, janvier 2001.
- [59] T. ISHIHARA, J. TAKAHASHI et T. GOTO : Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$. *Phys. Rev. B*, 42(17):11099–11107, décembre 1990.
- [60] J. CALABRESE, N. L. JONES, R. L. HARLOW, N. HERRON, D. L. THORN et Y. WANG : Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:2328–2330, 1991.
- [61] X. HONG, T. ISHIHARA et A. V. NURMIKKO : Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors. *Phys. Rev. B*, 45(12):6961–6964, mars 1992.
- [62] C. XU, T. KONDO, H. SAKAKURA, K. KUMATA, Y. TAKAHASHI et R. ITO : Optical third-harmonic generation in layered perovskite-type material $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$. *Solid State Comm.*, 79(3):245–248, 1991.

- [63] T. HATTORI, T. TAIRA, M. ERA, T. TSUTSUI et S. SAITO : Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound. *Chem. Phys. Lett.*, 254:103–108, 1996.
- [64] T. FUJITA, Y. SATO, T. KUITANI et T. ISHIHARA : Tunable polariton absorption of distributed feedback microcavities at room temperature. *Phys. Rev. B*, 57(19):12428–12434, mai 1998.
- [65] C. R. KAGAN, D. B. MITZI et C. D. DIMITRAKOPOULOS : Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science*, 286:945–947, octobre 1999.
- [66] Y. TABUCHI, K. ASAI, M. RIKUKAWA, K. SANUI et K. ISHIGURE : Preparation and characterization of natural lower dimensional layered perovskite-type compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, 61:837–845, 2000.
- [67] N. KITAZAWA et Y. WATANABE : Optical properties of self-assembled nano-hybrid materials. *Surf. & Coat. Tech.*, 198:9–13, 2005.
- [68] D. B. MITZI : Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 1–12, 2001.
- [69] R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON et M. SANDS : *Le cours de physique de Feynman*, chapitre 6, pages 100–104. InterEditions, 1979.
- [70] L. V. KELDYSH : Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. *JETP Lett.*, 29(11):658–660, Jun 1980.
- [71] L. V. KELDYSH : Excitons and polaritons in semiconducteur/insulator quantum wells and superlattices. *Superlatt. Microstruct.*, 4:637–642, 1988.
- [72] E. HANAMURA, N. NAGAOSA, M. KUMAGAI et T. TAKAGAHARA : Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity. *Mater. Sci. Eng. B*, 1:255–258, dec 1988.
- [73] M. KUMAGAI et T. TAKAGAHARA : Excitonic and nonlinear-optical properties of dielectric quantum-well structures. *Phys. Rev. B*, 40(18):12359–12381, Dec 1989.
- [74] E. A. MULJAROV, S. G. TIKHODEEV, N. A. GIPPIUS et T. ISHIHARA : Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices : PbI – based perovskite compounds. *Phys. Rev. B*, 51(20):14370–14378, May 1995.
- [75] Le chi TANH, C. DEPEURSINGE, F. LEVY et E. MOOSER : The band gap excitons in PbI₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 36:699–702, jul 1975.
- [76] T. ISHIHARA, X. HONG, J. DING et A. V. NURMIKKO : Dielectric confinement effect for exciton and biexciton states in PbI₄-based two-dimensional semiconductor structures. *Surface Science*, 267:323–326, 1992.
- [77] T. ISHIHARA : Optical properties of PbI – based perovskite structures. *J. Lumin.*, 60 & 61:269–274, apr 1994.

- [78] K. TANAKA, F. SANO, T. TAKAHASHI, T. KONDO, R. ITO et K. EMA : Two-dimensional Wannier excitons in a layered-perovskite-type crystal $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Solid State Comm.*, 122:249–252, mars 2002.
- [79] N. KITAZAWA : Compositional modulation of two-dimensional layered perovskite $(\text{RNH}_3)_2\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_4$ and its optical properties. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35(12A):6202–6207, décembre 1996.
- [80] N. KITAZAWA : Optical absorption and photoluminescence properties of $\text{Pb}(\text{I}, \text{Br})$ – based two-dimensional layered perovskite. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(4A):2272–2276, avril 1997.
- [81] N. KITAZAWA : Excitons in two-dimensional layered perovskite compounds : $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{Br}, \text{I})_4$ and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br})_4$. *Mat. Sci. Eng. B*, 49:233–238, 1997.
- [82] T. KATAOKA, T. KONDO, R. ITO, S. SASAKI, K. UCHIDA et N. MIURA : Magneto-optical study on excitonic spectra in $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Phys. Rev. B*, 47(4):2010–2018, janvier 1993.
- [83] T. FUJITA, H. NAKASHIMA, M. HIRASAWA et T. ISHIHARA : Ultrafast photoluminescence from $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *J. Lum.*, 87-89:847–849, 2000.
- [84] T. KONDO, S. IWAMOTO, S. HAYASE, K. TANAKA, J. ISHI, M. MIZUNO, K. EMA et R. ITO : Resonant third-order optical nonlinearity in the layered perovskite-type material $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Solid State Comm.*, 105:503–506, 1998.
- [85] G. C. PAPAVALASSILOU, I. B. KOUTSELAS, A. TERZIS et M.-H. WHANGBO : Structural and electronic properties of the natural quantum-well system $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$. *Solid State Comm.*, 91:695–698, 1994.
- [86] G. C. PAPAVALASSILOU et I. B. KOUTSELAS : Structural, optical and related properties of some natural three- and lower-dimensional semiconductor systems. *Synth. Metals*, 71:1713–1714, 1995.
- [87] D. B. MITZI : Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{MI}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). *Chem. Mater.*, 8(3):791–800, mars 1996.
- [88] G. C. PAPAVALASSILOU, G. A. MOUSDIS et I. B. KOUTSELAS : Some new organic-inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units : Structural, optical and related properties. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 9:265–271, 1999.
- [89] G. C. PAPAVALASSILOU, G. A. MOUSDIS et I. B. KOUTSELAS : Excitonic bands in the spectra of some organic-inorganic hybrid compounds based on metal halide units. *Synth. Metals*, 121:1339–1340, 2001.
- [90] K. KIKUCHI, Y. TAKEOKA, M. RIKUKAWA et K. SANUI : Structure and optical properties of lead iodide based two-dimensional perovskite

- compounds containing fluophenethylamines. *Curr. Appl. Phys.*, 4:599–602, 2004.
- [91] R. PARASHKOV, A. BRÉHIER, A. GEORGIEV, S. BOUCHOULE, X. LAFOSSE, J.S. LAURET, C.T. NGUYEN, M. LEROUX et E. DELEPORTE : *Progress in Advanced Materials Research*, chapitre 4. Nova Science Publishers, 2007.
- [92] X. HONG, T. ISHIHARA et A. V. NURMIKKO : Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures. *Solid State Comm.*, 84(6):657–661, 1992.
- [93] M. ERA, S. MORIMOTO, T. TSUTSUI et S. SAITO : Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Appl. Phys. Lett.*, 65(6):676–678, août 1994.
- [94] J. ISHI, H. KUNUGITA et K. EMA : Time-to-space conversion of Tbits/s optical pulses using a self-organized quantum-well material. *Appl. Phys. Lett.*, 77(22):3487–3489, novembre 2000.
- [95] F. NATALI : *Elaboration et application d'hétérostructures (Al,Ga)N/GaN épitaxiées par jets moléculaires sur Si(111)*. Thèse de doctorat, Nice, 2003.
- [96] F. SEMOND, I.R. SELLERS, F. NATALI, D. BYRNE, M. LEROUX, J. MASSIES, N. OLLIER, J. LEYMARIE, P. DISSEIX et A. VASSON : Strong light-matter coupling at room temperature in simple geometry GaN microcavities grown on silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 87(2):021102, juin 2005.
- [97] I. R. SELLERS, F. SEMOND, M. LEROUX, J. MASSIES, P. DISSEIX, A.-L. HENNEGHEN, J. LEYMARIE et A. VASSON : Strong coupling of light with A and B excitons in GaN microcavities grown on silicon. *Phys. Rev. B*, 73(3):033304, Jan 2006.
- [98] I. R. SELLERS, F. SEMOND, M. LEROUX, J. MASSIES, M. ZAMFIRESCU, F. STOKKER-CHEREGI, M. GURIOLI, A. VINATTIERI, M. COLOCCI, A. TAHRAOUI et A. A. KHALIFA : Polariton emission and reflectivity in GaN microcavities as a function of angle and temperature. *Phys. Rev. B*, 74(19):193308, Nov 2006.
- [99] M. MIHAILOVIC, A.-L. HENNEGHEN, S. FAURE, P. DISSEIX, J. LEYMARIE, A. VASSON, D.A. BUELL, F. SEMOND, C. MORHAIN et J. Zúñiga PÉREZ : Optical and excitonic properties of ZnO films. *Opt. Mat.*, 31:532–536, Oct 2009.
- [100] F. MÉDARD, J. ZUNIGA-PEREZ, P. DISSEIX, M. MIHAILOVIC, J. LEYMARIE, A. VASSON, F. SEMOND, E. FRAYSSINET, J. C. MORENO, M. LEROUX, S. FAURE et T. GUILLET : Experimental observation of strong light-matter coupling in ZnO microcavities : Influence of large excitonic absorption. *Phys. Rev. B*, 79(12):125302, Mar 2009.

- [101] S. FAURE, C. BRIMONT, T. GUILLET, T. BRETAGNON, B. GIL, F. MÉDARD, D. LAGARDE, P. DISSEIX, J. LEYMARIE, J. Zúñiga PÉREZ, M. LEROUX, E. FRAYSSINET, J. C. MORENO, F. SEMOND et S. BOUCHOLE : Relaxation and emission of Bragg – mode and cavity-mode polaritons in a ZnO microcavity at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 95:121102, août 2009.
- [102] R. HOUDRÉ, R. P. STANLEY, U. OESTERLE, M. ILEGEMS et C. WEISBUCH : Room-temperature cavity polaritons in a semiconductor microcavity. *Phys. Rev. B*, 49(23):16761–16764, juin 1994.
- [103] A. BRÉHIER, R. PARASHKOV, J.S. LAURET et E. DELEPORTE : Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 89:171110, septembre 2006.
- [104] K. GAUTHRON, J.-S. LAURET, L. DOYENNETTE, G. LANTY, A. AL CHOUEIRY, S. ZHANG, A. BRÉHIER, L. LARGEAU, O. MAUGUIN, J. BLOCH et E. DELEPORTE : Optical spectroscopy of two-dimensional layered $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3)_2 - \text{PbI}_4$ perovskite. *Optics Express*, 18(6):5912–5919, mars 2010.
- [105] J. LEE, E. S. KOTELES et M. O. VASSELL : Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K. *Phys. Rev. B*, 33(8):5512–5516, Apr 1986.
- [106] S. ZHANG, G. LANTY, J.S. LAURET, E. DELEPORTE, P. AUDEBERT et L. GALMICHE : Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors. *Acta Materialia*, 57:3301–3309, juin 2009.
- [107] S. ZHANG, P. AUDEBERT, Y. WEI, J.S. LAURET, E. DELEPORTE et L. GALMICHE : Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid UV $(\text{R} - \text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ semiconductors. *J. Mater. Chem.*, 21:466–474, 2011.
- [108] P. KELKAR, V. KOZLOV, H. JEON, A. V. NURMIKKO, C.-C. CHU, D. C. GRILLO, J. HAN, C. G. HUA et R. L. GUNSHOR : Excitons in a II – VI semiconductor microcavity in the strong-coupling regime. *Phys. Rev. B*, 52(8):R5491–R5494, Aug 1995.
- [109] J. BLEUSE, F. KANY, A. P. de BOER, P. C. M. CHRISTIANEN, R. ANDRÉ et H. ULMER-TUFFIGO : Laser emission on a cavity-polariton line in a II – VI microcavity. *J. Cryst. Growth*, 184-185:750–753, Feb 1998.
- [110] F. QUOCHI, G. R. HAYES, R. ANDRÉ, G. BONGIOVANNI, A. MURA, J. L. STAEHLI et Le Si DANG : Coherent exciton-photon dynamics in high-quality II – VI semiconductor microcavities. *J. Cryst. Growth*, 184-185:754–757, Feb 1998.

- [111] R. ANDRÉ, D. HEGER, Le Si DANG et Y. Merle D'AUBIGNÉ : Spectroscopy of polaritons in CdTe – based microcavities. *J. Cryst. Growth*, 184-185:758–762, Feb 1998.
- [112] T. TAWARA, H. GOTOH, T. AKASAKA, N. KOBAYASHI et T. SAITOH : Cavity polaritons in InGaN microcavities at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 92(25):256402, Jun 2004.
- [113] G. CHRISTMANN, R. BUTTÉ, E. FELTIN, J.-F. CARLIN et N. GRANDJEAN : Impact of inhomogeneous excitonic broadening on the strong exciton-photon coupling in quantum well nitride microcavities. *Phys. Rev. B*, 73(15):153305, Apr 2006.
- [114] D.G. LIDZEY, D.D.C. BRADLEY, M.S. SKOLNICK, T. VIRGILI, S. WALKER et D.M. WHITTAKER : Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, 395:53–55, septembre 1998.
- [115] L. G. CONNOLLY, D. G. LIDZEY, R. BUTTÉ, A. M. ADAWI, D. M. WHITTAKER, M. S. SKOLNICK et R. AIREY : Strong coupling in high-finesse organic semiconductor microcavities. *Appl. Phys. Lett.*, 83(26):5377–5379, Dec 2002.
- [116] R. J. HOLMES et S. R. FORREST : Exciton-photon coupling in organic materials with large intersystem crossing rates and strong excited-state molecular relaxation. *Phys. Rev. B*, 71(23):235203, Jun 2005.
- [117] J. WENUS, R. PARASHKOV, S. CECCARELLI, A. BRÉHIER, J.S. LAURET, M.S. SKOLNICK, E. DELEPORTE et D.G. LIDZEY : Hybrid organic-inorganic exciton-polaritons in a strongly coupled microcavity. *Phys. Rev. B*, 74:235212, décembre 2006.
- [118] D.G. LIDZEY, D.D.C. BRADLEY, T. VIRGILI, A. ARMITAGE, M.S. SKOLNICK et S. WALKER : Room temperature polariton emission from strongly coupled organic semiconductor microcavities. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3316–3319, avril 1999.
- [119] D.G. LIDZEY, D.D.C. BRADLEY, A. ARMITAGE, S. WALKER et M.S. SKOLNICK : Photon-mediated hybridization of Frenkel excitons in organic semiconductor microcavities. *Science*, 288:1620–1623, juin 2000.
- [120] P. SCHOUWINK, H.V. BERLEPSCH, L. DAHNE et R.F. MAHRT : Observation of strong exciton-photon coupling in an organic microcavity. *Chem. Phys. Lett.*, 344:352–356, août 2001.
- [121] P. SCHOUWINK, H. von BERLEPSCH, L. DÄHNE et R. F. MAHRT : Observation of strong exciton-photon coupling in an organic microcavity in transmission and photoluminescence. *J. Lumin.*, 94-95:821–826, Dec 2001.
- [122] A. I. TARTAKOVSKII, M. EMAM-ISMAIL, D. G. LIDZEY, M. S. SKOLNICK, D. D. C. BRADLEY, S. WALKER et V. M. AGRANOVICH : Raman scattering in strongly coupled organic semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, 63(12):121302, Mar 2001.

- [123] P. A. HOBSON, W. L. BARNES, D. G. LIDZEY, G. A. GEHRING, D. M. WHITTAKER, M. S. SKOLNICK et S. WALKER : Strong exciton-photon coupling in a low - Q all-metal mirror microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 81(19):3519–3521, Nov 2002.
- [124] D.G. LIDZEY, A.M. FOX, M.D. RAHN, M.S. SKOLNIK, V.M. AGRANOVICH et S. WALKER : Experimental study of light emission from strongly coupled organic semiconductor microcavities following nonresonant laser excitation. *Phys. Rev. B*, 65:195312, mai 2002.
- [125] P. SCHOUWINK, H. von BERLEPSCH, L. DÄHNE et R. F. MAHRT : Dependence of Rabi - splitting on the spatial position of the optically active layer in organic microcavities in the strong coupling regime. *J. Lumin.*, 285:113–120, Dec 2002.
- [126] P. SCHOUWINK, J. M. LUPTON, H. von BERLEPSCH, L. DÄHNE et R. F. MAHRT : Nonequilibrium polariton dynamics in organic microcavities. *Phys. Rev. B*, 66(8):081203, Aug 2002.
- [127] D. N. KRIZHANOVSKII, R. BUTTÉ, L. G. CONNOLLY, A. I. TARTAKOVSKII, D. G. LIDZEY, M. S. SKOLNICK et S. WALKER : Photoluminescence emission and raman scattering polarization in birefringent organic microcavities in the strong coupling regime. *J. Appl. Phys.*, 93:5003–5007, Feb 2003.
- [128] D. G. LIDZEY, J. WENUS, D. M. WHITTAKER, G. ITSKOS, P. N. STAVRINOU, D. D. C. BRADLEY et R. MURRAY : Hybrid polaritons in strongly coupled microcavities : experiments and models. *J. Lumin.*, 110:347–353, Dec 2004.
- [129] Jung-Hoon SONG, Y. HE, A. V. NURMIKKO, J. TISCHLER et V. BULOVIĆ : Exciton-polariton dynamics in a transparent organic semiconductor microcavity. *Phys. Rev. B*, 69(23):235330, Jun 2004.
- [130] J. R. TISCHLER, M. S. BRADLEY, V. Bulović, J. H. SONG et A. NURMIKKO : Strong coupling in a microcavity LED. *Phys. Rev. Lett.*, 95(3):036401, Jul 2005.
- [131] C. E. FINLAYSON, G. Vijaya PRAKASH et J. J. BAUMBERG : Strong exciton-photon coupling in a length tunable optical microcavity with J - aggregate dye heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 86:041110–041112, Nov 2005.
- [132] N. TAKADA, T. KAMATA et D.D.C. BRADLEY : Polariton emission from polysilane-based organic microcavities. *Appl. Phys. Lett.*, 82(12):1812–1814, mars 2003.
- [133] R. F. OULTON, N. TAKADA, J. KOE, P. N. STAVRINOU et D. D. C. BRADLEY : Strong coupling in organic semiconductor microcavities. *Semicond. Sci. Technol.*, 18:S419–S427, Sep 2003.

- [134] R. J. HOLMES et S. R. FORREST : Strong exciton-photon coupling and exciton hybridization in a thermally evaporated polycrystalline film of an organic small molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 93(18):186404, Oct 2004.
- [135] S KÉNA-COHEN, M. DAVANÇO et S. R. FORREST : Strong exciton-photon coupling in an organic single crystal microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11):116401, Sep 2008.
- [136] G. LANTY, A. BRÉHIER, R. PARASHKOV, J.S. LAURET et E. DELEPORTE : Strong exciton-photon coupling at room temperature in microcavities containing two-dimensional layered perovskite compounds. *New J. Phys.*, 10:065007, 2008.
- [137] M. MÜLLER, J. BLEUSE et R. ANDRÉ : Dynamics of the cavity polariton in CdTe – based semiconductor microcavities : Evidence for a relaxation edge. *Phys. Rev. B*, 62(24):16886–16892, Dec 2000.
- [138] R. HOUDRÉ, C. WEISBUCH, R. P. STANLEY, U. OESTERLE, P. PELLANDINI et M. ILEGEMS : Measurement of cavity-polariton dispersion curve from angle-resolved photoluminescence experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 73(15):2043–2046, Oct 1994.
- [139] G. LANTY, J. S. LAURET, E. DELEPORTE, S. BOUCHOULE et X. LAFOSSE : UV polaritonic emission from a perovskite-based microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 93:081101, juillet 2008.
- [140] S. SCHMITT-RINK, D. S. CHEMLA et D. A. B. MILLER : Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures. *Phys. Rev. B*, 32(10):6601–6609, Nov 1985.
- [141] C. V. SHANK, R. L. FORK, R. F. LEHENY et Jagdeep SHAH : Dynamics of photoexcited GaAs band-edge absorption with subpicosecond resolution. *Phys. Rev. Lett.*, 42(2):112–115, Jan 1979.
- [142] C. V. SHANK : Measurement of ultrafast phenomena in the femtosecond time domain. *Science*, 219:1027–1031, Mar 1983.
- [143] J.-S. LAURET : *Étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2003.
- [144] C. VOISIN : *Étude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2001.
- [145] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*, chapitre 11, pages 292–295. Dunod (Paris), 1998.
- [146] M. LORENC, M. ZIOLEK, R. NASKRECKI, J. KUBICKI et A. MACIEJEWSKI : Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 74:19–27, 2002.

- [147] W. H. KNOX, R. L. FORK, M. C. DOWNER, D. A. B. MILLER, D. S. CHEMLA, C. V. SHANK, A. C. GOSSARD et W. WIEGMANN : Femtosecond dynamics of resonantly excited excitons in room-temperature GaAs quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 54(12):1306–1309, Mar 1985.
- [148] P. C. BECKER, D. LEE, A. M. JOHNSON, A. G. PROSSER, R. D. FELDMAN, R. F. AUSTIN et R. E. BEHRINGER : Femtosecond dynamics of resonantly excited room-temperature excitons in II – VI CdZnTe/ZnTe quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12):1876–1879, Mar 1992.
- [149] Félix FERNÁNDEZ-ALONSO, Marcofabio RIGHINI, Andrea FRANCO et Stefano SELCI : Time-resolved differential reflectivity as a probe of on-resonance exciton dynamics in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 67(16):165328, Apr 2003.
- [150] M. SABA, C. CIUTI, J. BLOCH, V. THIERRY-MIEG, R. ANDRE, Le Si DANG, S. KUNDERMANN, A. MURA, G. BONGIOVANNI, J. L. STAEHLI et B. DEVEAUD : High-temperature ultrafast polariton parametric amplification in semiconductor microcavities. *Nature*, 414:731–735, décembre 2001.
- [151] G. MALPUECH, A. KAVOKIN, A. DI CARLO et J. J. BAUMBERG : Polariton lasing by exciton-electron scattering in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, 65(15):153310, Apr 2002.
- [152] P. G. LAGOUDAKIS, M. D. MARTIN, J. J. BAUMBERG, A. QARRY, E. COHEN et L. N. PFEIFFER : Electron-polariton scattering in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. Lett.*, 90(20):206401, May 2003.
- [153] A. QARRY, G. RAMON, R. RAPAPORT, E. COHEN, Arza RON, A. MANN, E. LINDER et L. N. PFEIFFER : Nonlinear emission due to electron-polariton scattering in a semiconductor microcavity. *Phys. Rev. B*, 67(11):115320, Mar 2003.
- [154] M. PERRIN, P. SENELLART, A. LEMAÎTRE et J. BLOCH : Polariton relaxation in semiconductor microcavities : Efficiency of electron-polariton scattering. *Phys. Rev. B*, 72(7):075340, Aug 2005.
- [155] M. PERRIN, J. BLOCH, A. LEMAÎTRE et P. SENELLART : Enhanced polariton relaxation by electron-polariton scattering. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2:759–762, Feb 2005.
- [156] D. BAJONI, M. PERRIN, P. SENELLART, A. LEMAÎTRE, B. SERMAGE et J. BLOCH : Dynamics of microcavity polaritons in the presence of an electron gas. *Phys. Rev. B*, 73(20):205344, May 2006.
- [157] J. WAINSTAIN, C. DELALANDE, D. GENDT, M. VOOS, J. BLOCH, V. THIERRY-MIEG et R. PLANEL : Dynamics of polaritons in a semiconductor multiple-quantum-well microcavity. *Phys. Rev. B*, 58:7269, avril 1998.

- [158] O. AOUDE : *Étude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2006.
- [159] M. PERROT et J. OUALID : *Propagation des ondes électromagnétiques*, chapitre B.2, pages 252–255. Broché, 1970.